



电镀污泥超高温古细菌清洁资源化处理工业应用

张在海, 张双龙

(昆明霖海微生物工程有限公司, 云南 昆明 65000)

摘要: 电镀污泥清洁资源化处理是优选方法, 但铬铁分离是技术难题, 有机络合剂的影响是关键因素。超高温古细菌能在高温和酸性浸出环境下代谢有机物, 消除有机物毒性及其对铬铁分离的“蒙圈”现象。浸出液通过分段硫化沉淀得到硫化铜精矿和硫化锌镍精矿, 它们分别经超高温古细菌湿法冶金, 能生产出金属铜、金属锌和金属镍, 以及原料级氢氧化钴。硫化沉淀后经中和沉铬、酸洗和深度除铁, 得到高纯原料级氢氧化铬: $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Fe}=(400\sim 500):1$ 。沉铬后液经石灰中和、空气氧化, 过滤得到无害化铁渣和达标废水, 后者符合 GB8978-1996《污水综合排放标准》。浸出渣主要成分是石膏, 符合 GB/T21371-2008《用于水泥中的工业副产石膏》各项技术指标, 它和铁渣浸出毒性试验结果均低于 GB5085.3-2007《危险固体废物鉴别标准浸出毒性鉴别》指标; 废气统一收集, 经碱吸收后达标排放。该工艺已投产 3 万 t/a 的处理规模。

关键词: 电镀污泥; 超高温古细菌; 铬铁分离; 清洁生产; 旋流电积

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.026

中图分类号: TF18 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2019)06-0123-06

电镀污泥由重金属、无机基质和有机物组成。重金属包含铜、锌、镍、钴、铬和铁等, 它们以氢氧化物、铁氧体和硫化物形式存在; 无机基质主要是石膏、碳酸钙和二氧化硅; 有机物是电镀时加入的各种添加剂, 包括络合剂、光滑剂和起泡剂, 如柠檬酸、EDTA、氰化物、工业明胶和表面活性剂等。电镀污泥还具有资源性: 重金属含量通常是矿山矿石工业品位的几倍到十几倍, 价值一般达数千元/t, 其中铬的价值较大。

目前, 电镀污泥的处置原则是减量化、无害化和资源化, 最终处置方法仍然是安全填埋或水泥窑共处置。安全填埋处置需要土地资源, 复杂处置程序, 严格设施和监管系统, 费用昂贵, 难以持续; 水泥窑共处置虽然浪费金属资源, 但已列为重点推广技术之一。自环境污染罪、环保税、清废行动、环境监察巡视启动后, 电镀污泥不仅处置费上涨, 去库存困难也骤增。清洁资源化处理已成为迫切的优选方法, 但铬的资源化是关键

技术难题。

然而, 有机添加剂使资源化处理产生两个技术难题。一是难以使用传统的萃取分离方法, 因为表面活性剂使有机相难以分相, 萃取剂容易纯化。二是络合剂加剧了铬铁分离的“蒙圈”现象, 难以分开。例如: 若以 Fe^{3+} 水解除铁, 调 pH 值 3.5, 则引起多数 Cr^{3+} 超前沉淀, 同样, Cr^{3+} 溶液中还能存在较高浓度的 Fe^{3+} ; 二者难以通过调节 pH 值或其他化学方法分开。其次, 处理过程还要兼顾六价铬、氮磷、COD、石油类等达标排放的环保问题, 以及工程化可行性, 成本、投资、利润等经济问题, 它们制约着技术方案的选择。报导的铬铁分离方法有: 草酸法和磷酸法^[1]、莫尔盐法^[2]、氧化法、萃取法^[3]。郭学益提出硫化沉淀、二段中和沉铬技术方案^[4]; 岳喜龙提出硫化沉淀、草酸除铁技术方案^[5], 它们在技术、经济、环保和工程化方面均较难兼顾。

