

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020070701

王志辉, 苑舒琪, 刘景昊, 等. 废旧线路板中贵金属湿法浸出技术研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 886-895.

WANG Zhihui, YUAN Shuqi, LIU Jinghao, et al. Research progress of hydrometallurgy technology for leaching precious metals in waste printed circuit board[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3): 886-895.

废旧线路板中贵金属湿法浸出技术研究进展*

王志辉 苑舒琪 刘景昊 吴玉锋 俞嘉梅**

(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京, 100124)

摘 要 废旧线路板(WPCB)的数量逐年增长, 妥善处理废旧线路板不仅体现其回收利用价值, 并且具有可观的环境效益. 湿法处理废旧线路板工艺成熟, 具有流程短、效率高的优点. 本文综述了废旧线路板中贵金属(主要以金为例)浸出方法的研究状况, 并从效率、环境影响、成本等方面对不同方法进行了比较. 分析表明, 硫脲法和碘化法浸出效率高、环境影响小、成本可控, 是较优的浸出方法. 合理、有效地处置废旧线路板, 减少处置过程中的环境污染并高效回收贵金属, 需要考虑不同方面的因素, 多种浸出与富集回收方法共同使用, 以达到最佳贵金属回收效果.

关键词 废物处理, 环境, 回收, 废旧线路板, 贵金属, 湿法浸出.

Research progress of hydrometallurgy technology for leaching precious metals in waste printed circuit board

WANG Zhihui YUAN Shuqi LIU Jinghao WU Yufeng YU Jiamei**

(Materials Science and Engineering College of Beijing University of Technology, Beijing, 100124, China)

Abstract: The number of waste printed circuit boards (WPCB) is increasing year by year, and proper disposal of waste printed circuit boards not only reflects its recycling value, but also has considerable environmental benefits. Hydrometallurgy processing of WPCB technology is mature, with the advantages of short process, high efficiency. This article summarized the leading-edge reports of leaching methods of precious metals (mainly taking Au as an example) in WPCB, and compared these methods from the aspects of efficiency, environmental impact, and cost evaluation. The analysis showed that thiourea method and the iodization method were the best leaching methods with high leaching efficiency, low environmental impact and controllable cost. It was proposed that reasonable and effective disposal of WPCB, reduction environmental pollution in the process of disposal and efficient recovery of precious metals. It is necessary to consider different factors and use different leaching and enrichment recovery methods together to achieve the best recovery effect of precious metals.

Keywords: waste treatment, environment, recovery, waste printed circuit board, precious metals, hydrometallurgy leaching.

印刷线路板(printed circuit board, PCB)是电子工业的基础, 存在于手机、电视机、音响设备、平板电脑、照相机、LED 等设备中, 种类繁多, 数量巨大. 由于电子产品更新换代周期越来越短, 废弃的印刷线路

2020 年 7 月 6 日收稿(Received: July 6, 2020).

* 国家重点研发计划课题(2018YFC1902506)资助.

Supported by National Key Research and Development Program (2018YFC1902506).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 18810335078, E-mail: jyu@bjut.edu.cn

板的数量日益增多^[1]。以手机为例,据工信部预测,在 5G 商用后,我国年废旧手机数量将增至 5.24 亿台^[2]。此外,在 PCB 生产过程中会产生大量的次品和废料,导致废旧线路板的数量进一步增加。

废旧线路板(waste printed circuit board, WPCB)成分与结构复杂,主要由高分子聚合物、树脂、玻璃纤维和多类金属成分组成^[3]。WPCB 中贵金属含量很高,可达天然矿石的数十倍甚至百倍以上,极具回收价值。实现其资源循环利用已是亟待解决的问题之一。第 32 届东京夏奥会奖牌所用的 Au、Ag、Cu 材料全部由手机、小型家电等电子废弃物提取^[4]。资源化处理 WPCB 具有可观的经济效益,一定程度上缓解资源匮乏的状况。WPCB 所含有的有毒有害物质种类繁多。中国在 WPCB 的回收处理方面起步较晚,早期大多采用焚烧法、酸液浸泡的方法^[5],严重污染环境。因此,如何高效、绿色处理 WPCB 带来环境效益成为研究的热点。近年来,中国通过引进先进设备,采用清洁生产工艺,提升了 WPCB 处理能力和技术水平。生物湿法冶金、超临界流体等符合绿色环保要求的处理方法逐步投入应用研究。

湿法回收 WPCB 中贵金属的工艺比较成熟,该方法通常利用强氧化性酸等溶液作为溶剂通过一步或多步将贵金属浸出,最后利用不同富集、提取的方法回收目标金属。英国 Johnson Matthey 电子有限公司的 Melchiorre 等在 20 世纪 70 年代末开始采用湿法冶金技术从 WPCB 中回收贵金属^[6]。随着科学技术的进步,湿法回收处理 WPCB 中贵金属的技术逐渐丰富,效率进一步提升。相比火法处理对设备要求较高,且会产生有毒有害气体,湿法工艺操作简单,无大型、复杂设备要求,回收过程易实现,试剂成本较低,经济效益显著。本文综述了湿法浸出 WPCB 中贵金属的常用方法及前沿进展,分析比较了不同方法间的优缺点。

1 从废旧线路板中浸出贵金属(Leaching the precious metals from WPCB)

浸出过程是湿法处理 WPCB 流程中最重要的步骤。湿法浸出 WPCB 中贵金属具有适应性广泛、贵金属回收率高且产物纯度较高的优势,同时还可以减少有毒有害气体生成。湿法浸出传统上通过用硝酸、盐酸等作为氧化剂,通过单级或多级反应将 WPCB 中几乎所有金属溶解到溶液中,例如王水法。王水会腐蚀设备,对环境造成负面影响。还有一类方法利用某些特定化合物的溶液作为溶剂,选择性溶解贵金属,将目标金属溶解到溶液中,例如氰化法。由于氰化物具有剧毒性,已不提倡使用。由于氰化物有剧毒及王水法对环境和设备的影响较大,贵金属的高效绿色浸出已成为研究的热点之一。

