

① 69-72
某金矿氰化物灾害性排放的环境影响预测

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, E-mail: lshh-hong@sohu.com)

摘要: 某大型金矿废水氰化物对下游城市具有很强的环境敏感性, 通过室内试验及实地监测, 研究了氰化物在该流域的降解特性、规律及影响因素。运用氰化物在该流域的降解规律及其水文条件, 预测了各种灾害性排放氰化物对下游流域的环境影响程度, 并提出了相应的防治措施。

关键词: 氰化物; 河流污染; 环境预测; 灾害防治 **废水排放**

中图分类号: X45 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-04-0049

Predict Impact on Environment of Catastrophic Discharge Cyanide from The Goldmine

Li Shehong, Zheng Baoshan (State Key Lab. of Environ. Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China E-mail: lshh-hong@sohu.com)

Abstract: The cyanide from a goldmine wastewater is sensitive to the downstream city. The regularity of cyanide degradation and controlling factors were studied after laboratory experiment and survey on the spots. The regularities of cyanide degradation and rivers hydrology parameters are applied to predicting the impact of the cyanide catastrophic discharging on the downstream environment. The methods of prevention and cure are offered at the same time.

Keywords: cyanide; river pollution; environmental prediction; prevention and cure of catastrophe

有关氰化物在排污河道河水中的降解规律, 有不少研究工作^[1-5], 笔者也曾结合实地监测和室内降解实验, 研究了氰化物在天然河流中的降解规律, 并对氰化物废水的环境影响进行了评价^[6], 此外, 还存在着氰化物废水的突发性、灾害性排放问题。对可能发生的灾害性事故的后果预先予以评估, 以便采取措施杜绝这种事故的发生, 在这种灾害和事故不幸发生时, 及时采取正确的对策以减小或避免严重危害是十分必要的。为此, 对某金矿出现事故或灾害性排放时的后果进行预测具有重要的意义。

1 研究区域概况

所研究的金矿是地处我国西北的一座年处理矿石约 3.0×10^6 t 的大型矿山, 每年使用大量氰化钠, 矿山废水经尾矿坝、环保坝(调节池)沉淀澄清后返回生产流程, 但两坝因地质条件、设计、施工等原因存在渗漏问题, 渗漏的含氰废水进入 A 河, A 河流约 2km 与 B 河交汇后称 C 河, C 河流约 2km 有 D 河汇入, C 河再流约

30km 汇合其它一些支流称 E 河, E 河流约 40km 汇入 F 河, F 河再流约 60km 后出国境(图 1)。区内河流基本水文资料见表 1。

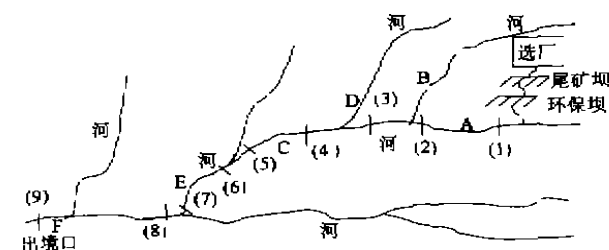


图 1 区内河流分布及断面位置示意图

表 1 区内河流平均最小流量(Q)和平均最小流速(v)

河流	A 河	B 河	C 河	D 河	E 河	E 汇入前 F 河	出境口 F 河
Q/m ³ ·s ⁻¹	0.02	0.05	0.07	0.05	1.75	118	216
v/km·h ⁻¹	3.06		2.27		2.12	2.8	2.8

有研究证实, 在正常生产工艺条件下, 该金

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(95-916-08-06)
作者简介: 李社红(1973~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为资源开发与环境保护。
收稿日期: 2000-03-07

矿含氰化物废水并不污染河水,当废水处理工艺不能正常运转时,尾矿坝、环保坝渗漏水对A河造成一定污染,但A河流约2km与B河汇合后,氰化物在自然氧化分解及河水的稀释作用下,可达到地面水环境质量I类标准及生活饮用水卫生标准(小于 $0.05\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[6]。

2 分析方法

采用国家标准方法^[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-吡啶啉酮比色法测定,测得的是水样中的总氰化物。

