

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.03.019

# 生物法处理金矿含氰废水同步收金技术研究与应用

韩永群,田立国,张耀军,潘祖鸿,毛世宇

(贵州锦丰矿业有限公司,贵州 兴义 562200)

**摘要:**开展生物法处理金矿含氰废水同步收金技术研究,通过改良缺氧-好氧生物处理工艺,成功驯化增殖了以硫杆菌、特吕珀菌、假单胞菌为主的  $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  高效降解菌群。在工业应用上,生物法对  $\text{SCN}^-$ 、COD、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  的平均去除率分别为 99.99%、97.54%、93.92% 和 98.92%,处理后的出水各项污染物指标远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。微生物在降解废水污染物的同时,通过自身的氧化、吸附、絮凝沉降等作用,对起始浓度低的混合含金废水进行金回收,金的回收率可达到 91%,富集金品位 300~400 g/t,不仅深度处理了废水中各项污染物,同时回收了有价金属,是一种环境友好且无公害的含氰废水处理技术。

**关键词:**含氰废水; $\text{SCN}^-$ ;微生物;氨氮;生物接触氧化;活性污泥

中图分类号:X52;TF831 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2024)03-0140-08

## Research and Application of Synchronous Gold Recovery Technology for Treating Cyanide-containing Wastewater from Gold Mines by Biological Method

HAN Yongqun, TAN Linguo, ZHANG Yaojun, PAN Zuhong, MAO Shiyu

(Guizhou Jinfeng Mining Co., Ltd., Xingyi 562200, Guizhou, China)

**Abstract:** The research and application of synchronous gold recovery technology for treating cyanide-containing wastewater from gold mines by biological method was carried out. Through improving the anoxic-aerobic organism biological treatment process, the highly efficient degrading bacteria groups of  $\text{CN}^-$  and  $\text{SCN}^-$ , mainly *Thiobacillus*, *Trupperia* and *Pseudomonas*, were successfully domesticated and multiplied. In the industrial applications, the average removal rates of  $\text{SCN}^-$ , COD,  $\text{CN}^-$ , and  $\text{NH}_3\text{-N}$  by biological methods are 99.98%, 97.63%, 86.74%, and 98.70%, respectively. The various pollutant indicators of the treated effluent are far lower than the first level standard of the Comprehensive Wastewater Discharge Standard (GB 8978—1996). Microorganisms, while degrading pollutants in wastewater, recover gold from mixed gold-containing wastewater with low initial concentration through their own oxidation, adsorption, flocculation and sedimentation. The gold recovery rate can reach 91% and the enriched gold levels ranging from 300 to 400 g/t, which not only deeply treat various pollutants in wastewater, but also recover valuable metals. It is an environmentally friendly and pollution-free treatment technology for cyanide-containing wastewater.

**Key words:** cyanide-containing wastewater;  $\text{SCN}^-$ ; microorganisms; ammonia nitrogen; biological contact oxidation; activated sludge

收稿日期:2023-11-15

作者简介:韩永群(1982-),男,土家族,工程师

氰基具有强络合能力,广泛用于选矿、冶炼、电镀、化工等工业,这些行业排放的废水中包含金属离子及各种氰化物等<sup>[1]</sup>。由于含氰废水中的重金属离子和氰化物会抑制和毒杀微生物,因此,目前生物法处理含氰废水大多为实验室研究,很少有投入实际工业应用的<sup>[2]</sup>。

贵州锦丰矿业有限公司(以下称锦丰金矿)所处理矿石属低品位卡林型金矿,采用浮选—BIOX®细菌氧化预处理—炭浸法(CIL)提金工艺,生产过程中产生含氰尾矿浆和废水,主要污染物为CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>、Hg、As、氨等,为了深度处理废水并回收废水中的微量金,经长期研究和持续工业应用上的优化,形成了“因科法+细菌氧化液络合沉淀+生物法深度治理同步收金”的组合水处理工艺,以因科法处理易释放氰化物(WAD<sub>CN</sub>)降低废水毒性,再利用BIOX®细菌氧化液中的Fe<sup>3+</sup>沉淀亚铁氰化物和砷(以废治废),最后用生物法处理废水中低浓度CN<sup>-</sup>和高浓度SCN<sup>-</sup>并吸附回收废水中的金,实现氰渣无害化、废水的协同深度处理和金同步回收。

## 1 生物法处理含氰废水研究进展

目前,国内外用微生物处理含氰废水的试验研究已经非常多,但是由于实际工业含氰废水的组成比较复杂,除了氰化物,很多含氰废水中还包含各种高毒剧毒的有机物、高浓度的盐类和各种重金属离子,使得降氰菌株不能很好地适应所处的降氰环境,严重影响在工业上的实际应用<sup>[3]</sup>。20世纪90年代,Homestake公司采用生物法处理金矿含氰废水,他们所用菌株为动假单胞菌(*Pseudomonas paucimobilis*),采用48片生物转盘(Pd3C)来降其中的氰化物和硫氰化物,总氰去除率可达91%~99.5%,游离氰的去除率达到98%~100%。与采用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理方法相比,生物法处理含氰废水的投资费用节约40%,操作费用节约70%<sup>[4-6]</sup>。美国的科罗拉多州曾用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和微生物的联合方法来处理被氰化物污染的土壤和水体,对环境进行修复,可以使80 mg/L的氰化物最低降到0.1 mg/L<sup>[7]</sup>。

