

用 CH-1 菌从铬渣中选择性回收铬

柴立元, 王云燕, 王庆伟

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 提出 CH-1 菌解毒铬渣及回收铬资源的新工艺。采用扫描电镜、透射电镜以及能量弥散 X 射线分析(EDXA)和电子顺磁共振(EPR)等分析手段对还原反应前后细菌细胞形貌进行观察, 并对还原反应沉淀产物的元素组成进行定性分析, 研究并计算了示范工程中铬的回收率及平衡。结果表明 Cr(VI)的还原反应在细菌体外发生, 反应产物的主要组成元素为 Cr^{3+} , 反应产物成分为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。铬渣中 90%以上的 Cr(VI)以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 淤泥的形式得以回收, 20 t/批规模的示范工程可回收 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (含量 32.8%) 淤泥 694.2 kg, 实现铬的再生, 并从根本上消除铬渣的污染问题。

关键词: 铬渣; 回收铬; CH-1 菌

中图分类号: X70

文献标识码: A

Selective recovery of chromium from chromium-containing slag by *Achromobacter sp.* CH-1

CHAI Li-yuan, WANG Yun-yan, WANG Qing-wei

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel technology of chromium recovery from chromium-containing slag by *Achromobacter sp.* CH-1 based on the principle of bacterial leaching and bacteriosmelt was proposed. Scanning electron microscope(SEM), translated transmission electron microscope(TEM), energy dispersive X-ray analysis (EDXA) and electron paramagnetic resonance (EPR) were utilized to observe the appearance of bacterial cells before and after Cr(VI) reduction, and to analyze the elemental composing of precipitate product during the process. Recovery rate and balance of chromium in demonstration projects were investigated and calculated. The results indicate that the major element composing precipitate is trivalent chromium, which implies that the reduction product is $\text{Cr}(\text{OH})_3$. More than 90% Cr(VI) in chromium-containing slag is recovered in the form of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -containing sludge. 694.2 kg sludge containing $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (mass fraction of 32.8%) are recovered, which eliminates the pollution of chromium-containing slag thoroughly.

Key words: chromium-containing slag; chromium recovery; *Achromobacter sp.* CH-1

铬渣是铬盐生产过程中产生的废渣, 含有大约 1% 左右的致癌毒物 Cr(VI), 作为一种高碱性废渣, 通常铬渣渗滤液 pH 值大于 12, 同时其中所含 Cr(VI)的释放非常缓慢, 经过几十年的自然淋滤, 仍有高浓度的 Cr(VI)渗出, 因此对环境的危害十分严重。铬渣作为危险废物由于其污染的特殊性和治理的迫切性已列入国家重要环境污染整治规划, 也是社会普遍关注的焦

点。

目前的铬渣火法解毒和湿法化学解毒方法均存在易产生二次污染、成本过高以及解毒后易出现“返黄”等问题等不足之处。铬渣综合整治及资源化仍属世界性难题^[1-2], 各国根据各自的特点研究开发了铬渣的各种处理方法^[3-4], 美国等主要将铬渣集中堆放, 日本、俄罗斯、罗马尼亚等国用高温焙烧还原法将铬渣解毒并

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20477059); 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z374); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-05-0689); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20040533048)

通讯作者: 柴立元, 教授, 博士; 电话: 0731-8836921; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

制成人造骨料, 耐火材料。我国自 19 世纪 60 年代以来开始着手含铬有害物的综合治理研究, 形成富有自身特色的方法^[5], 中科院化冶所^[6-7]在铬盐的清洁生产工艺方面开展了卓有成效的工作, 减少了“三废”排放, 但我国铬盐生产仍普遍采用钙焙烧工艺技术, 渣的排放量几乎是国外技术的 3 倍, 每生产 1 t 产品产生 2.5~3.0 t 铬渣, 每年新产生有毒铬渣约 50 万 t~60 万 t。而且铁合金厂、部分化工厂也排放大量的铬渣。除部分高成本综合利用外, 其历年堆存量已达 600 万 t, 污染土壤达到 1 250 万 t。