3 试验方法

3.1 CN^- 动态降解试验

取A河水(AX-1)、A河水与尾矿坝水1:1的混合水(HH-1)、尾矿坝水(WD-1)在室内磁力搅拌作用下模拟河水的流动状态作降解试验。 CN^- 降解变化曲线及其方程见图2。

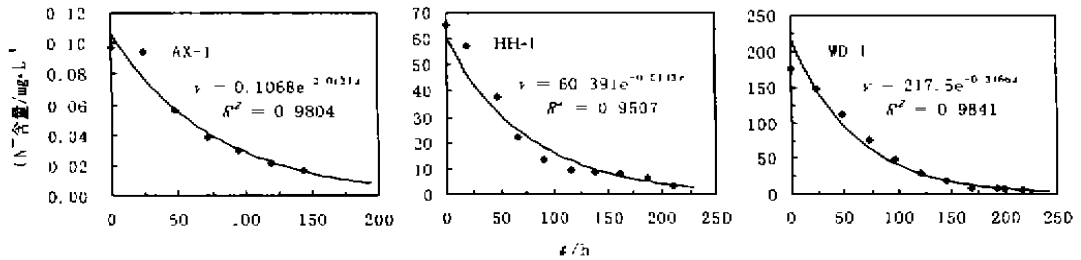


图2 AX-1、HH-1、WD-1 动态降解曲线

3.2 河水 CN^- 实测含量

1998-10-14顺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3(代表丰水期 CN^- 含量变化),扣除B、D河的稀释因素,其变化曲线见图4。

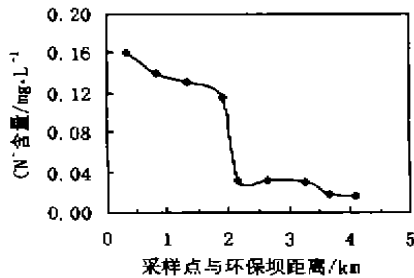


图3 10月14日河水 CN^- 含量变化曲线

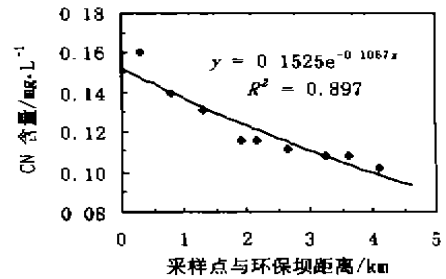


图4 扣除稀释作用河水 CN^- 变化曲线

4 结果与讨论

4.1 氰化物降解速率比较

根据试验,可得不同条件下氰化物的降解参数见表2。

表2 氰化物在不同条件下的降解情况

试验水样	CN^- / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	pH 值	矿化度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	试验状态	降解 系数	相关系 数 R^2	半降解时间 (或距离)
尾矿坝水(AW-1) ^[6]	185.1	11.60	1720	室外静态	0.0242	0.968	28.64(h)
环保坝水(AH-1) ^[6]	71.0	10.70	1070	室外静态	0.0255	0.921	27.18(h)
尾矿坝水(WD-1)	175.5	11.60	1720	室内动态	0.0166	0.984	41.75(h)
A河水+尾坝水(HH-1)	65.3	11.20	760	室内动态	0.0133	0.951	52.11(h)
A河水(AX-1)	0.097	8.10	240	室内动态	0.0131	0.980	52.91(h)

从前面的实验及表 2 数据的对比可以发现:①氰化物的降解曲线符合负指数方程形式,不同条件下氰化物的降解速率不同,但在近似相同的条件下,不同氰化物初始浓度的半降解时间差别不大;②室外静态降解速率大于室内动态降解速率,说明阳光紫外线对氰化物的降解作用比溶解氧的作用更强,即若在室外作动态试验,则降解速率应该更快;③从室内动态模拟实验的 CN^- 降解曲线(图 2)来看,在 0~20h 左右范围内, CN^- 的降解速度都较慢,曲线形成一明显的“肩”,可能反映了微生物的适应过程,当微生物适应了以后,氰化物的降解更好地符合一次动力学负指数曲线形式;④氰化物在河流中自然降解速率远远大于室内外的动态、静态降解速率,说明天然河流中充足的溶解氧、细菌、微生物活动等因素对氰化物的降解起着非常大的作用。