超高温古细菌是生活于酸性环境中, 能在包

收稿日期: 2018-06-13; 改回日期: 2018-07-27

作者简介: 张在海 (1970-), 男, 副教授, 博士, 从事冶金微生物资源及应用研究。

电镀污泥超高温古细菌浸出后, 进行固液分离。滤液再进行硫化物沉铜。

设计两个桶, 按下列公式轮流加入工业硫化钠(有效成分60%): $[Cu^{2+}] \times 2.05 + [Fe^{3+}] \times 1.16$, 于搅拌桶中, 搅拌30~60 min后过滤, 滤液和漂洗液轮流进入2个硫化沉锌镍桶。

过滤得到的硫化铜精矿经搅拌酸洗, 使酸洗终点稳定于pH值1.5, 过滤, 滤渣进入超高温古细菌冶金流程, 洗液返回电镀污泥浸出工段。

2.2.4 硫化沉锌镍

硫化沉铜作业后的滤液给入硫化沉锌镍作业。

按下式加入工业硫化钠:

$\{[Zn^{2+}] \times 2.00 + [Ni^{2+}] \times 2.2\} \times 1.10$ 。搅拌30~60 min后过滤, 滤液及漂洗液轮流进铬铁分离桶。

过滤得到的锌镍硫化精矿经搅拌酸洗到终点pH值2.0后过滤, 滤渣进锌镍的超高温古细菌冶金流程, 洗液进电镀污泥浸出工段。

2.2.5 铬铁分离

硫化沉锌镍作业过滤得到的滤液给入铬铁分离回路, 它包括以下7个作业。

(1) 中和沉铬。按下式加入碳酸钠颗粒:

$[Cr^{3+}] \times 2.04 \times (1.0 \sim 1.3)$, 倍量与季节有关, 夏季1.0倍, 冬季1.3倍, 搅拌1 h, 过滤。

(2) 酸洗。粗制氢氧化铬滤渣加酸加水洗涤二次, 加酸总量等于残留铁的化学当量, 加水总量等于沉铬前液体积。每次洗涤0.5 h。

(3) 重溶。加浓硫酸溶解, 终点pH值1.5。

(4) 还原。加亚硫酸钠使铁全部还原为亚铁。

(5) 用碱液调节pH值3.0。

(6) 深度除铁。按铁总量的7.13倍加深度除铁剂SP, 搅拌30 min后过滤。

(7) 二次沉铬。滤液用碳酸钠调pH值5.6~6.0, 或加等化学当量, 搅拌1 h过滤。

2.2.6 含铁废水处理

铬铁分离作业的废水在高速搅拌下, 不断加石灰保持pH值为6.5, 1 h后溶液变成深棕红色浆体; 低速搅拌, 再按 0.5 kg/m^3 补加石灰, 30 min

后过滤; 滤液高速搅拌1 h后pH值达标, 可以纳管排放。

2.2.7 硫化铜精矿超高温古细菌冶金

硫化铜精矿给入超高温古细菌冶金回路处理, 它包括以下3个作业。

(1) 生物浸出。4级连续搅拌, 高位自流, 第1、2级用铜萃余液和原料的加量调节浸出矿浆自然温度 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。大部分铜萃余液从第3级加进, 第4级过滤后, 滤液进萃铜原液桶, 滤渣返回第1级。每天生产4桶, 无渣外排, 不需额外补酸。

(2) 铜萃取。3级正萃和2级反萃。正萃O/A=1:1, 反萃O/A=2:1, 萃取剂CP-150。

(3) 旋流电积铜。设计3组72支, 输出电压60 V, 输出电流1050 A, 720 kgCu/d, 电积新液质量标准为: g/L: $\text{Cu} \geq 45$, $\text{Fe} \leq 0.5$, $\text{Ni} \leq 5$, $\text{Co} \leq 0.5$, $\text{Cl} \leq 1$; mg/L: $\text{F} \leq 50$, 石油类 ≤ 20 。

2.2.8 硫化锌镍精矿的超高温古细菌冶金

硫化锌镍精矿给入超高温古细菌冶金回路处理, 它包括以下9个作业。

(1) 生物浸出。4级连续搅拌, 高位自流, 第1、2级用沉镍后液和原料的加量调节自然温度 $75 \sim 85^\circ\text{C}$, 需额外补酸以保持pH值 $0.5 \sim 1.0$; 沉镍后液大部分从第3级加进, 第3级与第4级间有阀门控制。生产时关闭阀门, 第4级料浆先循环过滤, 滤渣进第1级; 然后除杂, 每天生产4桶。

