

地下水氰化物污染的修复技术简介*

康 阳 刘伟江[#] 文 一 陈 坚 张昭昱

(环境保护部环境规划院,北京 100012)

摘要 氰化物是一种有毒的化合物,然而因为它和金属有很强的亲和力,被广泛应用于冶金行业中,冶金工业废水中含有大量的氰化物。理论上来说,储存环境和工作流程都可以做到安全环保,不会发生泄漏,但当发生事故时,氰化物很容易造成严重的地表水和地下水污染。氰化物进入地下水后,会有3种形态:自由氰基、可分解性弱酸氰化物(WAD)和可分解性强酸氰化物(SAD)。重点介绍了几种可行性较好的备选地下水氰化物污染修复技术,并对其适用范围、污染种类作出比较分析。

关键词 地下水 氰化物 修复

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.05.018

Introduction of groundwater cyanide remediation technology KANG Yang, LIU Weijiang, WEN Yi, CHEN Jian, ZHANG Zhaoyu, (Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012)

Abstract: Cyanide (CN^-) is a well known toxic species that is found predominantly in the industrial effluents generated through metallurgical processing. Cyanide has strong affinity for metals that makes it as a favorable agent. Theoretically, these technologies are environmentally safe but require precautionary measures to prevent accidental spills from pollution of soils as well as surface water and groundwaters. Various methods of cyanide remediation by separation and oxidation are common and therefore reviewed herein. Reaction mechanisms were also provided. The methods were compared with their effectiveness in treating various cyanide species as free cyanide, weak-acid dissociables (WAD) and strong-acid dissociables (SAD).

Keywords: groundwater; cyanide; remediation

氰化物是剧毒物质。HCN、氰化钠、氰化钾对人的口服致死量平均分别约为50、100、120 mg。水中氰化物折合成 CN^- 为0.04~0.10 mg/L时,就能使鱼类致死;对浮游生物和甲壳类生物的 CN^- 最大容许质量浓度为0.01 mg/L^[1]。氰化物在水中是对鱼类的毒性还与水的pH、溶解氧及其他金属离子的存在有关。此外,含氰废水还会造成农业减产、牲畜死亡。氰化物和金属有很强的亲和力,被广泛应用于冶金行业中,冶金工业废水中含有大量的氰化物。理论上来说,储存环境和工作流程都可以做到安全环保,不会发生泄漏,但当发生事故时,氰化物很容易造成严重的地表水和地下水污染。氰化物进入地下水后,会有3种形态:自由氰基、可分解性弱酸氰化物(WAD)和可分解性强酸氰化物(SAD)。

目前,由于氰化物的泄漏以及不正当排放引起的地下环境污染问题已被人们所重视。国家“十二五”规划纲要中明确提出要加强地下水污染防治的力度,这对提升中国地下水修复技术水平提出了更

高要求。

1 地下水氰化物污染的修复技术

氰化物极易溶于水,且容易和金属形成化合物,导致地下水氰化物污染情况复杂。地下水污染的修复技术采选受到地质条件的限制,修复过程较多采用原位方式进行。可行性较好的备选地下水氰化物污染修复技术包括抽出处理技术、自然衰减技术、原位生物修复技术、原位化学氧化技术、可渗透反应墙技术和原位金属沉淀法等^[2]。

1.1 抽出处理技术

目前,对于高浓度氰化物,世界各国普遍采用抽出处理技术,原理示意图见图1。这种方法具体实施是:抽取污染的地下水,经地表处理后使污染物降低到一定标准后再进行排放。但处理抽出水和单纯处理地表水氰化物污染不同,因为土壤和地下水中金属离子较多,氰化物极易和金属离子结合,很容易形成WAD和SAD,一般的处理方法无法处理SAD和