国内很早就有对降氰菌株的筛选和研究,从金矿废水、氰化电镀废水、焦化厂活性污泥等地方筛选出了很多对氰化物有很好效果的菌株,如李日强等<sup>[8]</sup>分离的假单胞菌可以把初始浓度为25 mg/L的氰化物降解至0.01 mg/L。田春等<sup>[9]</sup>筛选得到的不动细菌可以耐受2 500 mg/L的氰化物。王恩德等<sup>[10]</sup>采用节细菌、白曲酶菌、拟青霉菌处理含氰

废水。

国内外已有许多生物吸附重金属技术<sup>[11]</sup>,特别是微生物吸附的报道,而生物吸附贵金属的报道不多。与传统处理方法相比,微生物吸附法是一种非常有潜力的新技术,但由于影响因素较多、机理复杂,目前该技术大多停留在实验室研究层面。

## 2 生物法处理含氰废水机理

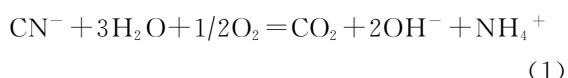
### 2.1 处理含氰废水生物化学作用

氰化物虽然为剧毒性物质,但一些微生物可以从废水中CN<sup>-</sup>与SCN<sup>-</sup>取得C、N养料,从而可降解含氰化物废水。微生物降解氰化物、硫氰化物的生物化学过程较复杂,主要有同基质的化学反应、生物吸附作用、生物代谢、气提等,其中生物代谢是降解污染物的主要途径。生物处理法是利用能破坏氰化物的一种或几种微生物将氰化物和硫氰化物氧化为CO<sub>2</sub>、氨和硫酸盐,或将氰化物水解成甲酰胺,同时重金属被细菌吸附而随生物膜脱落除去<sup>[12]</sup>。

生物法处理含氰废水的工艺过程和代谢途径不尽相同,总体上可分除碳和脱氮两个过程单元。

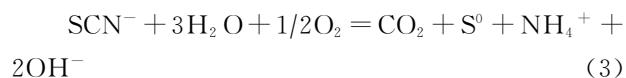
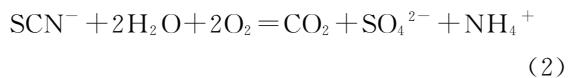
#### 2.1.1 氰化物的微生物代谢途径

微生物在处理含氰废水过程中将CN<sup>-</sup>或HCN分解产生NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>,再进一步被细菌代谢产生硝酸盐,硝酸盐经缺氧菌的反硝化作用产出N<sub>2</sub>。细菌对氰化物的生物化学反应式:



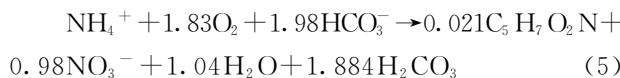
#### 2.1.2 硫氰化物的微生物代谢途径

相关研究表明,微生物降解SCN<sup>-</sup>有两个途径,一是COS途径,在硫氰酸盐水解酶作用下,SCN<sup>-</sup>中N—C键发生水解生成COS与NH<sub>3</sub>,COS中的C—S键断裂生成CO<sub>2</sub>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;二是CNO<sup>-</sup>途径,SCN<sup>-</sup>中的S—C键断裂水解为CNO<sup>-</sup>和HS<sup>-</sup>,CNO<sup>-</sup>由氰酸盐水解酶水解生成NH<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>,S<sup>2-</sup>进一步氧化生成硫化物和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。由于水中的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度增高,需在生物反应器内同时驯化培育降氰和脱氮微生物,同步处理废水中的CN<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup>和NH<sub>3</sub>-N。微生物在处理含硫氰酸盐废水时,在除碳单元发生如下反应<sup>[13]</sup>:

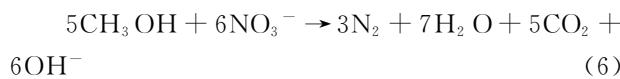


### 2.1.3 脱氮单元生物代谢途径

生物法脱氮的工艺方法较多,一般由硝化和反硝化两个阶段来完成。硝化过程总反应式:



反硝化过程中的电子供体是各种有机底物(碳源)。以甲醇为例,总反应式为:



### 2.2 微生物吸附重金属机理

生物法回收含金废水中的金属离子是将有益微生物经过有目的的培养驯化,利用复合功能菌之间的互生、共生,以及化学、物理和遗传信息三个水平层次上的相互协作,净化作用同时有静电吸附、酶的催化转化、整合或缝合作用、絮凝作用及对体系 pH 的缓冲作用等<sup>[14]198-205</sup>。通常认为活性污泥对重金属的作用包括沉淀、吸附和胞内吸附等,但机理很复杂。

