

金矿废水和尾矿中氰化物的处理研究进展

台明青^{1,2}, 唐红雨³, 李 祎³, 冯 果³, 张少倩³, 王 宁³, 裴举林³

(1.西安交通大学 生命与科学技术学院, 陕西 西安 710049; 2.南阳市环境保护科学研究所, 河南 南阳 473060;
3.南阳市环境监测站, 河南 南阳 473060)

摘要:从我国黄金生产中氰化物排污现状出发, 阐述了对金矿含氰废水和尾矿处理的紧迫性, 将国内外对黄金生产及相关行业所排含氰废水和尾矿的处理方法和效果以及含氰废水和尾矿中氰化物在环境中的迁移、转化和降解机理研究进行了综述。

关键词:黄金生产; 含氰废水; 尾矿; 降解机理

中图分类号: X751 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9500(2007)02-0022-04

Research and Development About the Methods of Cyanide Treatment in Wastewater and Tailing of Golden Mine

Tai Mingqing^{1,2}, Tang Hongyu³, Li Yi³, Feng Guo³, Zhang Shaoqian³, Wang Ning³, Pei Julin³

(1.School of Life Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049; 2.Nanyang Environmental Protection Science Research Institute, Nanyang 473060; 3.Nanyang Environmental Protection Monitoring Station, Nanyang 473060, China)

Abstract: From the situation on cyanide pollution which comes from the golden production the serious question of the cyanide wastewater and tailing treatment are illustrated in this paper, it is the summary of the disposal methods and effects on cyanide wastewater and tailing derides from golden manufacturing and other relevant business, and of the cyanide migration, degradation mechanism in the environment recently.

Keywords: golden production; cyanide wastewater; tailing; research and development

我国是黄金生产大国, 年产黄金约 200 t。金元素在矿石中的品位较低, 一般情况下, 吨矿石只有几克到几十克金的品位。在开采黄金的过程中要用氰化物(如氰化钠)作为溶剂去提取黄金。因此, 在生产黄金的同时, 大量的氰化物随废水和废弃尾矿排放而污染环境。据统计我国黄金生产企业年排放含氰废水 $1.2 \times 10^8 \text{ m}^3$, 排放含氰尾矿 $6 \times 10^7 \text{ t}$ 。

氰化物属于剧毒物质, 对人致死量为 0.15~0.2 g 左右, 极少量的氰化物也会使鱼类和水生生物中毒死亡。长期以来人们一直致力于无毒或轻毒溶剂代替剧毒溶剂氰化物的研究, 迄今为止虽然已研究出了几种代替氰化物的溶剂用于对黄金的提取, 但效果并不理想。实践证明, 氰化物仍是有效、可靠的黄金提取溶剂, 它具有提取黄金回收

率高、对矿石适应性强、操作方法的简单、便于生产等特点。因此, 利用氰化物提取黄金成为国内外黄金生产中普遍采用的方法, 同时也就不可避免地在黄金开采生产中产生大量含氰废水和含氰尾矿。因此, 对金矿生产中含氰废水和含氰尾矿的处理研究尤为必要。

1 对金矿及相关行业的含氰废水和尾矿处理净化方法及效果研究

黄金生产中产生的含氰废水通常含氰浓度高, 排放量大, 必须经处理达标后才能排放。对氰化物处理方法的选择要依据含氰废水的性质(包括浓度、组成等因素)不同而不同, 每种处理方法都有其各自的适应对象。

1.1 化学方法

利用臭氧^[1]对氰化物进行处理, 适于处理量

收稿日期: 2006-11-27

作者简介: 台明青(1964-), 男, 硕士, 副所长, 研究方向: 三废资源化利用。已发表论文 20 多篇。

小的企业。研究表明, pH 值对臭氧的氧化效果有一定的影响, 随着 pH 值的增加, 氰化物的去除率逐渐提高, 但当 pH 值超过 13 以后, 去除率又有所下降, 最佳的 pH 值范围是 7~12。另外投加微量铜离子作催化剂, 能够促进氰化物的分解, 提高氧化反应速度。活性炭因有高度发达的微孔结构和巨大比表面积而具有很强吸附特性和催化特性, 在水处理中应用十分广泛。利用活性炭催化氧化处理电镀含氰废水的研究^[2,3]表明, 当 pH 值为 7.5~9.0 时, 铜、氰的摩尔比为 1:3.5~4.0, 进水中 CN⁻ 的浓度小于 150 mg·L⁻¹, 出水中 CN⁻ 浓度小于 0.5 mg·L⁻¹。该法运行费用低, 操作管理方便, 适用于中高浓度含氰废水的处理, 无二次污染。