(2) 除杂。根据熟浆亚铁含量适量加入双氧水, 用95%的石灰调pH值 $4.5 \sim 5.5$, 过滤。

(3) 皂化萃锌。由5级正萃、3级酸洗、3级反萃、1级洗铁(内循环式, 不常开)、1级水洗、1级皂化共14级组成。正萃O/A=1:1, 反萃O/A=2:1。萃取剂P204, 有机相浓度为32% (v/v), 液碱30% (m/v), 料液 $\text{Zn} \leq 20 \text{ g/L}$ 。

(4) 旋流电积锌。设计6组144支, 两台硅整流, 单台输出电压84 V, 输出电流2040 A, 日产2.4 t金属锌。电积液温度控制在 $37 \sim 45^\circ\text{C}$, 电积新液质量控制为: $\text{Zn} \geq 100 \text{ g/L}$, mg/L: $\text{Cu} \leq 20$,

Fe ≤ 20, Ni ≤ 20, Co ≤ 20, Cl ≤ 500, F ≤ 50, 石油类 ≤ 20。

(5) 中和沉镍。锌萃余液和膨胀的电积液用石灰中和到 pH 值 9.7。过滤，滤渣进镍反溶桶，滤液 60% 回用于锌镍生物浸出，40% 强搅搅 1h 后达标外排。

(6) 镍钴重溶。用镍电积后液和硫酸重溶氢氧化镍，使终点 pH 值 3.0 ~ 3.5，含 Ni ≥ 50 g/L。过滤，滤液即萃钴前液。

(7) 萃钴除杂。用于除去包括钴、锌、铜、钙在内的所有杂质离子，共 4 级：1 级皂化、2 级正萃和 1 级反萃。正萃 O/A=1:1；反萃液是 0.5 mol/L 硫酸溶液，O/A= (10 ~ 15) : 1，萃取剂 P507，有机相含量 10%，皂化液为 10% (m/v) 液碱。

(8) 沉淀氢氧化钴。通常反萃钴除杂后液循环到锌镍硫化精矿生物浸出第 3 级，当镍钴重溶液中的钴含量大于 1.5 g/L 时，改为将反萃除杂后液用 30% 液碱中和到 pH 值 8.0，过滤，得冶金级氢氧化钴原料。

(9) 旋流电积镍。设计两台硅整流设备装置，共 5 组 120 支，一台整流设备供 72 根电解槽，另一台硅整流设备供 48 根电解槽，电解槽单组电压 110 V，正常阴极电流密度 450 A/m²。设计日产能 1.35 t 金属镍。电积液 pH 用 30% 的液碱控制，电积新液质量为：pH 值 3.0 ~ 3.5，g/L: Ni ≥ 50, Co ≤ 0.1, Cl ≤ 0.5; mg/L: Cu ≤ 20, Zn ≤ 30, Fe ≤ 20, F ≤ 50, 石油类 ≤ 20。

3 工业应用结果

3.1 电镀污泥超高温古细菌浸出

3.1.1 渣率、渣组成和金属回收率

浸出渣平均组成和金属回收率见表 2。

表 2 浸出渣平均组成和金属回收率 /%

Table 2 The average composition of the leaching residue and metal recovery

分析项目	Cr	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	H ₂ O	比重
试验洗渣	0.15	0.02	0.009	0.001	ND	ND	/	/
生产洗渣	0.18	0.47	0.095	0.021	0.025	0.015	29.6	1.52
浸出率	99.1	99.9	99.8	99.99	100	100	/	/
回收率	98.9	97.7	98.4	99.8	99.8	91.4	/	/

结果表明铬、铜、锌、镍和钴的浸出率高达 99.1% ~ 100%，除钴外，回收率高达 98.9% ~ 99.9%。统计了 133.8 t 电镀污泥湿基，共产生

38.8 t 湿基浸出渣，故湿基渣率为 29.0%，含水率 29.6%，干基渣率为 34.5%。

3.1.2 浸出渣浸出毒性试验

超高温古细菌浸出渣及铁渣浸出毒性试验结果，它们均远低于 GB5085.3-2007 《危险固体废物鉴别标准浸出毒性鉴别》指标。而用实验室高温硫酸浸出渣作对比，发现高温硫酸浸出渣氰化物项超出标准较高。