### 2.3 处理含氰废水的微生物种属

一些属于诺卡菌属和放线菌能够在含有 50~100 mg/L 的氰化物溶液中存活,并经过适应性培养,还能代谢氰化钠、氰化钾。假单胞菌属(*Pseudomonas, sp.*)能够把 CN<sup>-</sup> 分解为二氧化碳和氨,其中氰根的 1/3 被细胞利用,并且转化为 CO<sub>2</sub>,其余的 2/3 则与三羟酸循环和同化。硫杆菌属能够在硫存在下将氰化物、硫氰化物分解为氨、二氧化碳和硫酸盐。固氮菌产生固氮酶,并在还原性培养基中使氰酸盐转化为氨和甲烷<sup>[14]198-199</sup>。

芽孢杆菌属、链霉菌属、假单胞菌属等是主要用于生物吸附的原核微生物。例如,在适宜的条件下,芽孢杆菌属中的巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)静息细胞每克干菌体对 Au<sup>3+</sup> 的吸附量可达 302.0 mg,从矿坑水中分离的地衣芽孢杆菌(*Bacillus licheniformis*)R08 死菌体,每克干菌体对 Pd<sup>2+</sup> 的吸附量可达 224.8 mg<sup>[15]</sup>,而 Pd、Zn、Cu 等金属离子可以被枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)吸附<sup>[16]</sup>。

## 3 生物法处理金矿含氰废水试验研究

### 3.1 进水水质

试验研究期间,废水进水水质如下:CN<sub>T</sub>(总氰化物)3.21 mg/L、COD 2 980 mg/L、氨氮 98.21 mg/L、SCN<sup>-</sup> 2 450 mg/L、Au 0.06 g/m<sup>3</sup>。

### 3.2 工艺选择

综合考虑金矿废水含高浓度 SCN<sup>-</sup>、氨氮等,以及多项指标达标处理需求,基于探索试验的生化动力学计算结果及现场环境条件,采用 A/O 生物接触氧化处理工艺进行试验研究,工艺流程见图 1。主要构筑物由反硝化池、硝化池、沉淀池组成,生物填料充填量为 0.68 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>。

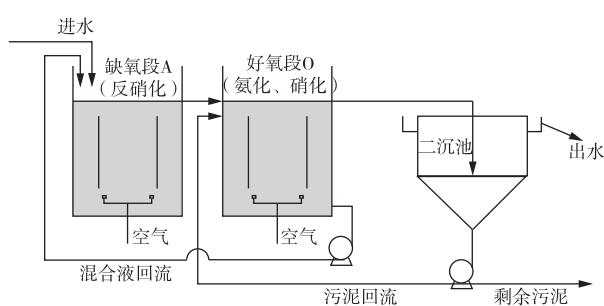


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram

### 3.3 条件试验

接种探索试验培育的菌种进行生物氧化,并逐渐增加进水流量直至稳态运行为止。连续进水、曝气 15 d 后,生物膜完全覆盖填料,此时系统出水水质较为稳定,在此基础上进行条件试验。

#### 3.3.1 不同碳源、水温、DO、SRT、pH 试验

为考察生物法处理含氰废水反应条件,分别对不同碳源投加量、温度、DO(溶解氧)、pH、水力停留时间(SRT)等条件下进行试验研究。试验基础控制条件为水温 20 °C, SRT 56 h(缺氧 8 h, 好氧 48 h), 好氧 DO 3~4 mg/L、缺氧 DO < 0.5 mg/L, 采用 NaOH 溶液调节好氧区 pH = 7~8, 污泥回流比 150%~200%。试验结果见图 2。

图 2 显示,当葡萄糖投加量为 0.1 g/L 时,出水中氨氮和 COD 的浓度分别为 10.85、41.1 mg/L, SCN<sup>-</sup> 的容积负荷为 1.23 kg/(m<sup>3</sup> · d);当水温 < 15 °C 时,出水氨氮超标,SCN<sup>-</sup>、COD 和 CN<sub>T</sub> 的浓度没有明显变化;当好氧 DO < 2 mg/L 时,氨氮大量累积,无法硝化完全,当好氧区 DO > 2 mg/L 时,出水中各项污染物均达标;好氧区 SRT > 48 h 时,出水 COD、氨氮和 CN<sub>T</sub> 均能达标。不同 pH 条件下,出水 COD、SCN<sup>-</sup> 和 CN<sub>T</sub> 变化不明显,pH < 7 时,氨氮硝化受到抑制(表 1)。