第一作者:康 阳,男,1991年生,硕士,助理研究员,主要从事地下水污染防治工作。[#] 通讯作者。

* 国家科技计划项目(No.2012FY113000);华北平原典型地区地下水污染防治技术体系研究项目(No.201309004)。

部分 WAD, 所以需要配以紫外线(UV)协同处理。

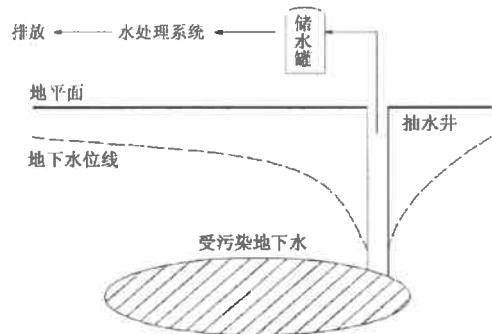


图1 抽出处理技术原理示意图
Fig.1 Pump treat system

1.2 自然衰减技术

氰化物在自然中是可以被降解的,因此针对污染浓度低的场地可以采取自然衰减技术。由于自然衰减监测时间较长,期间会存在许多不确定因子,需要设计一个长期且完整的监测计划,以掌握治理过程中场地的变化情况。监测计划的执行需要确认两个目标:(1)污染物浓度持续下降;(2)污染物并没有移动且有逐渐缩小现象。为了能确认上述目标,则必需针对每个土壤或地下水污染场地的特性,考虑场地的水文地质情况、场地地层特征、污染物种类、污染物分布情形、高污染源区分布情形、污染物移动路径、污染羽移动速率、地下水流速及潜在受体的距离等因素,设计一套完整的长期性监测计划,其中以地下水流速及潜在受体的距离两个因素最重要,其将影响监测井设置的位置、密度以及采样监测频率的设计。

完整设计的内容应包括监测位置、数量、频率、监测项目种类等,用监测结果来评估自然衰减是否如预期发生,且能够达到预定的修复目标。一个完整的设计准则需要考虑的因素包括:(1)能够证明自然衰减如预期一样正在发生;(2)能够监测任何会降低自然衰减成效的环境状况改变,包括水文地质、地球化学、微生物族群或其他的改变;(3)界定任何潜在具有毒性或移动性的降解产物;(4)能够证实污染羽正持续缩减;(5)能够证实对于下游潜在受体不会有无法接受的影响;(6)能够监测出有新的污染物质释放到环境中,且可能会影响到自然衰减的成效;(7)能够证实可以达到修复目标。

在美国俄亥俄州的 Tuscarawas 县一个废弃铝厂的修复场地,地下水氰化物的检出质量浓度最高为 2.43 mg/L,经过两年多的自然衰减,质量浓度降到了 0.2 mg/L^[3]。

1.3 原位生物修复技术

原位生物修复技术是利用微生物降解土壤/地下水中污染物,将其最终转化为无害物质的过程。原位生物修复技术是处理地下水和土壤氰化物污染的有效方法。

典型原位生物修复系统包括地下水回收井、地面处理单元、营养添加单元、电子受体添加单元,然后再将经过上述步骤处理过的水注入地下受污染区域。

生物修复技术基本上分两类:(1)天然生物修复技术,是指土著微生物以氰化物作为碳源,用 O_2 、 NO_3^- 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 CO_2 为电子受体,去除地下水中的氰化物;(2)强化生物降解技术,即人为向地下污染区(包气带或含水层)加入促进细菌生长的营养物和电子受体,加速生物降解速率^[4]。

目前,众多微生物可降解氰化物,但细菌的效果最好。美国科罗拉多州的一个超级基金场地采用了一种假单胞菌处理地下水中的氰化物,取得了很好的效果,除了对自由氰基和 WAD 有效果外,对一般生物降解无法处理的 SAD 也有很好的效果。

1.4 原位化学氧化技术

原位化学氧化技术指的是将化学物质注入污染的地下水中,将氰化物氧化成无害产物的过程,原理示意图见图 2。目前,有过的案例是在一个氰化钠的处置场地,采用碱性氯化法来治理污染的地下水,该法能彻底处理自由氰基和 WAD,但是无法氧化 SAD,同时易产生大量的有毒的次氯酸根离子和氯离子^[5]。

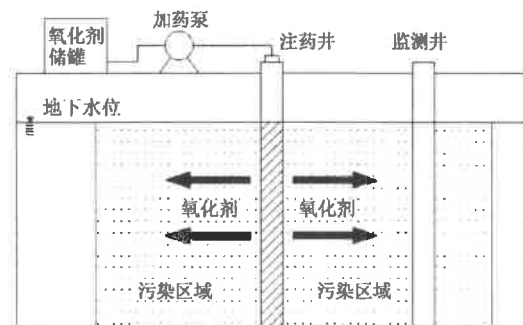


图2 原位化学氧化技术原理示意图
Fig.2 In-situ chemical oxidation system

1.5 可渗透反应墙技术

可渗透反应墙技术是一种被动处理系统,其主要机制是把合适的反应材料填充于墙内,然后把墙体设置在垂直污染水的流向上。当污染水流经反应墙时,水中的污染组分与墙内的填充物发生反应后被去除,以此达到治理污染的目的。原理示意图见