3.1.3 浸出渣物质成分

X 射线分析表明浸出渣主要成分为半水石膏 (2CaSO₄·H₂O)，约占 96%，其次，二氧化硅 (SiO₂) 等，约占 4%。化学分析表明 SO₃ 成分占 41.2%，折合石膏含量约 88.6%，符合 GB/T21371-2008 《用于水泥中的工业副产石膏》中关于石膏成分不低于 75% 的规定。

3.2 硫化沉铜

表 3 硫化沉铜前后液离子含量抽样结果 / (g·L⁻¹)

Table 3 The random sampling results of ion content in the solutions before and after copper sulfide precipitation

分析项目	Cr	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	pH 值
前液	10.21	10.82	3.20	7.15	6.23	0.08	1.50
后液	9.47	9.94	0.03	6.84	4.95	0.08	1.80

表 4 硫化铜精矿平均组成 /%

Table 4 The average composition of the copper sulfide concentration

分析项目	Cr	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	水分比重
平均值	2.70	2.70	25.70	2.40	4.30	0.09	1.50

表 3 是硫化沉铜前后液离子含量抽样结果；表 4 是硫化铜精矿平均组成。表 3 和表 4 结果表明，硫化沉铜时铬、铁、锌、镍均有少量损失，钴几乎不损失。

3.3 硫化沉锌镍

表 5 锌镍硫化沉淀前后液离子含量抽样结果 / (g·L⁻¹)

Table 5 The random sampling results of ions content of the solutions before and after zinc and nickel sulfide precipitation

分析项目	Cr	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	pH 值
前液	19.24	9.84	0.04	6.71	5.16	0.06	1.8
后液	18.56	6.21	ND	0.009	0.01	ND	3.0
前液	28.49	9.19	0.08	6.36	4.81	0.05	2.5
后液	27.85	3.74	ND	0.005	0.002	0.007	3.5

表 6 硫化锌镍精矿平均组成 /%

Table 6 The average composition of the zinc and nickel sulfide concentration

分析项目	Cr	Fe	Cu	Zn	Ni	Co	水分 比重
平均值	1.30	5.55	0.31	22.72	17.53	0.26	43.40 1.56

表5是锌镍硫化沉淀前后液离子含量抽样结果；表6是硫化锌镍精矿平均组成。

表5表明前液pH值1.8~2.5，铬损失较少，

pH升高，铁损失显著增加，对工艺整体不利。

3.4 铬铁分离

3.4.1 前液性质对铬铁分离影响

表7 同批原料不同浸出方式的沉铬前液对铬铁分离的影响

Table 7 The affection of the solution before Chromium precipitation in different leaching method but the same material on the Separation of Cr from Fe

项目来源	有机吸附剂	试验条件	沉铬前液/(g·L ⁻¹)			沉铬后液/(g·L ⁻¹)			Cr直收率/%	Fe分离率/%
			Cr	Fe	pH	Cr	Fe	pH		
高温酸浸	无	冬季，气温7℃，溶液温度25℃，200 r/min，60 min，1.3倍当量。	5.20	6.56	3.5	0.54	4.10	5.8	90	62.5
	有		0.35	4.61	5.8	93	70.3			
高温菌浸	无		0.61	5.17	5.8	88	78.0			
	有		0.62	5.23	5.8	88	78.9			

表7是同批原料不同浸出方式的沉铬前液对铬铁分离的影响，结果表明有机吸附剂和细菌处理分别能明显和显著提高铁分离率。其机制是有机吸附剂能吸附有机络合剂，而超高温古细菌能代谢有机络合剂，分别起到减弱和消除有机络合剂对铬铁的“蒙圈”作用。

3.4.2 铬铁分离工业生产

表8 铬铁分离夏季生产抽样结果/(g·L⁻¹)

Table 8 The random sampling results of the Separation of Cr from Fe in summer production

