

紫色色杆菌从废旧电子线路板中浸出金的研究

葛忠英, 李晶莹*, 安 妮, 那 红
(青岛科技大学 环境与安全工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 紫色色杆菌代谢产生 HCN, 可浸出废旧电子线路板(WPCB)中的金。考察了预处理、pH 值和处理量等重要因素对金浸出率的影响。结果表明, 采用硝酸预处理 WPCB 可以提高金浸出率, 每 150 mL 菌液中 WPCB 物料加入量为 0.5 g, 在 pH=10.5 条件下浸出 8 天, WPCB 中金的浸出率可达 68.14%。

关键词: 微生物冶金; 紫色色杆菌; 废旧印刷线路板; 金; 浸出

中图分类号: TF831, X76 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)01-0048-05

Study on Gold Leaching by *Chromobacterium violaceum* from Waste Printed Circuit Boards

GE Zhongying, LI Jingying*, AN Ni, NA Hong

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: HCN is produced by *Chromobacterium violaceum* in the metabolic process. Thus, *Chromobacterium violaceum* can leach gold from waste printed circuit boards (WPCB). Several important factors influencing the gold leaching efficiency, including pretreatment, pH and WPCB dosage, were investigated. The results showed that the pretreatment with nitric acid could improve the gold leaching rate. A leaching rate of 68.14% was achieved after 0.5 g of WPCB powder was leached for 8 days in 150 mL solution at pH=10.5.

Key words: microbial metallurgy; *Chromobacterium violaceum*; WPCB; gold; leaching

近年来, 电器电子产品更新换代更快、生命周期变短, 导致电子废弃物累积, 电子垃圾问题越来越趋于严重化^[1]。据估计^[2], 目前全球每年有近 4500 万吨电子垃圾产生, 而且这个数字仍在持续增长中。中国已经成为世界上主要的电子垃圾产生国之一, 在中国大陆每年大约产生 250 万吨电子垃圾^[3]。电子垃圾中包含大量有毒重金属, 如铅、镉、汞等, 普通金属铜、锌等, 贵金属如金、银等, 还包括树脂、溴化阻燃剂(BFR)、塑料等, 这些物质处理不当, 都会带来环境问题。废旧线路板(WPCB)中含有大量的金属, 其经济效益得到人们的广泛关注, 如 1 吨电脑废弃线路板中的金含量超过 17 吨金矿石中的金含量。因此, 合理处理电子垃圾, 具有经济和环境价值^[4-5]。

目前常用的电子垃圾回收方法有机械处理技术、火法冶金技术、湿法冶金技术和生物技术^[6]。机械处理技术造成分选不充分, 约有 10%~35%的金属会损失掉^[7]。火法冶金技术回收电子废弃物中的金属, 在燃烧过程中将其中的溴系阻燃剂转变为二噁英等会导致严重污染^[8]。在湿法冶金工艺过程中, 氰化物常用于提取金, 但具有化学高消耗和致命的毒性, 回收过程既不安全也不经济。近年来, 微生物浸金技术作为一种更洁净、绿色的提金方式, 得到更多关注。其中, 紫色色杆菌含有 6 种 HCN 合成酶, 产氰能力更强, 很多微生物浸金研究围绕紫色色杆菌展开^[9-10]。

微生物法浸金技术环保优点众多, 但浸金率没有湿法冶金工艺高。为此, 本文对紫色色杆菌浸金

收稿日期: 2016-06-24

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2013EEM008)。

第一作者: 葛忠英, 女, 硕士研究生, 研究方向: 电子废弃物资源化。E-mail: ge2090@foxmail.com

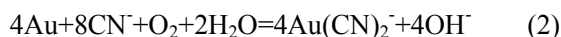
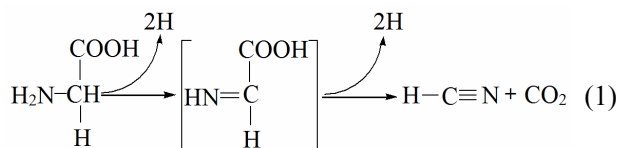
*通讯作者: 李晶莹, 女, 副教授, 研究方向: 固体废弃物处理。E-mail: lijy741018@qust.edu.cn

的影响因素进行研究,以期通过条件优化提高电子垃圾中的浸金率。

1 实验原理及方案

1.1 紫色色杆菌浸金原理

紫色色杆菌能够利用有机物甘氨酸产生次生代谢产物氢氰酸,氢氰酸与金发生化学反应生成氰金络合物,实现对金的浸出^[11-12]:



在代谢产生氢氰酸的过程中,紫色色杆菌的基因组中有关 HCN 合酶的操纵子(hcnA、hcnB 和 hcnC),它们分别编码甲酸脱氢酶和 2 个氨基酸氧化酶^[13]。在氢氰酸合成过程中,HCN 合成酶产生的 4 个电子通过呼吸链传递给了氧气。因此,HCN 主要在有氧条件下产生。

紫色色杆菌自身含有 6 种 HCN 合酶,在代谢中产生氰化物的能力更高,而其它产氰微生物大都缺少其中的一种或两种酶^[9]。紫色色杆菌用于废弃线路板浸金获得的浸金效率比其它产氰菌高,其衰亡期长达 7~8 天^[1, 12],因此在金的浸出研究中受到关注。

1.2 材料与仪器

1) 材料:电脑废弃线路板(WPCB),购于青岛科技大学无双科技;紫色色杆菌购买于北京北纳创联生物有限公司,产品型号为 ATCC12472;其他材料包括硝酸、MgSO₄、K₂HPO₄、NaOH 和硫酸均为市售分析纯试剂;实验用水为蒸馏水。

2) 仪器:200 目国家标准检验筛、恒温水浴振荡器(SHZ-82 型)、密封式制样粉碎机(GJ-1 型)、高压蒸汽灭菌锅(YXQ-SG46-280SA 型)、无菌工作台(SW-CJ-1F 型)、生化培养箱(HPS-280 型,上海一恒科学仪器有限公司)、CEM Mars 微波消解仪(Mars5,美国培安公司)、赶酸仪(智能样品处理器 ED16 型,北京莱伯泰科仪器有限公司)、pH 计(PHS-3C 型,上海雷磁仪器公司)、火焰原子吸收分光光度计(TAS-986,北京普析通用仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 拆解与破碎

通过拆解去除 WPCB 上的非金属和非贵金属

元件:1) 用钳子将其上的电容、电阻等易拆元器件拆除,对于比较大的焊点也尽量拆除;2) 在通风橱中用电阻炉稍加热废弃线路板,使其上的焊锡融化,敲击电加热板就可以使未拆除的电容、电阻等元器件掉落。

用铁皮剪将拆解过的 WPCB 制成边长约 1 cm 的小块,将其放进密封式制样粉碎机中进行粉碎,粉碎后的粉末用 200 目筛网进行筛分,筛上物再次进行粉碎后过筛,直至所有粉末都可以过 200 目筛网。将粉末混匀,得到 WPCB 粉末。

1.3.2 化学预处理

用硝酸浸出 WPCB 粉末中的铜等贱金属,每批次处理 5.0 g WPCB 粉末。配制 1:4 硝酸溶液 120 mL,反应温度 40℃,反应 60 min。当批次处理量满足实验所需后,合并过滤,以水洗涤直至滤出液 pH≈7。将滤渣置于 50℃烘箱中,烘干 48 h 以上(间隔一定时间就需对粉末进行搅拌,防止粉末板结成块)至恒重,得到预处理 WPCB 粉末。

1.3.3 紫色色杆菌浸金实验

1) 紫色色杆菌的驯化:紫色色杆菌最适合生长的酸碱条件是 pH=6.86,而 HCN 在碱性的条件下才更容易生成游离的 CN⁻参加反应式(2)所示的浸金反应^[14],所以对细菌进行了驯化,使细菌能在较高 pH 条件下生长。紫色色杆菌的驯化是在固体培养基上完成的。首先,按照配置固体培养基的步骤,配置 pH=8.0 的固体培养基,然后接种 pH=6.86 的紫色色杆菌,于 30℃恒温培养箱培养 48 h。然后,观察细菌长势,若细菌长势良好,则配制 pH=9.0 的固体培养基,接种生长良好的 pH=8.0 的固体培养基上的菌落;若长势不好,则继续配制 pH=8.0 的固体培养基,并接种 pH=8.0 的固体培养基上的菌落;若细菌几乎没有生长,说明 pH 太高,则改配制 pH=7.5 的固体培养基,并接种 pH=6.86 的紫色色杆菌。如此循序渐进地按照 pH 由低到高的驯化细菌,直至细菌长势良好,如此重复驯化,直到获得能在 pH=9.0 的固体培养基上生长良好的紫色色杆菌。