原长沙铬盐厂所采用的工艺为有钙焙烧工艺, 就是将磨细的铬铁矿、白云石与纯碱等按一定配比混匀, 把混合料加入回转窑内氧化焙烧使铬铁矿中的三氧化二铬绝大部分转化成铬酸钠, 然后用水浸法将铬酸钠提出并结晶成产品, 而浸提剩余的废渣就是所谓的铬渣。该工艺条件下产生的铬渣碱度非常高, 且其中含有大量未浸完全的 Cr(VI), 对环境的危害最大。要从根本上消除铬渣中 Cr(VI) 的污染, 最理想的方法是将铬渣中的 Cr(VI) 分离出去, 彻底避免铬渣“返黄”问题; 又可回收其中的有价金属铬, 这对解决我国铬渣污染及铬资源短缺问题具有非常重要的战略意义, 完全符合国家节能减排和循环经济理念。

基于细菌浸矿与细菌冶金的原理, 本文作者提出在 CH-1 菌解毒铬渣的过程中回收铬资源, 采用各种手段检测了铬回收产物, 考察了示范工程中不同工艺条件下铬的回收率及其平衡, 为彻底实现铬渣的资源化开辟一条新途径。

1 实验

1.1 铬渣成分

铬渣取自原长沙铬盐厂堆存的 42 万 t 铬渣。从外观上看, 铬渣为大小不一的颗粒状较坚硬的烧结固体, 黄绿色, 呈碱性。其成分非常复杂, 主要含钙、镁、硅、铁、铝等元素, 主要矿物有硅酸二钙、方镁石、方解石、铁铝酸四钙和铬铁尖晶石等。抽样检验分析其成分, 结果列于表 1。

表 1 铬渣的化学组成

Table 1 Chemical composition of chromium-containing slag (mass fraction, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Cr(VI)
6~8	8~10	11~13	28~31	27~29	5~5.5	0.5~1.1

1.2 实验过程

解毒铬渣及回收铬所用细菌为 CH-1 菌^[8], 是从原长沙铬盐厂铬渣堆埋场附近的水坑和淤泥中分离到的一株能还原碱性介质中高浓度 Cr(VI) 的无色杆菌 (*Achromobacter sp.*)。

根据实验室研究获得的“铬渣造粒-细菌柱浸”回收铬工艺及其参数^[9], 进行了扩大实验工程设计, 并在原长沙铬盐厂场地进行现场施工, 建成规模 1、2、10 和 20 t/批的细菌堆浸解毒铬渣, 并选择性回收金属铬的示范性工程。

铬渣经过 350 μm 筛后, 掺入 3%~5% 的粘结剂和 5%~10% 的水, 在圆盘造粒机中进行造粒, 粒度范围约为 3~15 mm。将渣粒筑堆, 渣堆沿两个互相垂直的方向均倾斜 3°~5°, 在渣堆顶部均匀布水喷淋, 浸出液通过渣底的集水管汇聚起来, 由排水管输送到沉砂池, 在沉砂池停留一段时间除去颗粒物后, 流入生化池。再利用本文作者分离的功能细菌 CH-1 将铬渣渗滤液中 Cr(VI) 和铬渣中剩余 Cr(VI) (全 Cr(VI)) 还原为 Cr(III), 并形成沉淀, 沉淀底泥进入浓密池浓缩回收。上清液及压滤液回流到喷淋系统, 循环使用。解毒后铬渣达到国家危险废物浸出毒性鉴别标准 (GB 5085—1996), 直接送制砖块和水泥。工艺流程如图 1 所示。

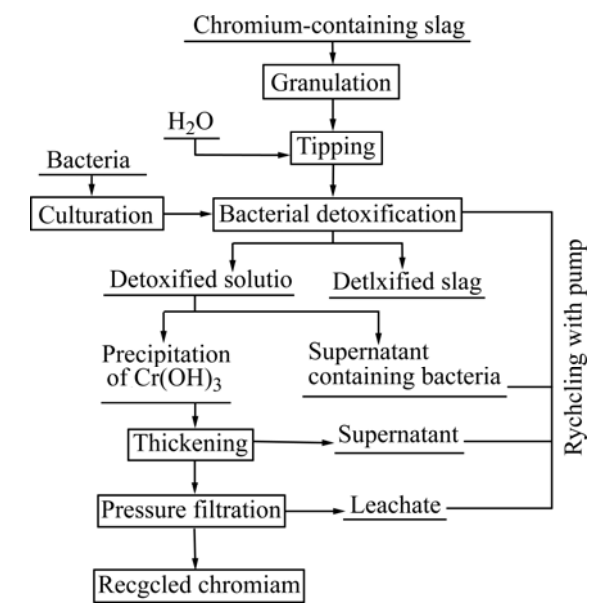


图 1 从铬渣中回收铬的工艺流程
Fig.1 Flowchart showing recover of chromium from chromium-containing slag