项目	Cr	Fe	pH	Cr回收率/%	Fe分离率/%
沉铬前液	10.58	10.54	3.0	/	/
沉铬后液	0.16	7.82	5.8	98.5	74.2
沉铬前液	7.40	9.01	3.5	/	/
沉铬后液	0.12	8.10	5.8	94.5	90.0

表8是铬铁分离工业生产夏季抽样结果。从表8可知细菌处理的生产溶液，铬的回收率高达98%以上，铁的分离率达74%~90%，有效地实现铬铁初步分离。

表9 深度除铁生产抽样结果/(g·L⁻¹)

Table 9 the random sampling results of deep separation from Fe in production

项目	Cr	Fe	pH	Cr/Fe
沉铬前液	38.63	2.93	3.01	3.2:1
沉铬后液	38.00	0.08	3.54	75:1

表10 原料级氢氧化铬平均组成/%

Table 10 the average composition of the Chromium Hydroxide for material

项目	Cr	Fe	H ₂ O	Cr ₂ O ₃ /Fe
平均值	25.04	0.08	45.8	456

表9是深度除铁生产抽样结果。从表9可知：前液Cr/Fe=(10~20):1，经深度除铁，后液中Cr/Fe可达(400~500):1。表10是原料级氢氧化铬平均组成，表明Cr₂O₃:Fe=(400~500):1。

3.5 硫化铜精矿超高温古细菌冶金

铜回收率100%；萃取分相时间<60s，几乎无絮凝物生成；新电解液杂质含量(mg/L)在：Ni 0，Zn 3~8，Co 0.3~0.6，Fe 3~8，Cr 3~6，金属铜板含Cu≥99.95%。

表11 锌镍浸出液除杂前后金属离子含量/(g·L⁻¹)

Table 11 The ions content of the zinc and nickel leachate before and after impurity removal

项目	Cu	Fe	Fe ²⁺	Cr	Zn	Ni	Co	pH值
前液1	0.17	2.35	0.70	0.55	14.9	29.06	0.09	1.9
后液1	0.02	0.01	ND	0.02	13.3	57.30	0.08	5.5
前液2	0.35	2.23	0.39	0.85	19.0	12.25	0.13	1.5
后液2	0.20	0.003	ND	0.19	17.6	10.79	0.1	44.5

3.6 硫化锌镍精矿超高温古细菌冶金

表11是锌镍浸出液除杂前后金属离子含量结果，可以看出：适宜的pH值4.5~5.5，pH值适当上升，杂质减少，锌镍损失增加。根据浆体金属平衡原理，可以计算出金属回收率。

表12 除杂后金属回收率/%

Table 12 the recovery of metals after the impurity removal

组成	Cu	Fe	Cr	Zn	Ni	Co	固含量/(g·L ⁻¹)
除杂后渣	0.57	3.65	1.94	1.24	0.81	0.03	52.3
回收率	/	/	/	96.4	96.2	84.2	/

表12是除杂后金属回收率，表明除杂后锌镍回收率高于96%。

表13 锌萃取时抽样结果

Table 13 The random sampling results when extraction of zinc

项目	Cu	Fe	Cr	Zn	Ni	Co	pH值
萃前液	0.02	0.01	0.02	13.35	7.30	0.08	5.45
萃后液	0.02	0.01	0.02	0.48	7.27	0.08	1.05
反萃液	0.0002	0.02	ND	116	0.005	0.02	/

3.7 锌镍(钴)的分离

表 13 是锌萃取时抽样结果,表明反萃液杂质含量符合电积液质量标准。萃取时几乎无絮凝物产生。

表 14 萃钴除杂和原料级氢氧化钴抽样结果 / (g·L⁻¹)
Table 14 The random sampling results of the impurity removal by extraction of Co and Chromium Hydroxide for material

样品	Cu	Fe	Cr	Zn	Ni	Co	pH
萃前液	0.07	0.006	0.005	0.7	66.8	1.45	3.78
萃后液	0.0002	0.002	0.005	0.001	66.6	0.006	4.70
反萃液	0.91	0.01	ND	9.4	0.21	19.5	0.81
氢氧化钴 /%	1.30	0.01	/	13.9	0.35	28.7	/

