

金矿废水中氰化物的自然降解及其环境影响*

李社红, 郑宝山(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 某金矿废水氰化物在尾矿坝、环保坝及河流中的自然降解规律可以用负指数方程描述。废水进入河流 A、河流 C 后浓度降低的主导因素是河水的稀释作用。通过计算研究, 该金矿废水氰化物基本不对国际河流 F 造成影响。控制该金矿废水对 A、C 2 河污染的有效途径是增加循环用水量、降低环保坝水位以便减少废水渗水量。

关键词: 金矿, 氰化物, 自然降解, 河流污染。

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0110-03

Natural Degradation and Environmental Impact of Cyanide from A Goldmine*

Li Shehong, Zheng Baoshan(State Key Lab. of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract The degradation regularity of cyanide from a goldmine wastewater conform to negative exponential function in its tailing dam, regulation pond and the rivers. The main reason of cyanide decrease in streams A and C receiving the goldmine wastewater is dilution. The cyanide from the goldmine wastewater should not affect the international river F. A available way of decreasing the cyanide pollution on the streams is to increase the rate of circulating water so that lower the wastewater level in the regulating pond and decrease the amount of leakage of the wastewater.

Keywords: goldmine, cyanide, natural degradation, river pollution.

氰化物废水处理技术有碱氯法、电解氧化法、吸附法、活性炭交换法和因科法等^[1]。Zaranyika 等研究了津巴布韦承接 2 个金矿废水的溪流中氰化物的变化情况^[2]; C. Boucabeille 的研究表明多种微生物可降解氰化物^[3]; Simon、张建夫、胡永定等研究了废水氰化物在处理或排污河道中的反应^[4-6]。但是结合实地监测和室内静态、动态氰化物降解实验, 研究氰化物在尾矿坝、环保坝以及天然河流中的降解规律, 并对氰化物废水的环境影响进行评价的研究鲜见报道。

1 金矿的地理概况

所研究的金矿位于我国西北内陆, 气候干燥, 日温差、年温差较大, 夏季日照长、干燥炎热, 有利于氰化物的降解。水资源匮乏, 自然水体中生物量较少, 则不利于水体中氰化物的稀释和生物降解。该金矿年处理矿石约 300 万 t, 每天使用大量氰化钠以浸取矿石中的金。提取金后的氰化物废水经尾矿坝、环保坝沉淀澄清后返回生产流程, 但两坝因地质条件、设计、施工原因存在渗漏问题。含氰化物废水渗漏进入 A 河, A 河约 2km 与 B 河交汇后称 C 河, C 河约 2km 有 D 河汇入, C 河再流约 30km 汇合其它一些支流为 E 河, E 河约 40km 汇入 F 河。F 河两岸是重要的农牧区, 拥有数 10 万人口的某中心城市, 其生活、生产用水均来自 F 河。F 河还是一条重要的国际河流。为保护 F 河的水质不

为金矿废水中的氰化物所污染, 不使该河下游数百万人的健康和工、农、牧业受到损害, 研究金矿废水中氰化物的降解规律及其对环境的影响是十分重要的。

2 CN⁻ 的自然降解

2.1 金矿各水体 CN⁻ 含量

(1) 测定方法 在对氰化物的不同测定方法进行比较后, 本研究采用我国国家标准方法^[7,8]。水样先经 EDTA-磷酸预蒸馏, 高氰化物含量($\geq 1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)水样用硝酸银滴定, 低氰化物含量($< 1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)水样用异烟酸-吡啶酮比色法测定。这一方法测得的是水样中的总氰化物。

(2) 监测结果 按生产设计, 金矿废水要经过碱氯法^[1]处理, 将 CN⁻ 降到 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后排到尾矿坝, 尾矿坝渗漏水进入环保坝, 环保坝水再返回生产, 实现“零排放”。但在废水处理工序不能正常运行情况下, 尾矿坝、环保坝水体中 CN⁻ 含量远远超过 $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 尾矿坝、环保坝渗漏水进入河流, 致使 A、C 河水中有氰化物检出。

