

含氰废水的生化处理和自然降解

姜性义 刘 利

(环境工程系)

摘 要 介绍了处理浓度低、数量大的矿山含氰废水的 2 种方法——生化处理法和自然降解法, 讨论了影响自然降解的因素。

关键词 含氰废水、生化处理、自然降解

氰化物已大量地应用于黄金生产、轻工、化工和金属热处理等行业, 随之也产生了多种含氰废水。另外, 炼焦、炼铁、铁合金、合成氨以及煤制气等的生产过程中, 自身也会产生含氰废水或废气, 一般含氰废气都采用水洗吸收, 使氰转入废水, 所以处理对象主要是废水, 含氰每升几毫克至几十毫克, 高的可达几百至上千毫克。在研究对浓度低、数量大的矿浆废水采用生物化学处理和自然降解的方法, 以充分利用自然环境力的作用, 既不污染环境, 又能大幅度地降低处理费用。

1 含氰废水的生化处理

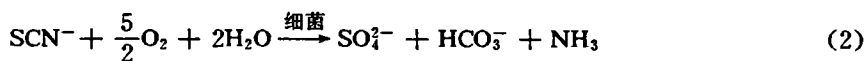
与酚类的情况相似, 已发现许多摄取氰为碳源和氮源的细菌, 如利用好这些微生物, 含氰废水的生化处理是可以实现的。美国的 Home—Steke 采矿公司于 1981 年春季开始研究生物处理含氰废水, 1984 年获美国专利, 并于 1984 年 8 月全面投入运转, 每天处理能力为 $21 \times 10^3 \text{ m}^3$ 废水, 通过生化作用, 可以有效地去除氰化物、硫代氰酸盐和氰化物分解产生的副产物——氨, 并完成某些金属如铜、镍、铅和锌等的吸附。

生物处理的菌种, 是从 Home—Steke 矿工艺用水中分离出的, 通过逐渐增加氰化物和硫代氰酸盐的浓度进行驯化和培养, 使细菌逐渐适应该废水的生活环境, 从而培养出一种分解氰化物能力高的菌种变体革兰氏阴性杆菌, 该杆菌长 $0.7 \sim 1.4 \mu\text{m}$, 能借助一根约体长 3 倍的单板性鞭毛活动, 可在 $5 \sim 42^\circ\text{C}$ 温度范围内生长, 以 30°C 繁殖最快, 生长最佳 pH 值为 $7.0 \sim 8.5$ 。它能把游离的和络合的氰化物氧化成碳酸盐和氨, 某些金属则被生物膜吸附, 聚积或形成氢氧化物通过化学沉淀去除。其作用机理可用下式表示:

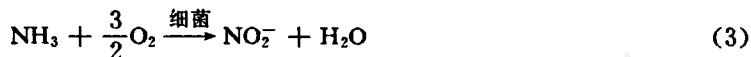


对金属氰络合物的分解速度从大到小的顺序是 $\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 。^[1]

对硫代氰酸盐的分解速度比氰络合物快:



式(1)、(2)反应副产物 NH_3 可以利用一种常见的嗜氧自养硝化细菌氧化成 NO_3^- , 是硝化过程:



先是缓慢地氧化成亚硝酸盐, 然后迅速生成硝酸盐。

整个生物分解过程可以分为分解和硝化两个作用过程, 如图1所示。

从图1可见, 硫代氰酸盐、氰化物和氨的反应速度, 在分解阶段, CNS^- 和 CN^- 的分解率很高, 由于它们分解产生大量的 NH_3 , 而使 NH_3 浓度增加, CNS^- 和 CN^- 是革兰氏阴性杆菌的食物源, 但它对硝化阶段的嗜氧自养菌是有毒的。硝化阶段的食物源是 NH_3 , 因此氰化物的分解失常, 将对硝化阶段产生不利影响。所以应尽量让 CNS^- 、 CN^- 在分解阶段分解完全, 以保证硝化阶段的顺利进行。