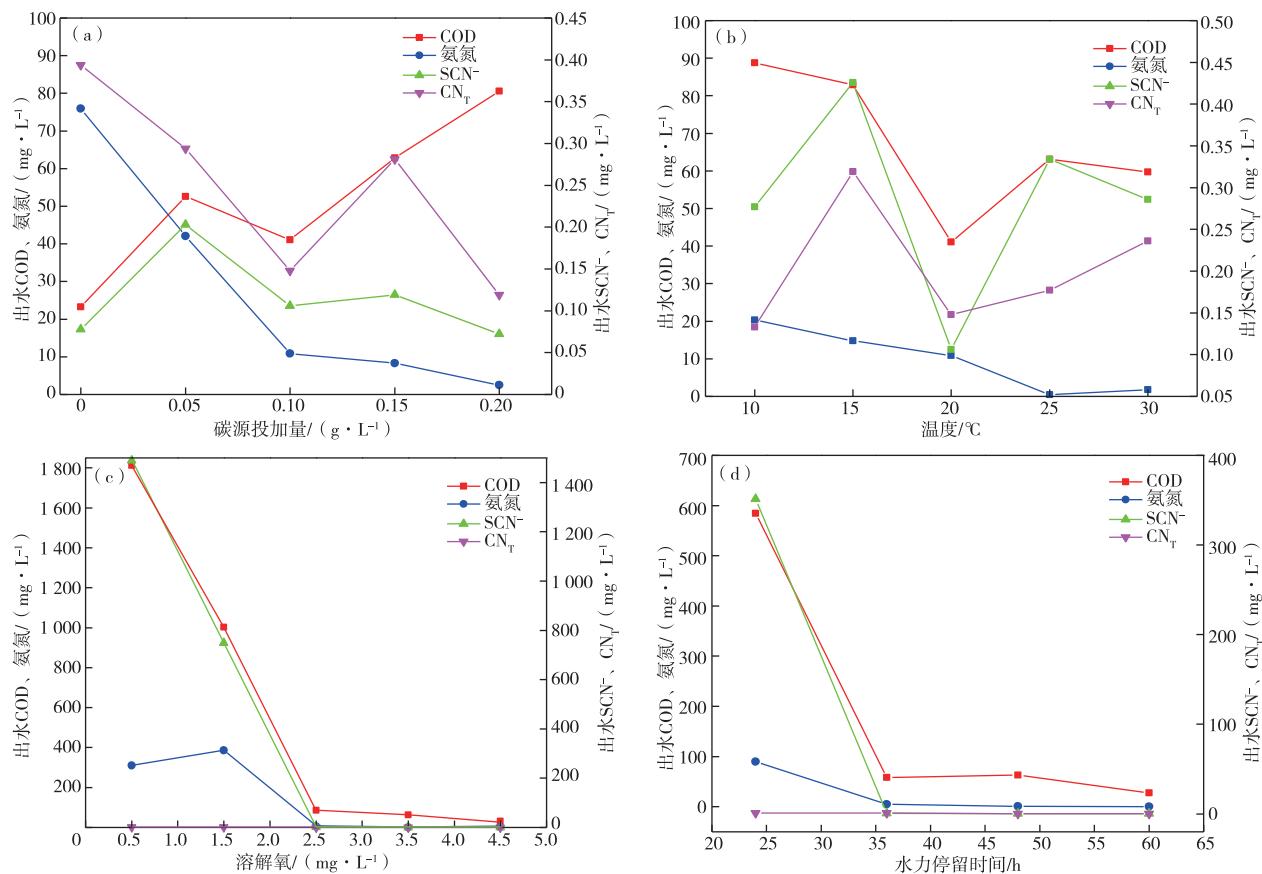


图2 不同碳源投加量(a)、水温(b)、溶解氧(c)和好氧区水力停留时间(d)的试验结果

Fig. 2 Test results of different carbon source dosages(a), water temperature(b), dissolved oxygen(c), and hydraulic retention time test(d)

表1 不同pH试验结果

Table 1 Test results with different pH values

出水污染物指标	pH		/(mg·L <sup>-1</sup> )
	7~8	6~7	
COD	63.10	82.00	
SCN <sup>-</sup>	0.33	0.29	
氨氮	0.49	452.30	
CN <sub>T</sub>	0.18	0.18	

### 3.3.2 微生物回收废水中微量金

影响微生物吸附贵金属的主要因素包括溶液pH、温度、生物量、溶液离子强度、金属离子初始浓度等。本试验通过控制接触氧化工艺MLSS和排泥量控制污泥龄,检测不同污泥浓度和污泥龄的金吸附量。结果见图3。图3显示,随着水力停留时间(SRT)的延长,微生物吸附金越好,控制污泥龄>30 d,

可实现良好的微生物富集金效果,金品位可以达到350 g/t以上;pH=6.34~8.20时,金回收率38%~99%,pH=6.34~7.01时,平均回收率73%,pH=7.01~8.20时,平均回收率81%。从曲线趋势上看,随着pH升高,金回收率略有升高。

#### 3.3.3 活性污泥金回收试验

CIL浸金试验数据显示,活性污泥金脱附的回收率在85%~95%,极端条件下达到97%(NaCN过量),但浸出后的污泥多呈膏体状,过滤脱水极其困难。为解决CIL浸金试验中遇到的问题,探索了水处理生物流化床与CIL浸出技术相结合的方法进行了系列试验,通过在好氧生物流化床内加入一定量的活性污泥、氰化钠、活性炭等完成金的浸出回收,该法有效避免了常规浸出时污泥成膏体而无法脱水的问题,处理的稳定性更高,回收率可达93.68%。