* 国家“九五”科技攻关项目, 编号: 95-916-08-06(The National Key Science and Technology Project during Ninth Five-Year Plan Period, numbered: 95-916-08-06)
作者简介: 李社红(1973~), 男, 博士研究生, 研究方向为资源开发与环境影响问题。
收稿日期: 1999-06-20

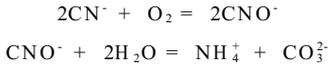
1998 年丰水期的现场监测结果如表 1.

表 1 丰水期金矿各水体 CN⁻ 含量实测结果/mg·L⁻¹

样品位置	尾矿坝水	尾矿坝渗水	环保坝水	环保坝渗水	A 河水	A、B 交后 C 河水	D 汇入 C 河水
监测次数	7	8	13	8	13	2	2
CN ⁻ 平均含量	151.4	5.9	47.7	3.8	0.090	0.030	0.016
标准差	43.2	1.7	16.1	0.7	0.050	0.010	0.002

2.2 氰化物的自然降解试验

(1) 氰化物的自然降解机理 氰化物在自然条件下即能发生氧化水解反应而降解,其反应方程式为:



氰化物的降解速率受氰化物初始含量、水体温度、pH 值、溶解氧、矿化度、光照强度等因素的制约. 根据前人研究及氰化物的物理化学性质,一般来说,水体温度高、pH 值高、溶解氧高、矿化度低、光照强有利于氰化物的降解. 该区气候干旱,日照强烈,有利于氰化物的降解. 另外,夏天气温高、日照强,因此在夏天氰化物的降解比在冬天快.

(2) 氰化物的静态降解实验 为了解氰化物在该金矿尾矿坝、环保坝中的自然降解规律,取氰化物含量分别为 185.1mg·L⁻¹和 71.0mg·L⁻¹的尾矿坝水、环保坝水各 5L,置于敞口容器内,放在室外 10d 和 7d,每隔 1d 采取水样 1 次并测定其氰化物浓度,以了解氰化

物的自然降解规律.

1998-09-24~ 10-03 用尾矿坝水(AW-1)做的静态自然降解实验变化曲线(图 1)拟合方程为 $c_t = 205.76e^{-0.0242t}$, 相关系数 $R = -0.984$. 1998-10-03~ 10-09 用环保坝水(AH-1)做的静态自然降解实验变化曲线(图 1)拟合方程为 $c_t = 51.476e^{-0.0255t}$, 相关系数 $R = -0.960$. 查相关系数临界值表^[9], $R_{0.01,5} = 0.874$, 2 个方程的相关系数 $|R|$ 均大于 $R_{0.01,5}$, 说明拟合方程较好反映了氰化物的自然降解规律. 实验用水样的一些基本参数值见表 2.

由表 2 可以看出,由于水样初始条件的不同,拟合方程中降解系数也有所差异.

在拟合方程 $c_t = c_0e^{-kt}$ 中, c_t 为氰化物(CN⁻)在水体中某时刻的含量(mg/L); c_0 为在水体中氰化物(CN⁻)的初始含量(mg/L); t 为降解时间(h); k 为降解系数(h⁻¹).

利用试验得出的 k 值和拟合方程可预测氰化物

表 2 AW-1、AH-1 基本参数及其静态降解曲线方程

样品	CN ⁻ 初始含量/mg·L ⁻¹	pH 值	矿化度/mg·L ⁻¹	降解曲线方程
尾矿坝水(AW-1)	185.1	11.60	1720	$c_t = 205.76e^{-0.0242t}$
环保坝水(AH-1)	71.0	10.70	1070	$c_t = 51.476e^{-0.0255t}$

废水的降解情况和环境影响状况. 由于 k 值会随氰化物初始浓度、光照条件、温度、氧逸度、矿化度、水化学成分、微生物活动等条件的变化而变化,因此应当注意拟合方程和 k 值的适用范围.