下列主要介绍几种有望替代传统高污染、高腐蚀方法的湿法浸出方法,例如硫脲浸出法、硫代硫酸盐浸出法等。其中部分浸出方法虽然已有所应用,但是在浸出效率、成本控制等方面还存在不足。近年来,在浸出机理、浸出试剂的选择与改性等方面有了新进展,丰富了湿法浸出工艺,使其有了更广泛的应用。

1.1 硫脲法

硫脲法由前苏联学者 Plaksin 在 1941 年提出。1980 年前后,法国、墨西哥等开始利用该方法浸出贵金属^[7]。该方法毒性较低且在浸出过程中干扰离子少、浸出速率较快而受到关注。该方法有望取代氰化法浸出金;但浸出过程在酸性环境下进行,对设备有一定腐蚀。作为一种低毒浸出新工艺还有待研究和完善。

硫脲(SCN_2H_4)还原性强,在水溶液条件下,可与贵金属离子生成稳定的络合阳离子。酸性环境中,部分硫脲形成可加速 Au 初期溶解的二硫甲脒^[8],硫脲发挥强配位体作用,与 Au 形成较稳定的络合物,将 Au 从 WPCB 中溶解到溶液中。当使用 H_2SO_4 调节溶液 pH 值, Fe^{3+} 作为氧化剂时, Au 的浸出反应为:



在含有氧化剂和硫脲的酸性溶液中,将该过程看作微电池结构,正极上 Fe^{3+} 还原生成 Fe^{2+} ,在负极上 Au 氧化生成 $[\text{Au}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^+$ 进入溶液中。黄祥浩等^[9]研究用硫脲浸出 WPCB 中的 Au,结果表明,在 pH=1.5、温度 30 ℃,使用 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫脲和质量分数为 0.45% 的 Fe^{3+} ,浸出时间 1 h, Au 的浸出率高达 90.93%。Li 等^[10]将 WPCB 破碎至 100 目,使用 $24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫脲和质量分数为 0.6% 的 Fe^{3+} ,在室温下浸出 2 h,约 90% 的 Au 和 50% 的 Ag 被浸出。Birloaga 等^[11]以硫脲为浸出试剂, Fe^{3+} 为氧化剂,在稀硫酸介质中研究了 Au 和 Ag 浸出过程,在搅拌速率 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、硫脲质量浓度 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Fe^{3+} 浓度为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸浓度 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下 Au、Ag 浸出率分别达 90% 和 75%。Gurung 等^[12]利用硫脲从 WPCB 中分批浸出

Au、Ag,研究表明,Au的最佳浸出条件为45℃、0.05 mol·L⁻¹ H₂SO₄、0.5 mol·L⁻¹ 硫脲、反应时间6 h,Ag的最佳浸出条件为60℃、0.01 mol·L⁻¹ H₂SO₄、0.5 mol·L⁻¹ 硫脲、反应时间2 h.并且发现添加Fe³⁺时,Au的浸出率可提高至不添加Fe³⁺时的4倍,Fe³⁺的浓度变化对Ag浸出率影响较小.

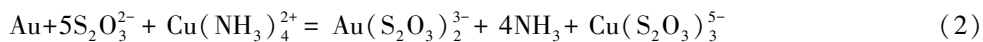
在实际生产过程中,需要控制反应环境pH值在1.0—1.5范围内,当pH>2.0时,硫脲会发生水解.随着反应的进行,二硫甲脒浓度的增加,易发生不可逆分解,生成单质硫,在Au表面形成钝化层,阻碍Au的溶解,导致试剂消耗量较大.大量的研究表明^[13],向体系中通入适量SO₂,可抑制硫脲的变质从而减少副反应发生,降低硫脲的消耗量.为提升硫脲试剂的浸出效率,Rizki等^[14]最新研究利用硫脲、微生物联合浸出法(TU-bioleaching),该方法可减少试剂消耗同时促进Au溶解.浸出过程中,嗜酸菌Fv-Ap表现出最强的铁氧化作用.微生物对Fe³⁺再生作用可持续支撑Au的溶解反应,在1 mol·L⁻¹ Fe³⁺和10 mol·L⁻¹ 硫脲条件下,Au的溶解率高达98%,提升了浸出效率.Guo等^[15]向硫脲反应体系中添加木质素磺酸钠(CMN)、尿素,以提升硫脲法浸出效率.最佳浸出条件如下:硫脲、CMN、尿素、Fe³⁺质量浓度分别为6、0.9、2、3 g·L⁻¹,搅拌速度300 r·min⁻¹,固液比为1:3,pH=1.2,温度40℃,反应时间2 h条件下,Au和Ag的浸出率分别达到88.71%和52.65%,比不添加CMN、尿素时分别提高了4.29%和8.50%.

张晓飞等^[16]为解决硫脲消耗量大、对设备腐蚀严重等问题,提出在碱性环境中使用硫脲浸出Au,对硫脲浸Au方法进行了扩展.碱性硫脲法浸出贵金属原料消耗少,对设备腐蚀影响小,是未来硫脲法研究的重点.但碱性环境中硫脲不稳定且氧化剂通常使用O₂,浸出效率相对较低.为解决上述问题,众多学者着重于硫脲稳定剂的研究.Cristian等^[17]研究了不同变量条件下硫脲在碱性介质中Au的溶解行为,确定了在硫脲-碱性介质中溶解金的可行性条件.在硫脲体系中加入Na₂SO₃,可催化Au溶解过程,并增强硫脲的稳定性,在碱性条件下得到Au(I)-TU络合物,Au浸出率高达95.13%.Chai等^[18]对碱性环境下硫脲的稳定剂进行了研究,结果表明,在添加Na₂SO₃、Na₂SiO₃、NaPO₃等稳定剂后,可在一定程度上减缓硫脲的分解.添加一定量的K₃Fe(CN)₆、Na₂S₂O₈作为弱氧化剂,可进一步提升硫脲的稳定性.朱忠泗^[19]研究了3种稳定剂Na₂SO₃、Na₂SiO₃、Na(PO₃)₆对硫脲分解的抑制作用,认为Na₂SO₃的抑制效果最好.研究碱性环境中硫脲试剂的稳定剂,对提升硫脲法的应用广度有重要意义,但目前在该方面的研究仍然不足,阻碍了工业化应用.