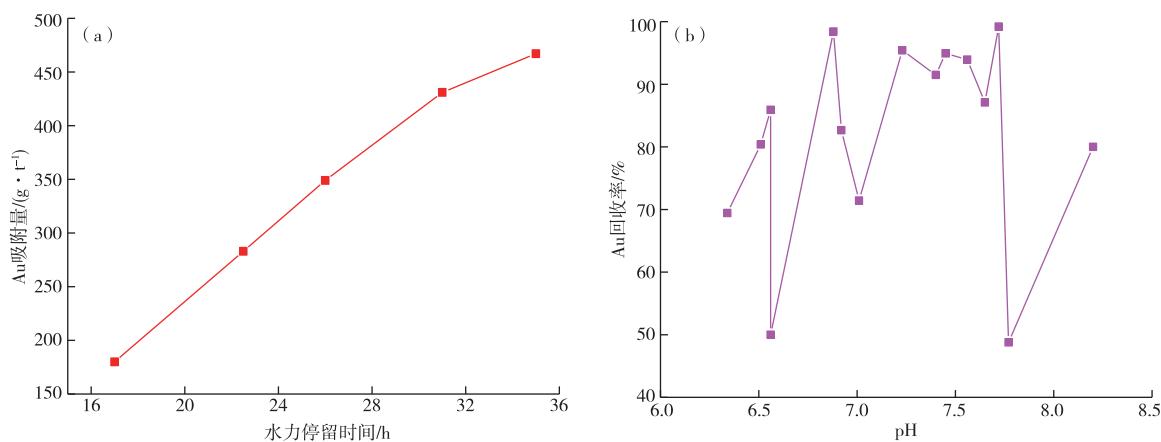


图3 不同水力停留时间(a)和pH(b)微生物吸附金

Fig. 3 Gold adsorption by microorganisms with different hydraulic retention time(a) and pH value(b)

## 4 工业应用

### 4.1 工程概况

锦丰金矿主要载金矿物为毒砂、黄铁矿、含砷黄铁矿。在氰化提金过程中产生的废水含  $\text{CN}^-$  1~30 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$  60~120 mg/L、 $\text{SCN}^-$  1 500~2 500 mg/L、Au 0.02~0.12 g/m<sup>3</sup>。为研究高浓度  $\text{SCN}^-$  的生物处理技术,企业在2011年建成一套处理量为25 m<sup>3</sup>/d的  $\text{SCN}^-$  废水处理中试装置,在取得基础试验数据后,于2012年建成处理规模2 500 m<sup>3</sup>/d的废水处理厂,主体工艺为“水解酸化+两级接触氧化”工艺,因早期出水氨氮、亚硝酸盐累积严重,后经持续的细菌培养驯化工艺的优化调整,将“水解酸化+两级接触氧化工艺”改良为“缺氧反硝化+两级生物接

触氧化(泥膜混合式)处理工艺”,将生物膜法与活性污泥法结合在一起,在曝气池内安装固定生物填料的同时又保持4 000~6 000 mg/L的悬浮活性污泥浓度,构成活性污泥与生物膜共存的微生物体系,生物量大大提高,整个体系内驯化出的多种功能微生物达到最佳耦合状态,实现了含氰废水中多种污染物同步深度治理和微量金的高效回收,工艺具有很强的抗冲击负荷能力,对各种污染物的处理稳定高效,微生物对废水中金的回收率也从早期的30%提高到90%以上。

#### 4.1.1 进出水水质

选矿厂生产废水主要由炭浸提金过程中产生,主要污染物为  $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}_T$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、As 等,要求处理后出水低于 GB 8978—1996 一级标准。进出水水质及排放标准见表 2。

表2 废水水质及排放标准

Table 2 Wastewater quality and discharge standards

项目	$\text{CN}_T/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Au}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{SCN}^-/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{NH}_3\text{-N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
进水平均浓度	2.43	0.060	1 845	1 580	85.86
实际平均出水	0.25	0.005	41.81	0.33	1.12
排放标准	<0.5	—	<100	<2	<15

#### 4.1.2 工艺流程及工艺参数

本工程设计处理水量为2 500 m<sup>3</sup>/d,将生物接触氧化池设置为两级,以求稳定达到出水水质要求。主要构筑物为反硝化池、硝化池和沉淀池。工艺流程见图 4。

### 4.2 运行效果及分析

#### 4.2.1 生物法对 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{COD}$ 、 $\text{CN}^-$ 和氨氮的去除特征

生化系统对  $\text{SCN}^-$ 、 $\text{COD}$ 、 $\text{CN}^-$  和氨氮的去除效果见图 5。2022 年全年共处理水量 38 万 m<sup>3</sup>,进

水  $\text{SCN}^-$  平均浓度 1 539.46 mg/L,出水平均浓度 0.16 mg/L,全年 365 d 排水  $\text{SCN}^-$  均低于 1 mg/L,高于 0.5 mg/L 的次数有 16 次,占全部监测数据的 4.38%, $\text{SCN}^-$  年平均去除率 99.99%;全年进水 COD 平均浓度 2 003.94 mg/L,出水平均浓度 46.44 mg/L,平均去除率 97.54%,出水达标率 100%;全年进水  $\text{CN}_T$  平均浓度 2.48 mg/L,出水平均浓度为 0.13 mg/L,平均去除率为 93.92%,出水达标率 100%;全年进水氨氮平均浓度 112.59 mg/L,出水平均浓度 1.21 mg/L,平均去除率 98.92%,出水达标率 100%。