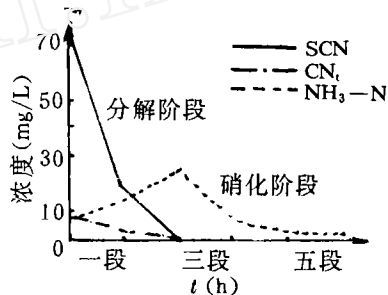


图1 SCN^- 、 CN^- 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的生物分解作用

2 矿山含氰废水的自然降解

对于含氰浓度很低、水量很大的矿浆和废水, 用一般化学法或生物法处理是不经济的。 CN^- 离子是个反应活性很高的离子, 因而可以借助自然环境力的作用, 把它转化成各种即使在天然环境中也是无毒或低毒的化合物。当废水矿浆泵入尾矿坝以后, 氰及其络合物在自然环境中的多种因素作用下, 在液、气、固三相以及液—气和液—固相之间将发生扩散、挥发、凝聚、沉淀、吸附、氧化、还原、水解等一系列物理化学反应和生物作用。如图2氰的循环图所示。

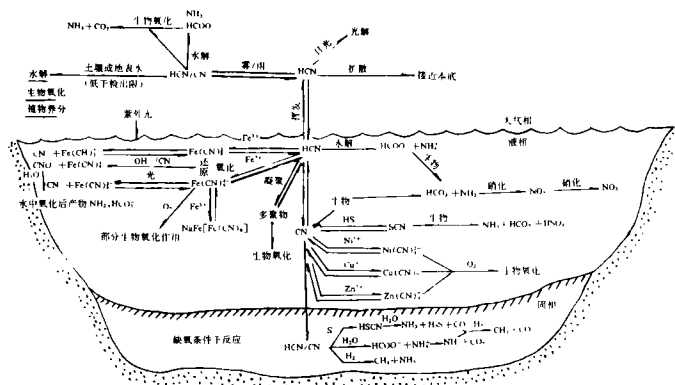
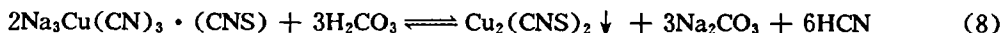
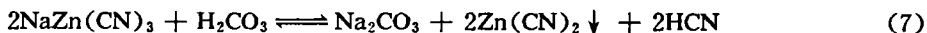
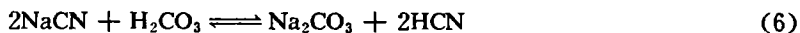
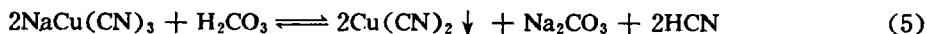


图2 氰的循环图

如图2氰的循环图所示。

2.1 气—液相之间和液相

在空气与废水水面接触或产生对流过程中, 空气中的 CO_2 溶于水产生酸化作用, 使废水 pH 降低, 促使氰化物、氰络合物和硫氰化物中的 CN^- 解离并聚集成易挥发的 HCN 形态:



反应生成的 HCN 聚集到一定程度时,就会挥发进入大气,废水在接受体内有足够的停留时间与空气有良好的对流,是上述反应能够进行到多重要程度的重要因素.在自然条件下,CO₂ 的溶解是相当缓慢和微弱的,良好的对流可促使其溶解,还可以很快带走挥发出来的 HCN 气体,有利于上述反应向右进行.

受紫外光的照射,水体中的 Fe(CN)₅³⁻ 和 Fe(CN)₆⁴⁻ 络合离子会解离出 CN⁻:



如果水体 pH 较低则 CN⁻ 仍可形成 HCN 挥发,促使反应向右进行.

水体中的 HCN 和 CN⁻ 的平衡是受 pH 影响的,当酸度不能使 HCN 达到足以挥发的聚集程度时,HCN 和 CN⁻ 会同时存在,停留在水体中的 HCN 也可以产生水解生成 HCOO⁻ 和 MH⁺; CN⁻ 也会被生物氧化成 HCO₃⁻ 和 NH₃; NH₄⁺ 和 NH₃ 再进一步产生硝化反应生成 NO₂⁻ 或 NO₃⁻.

硫氰酸根比较容易被生物氧化成 NH₃、HCO₃⁻ 和 HSO₄⁻.