1.2 硫代硫酸盐法

硫代硫酸盐法在碱性环境中浸出,对生产设备腐蚀较小,浸出反应速率较快.硫代硫酸盐可与Au形成稳定且无毒的络合物,是一种具有广泛应用前景的浸出方法.采用该方法从金矿石中提取金已有较多研究,近年来在回收电子废弃物中的贵金属方面也有一些研究.

硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)和硫代硫酸铵((NH₄)₂S₂O₃)常用作从WPCB中浸Au的试剂.在O₂作为氧化剂条件下,S₂O₃²⁻可与Au形成不易分解的络合物.硫代硫酸盐法通常使用Cu²⁺-NH₃-S₂O₃²⁻浸出体系,在该铜氨环境中,Au的浸出效果更好.为防止硫代硫酸盐分解为SO₃²⁻和S²⁻,在浸出过程中需加入适量氨水维持碱性环境.硫代硫酸盐法浸出Au的反应^[20]:



Au与S₂O₃²⁻发生络合反应生成Au(S₂O₃)₂³⁻,从而溶解进入溶液中.姜涛等^[21]对硫代硫酸盐法的机理进行了研究,认为NH₃优先与Au配合生成氨配离子,之后被溶液中的S₂O₃²⁻取代形成更稳定的Au(S₂O₃)₂³⁻.Camelino等^[22]采用碱性硫代硫酸盐体系从WPCB中浸出贵金属.先用硫酸溶液浸出分离铜,然后在S₂O₃²⁻浓度0.12 mol·L⁻¹、NH₃·H₂O浓度0.12 mol·L⁻¹、温度20℃、pH=10.5、Cu²⁺浓度15 mmol·L⁻¹、浸出2 h条件下浸出Au,浸出率达70%.

该方法也存在因试剂变质、反应不完全而导致硫代硫酸盐消耗量大的问题.据报道,在铜氨硫代硫酸盐溶液中,硫代硫酸盐的损失高达50%.韩彬等^[23]为优化硫代硫酸盐法进行研究,认为保持硫代硫酸盐不变质需要维持碱性环境,保持一定NH₃浓度;在氨浓度较低的溶液中,充当氧化剂的Cu(NH₃)₄²⁺由Cu²⁺与NH₃生成,为使Au持续发生氧化反应,需维持Cu²⁺浓度不宜过低;适当延长浸出时间,使反应更完全.Gómez等^[24]研究了用硫代硫酸盐从WPCB中浸出Au、Ag过程中Cu的影响.样品中残留的高含量的Cu会影响Au、Ag的浸出效果,首先加入硝酸,将Cu浸出、过滤去除,使Cu质量分数降至1.5%.低含

量 Cu 在浸出过程中可生成加速浸出过程的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 促进浸出反应进行. 除 Cu^{2+} 对反应有影响外, SO_4^{2-} 浓度也对浸出效果有显著影响. 吴阳红^[25] 研究表明, 体系中 SO_4^{2-} 浓度随体系循环次数增加而升高, Au、Ag 浸出率大幅下降; 将 SO_4^{2-} 去除后, Au、Ag 浸出率提高. 总体上, SO_4^{2-} 浓度不宜高于 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

硫代硫酸盐法浸出贵金属过程中副反应多, 反应机理复杂. 硫代硫酸盐本身易变质, 有时反应还需要加压, 这是阻碍该方法推广应用的突出问题, 也是未来研究突破的重点. 有研究表明在反应体系中加入适量添加剂可使硫代硫酸盐保持稳定, 通过加入 CO_3^{2-} 、CMC、EDTA、磷酸钠、乙二胺、氨基酸等可减少一定程度上减少 Cu^{2+} 与硫代硫酸盐反应, 进而降低原料消耗. Nie 等^[26] 最新利用电化学和密度泛函理论 (DFT) 研究了 Cu^{2+} 配合物的还原反应对 Cu^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系中钝化和金溶解的影响. 结果表明, 添加常见的添加剂, 例如乙二胺 (EN) 和乙二胺四乙酸 (EDTA) 能够去除钝化层, 促进浸出反应进行; 体系中添加 EDTA 后, Au 浸出率更高.

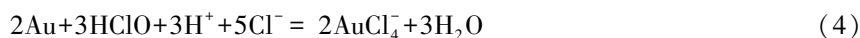
此外, 改变不同催化氧化剂构成新的硫代硫酸盐浸金体系也可减少硫代硫酸盐消耗量, 主要包括 Cl^- - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Ni^{2+} - NH_3 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Fe^{3+} - $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系等. 朱亚茹等^[27] 研究采用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - CuSO_4 - NH_4OH - $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 体系浸出 Ag. 结果表明, 在硫代硫酸钠浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、氨水浓度 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸铜浓度 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、柠檬酸钠浓度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 40°C 、搅拌速度 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、固液比 1:200 条件下浸出 24 h, Ag 浸出率高达 94.1%. 项朋志等^[28] 研究采用 EDTA 代替氨水构建一种新的硫代硫酸盐-EDTA-铜离子体系, 考察多种因素对 Au 浸出的影响. 在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Cu^{2+} 浓度 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、EDTA 浓度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固液比 1:4、 $\text{pH} = 10$ 、搅拌速度 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下浸出 6 h, Au 浸出率达 83.76%. 该体系浸出时间较长, 生产效率不够高, 这是未来需要解决的问题. Puente-Siller^[29] 等研究发现, 以 EDTA 或柠檬酸钠作为 Cu^{2+} 络合剂的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - NH_4OH 体系对于 Ag 浸出动力学要高于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - NaOH 体系. 该研究为可持续地回收贵金属, 开发高效绿色的硫代硫酸盐浸出工艺提供了参考. 目前, 这类新型硫代硫酸盐法还处于实验室研究阶段, 未投入实际工业应用中.

1.3 卤化法

卤化法是指利用卤素及卤化物的强氧化性将 WPCB 中的贵金属氧化, 贵金属离子与卤素离子形成络合物进入溶液中^[30]. 卤化法浸出贵金属通常由氯化法、溴化法和碘化法组成. 20 世纪 70 年代初期, 美国便对氯化法、溴化法和碘化法有了系统性的研究. 目前, 只有氯化法投入工业化生产.