(3) 氰化物在河流中的自然降解 A、C 河中氰化物的含量变化 环保坝渗水进入 A 河后,氰化物浓度逐渐降低. 1998-10-14 沿 A 河、C 河采集一系列水样测定氰化物含量,其 CN⁻ 含量变化曲线见图 2(代表丰水期 CN⁻ 含量变化情况). 扣除 B、D 河的稀释因素,其变化曲线见图 3. 由其曲线方程 $c_t = 0.1492e^{-0.0001s}$ 可以计算氰化物降解 1/2 所需的流程为 7km, 降到 0.05mg/L 的流程为 11km, 降到 0.017mg/L 的流程为 22km. 由测定结果看,河水中的氰化物的自净主要依赖于稀释和自然降解,在短距离内,稀释是主要的自净手段,只有流经较长距离后,自然降解才发挥明显的作用.

(4) 河水 CN⁻ 降解的动态模拟实验 用磁力搅拌

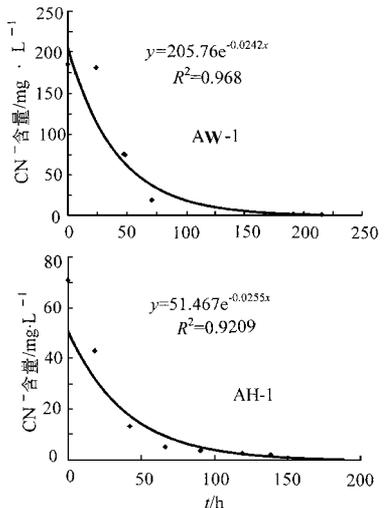


图 1 氰化物静态自然降解曲线

器模拟河水流动状态,实验在室内自然光照条件下进

行. 其初始 CN^- 含量为 0.097 mg/L , $\text{pH} = 8.10$, 矿化度为 240 mg/L . 根据实验结果绘制的降解曲线见图 4. 降解曲线方程为 $c_t = 0.1068e^{-0.0131t}$, 相关系数 $R = -0.990$, $|R| > R_{0.01, 5}$. 根据方程可以计算 CN^- 降到 0.05 mg/L 需要 57.9 h . 若不考虑稀释作用, 按 A、C 河

的平均最小流速 3.06 km/h 和 2.27 km/h 计算, 也要流约 131.9 km 才降到 0.05 mg/L . 但考虑 B、D 河的稀释作用(流量比: A: B: D = 1: 2.5: 2.5), 流 2 km 被 B 河稀释后 $\text{CN}^- = 0.030 \text{ mg/L}$, 到 D 河汇入后 $\text{CN}^- = 0.017 \text{ mg/L}$, 这与实测结果非常吻合.