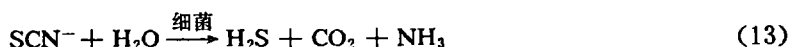
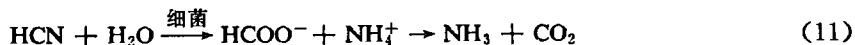
2.2 气相

逸出液面的 HCN 气体,会受大气各种因素的作用,有的由于扩散而被稀释到接近大气的本底值;有的可能会被光解或氧化作用生成 N₂ 和 CO₂,成为空气组分;有的溶于雾和雨水或者降落到地面但浓度极稀,低于检出限,或者被水解生成 NH₃ 和 HCOO⁻,进而被生物降解生成 CO₂ 和 H₂O.

2.3 液—固相之间和固相

废水和矿浆混合的体系中含有大量固体颗粒和微粒,附着在颗粒上的氰化物和残留的选矿药剂,随着颗粒自由沉降被带入底泥或尾矿层,视其为固相.悬浮于液相的微粒,某些具有吸附作用,能吸附废水中一些氰化物和有机物,并形成具有良好沉降性能的较大絮体沉降进入固相.由于氧化和水解作用,氰络合物解络并生成具有疏水性的金属氢氧化物而沉降进入固相,有些选矿药剂是有机物,经水解酶的作用被分解成低分子量物质,有的可成为微生物繁殖生长的碳源和氮源,有的会带正电荷成为具有凝聚功能的聚合物,使带负电荷的胶体脱稳,加速液相中的物质沉降.

液相中由于吸附、水解、凝聚、沉降等的作用,氰的各种形态几乎都会从液相转入固相^[2],固相是处于缺氧的环境,有利于产生厌氧消化反应,有机物会转化成 CH₄ 和 CO₂,而 HCN、SCN⁻、CN⁻ 也会转化成 NH₃、CH₄、CO₂ 和 H₂S 等:



同样上述反应生成的 NH₃ 会进一步产生硝化生成 NO₃⁻.

2.4 影响自然降解的因素

影响因素很多,大致有废水本身的性质、自然环境条件和人为因素 3 个方面.成分复杂浊度高且氰浓度大的废水,仅靠自然环境力的作用是难以达到处理要求的,不宜采用自然降解.废水的温度较高,pH 低则有利于 HCN 的形成和聚集,也有利于细菌的生长繁殖,而且有利于

HCN、H₂S 等气体的挥发。氰的形态十分重要,如能以稳定性小的络合物和硫氰酸盐存在,则有利于自然降解。所处的自然环境条件如气候、光照、刮风、土壤等也很重要,年平均气温高、光照时间长有利于光解作用和细菌的繁殖,刮风多有利于对流,如果土壤是酸性的又富含氮磷等营养成分,雨水径流可带入体系为细菌生长提供条件。向处理体系引入革兰氏阴性杆菌并适当补充营养物,以提高生化作用能力。如果条件允许可引入酸性工业废水或利用含 CO₂ 的工业废气曝气。当地形允许时,可将尾矿坝建成阶梯式,让废水从高向低自然流动,或者把坝建得大一些、浅一些有利于沉降,可延长废水停留时间等以利提高自然分解效果。尽管目前还难以对氰的自然分解做出定量研究,但经实地考察,一些含氰废水排入尾矿坝后,跟踪取样分析表明,氰的含量随着时间的推移而降低。只要采取措施,强化一些人为影响因素,是可以利用自然环境力的作用来处理某些含氰浓度低的废水的。

参 考 文 献

- 1 潘宝路. 含氰污水污染及其处理方法. 黄金, 1980, (4): 56
- 2 薛文平. 含氰废水的自然净化. 黄金, 1992, (1): 43

Biochemical Treatment and Natural Degradation of Cyanide —Containing Wastewater

Lou Xingyi Liu Li

(Dept. of Environmental Engineering, QIAE)

Abstract This paper introduces two methods of treating a large quantity of cyanide — containing wastewater in mines — — biochemical treatment and natural degradation. The factors which affect natural degradation are discussed at the end of the paper.

Key Words cyanide — containing wastewater, biochemical treatment, natural degradation

作者简介 娄性义,男,54岁,教授