1.3.1 氯化法

氯化法浸出 WPCB 中的 Au 有许多方式, 不同方式所用到的氧化剂主要有 Cl_2 、 NaClO 、 NaClO_3 及 ClO_2 等. 其优点是试剂成本低、浸出率更高, 污染更少并且可以通过控制氧化还原电位来选择性浸出不同金属. 浸金反应如下:



该体系中, Au 被 Cl_2 氧化并与 Cl^- 形成稳定络合物. 氯化物既可以使 Au 氧化又可与 Au 发生络合反应. 氯化法可解决 Au 表面附着氧化膜影响浸出的问题. 因此, Au 的浸出速率较快, 一般在 1—2 h 便可达到反应平衡, 相比于氰化法效率更高. Newmont 公司采用类似的氯化法, 改造成“闪速”氯化系统, Au 的浸出率提升 6%, 并降低 25% 的 Cl_2 消耗^[31]. Behnamfard 等^[32] 采用 NaClO - HCl - H_2O_2 体系, 研究了不同条件对 Au 和 Pd 浸出的影响. 在温度 63°C 、盐酸浓度 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 体积分数 1%、 NaClO 质量浓度 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、固液比 1:10 条件下, Au、Ag、Pd 的浸出率分别为 100%、71.36%、100%. 浸出反应过程中吸热, 提高浸出温度有利于反应进行. Pd 的浸出动力学较快, 30 min 即达平衡, 而 Au 的浸出需要较长时间. Lu 等^[33] 通过控制氯化体系的氧化还原电位来选择性浸出 Au. 结果表明, 在反应温度 50°C 、氯化钠质量浓度 $17 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液氧化还原电位 1.1 V 的条件下反应 80 min, Au 的浸出率达到 92.85%. Ding 等^[34] 用 NaClO_3 - NaCl - H_2SO_4 体系从电子废物冶炼物中选择性地回收 Au. 在温度为 80°C 、固液比为 1:5、 NaClO_3 质量浓度为 $3.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、搅拌时间为 3 h 的条件下, Au 的浸出率可达 98.1%. 氯化法在应用过程中产生

Cl₂、高酸性废水,对环境影响有一定影响.

1.3.2 溴化法

溴及溴化物同样具有氧化性,可用作 Au 的浸出剂.当 Br₂转变为 Br⁻时氧化性增强,从热力学角度来看,Br⁻可与 Au⁺和 Au³⁺发生强配位效应,有效促进 Au 的浸出反应.有关溴化法的动力学研究也有报道,在溴饱和条件下,Au 的溶解速率比氯饱和条件下高 0.1 mg·cm²·h⁻¹^[35].近年来,溴化法浸出 WPCB 中 Au 的理论研究逐渐丰富.溴化法从 WPCB 中浸出 Au 的反应为:



Au 在溴-溴化物中的溶解反应为:



国外研究机构在上世纪 80 年代末期相继研究推出了基于溴化浸 Au 的创新方法,利用 Br₂、NaBr 与其他氧化剂共同浸 Au,低毒低腐蚀性的方法,俗称 D 法;在中性条件下以溴化物作为浸出剂浸出 Au,俗称 K 法.这两种方法均处于工业化应用前的试验阶段^[36].我国对于溴化法的研究报道较少,目前研究的一般为 Br₂-NaBr 体系、NaBrO₃-HBr 体系和 Br₂-NaCl 体系.李宗站^[37]利用二溴海因和溴化钠共同浸出 Au、Ag,结果表明,在室温、pH=5、液固比 4:1、二溴海因浓度 2 g·L⁻¹、NaBr 浓度 6 g·L⁻¹、浸出时间 6 h 条件下,Au 浸出率在 90%—91%之间,Ag 浸出率高达 99%以上.刘建华等^[38]在常温下,采用 0.3 mol·L⁻¹ NaBr、0.08 mol·L⁻¹ FeCl₃、7 mL 质量分数为 30% H₂O₂和 2 mL 质量分数为 5%的 NaClO,浸出时间 6 h,Au 浸出率达 75%.Yoshimura 等^[39]研究用含 CuBr₂的二甲基亚砜(DMSO)溶液浸出 Au.结果表明,在反应温度 68 ℃、CuBr₂浓度 0.2 mol·L⁻¹、KBr 浓度 0.2 mol·L⁻¹,反应 6 h 条件下,Au 回收率达 87%.Sousa 等^[40]研究利用 NaBr、NaClO 和 HCl 联合浸出贵金属,结果表明,向 30 mL NaClO、42 mL HCl 和 28 mL H₂O组成的 100 mL 溶液中,加入 4.4 g NaBr 作为浸出试剂,固液比为 1:1,速率搅拌为 450 r·min⁻¹,Au 的浸出率为 73%.适当提升温度,增加固液比可提升浸出率.

溴化法浸出速率快,对浸出环境 pH 要求不高,但在应用溴化法时,溴的挥发性较强,在浸出实验过程中,原料消耗量大,会导致成本上升.

1.3.3 碘化法

碘化法常被用于从矿石中浸出 Au,近年来也逐渐用于从 WPCB 中浸出 Au.Au 的阴离子络合物 [AuX₂]⁻的稳定性 CN⁻>> I⁻> Br⁻> Cl⁻> NCS⁻,I⁻是卤素元素中与 Au 结合最稳定的元素^[41],对 Au 的浸出选择性良好.另外,从 WPCB 中浸出 Au 的反应通常在较温和环境中进行,对设备腐蚀性低,是一种具有发展前景的绿色环保的浸出方法,但相比前两种方法成本要高.

该碘化法中的化学反应如下:



碘化法浸 Au 的过程同样存在氧化与络合两个过程,且反应速率快.Davis^[42]发现碘的浸金速率比氰化物快 10 倍,浸出过程与 pH 和反应体系中 I₂、I⁻的相对含量有关.I₂-H₂O₂体系浸出贵金属的应用广泛,相关研究报道较多.Sahin 等^[43]研究用 I₂-H₂O₂体系从 WPCB 中选择性浸出 Au.实验结果表明,增加固液比对 Au 的浸出不利,在固液比为 0.15 条件下,利用 3% I₂、1% H₂O₂浸出,Au 回收率均高达 100%.Altansukh 等^[44]同样利用 I₂-H₂O₂体系选择性地从预处理的 WPCB 中浸出 Au.结果表明,反应温度 40 ℃、I₂质量浓度 2 g·L⁻¹、KI 质量浓度 12 g·L⁻¹,反应 120 min 条件下,Au 的浸出率高达 99%.Xu 等^[45]对碘化法浸出 WPCB 中 Au 进行了研究.结果表明,在 pH=7、I₂浓度 1.0%—1.2%、I₂/I⁻摩尔比在 1:8—1:10范围内、H₂O₂浓度 1%—2%、固液比 1:10、浸出时间 4 h,反应温度 25 ℃条件下,Au 的浸出率可达 95%左右.