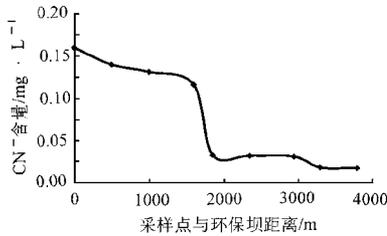


图2 10月14日河水 CN^- 含量变化曲线

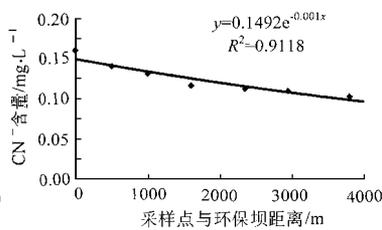


图3 扣除稀释作用的 CN^- 变化曲线

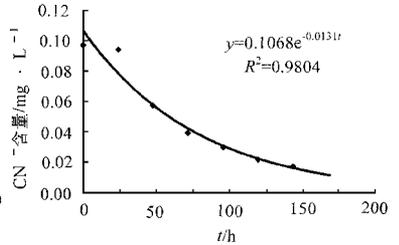


图4 A 河水动态降解曲线

(5) 氰化物降解速率比较研究 实验和实地观测结果显示, 室外静态、室内动态和天然河水状态下, 水体中氰化物的降解均符合负指数方程模式, 但决定降解速度的方程参数差别很大. 氰化物在天然河水中降解最快, 室内动态模拟条件下最慢. 例如按照室内动态模拟条件下得到的方程 $c_t = 0.1068e^{-0.0131t}$ 计算, 氰化物的半降解时间为 52.9 h . 以此推算, A 河的平均流速为 2.27 km/h , 即需流出 120 km , 水体中 CN^- 才能降解一半. 但根据实际观测结果做出的模拟方程计算(扣除河水稀释影响), 半降解距离应为 6.24 km , 两者差距很大.

上述结果说明, 在影响氰化物降解的各因素中, 光照条件和天然水体中生物和非生物因素的作用要大于单纯水体中溶解氧和流动状况的作用. 如果简单使用室内动态实验的结果对天然水体氰化物的污染状况进行预测或评价, 其结果将严重偏离实际情况.

3 金矿 CN^- 对环境的影响

(1) CN^- 废水对河流的污染 所研究金矿尾矿坝、环保坝废水中氰化物含量很高, 其渗漏水中 CN^- 浓度也远远超过了《污水综合排放标准》中的规定(II类标准 0.5 mg/L). 但是从实测结果看, 由于其渗漏量较小, 金矿废水尚未对河流造成严重污染, 仅在金矿下游 A 河 2 km 河段上, CN^- 浓度超过“生活饮用水卫生标准”(0.05 mg/L), 但尚能达到“地面水环境质量标准”中的 III 类水标准(0.2 mg/L). 到 C 河以下河段, 氰化物含量即可达到“生活饮用水卫生标准”.

(2) 土壤层、松软沉积物层对氰化物的吸附作用 尾矿坝内废水 CN^- 平均浓度为 151.4 mg/L , 渗漏水为 5.9 mg/L ; 环保坝内废水氰化物平均浓度为 47.7 mg/L , 渗漏水为 3.8 mg/L . 这一结果说明废水在

渗漏通过土壤层、松软沉积物层时, 大量 CN^- 被吸附、降解. 这一过程有利于在出现事故性排放或灾害性事件时, 可以用大量松软表层土和沉积物拦截、围堰、覆盖氰化物废水, 避免其对河流的直接危害. 不利之处是隔绝光线和空气条件下, CN^- 降解速度极慢, 被吸附的 CN^- 会缓慢淋溶进入地下水 and 河流, 形成长期的污染来源, 必须采取相应措施进行处理.

参考文献

- 1 苏庆平等. 氰化法提金废水治理技术. 四川环境, 1996, 15(4): 21~26.
- 2 Zaranyika M F et al. Cyanide ion concentration in the effluent from two gold mines in Zimbabwe and in a stream receiving effluent from one of the gold mines. J. Environ. Sci. Health, 1994, A29(7): 1295~1303.
- 3 Boucabeille C. Microbial degradation of metal complexed cyanide and thiocyanate from mining wastewater. Environ. Pollut., 1994, 84(1): 59~67.
- 4 Simon R Wild. Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes. Sci Total Environ., 1994, 156(2): 93~107.
- 5 赵建夫. 废水中氰化物氧化水解反应研究. 环境科学, 1989, 10(6): 2~5.
- 6 胡永定. 排污河道中挥发酚与氰化物自净特性研究. 水资源保护, 1993, (2): 23~25.
- 7 B Sign H, Nadira Wasi. Detection and determination of cyanide—a review. Intern. and Chem., 1986, 26: 115~136.
- 8 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社. 1989. 305~318.
- 9 邓勃编著. 数理统计方法在分析测试中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1984. 148~181.