2) 细菌浸出实验:添加 MgSO₄ 和 K₂HPO₄ 到液体培养基中,添加量按照每 1000 mL 液体培养基中加入 MgSO₄ 4.0×10⁻³ mol, K₂HPO₄ 1.0×10⁻² mol 计。接种驯化到 pH=9 的紫色色杆菌,菌液的加入量为 5 mL 预先培养了 24 h 的细菌菌液,培养 30 h 后,细菌处在稳定期早期,氰化物产量最大^[12, 14]。在 250 mL 锥形瓶中,加入 150 mL 培养液,一定量

的 WPCB 粉末, 用 NaOH 溶液、稀硫酸调节浸出液的不同 pH 值。在 30℃, 150 r/min 条件下振荡培养。自加入粉末开始, 每隔 24 h 从各锥形瓶取 5 mL 浸出液, 共取样 8 次, 待全部样品取样完成后同时进行测定。

1.3.4 测定和计算

用原子吸收光谱法测定浸出前 WPCB 粉末中铜、锌、金含量, 及浸出液取样样品的金浓度。根据样品金浓度计算出浸出液中金的量, 将此量与加入粉末中金的量的比值作为金的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 预处理对金浸出率的影响

WPCB 的构成成分十分复杂, 其中含有一些对微生物生长有毒害作用的物质, 如 Hg、As、Cd 和溴化阻燃剂等, 不能通过机械拆解完全清除, 会影响了紫色色杆菌的生长和代谢作用。此外, 未经处理的 WPCB 粉末中含有大量的贱金属, 这些贱金属组分不仅可以金包裹住, 阻碍金与 CN^- 的接触, 还会与 CN^- 发生反应, 与金产生竞争。因此, 要得到较高的浸金率, 须预处理除去其中的贱金属。通过硝酸酸浸预处理可以去除部分贱金属。表 1 列出了硝酸预处理前后粉末中主要元素的金属含量。

表 1 WPCB 粉末硝酸预处理前后的主要元素含量

Tab.1 Contents of main metals in WPCB powders before and after pretreated by HNO_3 (mg/g)

WPCB powder	Cu	Zn	Au
Untreated	203.16	1.29	0.082
Pretreated	0.91	0.062	0.188

由表 1 可见, 硝酸预处理后 WPCB 粉末中的铜、锌含量大幅降低, 金含量升高, 有利于后续浸金实验。在 pH=9 的条件下, 取预处理前后的 WPCB 粉末各 1.0 g 浸出, 取样 8 次, 历时 8 天。考察预处理对 WPCB 中金的浸出效果差异, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 金的浸出率随时间增加不断提高。在相同的浸出时间内, 经预处理的 WPCB 粉末浸出率均高于未经浸出的粉末。浸出第 8 天, 未经处理的粉末的金浸出率为 20.49%, 低于经预处理的粉末的 31.84%。这一结果证实: 去除贱金属、金含量提高后紫色色杆菌对金的浸出效率提高。此后的实验均采用经预处理的 WPCB 粉末进行。

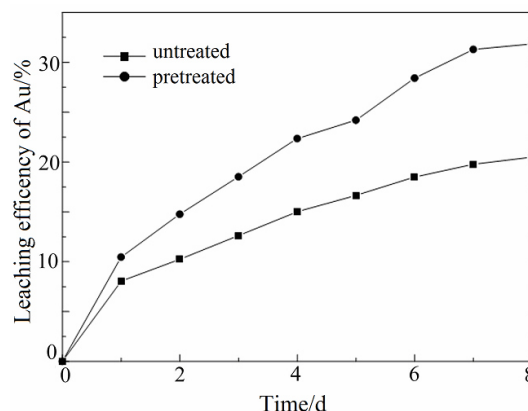


图 1 预处理前后 WPCB 粉末中金的浸出率

Fig.1 Gold leaching efficiency of pretreated and untreated WPCB powders

2.2 粉末添加量对金浸出率的影响

分别向 4 组盛有 150 mL pH 9.0 的紫色色杆菌培养液的锥形瓶内准确加入 0.5、1.0、1.5 和 2.0 g 预处理 WPCB 粉末进行浸出, 考察粉末加入量对金浸出率的影响。共浸出 8 d, 结果如图 2 所示。

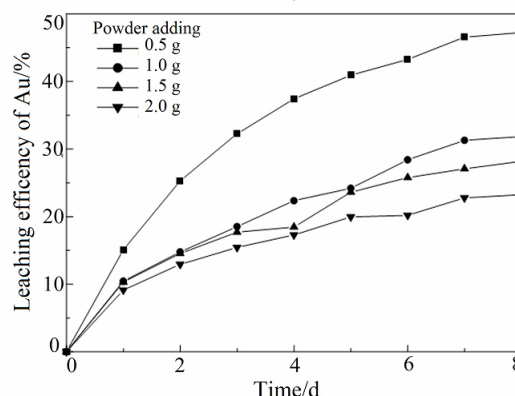


图 2 不同粉末添加量对应的浸金率的变化

Fig.2 The comparison of gold leaching efficiency with different amount of powder added