此外,碘化法结合适当的预处理方法,可提升贵金属浸出率.Xiu 等^[46]先利用超临界水氧化(SCWO)预处理 WPCB,结合碘化法浸出 Au、Ag、Pd.在 pH=9、SCWO 压力为 22 MPa、I₂/I⁻摩尔比 1:5、固

液比 1:10、浸出 120 min 条件下,Au、Pd 的浸出率分别为 98.5%、99%。在相同 pH、SCWO 压力,I₂/I⁻摩尔比 1:6、固液比 1:8、浸出 90 min 条件下,Ag 的浸出率为 97.2%。

I₂本身无毒,且在浸出过程中效率高,浸出试剂损耗少,相比氯化法和溴化法更有应用前景。但对碘化法研究起步较晚,为实现工业化应用,需要加强对碘化浸出工艺的实际应用研究。

1.4 生物法

生物浸出法是一种新兴的贵金属浸出方法,利用微生物或其生长过程中所产生的代谢产物对目标金属元素化合物进行溶解浸出。可用于浸出的微生物包括化自养型、真菌和异养性细菌。自养型细菌主要包括嗜酸菌,利用其自身酸性或酸性水解产物浸出金属。真菌主要包括黑曲霉(*Aspergillus niger*)、简青霉(*Penicillium simplicissimum*)等,可产生有机酸或其他代谢物浸出金属^[47]。自养型细菌与真菌多数应用于普通金属浸出,对浸出贵金属的研究报道较少。Marra 等^[48]利用氧化硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)在 3 h 内从破碎的电子废弃物中浸出了 48% 的 Au,同时也浸出大量的 Cu。废旧线路板生物浸出流程如图 1 所示。

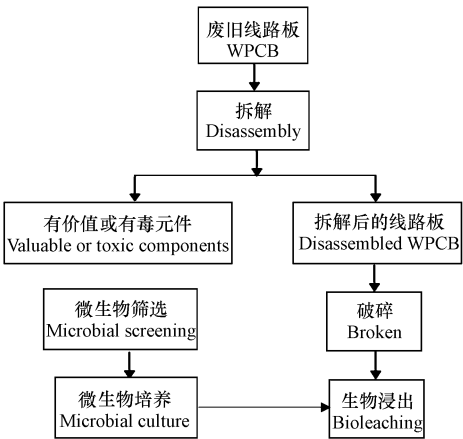
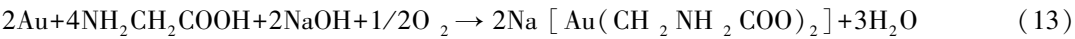


图 1 废旧线路板生物浸出工艺流程
Fig.1 Flow diagram of WPCB biological leaching

异养性细菌主要包括去磺弧菌(*Desulfovibrio desulfuricans*)、紫色色杆菌(*Chromobacterium violaceum*)、假单胞菌(*Pseudomonas* sp.)等,其代谢可产生 CN⁻,多用于浸出贵金属。Natarajan 等^[49]混合培养紫色色杆菌(*Chromobacterium violaceum*)、铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)和荧光假单胞菌(*Pseudomonas fluorescens*) 8 d,以产生大量可溶解贵金属的 CN⁻。在 pH=10,混合微生物质量浓度 5 g·L⁻¹,通过两步浸出法可浸出 30% 的 Au。Kumar 等^[50]等研究巴氏假单胞菌(SAE1)浸出电子废弃物中 Au 和 Ag 的过程。结果表明,在 pH=9,WPCB 样品质量密度 10 g·L⁻¹,温度为 30 ℃,甘氨酸质量浓度 5 g·L⁻¹的情况下,Au 和 Ag 的溶解率分别为 68.5%和 33.8%。Arshadi 等^[51]首先使用酸性氧化铁硫杆菌进行预处理,浸出去除 WPCB 中的 Cu,避免 Cu 对 Au 浸出率的影响。在 pH=10、WPCB 样品质量密度为 2 g·L⁻¹,甘氨酸质量浓度为 0.5 g·L⁻¹条件下,利用巨大芽孢杆菌浸出贵金属,Au 的浸出率达 63.8%。在应用细菌浸出时,WPCB 样品的质量密度不宜过大,现有细菌对高质量浓度 WPCB 浸出效果不佳^[52]。

在浸出贵金属过程中,甘氨酸的作用明显^[53]。甘氨酸来自于微生物,是最简单的氨基酸,它对环境友好、无毒、不挥发且对 pH 耐受性广泛,对金属有较高亲和力。在碱性环境(pH=10.5—12)中,利用不同的氧化剂(O₂、H₂O₂、Cu²⁺)和催化剂可有效回收金^[54]。甘氨酸浸金反应为:



Oraby 等^[55]研究甘氨酸浸出 Au 的反应过程,反应温度 60 ℃、pH=11,在含有 0.5 mol·L⁻¹甘氨酸和质量分数 1% H₂O₂的溶液中浸出 48 h 后,Au 的浸出率为 0.322 μmol·(m²·s)⁻¹,且在该体系中,金-银(50% Ag)合金的金浸出率比纯金的浸出率高约 6 倍。Oraby 等^[56]研究甘氨酸对铜-氰化物溶液中浸出 Au 的影响。研究表明:在相同铜-氰化物溶液中添加甘氨酸后,Au 浸出速率提升 6.5 倍。最佳条件为 pH=12,甘氨酸浓度 1 g·L⁻¹,初始 Cu²⁺浓度 15 mmol·L⁻¹,CN⁻/Cu²⁺摩尔比为 3:1。甘氨酸浓度过高会对浸出反

应产生不利影响.Perea 等^[57]向甘氨酸反应体系中加入低浓度 KMnO_4 以及 Cu^{2+} 来提高浸出效率,结果表明,在甘氨酸浓度 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 KMnO_4 浓度 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Cu^{2+} 浓度 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=11$ 、反应温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,Au 的浸出率可达 68% 左右.