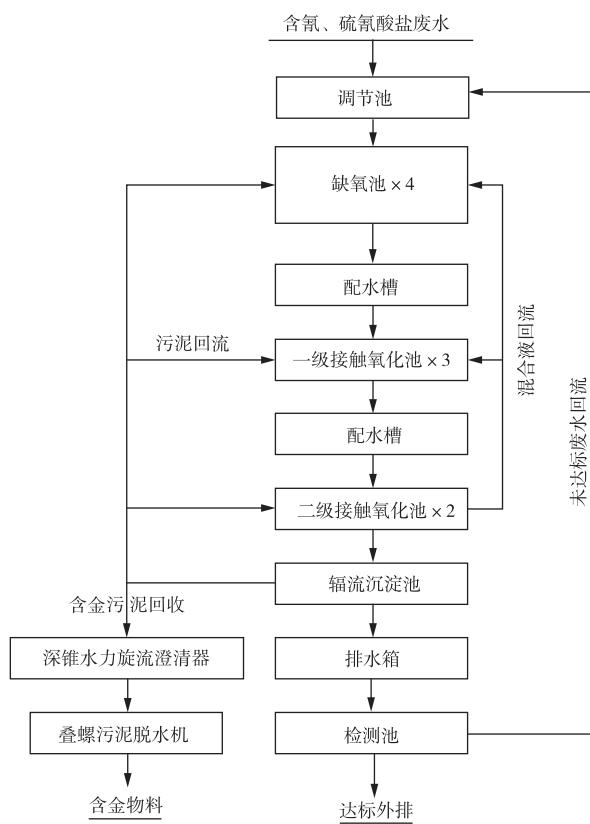


图 4 工艺流程图

Fig. 4 Process flow diagram

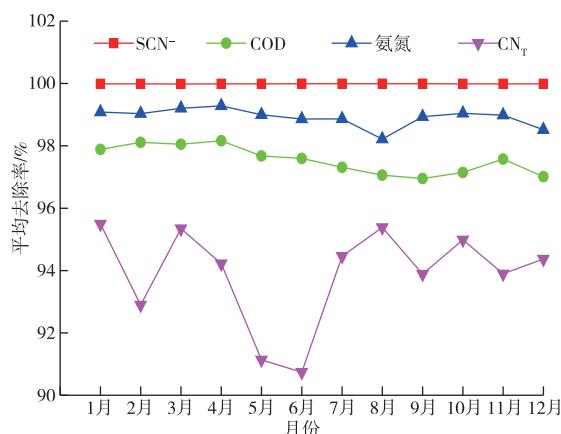


图 5 水污染物去除率

Fig. 5 Water pollutant removal rate

#### 4.2.2 废水中微量金回收特征

MLSS 浓度在 6 000~7 000 mg/L, SRT>30 d, pH=6.5~7.5, 微生物对含氰废水中微量金回收率在 85%~96%, 污泥载金品位 300~400 g/t。全年进水平均 Au 浓度 0.013~0.112 g/m<sup>3</sup>, 平均浓度 0.033 g/m<sup>3</sup>, 出水浓度 0.002~0.015 g/m<sup>3</sup>, 平均回收率为 91%, 载金污泥混合样检测 Au 含量为 356 g/t。

#### 4.2.3 微生物群落结构分析

为了分析降解 SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup> 的细菌群落结构<sup>[17]</sup>, 对活性污泥和生物膜进行 16S rRNA 高通量测序, 发现在属水平上, 类别和占比(a)和(b)基本一致, 主要的属均为 *Thiobacillus* (32.05% 和 20.37%)、*Truepera* (15.58% 和 19.96%)、*Chitinophagaceae* (13.45% 和 14.02%)、*Dokdonella* (7.95% 和 10.94%), 如图 6 所示。这一观察结果与使用硝酸盐作为电子受体降解硫氰酸盐的结果相似。*Thiobacillus* 氧化还原态硫化物或单质硫为硫酸, 表现为专性化能自养, 可有效降解 SCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 在降解的过程中会生成 NH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 S<sup>2-</sup> 等代谢产物, *Thiobacillus* 利用这些代谢产物繁殖并成为主要菌属, 降解 SCN<sup>-</sup> 属于 COS 降解途径, 即在硫氰酸盐水解酶作用下, SCN<sup>-</sup> 中氮碳键发生水解生成 COS 与 NH<sub>3</sub>, 而不能产生能量, 与拉曼光谱分析结果一致。