从图 2 可以看出, 随着线路板粉末添加量的增加, 浸金率降低。可能的原因有: 1) 紫色色杆菌的氰化物产生量是一定量的, 随着线路板粉末的加入量增多, 其中的其他杂质贱金属成分也增多, 而且贱金属与氰化物结合形成络合物而浸出到溶液中的能力比金更强, 导致用于浸出金的氰化物比例下降, 浸金率自然下降。2) 即使进一步减少粉末加入量, 细菌产生的氰化物也不会完全用于金的浸出, 因为线路板成分复杂, 仍会有一部分氰化物用于其他金属成分的浸出, 浸金达不到完全浸出; 另外, 为了

提高浸金率一味减少粉末加入量也不可取, 这会整体降低微生物处理线路板的效率; 3) 因为拆解、酸浸预处理线路板粉末, 不能做到完全消除其中的有毒有害物质, 随着粉末加入量的增多, 毒性物质也会增多, 影响微生物生长和产氰量。所以, 在浸金时选择 0.5 g 粉末加入培养基中浸金率更高。

2.3 pH 对金浸出率的影响

用 NaOH、硫酸调节锥形瓶内紫色色杆菌菌液 pH 为 9.0、10.0、10.5、11.0, 与未调节 pH 的培养液(pH=9.0)分别置于不同锥形瓶中, 各加入 0.5 g 预处理 WPCB 粉末, 按实验程序进行浸出、取样, 考察不同 pH 值条件下的金浸出率, 结果如图 3 所示。

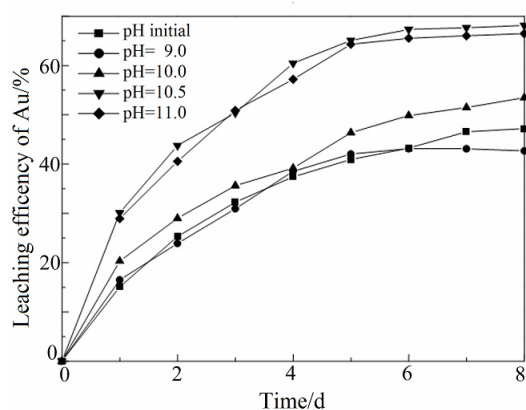


图 3 浸金阶段的不同 pH 下的浸金率

Fig.3 The gold leaching efficiency at different pH values

由图 3 可以看出, 浸出 pH 对金浸出率有很大的影响。pH=9~10.5 时, 随着 pH 的增加, 浸金率也提高, 在 pH=10.5 时达到了最高浸取率为 68.14%; 进一步提高至 pH=11, 金浸出率不再提高, 与 pH=10.5 时相当。HCN 是一种弱酸, 在碱性溶液中解离产生的 CN^- 可将单质金溶解。在产出的 HCN 总量一定的情况下, 浸出液 pH 越高, 以 CN^- 状态存在的比例越高^[14], 因而具有更好的浸出效果。这可能是金浸出率随 pH 增大而提高的原因; 由于 HCN 总量有限, pH=10.5 以后进一步提高碱性, CN^- 的比例增加有限, 还可能影响细菌的生存, 金浸出率不再明显上升。根据实验结果, 合适的浸出 pH=10.5。利用这一结果, 直接调节紫色色杆菌浸出液到 pH=10.5, 即可获得较高金浸出率, 而不需通过长时间驯化紫色色杆菌到 pH 为 10.5, 节省驯化时间。在浸金过程中, 浸出液中的营养物质逐渐被耗尽, 细菌会因营养物质不足而分解利用已经产生的

氰化物来为自身生长提供碳源和氮源^[15], 此时浸出液中的氰化物浓度降低, 不利于金浸出。进一步调高浸出液 pH, 由于细菌不适应碱性更强的环境, 分解的 CN^- 量不再增加, 因此浸出效率不再提升。

由图 3 还可以看出, pH=10.5 时, 浸出 6 d 以后, 浸出率增加不明显。因此, 采用紫色色杆菌浸出时, 浸出时间控制在 8 d 以内是合适的。

3 结论

1) 用硝酸预处理 WPCB 粉末, 可以大幅降低其中的铜、锌等贱金属含量, 提高金的含量, 有利于紫色色杆菌从 WPCB 粉末中浸出金。

2) 在一定范围内, 金浸出率随 pH 增大而提高, pH=10.5 为最佳浸出条件, 可将紫色色杆菌浸出液直接调整至 pH=10.5, 节约细菌驯化时间。

3) 对相同的细菌培养液用量, WPCB 粉末加入量越少, 浸出率越高。在 150 mL 培养液中加入 0.5 g WPCB 粉末, 金浸出率达到 68.14% 的高值。