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI)还原产物的检测分析

2.1.1 还原产物的 EDAX 分析

扫描电镜观察发现在 *CH-1* 菌还原 Cr(VI) 过程中, 伴随着大量兰灰色沉淀产生, 由于在碱性体系中, 故推测该反应产物为 Cr(OH)_3 沉淀。如图 2 所示, 这种不定形物质呈菜花状分布, 大部分黏附于细菌细胞的末端。为了以直接证据确定该还原产物的成分, 对细菌末端的不定形物质进行 EDAX 分析。

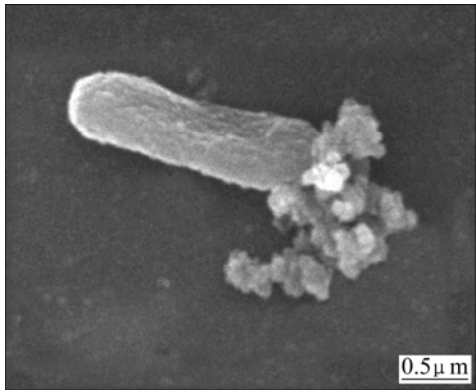


图 2 还原后 *CH-1* 细胞形态
Fig.2 Cell shape of strain *CH-1* after Cr(VI) reduction

图 3 中电镜照片表明 EDAX 分析的位点正是细菌末端的大团不定形物质, 其细菌形态类似于图 2。在该物质的 EDAX 图谱中, 出现多种元素的峰, 其中含量较高的元素有 Si、O、Na、Ca、Mg、C、Al、P 以及 Cr, 但是其它元素的含量要高于 Cr 元素, 这是因为 X 射线具有很强的穿透力, 而样品为单个的细菌细胞, 厚度很小, 并且制备于玻璃基底之上。当进行 EDAX 分析时, 所产生的数据不仅有要分析的目标, 还包含了玻璃的成分。

对基底玻璃进行元素分析, 结果显示玻璃中 Si、O、Na、Ca、Mg 和 Al 等元素含量均很高, 但没有

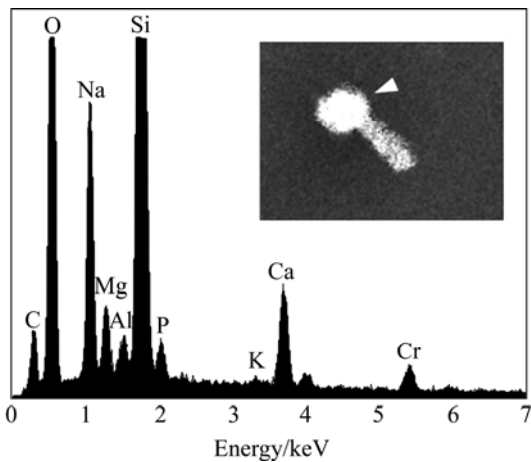


图 3 细胞末端不定形物质 EDAX 分析
Fig.3 EDAX analysis of amorphous substance

表 2 基底玻璃的元素组成
Table 2 Elements component of glass

Element	w/%	x/%
O	38.15	51.47
Na	11.35	10.66
Mg	03.44	03.06
Al	01.85	01.48
Si	39.02	29.99
Ca	05.57	03.00

Cr 元素存在(见表 2)。从图 3 的结果中扣除上述元素的影响, 所得 C、P、Cr 及 O 元素即为所分析的不定形物质的元素组成, 其中 Cr 的含量很高, 说明该物质是一种含铬化合物。

收集细菌还原高浓度 Cr(VI) 所产生的兰灰色沉淀, 真空抽滤并用去离子水冲洗 4 遍除去沉淀中可溶性无机盐类, 如 NaCl、KCl 等, 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 8 h, 对该沉淀物质进行 EDAX 元素分析, 结果如图 4 所示。由图可知, 在还原产生的兰灰色沉淀中, 含量最多的元素是 O, 其次是 Cr, 含量最少的是 C。沉淀物质中除了含还原反应的产物外, 还包含细菌菌体, 其主要组成为碳水化合物, 因此 C 和 O 的含量较高。除去这两种成分, 沉淀中主要物质为含铬化合物。由于 EDAX 不能提供元素价态分析, 对还原产物进行了电子顺磁共振(EPR)分析。