生物浸出是一种绿色可持续的浸出方法,操作简便并有一定实用性,拥有潜在技术优势.但其技术还不成熟,存在对于贵金属的选择性不佳、 pH 值耐受范围小、浸出效率低、浸出后贵金属难以分离的问题,还需深入研究.针对上述问题,可利用诱变、基因工程等方法将微生物进行改性,以提高其浸出率和对环境 pH 值的耐受性^[58].Pant 等^[59-60]提出化学与生物混合技术的结合,向微生物中添加络合剂、螯合剂等可增强对贵金属选择性,提高浸出效率.例如,向氧化亚铁硫杆菌中添加 EDTA 可提升 Cd、Zn、Cu、Pb 浸出率;添加硫化物可提升 Au 的浸出率.

2 贵金属浸出方法对比分析(Comparative analysis of leaching methods of precious metals)

不同浸出方法所使用的氧化剂和络合剂的种类不同,表 1 对以上几种传统浸出方法所使用的氧化剂与络合剂进行了分类总结.

表 1 传统贵金属浸出方法氧化剂和络合剂

Table 1 Oxidizing agents and complexing agents for traditional methods of leaching precious metals		
浸出方法 Leaching method	氧化剂 Oxidant	络合剂 Complexing agent
氰化法	H_2O_2 、 O_2	CN^-
王水法	HNO_3 、 Cl_2	Cl^-
硫脲法	Fe^{3+} 、 O_2	SCN_2H_4
硫代硫酸盐法	Cu^{2+} 、 O_2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
氯化法	NaClO 、 NaClO_3 、 Cl_2	Cl^-
溴化法	Br_2	Br^-
碘化法	I_2 、 I_3^-	I^-

表 2 依据不同浸出方法在浸出效率、毒性、腐蚀性、成熟度、成本方面的表现,对各种浸出方法进行评价.氰化法和王水法虽然成本较低,但对生态环境污染较大,已经不提倡使用.Awasthi 等^[61]以及 Zhang 等^[62]依据试剂的单价和消耗量,以 0—5 分对贵金属浸出方法的成本进行打分评价,硫脲法为 4 分,硫代硫酸盐法为 2 分.卤化法中,氯化法为 4 分,溴化法为 2 分,碘化法为 3 分.降低试剂使用成本是推进工业化应用的重要因素,需加强对浸出试剂回收重复利用的研究.

表 2 贵金属浸出方法对比

Table 2 Comparison of rare metal leaching methods					
浸出方法 Leaching method	浸出效率 Leaching efficiency	毒性 Toxicity	腐蚀性 Corrosive	成熟度 Maturity	成本 Cost
氰化法	较高	高	较高	高	较低
王水法	高	较高	高	高	低
硫脲法	较高	一般	较低	较高	较低
硫代硫酸盐法	一般	较低	低	一般	较高
氯化法	高	一般	较高	较高	较低
溴化法	高	一般	较低	一般	较高
碘化法	高	低	低	一般	一般
生物法	低	较低	较低	低	一般

综合对比发现,硫脲法和碘化法在浸出效率、环境影响和成本方面有优势,具有一定理论基础,且在进一步提升浸出效率,降低成本方面已有所研究,被认为是较优的贵金属浸出方法.

3 总结与展望 (Summary and prospect)

开展 WPCB 的回收利用相关工作,使 WPCB 中的二次资源得到资源化和无害化处置,实现可观的环境效益和经济效益,对于加速推进人类可持续发展的进程具有重大意义.今后,传统回收方法需要进行技术改造,使其适应新的社会需求与环保要求.湿法浸出贵金属也面临技术革新,有毒且污染严重的氰化法、王水法将逐步被淘汰.从贵金属浸出方法对比结果可得,硫脲法与碘化法是极具潜力的环境友好型浸出方法,有广泛的应用前景,但在浸出效率、成熟度、产业化方面仍然存在提升空间,需要进一步完善和探索,将潜在的技术优势通过合理的方法和流程展现出来.

未来的回收技术倾向于实现最大程度地回收贵金属和环境影响最小化.除运用湿法处理 WPCB 中贵金属技术外,同时要研究发展热解处理、生物法回收、超临界流体法等新型处理技术,运用一种或多种方法协同处理,综合每种方法的优势,优化处理废旧线路板的流程,是未来处理废旧线路板研究方向和目标.不断完善其理论,优化其操作流程,实现回收处理企业和高校、科研院所应相互协作,实现研发与产业化的相互促进,形成更深层次研究,并在未来实现产业化.

参考文献 (References)