图 3. 针对氰化物,目前较有效的是铁砂混合可渗透反应墙,一般 420 μm 铁屑和 530 μm 砂的体积比为 1:10^[6]。

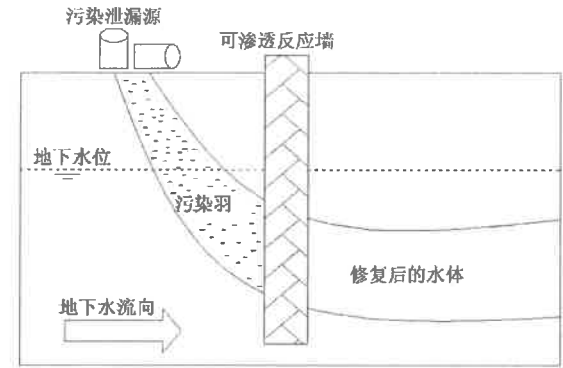


图 3 可渗透反应墙技术原理示意图
Fig.3 Permeable reactive barrier system

1.6 原位金属沉淀法

因为氰能和铁形成无毒且稳定的化合物,因此可通过向地下水中注入硫酸亚铁来形成普鲁士蓝或滕氏蓝的方法来实现地下水氰化物污染的修复。该方

法具有操作简单、花费低的优点,是较新型的方法,目前没有太多成熟的案例。美国华盛顿州一个铝厂的总氰化物检出质量浓度最高可达 4 000 mg/L,自由氰基和 WAD 的质量浓度可达 20 mg/L,目前还在修复中,已经达到修复目标的 70%^[7]。

虽然国内外对地下水的氰化物污染问题开展了大量的研究工作,但由于地下水赋存环境的复杂性,含水介质的非均质性及地下参数的非确定性等影响,同一种方法在不同场地效果差别很大。因此,调查地下水氰化物污染治理修复工作,必须是在对场地水文地质条件、含水介质、包气带性质和污染物分布情况深刻认识的基础上确定具体治理方案^[8]。

2 技术方案比较分析

2.1 修复技术特性分析

地下水氰化物污染修复技术方案分析如表 1 所示。

2.2 修复技术比选

表 1 地下水氰化物污染修复技术方案分析
Table 1 Groundwater cyanide remediation technology analysis

技术	优点	缺点/适用性	技术联用	效率	时间	治理成本	环境风险
抽出处理技术	适用范围广;对于污染范围大、污染羽埋藏深的污染场地治理具有优势;系统运行初期污染物去除率较高;设备简单易于安装	处理抽出水和单纯处理地表水氰化物污染不同,因为土壤和地下水中金属离子较多,氰化物极易和金属离子结合,很容易形成 WAD 和 SAD,一般的处理方法无法处理 SAD 和部分 WAD,所以需要配以 UV 协同处理	可与原位生物修复技术、空气喷射技术、原位热处理技术联用	初期效果较好,后期较差	较快	初期投资中等,但运行周期长且总运行成本较高	低
自然衰减技术	费用低于其他技术;不产生二次污染;对生态环境干扰小	适用于污染程度较低、污染物自然衰减能力较强的区域;实施前需要详细评估地下水自然衰减能力,后期需要较长监测时间	可与多种原位处理技术联用	低至中	两年左右	低	低
原位生物修复技术	适用于大面积污染区域的治理;成本较低;对环境的影响较低	地下水环境需适宜所需微生物的生长,在非均质介质中难以覆盖整个污染区	可与可渗透反应墙、抽出处理技术等联用	合适条件下较高	数年至数十年	中至高	中
原位化学氧化技术	反应速度快,清除时间短;反应强度大,对污染物性质和浓度不敏感	碱性氯化法能彻底处理自由氰基和 WAD,但是无法氧化 SAD,同时容易产生大量的有毒的次氯酸离子和氯离子	可与自然衰减技术联用	较高	数月数年至数年	高	较高
可渗透反应墙技术	工程设施较简单,可一次完成,后期运转及维护费用较低;反应介质消耗较慢,具备几年甚至几十年的处理能力	工程设施投资较大,工程措施较复杂;难以保证拦截所有污染物;可渗透反应墙填料需要适时更换;需要对地下水的 pH 等进行控制;深度限制在 3~12 m;可能存在二次污染	可与原位生物修复技术连用	一般	持续监测两年以上,墙体可持续使用 5~10 年	中	低至中
原位金属沉淀法	工程设施简单,成本低,反应介质消耗慢,不会造成二次污染	很难精确控制,同时污染物依旧存在于地下水中,在某些条件可能被释放	常与土壤气体抽提、抽出处理或多相抽提技术联用	低	数月数年至数年	低	低