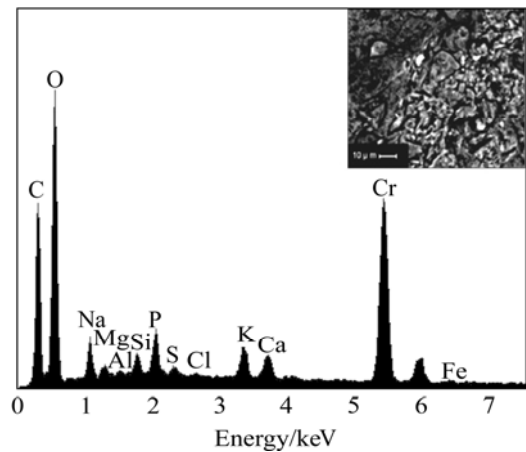


图 4 还原反应沉淀产物 EDAX 分析
Fig.4 EDAX analysis of precipitates produced during chromate reduction

2.1.2 还原产物的电磁共振分析

电子顺磁共振分析 (Electron paramagnetic resonance, 简称 EPR), 是直接检测和研究含有未成对电子的顺磁性物质的现代分析方法。本实验的研究对

象是重金属铬, 铬在自然界中最为稳定的形态为三价和六价, 其中 Cr(VI) 中没有未配对电子, 属于逆磁性物质; 而 Cr(III) 却是典型的顺磁性物质。因此, EPR 分析是检测这两种不同价态铬离子的最合适的分析方法。

实验中首先分析细菌还原 Cr(VI) 产生的兰灰色沉淀。将磨细的样品粉末装入样品管中, 置于电子顺磁共振仪的谐振腔内进行检测。同时以分析纯的 CrCl_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉末作为标准对照样。在检测得到的谱图中, Cr(VI) 由于其逆磁性未显示任何信号, 其谱线为一条直线; CrCl_3 的标样则显示出强大的信号; 还原产物的信号也比较强烈(见图 5), 其中心位置与 CrCl_3 标的非常吻合, 且形状也非常相似, 因此可以断定还原产生的沉淀物质的主要成分是 Cr(III) 。

用细菌的休眠细胞体系进行 Cr(VI) 的还原, Cr(VI) 的初始浓度为 500 mg/L 。反应开始时, 首先对样品进行 EPR 分析, 结果如图 6 所示。反应尚未进行时, 溶液中的 Cr(VI) 未被还原, 因此没有信号产生, 其谱线与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 一样, 是一条直线(如图 5 中的线 2)。待反应进行完毕后, 体系中检测不到 Cr(VI) , 溶液的颜色变成兰灰色。将反应混合物装入毛细样品管直接进行 EPR 分析, 得到的谱线与 CrCl_3 标样的非常吻合, 如图 6 所示。实验证明, CH-1 菌将溶液中的 Cr(VI) 还原成为 Cr(III) , 而 Cr(III) 在碱性环境中以 Cr(OH)_3 的形式存在。由于检测直接针对液体状态的样品进行, 溶液的影响导致样品谱线的形状与位置和图 5 所示的固体样品的谱线略有不同。