- [1] XU C, ZHANG W, HE W, et al. The situation of waste mobile phone management in developed countries and development status in China [J]. Waste Management, 2016, 58: 341-347.
- [2] 2019 全国报废手机预计达到 4.99 亿部废旧手机存量累积就约 18.3 亿台 [EB/OL]. [2019-12-29]. <http://it.chinaairn.com/news/20191229/141814557.html>
2019 National discarded mobile phones is expected to reach 499 million old stock accumulation is about 1.83 billion [EB/OL]. [2019-12-29]. <http://it.chinaairn.com/news/20191229/141814557.html> (in Chinese).
- [3] HE W Z, LI G M, MA X F. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3): 502-512.
- [4] 最“环保治奥运奖牌亮相东京奥运会倒计时一周年庆典 [EB/OL]. [2019-07-25]. <http://japan.people.com.cn/n1/2019/0725/c35421-31256556.html>
The most environmentally friendly Olympic medal has been unveiled at the one-year countdown to the Tokyo Olympics [EB/OL]. [2019-07-25]. <http://japan.people.com.cn/n1/2019/0725/c35421-31256556.html>
- [5] 陈静静,李彬,戴煜,等. 废线路板回收技术的现状分析[J]. 现代化工, 2019, 39(5): 42-48.
CHEN J J, LI B, DAI Y, et al. Status Analysis of waste circuit board recovery technology [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(5): 42-48 (in Chinese).
- [6] MELCHIORRE M, JAKOB R. Electronic scrap recycling [J]. Microelectronics Journal, 1997, 28: 22-24.
- [7] 肖力,王永良,钱鹏,等. 非氰提金技术研究进展[J]. 黄金科学技术, 2019, 27(2): 292-301.
XIAO L, WANG Y L, QIAN P, et al. Research progress of non-cyanogenic gold extraction technology [J]. Gold Science and Technology, 2019, 27(2): 292-301 (in Chinese).
- [8] 白建峰,白静,王鹏程,等. 酸性硫脲浸出废旧手机线路板中金的研究[J]. 矿冶工程. 2015, 35(2): 87-90.
BAI J F, BAI J, WANG P C, et al. Study on gold in acid thiourea leaching of waste mobile phone circuit board [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(2): 87-90 (in Chinese).
- [9] 黄祥浩,柯昌美,杨金堂,等. 硫脲法浸出废弃电脑线路板中金的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 6(51): 62-64.
HUANG X H, KE C M, YANG J T, et al. Gold leaching of waste computer circuit board by thiourea method [J]. Inorganic Salt Industry, 2019, 6(51): 62-64 (in Chinese).
- [10] LI J Y, XU X L, LIU W Q. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones [J]. Waste Management, 2012(32): 1209-1212.
- [11] BIRLOAGA I, VEGLIÒ F. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(1): 20-29.
- [12] GURUNG M, ADHIKARI B B, KAWAKITA H, et al. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 84-93.
- [13] HAO J J, WANG Y S, WU Y F, et al. Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 157: 104787.
- [14] RIZKI I N, TANAKA Y, OKIBE N. Thiourea bioleaching for gold recycling from e-waste [J]. Waste Management, 2019, 84: 158-165.
- [15] GUO X Y, ZHANG L, TIAN Q, et al. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea [J]. Hydrometallurgy, 2020, 194: 105330.
- [16] 张晓飞,柴立元,王云燕. 硫脲浸金新进展[J]. 湖南冶金, 2003, 31(6): 3-7.

- ZHANG X F, CHAI L Y, WANG Y Y. Progress of thiourea leaching [J]. *Hunan Metallurgy*, 2003, 31(6): 3-7 (in Chinese).
- [17] CRISTIAN V, PATRICIO N, DANIEL E, et al. Dissolution behavior of gold in alkaline media using thiourea [J]. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*, 2019, 8(1): 1-8.
- [18] CHAI L Y, MASAZUMI O. Dissolution theory of gold in alkaline thiourea solution (I): Anodic behavior on gold in alkaline thiourea solution containing Na_2SO_3 [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 1999, 9(1): 145-151.
- [19] 朱忠泗. 硫脲类非氰化浸金药剂的制备及应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- ZHU Z S. Preparation and application of thiourea gold leaching agents [D]. *Changsha: Central South University*, 2014 (in Chinese).
- [20] 赵鹤飞, 杨洪英, 张勤, 等. 硫代硫酸盐浸金各因素影响研究现状 [J]. *黄金科学与技术*, 2018, 26(1): 105-114.
- ZHAO H F, YANG H Y, ZHANG Q, et al. Research status of various factors influencing thiosulphate leaching [J]. *Gold Science and Technology*, 2018, 26(1): 105-114 (in Chinese).
- [21] 姜涛, 许时, 陈彦. 硫代硫酸盐浸金电化学研究: (II) 阴极行为及浸金机理 [J]. *中南大学学报 (自然科学版)*, 1993, 24(2): 174-180.
- JIANG T, XU S, CHEN J. Thiosulfate leaching gold electrochemical research: (II) cathode behavior and mechanism of gold leaching [J]. *Journal of Central South University: (Natural Science Edition)*, 1993, 24(2): 174-180 (in Chinese).
- [22] CAMELINO S, RAO J, PADILLA R L, et al. Initial studies about gold leaching from printed circuit boards (PCB's) of waste cell phones [J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 9: 105-112.
- [23] 韩彬, 童雄, 谢贤, 等. 硫代硫酸盐浸金体系研究进展 [J]. *矿产综合利用*, 2015(3): 11-16.
- HAN B, TONG X, XIE X, et al. Research progress of thiosulfate leaching system [J]. *Mineral Comprehensive Utilization*, 2015(3): 11-16 (in Chinese).
- [24] GÁMEZ S, GARCÉS K, DE LA TORRE E, et al. Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin *Hydrometallurgy*, 2019, 168: 1-11.
- [25] 吴阳红. 硫代硫酸盐法提取银 [J]. *有色矿冶*, 2000, 16(5): 28-30.
- WU Y H. Extraction of silver by thiosulfate [J]. *Nonferrous metallurgy*, 2000, 16(5): 28-30 (in Chinese).
- [26] NIE Y, YANG L, WANG Q, et al. Connection between gold dissolution in thiosulfate leaching and Cu(II) complexes during the cathodic process [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 328: 135079.
- [27] 朱亚茹, 张小平, 丁江玲, 等. 硫代硫酸盐法浸取废旧手机元器件中的银 [J]. *环境工程*, 2017, 35(2): 111-116.
- ZHU Y R, ZHANG X P, DING J L, et al. Extraction of silver from waste mobile phone components by thiosulfate method [J]. *Environmental Engineering*, 2017, 35(2): 111-116 (in Chinese).
- [28] 项朋志, 刘龙江, 黄遥, 等. 硫代硫酸盐-EDTA-铜离子体系浸金工艺研究 [J]. *稀有金属*, 2019, 44(5): 1-7.
- XIANG P Z, LIU L J, HUANG Y, et al. Study on leaching process of thiosulphate-EDta-Copper ion system [J]. *Rare Metals*, 2019, 44(5): 1-7 (in Chinese).
- [29] PUENTE-SILLER D M, FUENTES-ACEITUNO J C, NAVA-ALONSO F. Study of thiosulfate leaching of silver sulfide in the presence of EDTA and sodium citrate. Effect of NaOH and NH_4OH [J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 1-11.
- [30] 徐秀丽. 从电子废弃物中浸金的实验方法研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- XU X L. Experimental method research on gold leaching from e-waste [D]. *Qingdao: Qingdao University of Science and Technology*, 2011 (in Chinese).
- [31] 钟俊. 非氰浸金技术的研究及应用现状 [J]. *黄金科学技术*, 2011, 19(6): 57-61.
- ZHONG J. Research and Application status of non-cyanide leaching technology [J]. *Gold Science and Technology*, 2011, 19(6): 57-61 (in Chinese).
- [32] BEHNAMFARD A, SALARIRAD M, VEGLIO F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation [J]. *Waste Management*, 2013, 33(11): 2354-2363.
- [33] LU Y, SONG Q, XU Z. Integrated technology for recovering Au from waste memory module by chlorination process: Selective leaching, extraction, and distillation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 30-39.
- [34] DING Y, ZHANG S, LIU B, et al. Integrated process for recycling copper anode slime from electronic waste smelting [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165: 48-56.
- [35] 吕进云, 李桂春. 几种典型的非氰提金法研究进展 [J]. *现代矿业*, 2009, 25(8): 11-13.
- LYU J Y, LI G C. Research progress of several typical non-cyanogenic gold extraction methods [J]. *Modern Mining*, 2009, 25(8): 11-13 (in Chinese).
- [36] 胡杨甲, 贺政, 赵志强, 等. 非氰浸金技术发展现状及应用前景 [J]. *黄金*, 2018, 39(4): 53-58.
- HU Y J, HE Z, ZHAO Z Q, et al. Development status and Application prospect of non-cyanide leaching technology [J]. *Gold*, 2018, 39(4): 53-58 (in Chinese).
- [37] 李宗站. 难浸金精矿常温常压强碱预处理及溴化浸出试验研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2011.
- LI Z Z. Experimental study on alkali pretreatment and bromination leaching of refractory gold concentrate at normal temperature and pressure [D]. *Zibo: Shandong University of Technology*, 2011 (in Chinese).