表 2 常见地下水污染修复技术适用性¹⁾
Table 2 Feasibility of common groundwater remediation technologies

技术	适合的目标污染物	适合的包气带类型	适合的地下水埋深
抽出处理技术	a~c	B~C, G	I~III
自然衰减技术	a~d	A~G	I~III
原位生物修复技术	a~c, e	B~C	I~III
原位化学氧化技术	a~e	B~C	I~III
可渗透反应墙技术	a~f	A~G	I、II
原位金属沉淀法	f	B~C	II
原位井内曝气(吹脱技术)	a, b	B~C	II
原位多相抽提法	a, b	B~C	II
原位植物修复技术	a~e	A~E	I
工程控制等其他技术(如止水帷幕、水利控制法)	c~e	A~G	I~III

注: 1) a—挥发性有机物; b—半挥发性有机物; c—三氮; d—重金属; e—持久性有机污染物; f—特殊污染物(氟化物等); A—黏土; B—砂土; C—砾石; D—粉砂岩; E—砂岩层; F—石灰岩层; G—有裂缝或已风化的岩层; I—<1 m; II—1~15 m; III—>15 m。

表 3 地下水污染修复技术评价参数
Table 3 Groundwater remediation technology evaluation parameters

技术	修复费用	修复时间	环境影响
抽出处理技术(前期)	高	<3 年	较小
抽出处理技术(后期)	高	>5 年	较小
自然衰减技术	低	取决于特定的污染物和应用/设计	较小
原位生物修复技术	中等	取决于特定的污染物和应用/设计	有一定影响
原位化学氧化技术	高	<3 年	显著
可渗透反应墙技术	中等	>5 年	有一定影响
原位金属沉淀法	低	3~5 年	较小

表 4 地下水污染修复技术评分结果
Table 4 Remediation technology scoring matrix

技术	评分					总分
	技术成熟度	有效性	修复时间	修复费用	环境影响	
抽出处理技术	5.0	4.0	3.0	2.0	3.0	3.3
自然衰减技术	5.0	2.0	1.0	5.0	5.0	3.3
原位生物修复技术	4.0	3.0	3.0	4.0	4.0	3.5
原位化学氧化技术	2.0	4.0	4.0	2.0	1.0	2.8
可渗透反应墙技术	4.0	3.0	2.0	3.0	4.0	3.1
原位金属沉淀法	1.0	3.0	2.0	4.0	4.0	3.0

以美国长滩一个急性泄露场地^[9]为例,介绍修复技术比选流程。场地污染含水层埋深较浅,为浅层潜水含水层,污染物为氟化物,利用表 2 和表 3 初步选择修复技术。

按场地实际要求,确定技术成熟度、有效性、修复时间、修复费用、环境影响的权重分别为 0.1、0.3、0.2、0.2、0.2,及其他各自的分值,采用评分矩阵法对地下水污染修复技术进行具体的打分评价,结果见表 4。

(1) 技术成熟度分析:抽出处理、自然衰减技术较成熟,在多个场地使用,因此定为最高分(5.0 分);原位生物修复、可渗透反应墙技术其次,定为 4.0 分;原位化学氧化技术目前只有国外使用,在国

内尚无案例,定为 2.0 分;原位金属沉淀法主要还停留在中试阶段,目前国外应用的场地还未完成验收,因此定为 1.0 分。

(2) 有效性分析:对于特征污染物而言,经过前期中试、小试,抽出处理、原位化学氧化技术效率均较高,定为 4.0 分;原位生物修复技术、可渗透反应墙技术、原位金属沉淀法处理效果相似,位于中等水平,定为 3.0 分;自然衰减技术有效性较差,定为 2.0 分。

(3) 修复时间:通过收集资料与类似场地对比,并结合中试结果认为,原位化学氧化修复所需时间最短,定为 4.0 分;抽出处理前期时间短、后期时间长,综合来看与原位生物修复技术相当,定为 3.0

分;可渗透反应墙技术、原位金属沉淀法修复时间较长,定为2.0分;自然衰减技术所需时间最长,定为1.0分。

(4) 修复费用:根据污染物的总量、场地水文地质特征、中试结果,抽出处理技术运行维护费用较低,但长期运行将增加成本,综合来说花费较高,而原位化学氧化技术药剂费用较大,定为2.0分;可渗透反应墙技术因为美国长滩急性泄露场地的污染物埋深较浅,花费相对抽出处理技术来说较少,定为3.0分;原位金属沉淀法和原位生物修复技术的材料便宜、后期维护成本低,修复费用较低,定为4.0分;自然衰减技术花费最少,定为5.0分。