2.2 示范工程中铬的回收率与平衡

2.2.1 铬渣造粒粒度对铬回收率的影响

分别以造粒粒度为 $3\sim 8 \text{ mm}$ 、 $10\sim 15 \text{ mm}$ 的铬渣筑

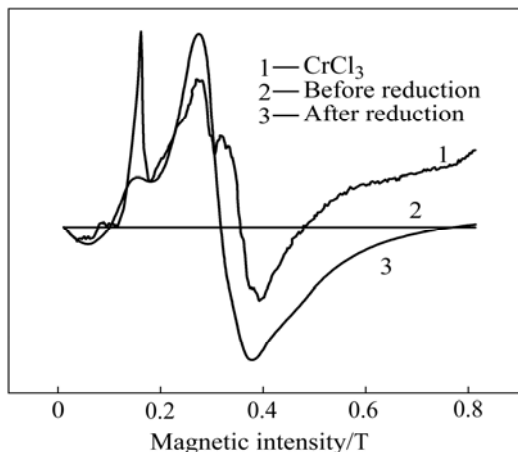


图 5 还原产物溶液样品的 EPR 分析

Fig.5 Real time EPR analysis of solution sample of reduction products

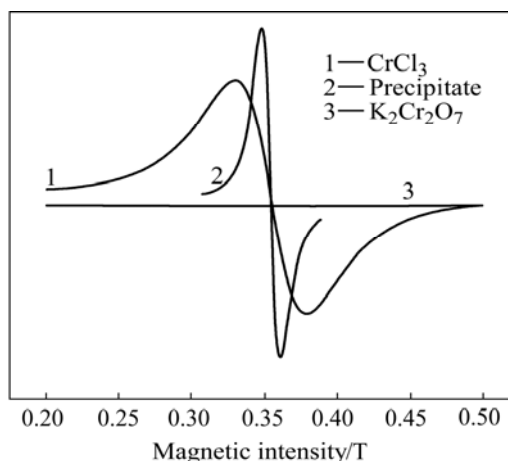


图 6 还原产物固体样品的 EPR 分析

Fig.6 EPR analysis of solid sample of reduction products

成 1 t ($4.48 \text{ m} \times 1.00 \text{ m} \times 0.28 \text{ m}$) 的渣堆, 渣堆喷淋强度为 $3.3 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$, 按液固比 $1:2$ 用自来水喷淋 1 d , 再按 20% 的接种量将培养的细菌接种到集有 Cr(VI) 离子的生化反应池中, 适当曝气, 细菌在生化池中将铬渣渗滤液中 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的同时, 上清液循环喷淋渣堆以解毒铬渣, 而 Cr(III) 形成 Cr(OH)_3 沉淀于反应池底部, 待解毒完成后排入浓密池便于回收。由表 3 可见, 粒度分别为 $3\sim 8 \text{ mm}$ 和 $10\sim 15 \text{ mm}$ 的铬渣经细菌解毒后, 回收的 Cr(OH)_3 淤泥量分别为 32.48 和 33.60 kg , 表明渣粒细, 细菌还原 Cr(VI) 的速度快, 但细粒铬渣相对容易夹杂少量 Cr(OH)_3 , 致使回收的 Cr(OH)_3 淤泥量减少。通过测定淤泥中 Cr(OH)_3 的含量, 计算得到粒度为 $3\sim 8 \text{ mm}$ 和 $10\sim 15 \text{ mm}$ 的铬渣中铬的回收率分别高达 88.59% 和 86.25% , 因此, 选择粒度为 $3\sim 8 \text{ mm}$ 的铬渣进行下一步实验。

表 3 不同粒度的铬渣细菌解毒后铬的回收状况

Table 3 Recovery of chromium from chromium-containing slag with different particle sizes

Size/mm	Amount of Cr(OH)_3 sludge/kg	Content of $\text{Cr(OH)}_3/\%$	Recovery rate of $\text{Cr(VI)}/\%$
3-8	32.48	32.3	30.4
10-15	33.60	88.59	86.25

2.2.2 铬渣堆高对铬回收率的影响

将粒度 $3\sim 8 \text{ mm}$ 的铬渣分别筑堆成 2 t (渣堆尺寸 $4.48 \text{ m} \times 1.00 \text{ m} \times 0.56 \text{ m}$) 和 1 t ($4.48 \text{ m} \times 1.00 \text{ m} \times 0.28 \text{ m}$) 的渣堆, 按液固比 $1:2$ 用自来水喷淋 1 d , 再按 20% 的接种量将培养的细菌接种到集有 Cr(VI) 的生化反应池中, 适当曝气, 菌液不断循环喷淋渣堆实现铬渣的

细菌解毒和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 淤泥的回收。表 4 所列不同堆高铬渣细菌解毒后铬的回收状况。由表可知, 堆高分别为 0.28m 和 0.56 m 的铬渣堆经细菌解毒后回收的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 淤泥量分别为 33.68 和 68.96 kg, 铬的回收率分别为 90.15%和 89.10%, 可见, 渣层厚, 铬渣相对容易夹杂少量 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 致使回收的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 淤泥量有所减少, 回收率稍微降低。

表 4 不同堆高铬渣细菌解毒后铬的回收状况

Table 4 Recovery of chromium from chromium-containing slag with different heap heights

Height/m	Amount of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sludge/kg	Content of $\text{Cr}(\text{OH})_3/\%$	Recovery rate of $\text{Cr}(\text{VI})/\%$
0.28	33.68	31.7	30.6
0.56	68.96	90.15	89.10