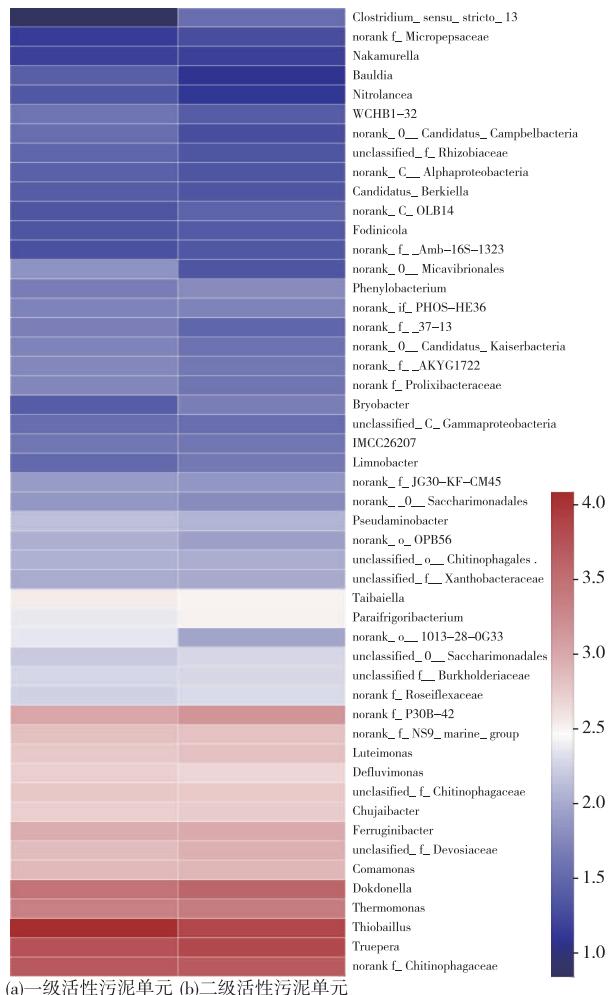


图 6 微生物群落 Heatmap 图

Fig. 6 Heatmap of microbial community

### 4.3 综合效益分析

#### 4.3.1 成本分析

根据企业现场长期运行情况,水处理运行成本

分析主要包括原材料消耗、燃料及动力费等,不包含设备折旧费,按照1 m<sup>3</sup>废水处理量计算,具体分析结果见表3。

表3 运行成本分析

Table 3 Operating cost analysis result

项目	单耗	单价	金额/元	合计/元
外购直接材料	氢氧化钠	1.59 kg	2.84 元/kg	4.518
	葡萄糖	0.11 kg	2.60 元/kg	0.286
	磷酸三钠	0.04 kg	3.40 元/kg	0.136
外购燃料动力	电	3.30 kWh	0.60 元/kWh	1.98
工资及附加			0.67	0.67
修理费			0.50	0.50
综合运行成本				8.09

#### 4.3.2 效益分析

据2022年统计数据,微生物回收废水中的金约20 kg,按目前金市场价格440元/g计算,计价系数取0.8,每年回收金新增效益约704万元。具体分析结果见表4。

表4 效益分析

Table 4 Benefit analysis result

序号	项目	单位经济/(元·m <sup>-3</sup> )	年效益/万元
1	废水处理费用(60万m <sup>3</sup> /a计)	-8.09	-603.27
2	回收金	9.44	704
3	运行效益	1.35	100.73

含氰废水经处理后各项指标优于《污水综合排放标准》一级标准,实现企业水污染减量化和风险可控性,环境效益显著,同时微生物回收废水中90%以上的微量金,提高了资源利用率,产生了经济效益。

### 4.4 应用前景

工业实践过程中,通过不断优化工艺参数和完善配套设备设施,氰化物-硫氰酸盐-氨氮协同生物处理技术和微生物回收废水中微量金技术得到成功应用。目前该技术成熟,工艺运行稳定。相较于传统处理方法,本技术处理效果好、不引入二次污染、处理成本低、回收金效率高,为我国黄金行业含氰废水深度处理与资源回收提供了技术参考。技术成果可以应用于有色(黄金)矿山环境保护技术和资源综合利用领域,包括有色矿山含硫氰酸盐废水深度处理、黄金矿山尾矿库含氰废水治理、回收有价金属等领域。

## 5 结论

通过对生物法协同处理废水中SCN<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>-N及重金属等多种污染物并同步回收金矿含

氰废水中微量金的研究与实践,从试验研究到工业应用的持续优化,逐步、分层次实现了生物法对含氰废水的深度处理与资源回收。主要研究结论如下:

1)成功驯化增殖了适应黄金行业含氰废水的微生物菌群,功能菌群以硫杆菌、特吕珀菌、假单胞菌属为主,该菌群能完成多种污染物的协同处理。确定了A-0-0生物接触氧化法与活性污泥法相结合的处理工艺和工艺控制条件,处理过程由好氧同步氨化硝化和缺氧反硝化两个阶段完成,主要工艺控制条件为:温度20~35℃,水力停留时间56 h(缺氧8 h,好氧48 h),好氧DO 3~4 mg/L、缺氧DO <0.5 mg/L,好氧pH=6.5~7.5。

2)在MLSS浓度为2 000~3 000 mg/L、水力停留时间>30 d、pH=6.5~7.5时,含氰废水中微量金回收率在90%以上,采用生物流化床与氯化浸出结合的生物流态浸出技术可达到93.68%的回收率。

3)在工业应用上,通过持续改进与优化,生物处理技术已经成熟,工艺运行稳定,处理后的出水SCN<sup>-</sup>、COD、CN<sub>T</sub><sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>-N的平均去除率分别为99.99%、97.54%、93.92%和98.92%,出水各项污染物指标低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。通过活性污泥的吸附作用,对起始废水金浓度0.013~0.112 g/m<sup>3</sup>的金回收率可达91%,企业每年回收黄金约20 kg。