参考文献:

- [1] NATARAJAN G, TING Y P. Pretreatment of E-waste and mutation of alkali-tolerant cyanogenic bacteria promote gold biorecovery[J]. Bioresource technology, 2014, 152(1): 80-85.
- [2] OGUNSEITAN O A. The Basel Convention and E-waste: translation of scientific uncertainty to protective policy[J]. Lancet global health, 2013, 1(6): e313-e314.
- [3] ONGONDO F O, WILLIAMS I D, CHERRETT T J. How are WEEE doing? a global review of the management of electrical and electronic wastes[J]. Waste management, 2011, 31(4): 714-730.
- [4] 李洋, 白建峰, 王鹏程, 等. 不同废弃线路板中金属元素含量及资源化价值分析[J]. 环境工程, 2015 (4): 116-120.
- [5] LI Y, BAI J F, WANG P C, et al. Metal elements content and resource value analysis in different waste printed circuit board[J]. Environmental engineering, 2015 (4): 116-120.
- [6] YAMANE L H, MORAESV T D, ESPINOSA D C R, et al. Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers[J]. Waste management, 2011, 31(12): 2553-2558.
- [6] CUI J, ZHANG L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review[J]. Journal of hazardous

- materials, 2008, 158(2/3): 228-256.
- [7] TUNCUK A, STAZI V, AKCIL A, et al. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling[J]. Minerals engineering, 2012, 25(1): 28-37..
- [8] XIU F R, QI Y, ZHANG F S. Co-treatment of waste printed circuit boards and polyvinyl chloride by subcritical water oxidation: removal of brominated flame retardants and recovery of Cu and Pb[J]. Chemical engineering journal, 2014, 237(1): 242-249..
- [9] CRECZYNSKI-PASA T B, R V ANTONIO. Energetic metabolism of *Chromobacterium violaceum*[J]. Genetics and molecular research., 2004, 26(3): 162-166.
- [10] RUAN J, ZHU X, QIAN Y, et al. A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards[J]. Waste management, 2014, 34(5): 901-907.
- [11] WISSING F, ANDERSEN K S. The enzymology of cyanide production from glycine by a *Pseudomonas* species. Solubilization of the enzyme[C]. Cyanide in biology. London, England: Academic Press Ltd., 1981: 275-287.
- [12] NATARAJAN G, SONG B T, WEN S Y, et al. Engineered strains enhance gold biorecovery from electronic scrap[J]. Minerals engineering, 2015, 75(1): 32-37.
- [13] KNOWLES C J, BUNCH A W. Microbial cyanide metabolism[J]. Advances in microbial physiology, 1986, 27(2): 73-111.
- [14] KUYUCA N, AKCIL A. Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes[J]. Minerals engineering, 2013, 50(5): 13-29.
- [15] BLUMER C, HAAS D. Mechanism, regulation, and ecological role of bacterial cyanide biosynthesis[J]. Archives of microbiology, 2000, 173(3): 170-177.

【上接第 47 页】

- [16] MORA N, CANO E, POLO J L, et al. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate [J]. Corrosion science, 2004, 46(3): 563-578.
- [17] YUAN J P, LI W, WANG C. Nickel release of 10K white gold alloy for jewelry[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(6): 947.
- [18] 杨红卫. 液态合金混合焓热力学模型研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012: 2.
- YANG H W. Study on thermodynamic model of mixed enthalpy of liquid alloy[D]. Kunming: Kunming university of science and technology, 2012: 2.
- [19] 操龙飞. 金属材料的热膨胀性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013: 4-5.
- CAO L F. Study on thermal expansion properties of steels [D]. Wuhan: Wuhan university of science and technology, 2013: 4-5.
- [20] 温元凯, 李济民. 金属热膨胀的规律性[J]. 金属材料研究, 1976, 14(12): 956-957.
- WEN Y K, LI J M. Regularity of thermal expansion of metal[J]. Research of the metal material, 1976, 14(12): 956-957.
- [21] 刘智恩. 材料科学基础[M]. 第2版. 西安: 西北工业大学出版社, 2003: 55.
- LIU Z E. Material science[M]. 2nd ed. Xian: Northwestern polytechnical university press, 2003: 55.