2.2.3 示范性工程中铬的回收率

根据现场运行工艺条件优化实验结果, 综合各方面的有利因素, 确定造渣粒度为 3~8 mm, 分别筑成 10 t 和 20 t 的渣堆, 先用水喷淋 1 d, 再用细菌培养基喷淋 2 d, 然后用菌液喷淋, 接着用稳定剂喷淋 1d。分别运行 10 t 和 20 t 的示范性工程。示范性工程 10 t 和 20 t 铬渣中铬的回收率充分说明: 细菌解毒铬渣并选择性回收铬的新技术具有细菌堆浸工艺的放大效应, 完全可用于大规模治理铬渣并回收铬资源, 可彻底解决困扰全球的铬渣污染问题这一世界性难题。

表 6 从铬渣中回收铬过程中铬的平衡

Table 6 Balance of chromium in process of detoxification of chromium-containing slag by bacteria

Batch/t	Total Cr/kg	Cr in $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sludge/kg	Remained Cr in detoxified slag/kg	Loss rate/%
1	5.968 4	5.3809	0.410 3	2.97
2	11.936 8	10.635	1.085 2	1.81
10	59.684	54.017	4.182	2.49
20	119.368	109.861	7.454	1.72

3 结论

- 1) CH-1 菌还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 过程中生成了大量不定形产物, 主要黏附在细胞的末端。
- 2) 细胞末端的不定形物质以及反应产生的兰灰色沉淀的主要成分为 $\text{Cr}(\text{III})$, 故反应产物成分为

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

- 3) 铬渣中 90%以上的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 淤泥的形式得以回收, 20 t 规模的示范工程可回收 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (含量 32.8%)淤泥 694.2 kg, 实现了铬的再生, 从根本上消除了铬渣的污染问题。

REFERENCES

[1] 兰嗣国, 殷惠民, 狄一安, 任剑璋. 浅谈铬渣解毒技术 [J]. 环境科学研究, 1998, 11(3): 51-54.
LAN Si-guo, YIN Hui-min, DI Yi-an, REN Jian-zhang. Detoxication techniques for chromium slag [J]. Research of Environmental Sciences, 1998, 11(3): 51-54.

[2] JARDINE P M, FENDORF S E, MAYES M A, LARSEN I L, BROOKS SC, BAILEY W B. Fate and transport of hexavalent chromium in undisturbed heterogenous soil [J]. Environmental Science Technology, 1999, 33(29): 39-2944.

[3] RHA C Y, KANG SEONGKEUN, KIM CHANGEUN. Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of waste containing heavy metal ions [J], Journal of Hazardous Materials, 2000, 73(3): 255-267.

[4] ROY J H, RACE T D, REINBOLD K A, et al. Chromium stabilization chemistry of paint removal wastes in Portland cement an blast furnace slag [J]. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1995, 12(1): 83-88.

[5] BURKE T, FAGLIANO J. Chromite ore processing residue in Hudson County, New Jersey [J]. Environmental Health Perspectives, 1991, 92(5): 131-137.

[6] 齐涛, 张懿, 郭跃华, 李佐虎, 王志宽. 铬渣零排放绿色化工新过程 [J], 化工冶金, 1999, 20(1): 92-97.
QI Tao, ZHANG Yi, GUO Yue-hua, LI Zuo-hu, WANG Zhi-kuan. A novel green process of zero emission of chromium-containing residue [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1999, 20(1): 92-97.

[7] 官月平, 刘会洲, 安振涛, 柯家骏. 高梯度磁分离铬盐浸出浆液中的铬渣—I: 理论分析[J]. 化工冶金, 2000, 21(3): 318-322.
GUAN Yue-ping, LIU Hui-zhou, AN Zhen-tao, KE Jia-jun. High gradient magnetic separation of solid residue from the chromate leach liquor—I: Theoretical analysis [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 2000, 21(3): 318-322.

[8] 龙腾发, 柴立元, 傅海洋. 碱性介质中还原高浓度 $\text{Cr}(\text{VI})$ 细菌的分离及其特性[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(1): 80-83.
LONG Teng-fa, CHAI Li-yuan, FU Hai-yang. Isolation and characteristics of bacteria reducing high concentration of $\text{Cr}(\text{VI})$ in alkaline solution [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2006, 12(1): 80-83.

[9] CHAI Li-yuan, HE De-wen, YU Xia, LIU Hui, MIN Xiao-bo. Technological progress on detoxification and comprehensive utilization of chromium-containing slag [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 514-518.

(编辑 龙怀中)