用碱性氯化法^[4]处理金矿尾矿床的含氰废水是较常用的方法。当氰化物浓度在 15 mg·L⁻¹ 以下, pH 值 7.5~8.0, 投加漂白粉(有效氯含量 20%) 2.0 kg·m³, 反应时间 60 min, 出水中氰化物浓度小于 0.5 mg·L⁻¹。低于 GB8978-1996《污水综合排放标准》规定的一级排放标准 TCN≤0.5 mg·L⁻¹, Cu≤1.0 mg·L⁻¹。用过氧化氢处理酸化后含氰尾液的工业试验研究^[5]表明, 当 pH 值为 9.5~10.5, 硫酸铜的添加量为 0.12~0.15 kg·m³, 双氧水添加量为 1.2~1.5 kg·m³, 反应时间为 60 min, 处理前 CN⁻ 浓度为 8.28 mg·L⁻¹, 处理后 CN⁻ 为 0.18 mg·L⁻¹, 达到国家对氰化物污染物的控制标准。用二氧化氯处理金矿含氰废水^[6], 当 pH 值在 8.5~11.5 之间, ClO₂/CN⁻≥3(质量比), 搅拌 30 min 后, 氰化物的去除率达 99%以上, 出水 CN⁻ 浓度<0.5 mg·L⁻¹, 达到《污水综合排放标准》8978-1996 中的一级标准, 处理效果明显优于传统的次氯酸盐法。在二氧化氯销毁氰化物的应用研究中^[7], 当 pH 值在 8~11 时, 不影响二氧化氯对氰化物的销毁率, 二氧化氯和氰化物的最佳质量比为 2:1。当氰离子最高浓度小于 0.5 g·L⁻¹ 时, 废水中氰离子浓度达到一级排放标准。

1.2 物理化学处理法

近年来用物理化学处理氰化物也有较多研究和应用。用胺作萃取处理含氰废水工艺^[8]中, 对黄金选冶过程中含氰废水用 N₂₃₅ 作萃取剂从含氰

废水中萃取铜, 铜回收为三级逆流萃取, 相比 O/A 为 5, 铜的萃取率为 99%, 铜的纯度为 95%。萃取平衡后, 有机相用 2.5 mL·L⁻¹ NaOH 反萃取, 相比 O/A 为 3.5, 反萃取时间为 2 min, 可使铜的浓度达 40 g·L⁻¹ 左右。氰化物回收率高, 除萃取过程中有微量逸出外, 几乎可以全部回用。用离子交换—贫液循环法处理华尖金矿含氰废水试验研究^[9]中, 当吸收速度为 30 L·h⁻¹、吸附时间为 8 h, 树脂用量为 3 L, 吸附方式为顺流固定床, 总体对氰化物的去除率为 89.57%, 铜、锌的去除率为 77.48%和 80.15%。在制药行业中, 利用膜分离技术对氰化物回收^[10], 结果表明, 用疏水性聚合物制成的纤维微孔膜对氰化物有效高的选择性, 在 30 °C处理水量 1 700 L, 膜内流速 V 为 18 cm·s⁻¹, 膜面积为 96 m², 进水 CN⁻ 浓度为 393.9 mg·L⁻¹, 用膜分离处理 15 min, 则出水 CN⁻ 浓度为 0.5 mg·L⁻¹, 达到国家排放标准, 废水中氰化物几乎可以全部回收, 并用于生产, 且无二次污染。利用水力悬流器喷射空气对含氰溶液进行处理^[11], 使氰化物在酸化和挥发过程中对氰化物进行降解, 氰化物浓度可从 250 ppm 下降到 20 ppm 以下, 降解率达 92%。用聚合物对氰化金的回收^[12], 结果表明, 聚合物比活性炭对金的回收有更快的反应速度。用电解法处理含氰废水工艺^[13], 可在同一反应槽中同时除掉 CN⁻ 和 Cu²⁺ 两种离子即陶基二氧化铅阳极棒电解氧化 CN⁻ 和不锈钢阴极电沉积 Cu²⁺。

1.3 生物处理法

氰化物作为 C 源和 N 源可被微生物所利用, 用生物处理法对氰化物进行降解, 也是氰化物在环境中容易降解的原因。在金矿含氰污水中存在对氰化物有较高耐受力的微生物^[14,15], 有细菌、真菌等, 真菌种类有拟青霉菌, 白曲霉菌等。微生物降解氰化物方法比物理和化学方法具有无氰根积累和无二次污染的优点, 选用降解氰化物能力较强的微生物用于污水氰化物的处理是可行的。

苯酚和氰化物在微生物共生条件下可进行降解^[16], 结果表明降解苯酚的细菌可以迅速地把苯酚降解为无毒的化合物, 降解氰化物的细菌接着再把该化合物降解为生长的碳源。同一批中苯酚 500 mg·L⁻¹ 和氰化物 26 mg·L⁻¹ 在 40 min 内被