(5) 环境影响:自然衰减技术不会对环境造成二次影响,因此定为5.0分;原位生物修复技术、可渗透反应墙技术和原位金属沉淀法对环境影响较小,定为4.0分;抽出处理技术可能造成不达标排放,有一定环境风险,定为3.0分;原位化学氧化技术有可能造成二次污染,环境影响较大,定为1.0分。

根据表4,在该场地条件下,原位生物修复技术、抽出处理技术、自然衰减技术和可渗透反应墙技术是可优选的技术。

3 结 语

场地污染属于突发事件,污染分布不均匀,但修复目标及思路必须明确,因此对地下水污染修复的建议为对重污染区域采取抽出处理技术,有效利用现有的地表水氰化物污染处理系统,对于浓度较低的地区采用可渗透反应墙技术控制污染范围,防止污染物扩散,同时采用原位生物修复技术配合处理。

参考文献:

- [1] 郑伟,周林成,徐艳艳,等.含氰化物废水生物处理研究进展[J].化工环保,2011,31(2):123-128.
- [2] MARSDEN J, HOUSE I. The chemistry of gold extraction [M]. New York: Ellis Horwood, 1992.
- [3] HASSAN S Q, VITELLO M P, KUPFERLE M J, et al. Treatment technology evaluation for aqueous metal and cyanide bearing hazardous wastes (F007) [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1991, 41(5): 710-715.
- [4] INGLES J C, SCOTT J S. Overview of cyanide treatment methods [M]. Washington, D.C.: Natural Resources, 1981.
- [5] 陈德武,云丽,惠良玉,等.提金氰化尾液的综合回收[J].中国

化工贸易,2013(10):285.

- [6] SMITH A, MUDDER T. The chemistry and treatment of cyanidation wastes [M]. New York: Mining Journal Books, 1991.
- [7] 黄思远,孙贤波,钱飞跃,等.可见光分解-氯碱氧化法去除废水中的铁氰化物[J].化工环保,2014,34(4):316-320.
- [8] 张锐坚,黄少斌,崔彬,等.污染水中氰化物的化学氧化去除处理试验[J].净水技术,2012,31(1):52-54,67.
- [9] American Public Health Association. American Water Works. Water environment federation standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 19th ed. Washington, D.C.: USEPA, 1995.

编辑:黄 芑 (收稿日期:2016-02-01)

(上接第89页)

参考文献:

- [1] 刘晓燕,金继运,任天志,等.中国有机肥料养分资源潜力和环境风险分析[J].应用生态学报,2010,21(8):2092-2098.
- [2] 金继运.我国肥料资源利用中存在的问题及对策[J].中国农技推广,2005(11):4-6.
- [3] 张维理,武淑霞,冀宏杰,等.中国农业面源污染形势估计及控制对策[J].中国农业科学,2004,37(7):1008-1017.
- [4] 朱兆良,金继运.保障我国粮食安全的肥料问题[J].植物营养与肥料学报,2013,19(2):259-273.
- [5] 张维理,徐爱国,冀宏杰,等.中国农业面源污染形势估计及控制对策Ⅲ.中国农业面源污染控制中存在问题分析[J].中国农业科学,2004,37(3):1026-1033.
- [6] 李忠芳,徐明岗,张会民,等.长期施肥下中国主要粮食作物产量的变化[J].中国农业科学,2009,42(7):2407-2414.
- [7] 国家环境保护总局自然生态保护司.全国规模化畜禽养殖业污染情况调查及防治对策 [M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [8] 王方浩,马文奇,窦争霞,等.中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J].中国环境科学,2006,26(5):614-617.
- [9] 李书田,刘荣乐,陕红.我国主要畜禽粪便养分含量变化与分析[J].农业环境科学学报,2009,28(1):179-184.
- [10] ROTZ C A. Management to reduce nitrogen losses in animal production [J]. Journal of Animal Science, 2004, 82(S1): 119-137.
- [11] USEPA. Risk management evaluation for concentrated animal feeding operations [R]. Washington, D.C.: USEPA, 2004.
- [12] 刘晨峰,郭黎卿,文宇立,等.“十二五”畜禽养殖污染减排问题及防治对策[J].环境污染与防治,2015,37(3):86-89.

编辑:黄 芑 (收稿日期:2016-02-01)