- [38] 刘建华,陈赛军.溴化法浸取硫化矿中的金[J].化工时刊,2003,17(4):38-39.
LIU J H, CHEN S J. Extraction of gold from sulfide ores by bromination [J]. Journal of Chemical Industry, 2003, 17(4): 38-39 (in Chinese).
- [39] YOSHIMURA A, TAKAI M, MATSUNO Y. Novel process for recycling gold from secondary sources: Leaching of gold by dimethyl sulfoxide solutions containing copper bromide and precipitation with water[J]. Hydrometallurgy, 2014, 149: 177-182.
- [40] SOUSA R, FUTURO A, FIÚZA A, et al. Bromine leaching as an alternative method for gold dissolution[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 16-23.
- [41] 张潇尹,陈亮,方宗堂.非氰试剂从废印刷线路板中浸金进展[J].有色金属,2009, 61(1): 72-76.
ZHANG X Y, CHEN L, FANG Z T. Progress of gold leaching from waste printed circuit boards with non-cyanogen reagents [J]. Nonferrous Metals, 2009, 61(1): 72-76 (in Chinese).
- [42] DAVIS A. Solution chemistry of iodide leaching of gold[J]. Hydrometallurgy, 1993, 32(2): 143-159.
- [43] SAHIN M, AKCIL A, ERUST C, et al. A potential alternative for precious metal recovery from E-waste: Iodine leaching[J]. Separation Science and Technology, 2015, 50: 2587-2595.
- [44] ALTANSUKH B, HAGA K, ARIUNBOLOR N, et al. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon[J]. Engineering Journal, 2016, 20(4): 29-40.
- [45] XU Q, CHEN D H, CHEN L, et al. Gold leaching from waste printed circuit board by iodine process[J]. Nonferrous Metals, 2010, 62: 88-90.
- [46] XIU F, QI Y, ZHANG F. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment[J]. Waste Management, 2015, 41: 134-141.
- [47] ISLAM A, AHMED T, AWUAL M R, et al. Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118815.
- [48] MARRA A, CESARO A, RENE E R, et al. Bioleaching of metals from WEEE shredding dust[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 210: 180-190.
- [49] NATARAJAN G, TING Y. Gold biorecovery from e-waste: An improved strategy through spent medium leaching with pH modification[J]. Chemosphere, 2015, 136: 232-238.
- [50] KUMAR A, SAIN H S I, KUMAR S. Bioleaching of gold and silver from waste printed circuit boards by pseudomonas balearica SAE1 isolated from an e-waste recycling facility[J]. Current Microbiology, 2018, 75 (2): 194-201.
- [51] ARSHADI M, MOUSAVI S M. Enhancement of simultaneous gold and copper extraction from computer printed circuit boards using *Bacillus megaterium*[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 315-324.
- [52] 傅开彬,陈海焱,湛书,等.微生物在废弃印刷线路板资源化中的应用研究进展[J].金属矿山,2016(1):176-181.
FU K B, CHEN H Y, CHEN S, et al. Application research progress of microorganism in recycling of waste printed circuit board [J]. Metal Mine, 2016(1): 176-181 (in Chinese).
- [53] LI H, EKSTEEN J, ORABY E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives-A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018, 139: 122-139.
- [54] ORABY E A, EKSTEEN J J. E, TANDA B C. Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 339-345.
- [55] ORABY E A, EKSTEEN J J. The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152: 199-203.
- [56] ORABY E A, EKSTEEN J J. Gold leaching in cyanide-starved copper solutions in the presence of glycine[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 81-88.
- [57] PEREA C G, RESTREPO O J. Use of amino acids for gold dissolution[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 79-85.
- [58] 刘倩,白建峰,顾卫华,等.废弃印刷线路板资源化中的微生物[J].上海第二工业大学学报,2018,35(3):197-202.
LIU Q, BAI J F, GU W H, et al. Microbe in recycling waste printed circuit boards [J]. Journal of Shanghai Second University of Technology, 2018, 35(3): 197-202 (in Chinese).
- [59] PANT D, JOSHI D, UPRETI M K, et al. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology[J]. Waste Management, 2012, 32(5): 979-990.
- [60] PANT D, SINGH P, UPRETI M K. Metal leaching from cathode ray tube waste using combination of *Serratia plymuthica* and EDTA[J]. Hydrometallurgy, 2014, 146: 89-95.
- [61] AWASTHI A K, LI J. An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from WEEE[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 126: 228-239.
- [62] ZHANG Y, LIU S, XIE H, et al. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 560-568.