完全降解。

2 对氰化物在环境中迁移转化降解机理及模型研究

2.1 降解机理研究

在含氰海水自净实验的研究中^[17], 结果表明含氰海水的自净过程是一个缓慢而又复杂的过程, 它要受到水体成份、光照条件、微生物种类和数量、实验环境、气体的扩散条件、海水中和溶解氧的浓度影响, 若重金属络合离子少, 利于氰化物降解的微生物种群多、紫外线等高能射线强度大、活性氯与溶解氧浓度都利于氰化物在海水中的去除。

从聚合物形成 HCN 的机理研究中^[18], 聚合物经热氧化性降解, 确定了温度与氧气浓度两个参数, 铜和氧化物可以抑制氰化氢的形成。黄晓梅^[19]报道了含氰废水深井注入技术的可行性研究。利用大庆油田特殊的地质构造, 将氰化物浓度为 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含氰废水注入油田边水构造。通过储层砂体吸附和渗透率损害实验, 证明储层对氰化物有吸附作用, 不同平衡浓度下砂体的静态吸附量为 $4.88 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 动态吸附量为 $2.837 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 氰化物不堵塞地层, 以采油井采出氰化物浓度为 $0.05 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 为限定值, 基于动态吸附实验结果和边水对氰化物的稀释作用, 应用聚合物驱油模型计算最佳的注入方案, 该方案为注入井之间的间距 1.0 km , 注入井与采油井之间的间距为 25 km , 注入年限为 54 年, 实行含氰废水的深井注入是可行的。徐劭等^[20,21]报道了太原市和临淄地下水中酚、氰化物的污染迁移机理。结果表明, 土壤对酚的吸附能力很强, 原因是土壤中的有机质与酚中的羟基起作用, 它能吸附相当数量的酚。黄黏土对氰化物的吸附试验研究^[22]表明, 利用氰化物溶液和黏土制成含有一定氰化物浓度的黏土样品。氰化物的降解符合一级反应动力学 $C=C_0 e^{-kt}$ 之规律。气凝胶物质对废水中氰化物的光催化降解试验^[23]中用 TiO_2 - SiO_2 制成的气凝胶在紫外线光 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 范围内对氰化物有很好的去除效果。

某金矿灾害排放的环境影响预测^[24]表明, 氰化物的降解曲线符合指数方程, 不同条件氰化物的降解速率不同。室外静态降解速率大于室内降

解速率, 说明紫外线对氰化物的降解作用比溶解氧的作用更大, 氰化物在河流中自然降解速率远远大于静态降解速率, 说明天然河流中充足的溶解氧、细菌等微生物活动对氰化物的降解起着很大的作用。

2.2 降解模型研究

氰化物降解模型的研究对指导氰化物处理, 预测氰化物对环境的影响十分重要。在硫氰酸盐生物降解的动力学模型研究中^[25], 硫氰酸盐自营养最大底物利用率 (K) $0.26 \sim 0.44 \text{ mg [SCN]}^{-1} / (\text{ng} \cdot \text{h})$, 半饱和系数 (K_s) $2.3 \sim 7.1 \text{ mg [SCN]}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$, 抑制系数 $28 \sim 109 \text{ mg [SCN]}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ 。含氰离子络合物在铁的水合物上的吸附简单模型研究^[26]中, 当 pH 值为 $3.5 \sim 8$, 离子强度为 $0.001 \sim 0.1$ 。pH 值不变时, 增加离子强度, 铁氰络合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的吸附是负值, 亚铁氰络合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的吸附不受影响。氰化物光解的化学动力学研究^[27]表明, 废水中氰化物光解反应过程遵循一级反应动力学方程, 相关系数为 $0.997 \sim 0.999$, 光解反应的半衰期为 $8.7 \sim 24.4 \text{ h}$ 。可光解氰化物完全降解时间约为 3 d。废水中易释放氰化物经光解反应后浓度可由 $111.12 \sim 214.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $19.36 \sim 55.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 易释放氰化物的光解去除率可达 $50.0\% \sim 83.7\%$ 。总氰化物的光解去除率为 $49.4\% \sim 56.9\%$ 。废渣中氰化物对地下水污染影响的试验研究^[28]表明, 金矿含氰尾矿渣经过淋溶有可能污染地下水。Niu^[29]报道了左旋半胱氨酸能增加细菌、青霉菌和马尾藻类对金氰络合物的吸附。微生物对金的吸附只包括阴离子 $\text{Au}(\text{CN})_2^{-}$ 的吸附, 在吸附过程中增加离子强度, 则吸附效率下降。