4)拉曼光谱对官能团的变化研究发现,SCN<sup>-</sup>的转化过程符合生物降解硫氰酸盐的COS途径。利用16S rRNA高通量测序技术对系统中微生物多样性进行分析,发现Thiobacillus是主要的SCN<sup>-</sup>降解菌,该菌在两段活性污泥单元中的丰度分别为32.05%和20.37%,表明Thiobacillus是废水中SCN<sup>-</sup>生物降解COS途径的主要的菌属。

## 参考文献

- [1] 任小军,李彦峰,赵光辉,等.工业含氰废水处理研究进展[J].工业水处理,2009,29(8):1-4.  
REN X J, LI Y F, ZHAO G H, et al. Progress in the study of the treatment of cyanide-containing wastewater from industries[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8):1-4.
- [2] 郭训文.化学氧化-曝气生物滤池组合工艺处理含氰电镀废水的研究[D].广州:华南理工大学,2013.  
GUO X W. Study on the treatment of electroplating wastewater containing cyanide by chemical oxidation and biological aeration filter [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [3] 张苏鹏.高浓度含氰废水的生物处理[D].南京:南京工业大学,2014.  
ZHANG S P. Biological treatment of high concentration cyanide-containing wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2014.
- [4] 李亚峰,顾涛.金矿含氰废水处理技术[J].当代化工,2003,32(1):1-2.  
LI Y F, GU T. Treatment technology on wastewater containing cyanide produced from goldmine treatment[J]. Contemporary Chemical Industry, 2003, 32(1):1-2.
- [5] BEWLY R F F, THIELE P. Decontamination of coal gasification site through application of vanguard microorganisms[M]//WBLF K. Contaminated soil'88, Amsterdam: Luwer Academic, 1988.
- [6] 钱元健,梁勇.含氰废水处理技术评述[J].矿业工程,2004,2(4):49-51.  
QIAN Y J, LIANG Y. Review for the containing cyanide wastewater treatment technology [J]. Mining Engineering, 2004, 2(4):49-51.
- [7] ROUSE J V, GOCHNOUR P. Remediation of soil and water contaminated by cyanide using peroxide and biodegradation[C]//Proceeding of Randol Gold. Forum, Vancouver, 1992.
- [8] 李日强,王翠红,辛晓芸,等.焦化废水处理中酚、氰降解细菌的分离选育[J].重庆环境科学,2002,24(3):23-24.  
LI R Q, WANG C H, XIN X Y, et al. Isolation and screening of degrading cyanide and phenol bacteria in the coke wastewater treatment[J]. Chongqing Environmental Science, 2002, 24(3):23-24.
- [9] 田春,李佰林,张通,等.微生物处理金矿含氰废水的菌种筛选[J].内蒙古大学学报,2002,21(4):263-266.  
TIAN C, LI B L, ZHANG T, et al. Strain selection for microbial degradation of cyanides-containing wastewater in gold mine[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology (Natural Science Edition), 2002, 21 (4): 263-266.
- [10] 王恩德,姚丹妹,杨立,等.污水中氯化物的微生物降解作用[J].黄金学报,1999,1(1):6-9.  
WANG E D, YAO D M, YANG L, et al. Biodegradation of cyanide in mining waste water[J]. Gold Journal, 1999, 1(1):6-9.
- [11] 刘新星,赵文雅,董海刚,等.微生物法回收贵金属二次资源的研究进展[J].贵金属,2015,36(2):77-83.  
LIU X X, ZHAO W Y, DONG H G, et al. Recent advances in biosorption of secondary precious metal resources[J]. Precious Metals, 2015, 36(2): 77-83.
- [12] 顾桂松,胡湖生,杨明德.含氰废水的处理技术最近进展[J].环境保护,2001(2):16-19.  
GU G S, HU H S, YANG M D. Recent development of the technologies of cyanide containing wastewater treatment [J]. Environmental Protection, 2001 (2): 16-19.
- [13] 田立国,韩永群,赵俊蔚.生物法降解硫氰酸盐废水工业实践[J].黄金,2019,40(11):68-72.  
TIAN L G, HAN Y H, ZHAO J W. Industrial practice of thiocyanate wastewater treatment by biodegradation[J]. Gold, 2019, 40(11):68-72.
- [14] 杨洪英,杨立.细菌冶金学[M].北京:化学工业出版社,2006.  
YANG H Y, YANG L. Bacterial metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [15] 刘月英,傅锦坤,李仁忠,等.细菌吸附Pd<sup>2+</sup>的研究[J].微生物学报,2000,40(5):535-539.  
LIU Y Y, FU J K, LI R Z, et al. Studies on biosorption of Pd<sup>2+</sup> by bacteria[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2000, 40(5):535-539.
- [16] 王玉涛.生物吸附法提取低浓度浸出液中金属钼的实验研究[D].武汉:武汉理工大学,2008:1-58.  
WANG Y T. Experimental study on extraction of molybdenum from low concentration leach solution by biosorption [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008:1-58.
- [17] LI L, YUE F Y, LI Y C, et al. Degradation pathway and microbial mechanism of high concentration thiocyanate in gold mine tailings wastewater[J]. RSC Advances, 2020, 43(10):25679-25684.