表 14 是萃钴除杂和原料级氢氧化钴抽样结果。

萃钴除杂时几乎无絮凝物产生。锌反萃后液经旋流电积得到金属锌, $Zn \geq 99.90\%$; 萃钴除杂后液(镍富液)经旋流电积得金属镍, $Ni \geq 99.90\%$, 反萃液中和沉淀得原料级氢氧化钴, 含 Co 28.7%。

3.8 三废处理

铁渣浸出毒性试验结果表明为无害化渣, 其石膏含量也超过 75%, 可以作为水泥厂生料复合剂。废水各项指标均达到 GB8978-1996《污水综合排放标准》, 60% 回用, 40% 纳管排放。硫化氢, 酸气分别经负压收集和碱吸收后达标排放, 废液返回硫化沉铜。

4 结 论

(1) 超高温古细菌在电镀污泥清洁资源化处理中起关键作用。它解除了有机物毒性及其对重金属萃取、铬铁中和分离的影响; 实现了重金属高效浸出和高温生物冶金。

(2) 达到了电镀污泥清洁资源化处理目标, 工艺、工程、经济与环境保护兼顾。铜、锌、镍、铬、钴和浸出渣均实现产品化。废渣无害化、资源化利用, 废气和废水达标排放。

参考文献:

- [1] 月日辉. 电镀污泥硫酸浸出液铬铁分离研究 [D]. 赣州, 江西理工大学, 2013. 25-47.
- [2] 郭建辉, 阳伦庄, 谌菁. 等. 铬铁合金中的铬、铁分离研究 [J]. 湿法冶金, 2011, 30(3): 51-56.
- [3] 谢梦芹, 牛冬杰, 赵由才, 等. 含铁电镀污泥铬、铁分离研究 [J]. 黑龙江科技学院学报, 2003, 13(4): 9-12.
- [4] 郭学益, 石文堂, 李栋. 等. 从电镀污泥中回收镍、铜、铬的研究 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(3): 328-332.
- [5] 岳喜龙, 樊红杰, 许振明, 等. 混和质电镀污泥中金属分离富集与分质回收试验研究 [J]. 环境污染与防治, 2011, (11): 1-5.
- [6] 张在海. 超高温(含高温)嗜酸古细菌商业应用 [J]. 湿法冶金, 2013, 32(4): 1-5.
- [7] 张在海, 郭文朋, 杨俊奎, 等. 超高温古细菌的重要特征及其应用前景 [J]. 湿法冶金, 2015, 34(6): 444-449.

Cleaner Resource Industrial Treatment on Electroplating Sludge Using Hyperthermophile Archaea

Zhang Zaihai, Zhang Shuanglong

(Kunmin Linhai Microbial Engineering Co., Ltd., Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Cleaner resource treatment of electroplating sludge is a prior choice method. The universal technical difficulty is the Separation of Chromium from Ferrum, of which the key factor is the affection of organic complexing agent. The "Masking" between Chromium and Ferrum can be eliminated because of the metabolization to organic complexing agent of hyperthermophile archaea which can grows under high temperature and acidic condition. Copper, and Zink, Nickel, Cobalt can be precipitated into sulfide concentration from the leachate by two-step. Then they can be bioleached individually again by hyperthermophile archaea. Chromium Hydroxide for material with a high grade: $Cr_2O_3/Fe=400\sim 500:1$ can be acquired from the solution after sulfide precipitation by neutralization, washing, and deep separation from Ferrum. The filtered containing-Fe waste liquid can be treated into Fe-residue and standard waist liquid by slime neutralization and air-oxidation. The quality of the leaching residue is accorded to the country standard of "GB/T21371-2008 by-product gypsum using in cement", and the Extraction Toxicity Texts of them show no harm to environment as every technical data is under the criterion of "GB5085.3-2007 Identification standards for hazardous solid wastes-Identification for extraction toxicity". The all exhaust gases are collected and discharged standardly after alkaline absorption. The treatment factory with a scale of 30000 tons per year electroplating sludge has been operating.

Keywords: Electroplating sludge; Hyperthermophile; archaea; The Separation of Cr from Fe; Cleaner production; Cyclone electrowinning