3 结论

尽管人们已对氰化物的毒性、氰化物在环境中的降解规律、氰化物废水在环境中的各种处置方法进行了大量的卓有成效的研究, 但随着社会的发展和科学的进步, 人们对各种含氰废水、废渣和废气的治理也提出了更高的要求, 对氰化物在环境中的迁移、转化、降解的机理要求给予更为深入的研究和解释, 尤其象金矿在开采过程中大量产生的含氰尾矿也日益成为要解决的重要的环境课题, 对此类废弃物不仅要提出科学的

处理处置方法,还要从机理上进行进一步的研究。

参 考 资 料

- 1 陈加豪.金矿含氰废水的臭氧化处理[J].黄金学报, 2002(2): 100-101.
- 2 韦朝海.活性炭催化氧化处理电镀厂含氰废水[J].环境科学与技术, 1997(3): 19-22.
- 3 刘 民.催化氧化法处理氰化废水[J].中国矿业, 1997, 96(5): 72-75.
- 4 熊昌贵.黄金选矿厂含氰废水处理研究[J].工业安全与防尘, 2000(1): 44-46.
- 5 张 坤.过氧化氢处理酸化后含氰尾液的工业试验[J].山东冶金, 1997(8) 35-37.
- 6 梁玉兰, 李福仁.二氧化氯处理矿山含氰废水的实验研究[J].环境污染与防治, 2003, 25(4): 26-28.
- 7 王吉章.二氧化氯销毁氰化物的应用研究[J].环境污染治理技术与设备, 2006, 7(2): 134-136.
- 8 Giadin BM.Solvent Extraction[J].Proceeding of the Intecon, 1996: 433-438.
- 9 徐克贤.离子交换—贫液循环法处理华尖金矿含氰废水试验[J].黄金, 1995(16): 46-48.
- 10 王 伟, 贾丽芳.膜分离技术在氰化物回收中的应用[J].医药工程设计杂志, 2001, 22(6): 21-23.
- 11 J.R.Parga Torres.Enhance cyanide recovery by using airsparged hydrocyclone[J].Chemical Engineering & Technology.2003, 26(4): 503-507.
- 12 Jie Ding.Recovery Gold Cyanide Using Inheretly Conducing Polymers[J].Polymer International.2003, 52(1): 51-55.
- 13 姜力强, 郑精武, 刘 昊, 等.电解法处理含氰含铜废水工艺研究[J].水处理技术, 2004, 30(3): 153-156.
- 14 马溪平, 戴丹丹, 王 鹏, 等.细菌降解氰的研究[J].辽宁大学学报(自然科学版), 1997, 24(4): 89-93.
- 15 Akcil.A.Microbial Destruction of Cyanide Wastes in Gold Mining[J].Biotechnology Letters, 2003(25): 445-450.
- 16 Moo Heonkang, et al.Sequential Degradation of Phenol and Cyanide by a Commercial Interaction Between two Microorganisms[J].Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1997, 69(2): 226-230.
- 17 杜淑芬.含氰海水自净实验的研究[J].黄金, 1997, 18: 51-54.
- 18 H.H.G.Jellinek.Toxic Gas Evolution from Polymers: Evolution of Hydrogen Cyanide from Polyurethanes[J].Journal of Polymers Science, 1997, 15(9): 2 269-2 288.
- 19 黄晓梅.含氰废水深井注水技术的可行性研究[J].中国环境科学, 1999, 19(2): 196-188.
- 20 徐 劫, 等.太原市地下水酚、氰污染成因与途径分析及水质保护措施[J].水文地质工程地质, 1998(5): 14-16.
- 21 刘贯群.临淄地区包气带及地下水酚、氰化物的污染迁移机理[J].青岛海洋大学, 1992(29): 301-308.
- 22 梅桂友, 等.黄粘土对氰化物的吸附试验[J].辽宁城乡环境科技, 2000, 20(4): 23-25.
- 23 Ahmed.M.S.Aerogel Materials for Photocatalytic Detoxification of Cyanide Waste in Water[J].Journal of Noncrystalline Solide, 1975, 186(7): 402-407.
- 24 李社红, 郑宝山.某金矿氰化物灾害排放的环境影响预测[J].环境科学, 2000(21): 69-72.
- 25 Chien Ho Hung.Kinetics and Modeling of Autrophic Thiocyanate Biodegradation[J].Biotechnology and Bioengineering, 1999, 62(1): 11.
- 26 Thilo Rennert.Simple Modelling of Saption of Iron-cyanide Complexes on Ferrihydrite[J].Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2001, 164(6): 651-655.
- 27 王而力, 庄 晶, 李瑛姝.含氰废水中氰化物光解的化学动力学研究[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2001, 20(1): 121-124.
- 28 王而力, 等.废渣中氰化物对地下水污染影响的试验研究[J].辽宁城乡环境科技, 2000, 20(6): 11-14.
- 29 Hui Niu.Gold- cyanide Biosorption with L- cysteine[J].Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2000, 75(6): 436-442.

(责任编辑/赵建国)