总之,氰化物的降解速率受温度、矿化度、氧逸度、紫外线、微生物等条件的控制。现以氰化物在 A 河中的自然降解速率为基础,评估该金矿氰化物废水及灾害性事故对河流的污染及

环境危害程度。

4.2 灾害性事故设计

(1)一辆运输氰化钠的汽车翻入 A 河,鉴于该巨毒物质均用铁桶包装,翻车时预计有部分铁桶破损致使氰化物溶入河水中,1h 后经抢救,将落水铁桶全部打捞上岸,但仍有 1t 氰离子(即 1.88t NaCN)进入河水。

(2)由于洪水、地震、山崩、滑坡、泥石流、工程质量事故或其它原因导致尾矿坝和环保坝同时被毁,废水、尾矿坝中的氰化物全部泄入 A 河之中。

假设事故发生的自然条件为区内全部河流均处于最低平均流量状态,即枯水期。

4.3 灾害性事故危害评估

(1)若第 1 种事故发生,即 1t 氰离子在 1h 内进入 A 河,仅考虑河水稀释作用,以及考虑河水稀释与氰化物的自然降解(以降解系数 $k=0.1067$ 计算,并假设降解系数与 CN^- 含量无关)综合作用时预测各河段氰化物的污染状况见表 3。

可以看出,在这种情况下,若仅考虑河水的

表 3 1t 氰离子 1h 内进入 A 河后对环境的影响预测

河流	断面位置	累加距离 /km	流量 /m ³ ·s ⁻¹	仅稀释作用 CN^- 含量/mg·L ⁻¹	稀释加降解作用后 CN^- 含量/mg·L ⁻¹
A 河	排污点(1)	0	0.02	13900	13900
	与 B 河汇合点上(2)	2	0.02	13900	11229
C 河	A、B 河汇合点下(3)		0.07	4000	3308
	与 D 河汇合点之下(4)	4	0.12	2300	1512
	与 E 河汇合点上(5)	34	0.12	2300	62
E 河	C 河汇入点下(6)		1.75	158	4.3
	进入 F 河之前(7)	74	1.75	158	0.059
F 河	E 河流入之后(8)		119.75	2.31	0.0009
	出境处(9)	134	216	1.29	8×10^{-7}

稀释作用,则 F 河出境处河水氰化物浓度(1.29mg/L)是饮用水标准(0.05mg/L)的 25.8 倍,是地面水环境质量 III 类标准(0.2mg/L)的 6.45 倍,并远远超过鱼类致死浓度 0.3~0.5mg/L^[9],因此整个 F 河水系鱼类将绝迹,河水也不能再作饮用水。但由于存在河水的自净作用,不会出现这种情况。

氰化物在河水中降解与稀释的综合作用

下,E 河上可以找到河水中氰化物含量为 0.5mg·L⁻¹及 0.2mg·L⁻¹点:

$$0.5 = 4.3e^{-0.1067L} \rightarrow L = 20.2\text{km}$$

$$0.2 = 4.3e^{-0.1067L} \rightarrow L = 28.7\text{km}$$

即在 C 河汇入 E 河下 20.2km 及 28.7km 处,河水氰化物浓度分别降到 0.5mg·L⁻¹和 0.2mg·L⁻¹。因此,在 E 河 20.2km 的上游河段的鱼类将严重受害,自金矿向下 A、C、E 河

不能再作饮用水,流入 F 河后氰化物含量将低于检测下限。

(2)在第 2 种灾害性事故发生时,即尾矿坝、环保坝被毁冲入 A 河,致使 A 河河水 CN^-

含量达 $180mg \cdot L^{-1}$ 。同样可以假设氰化物降解系数 $k=0.1067$,且与 CN^- 含量无关的速率降解,在河水稀释的综合作用下,其在河流各断面的浓度变化预测结果见表 4。

表 4 灾害性毁坝事故对环境的影响预测

断面位置	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
CN^- 含量/ $mg \cdot L^{-1}$	180	145	41.4	19.6	0.797	0.055	7.7×10^{-4}	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$

可以看出,在这种事故情况下,A、C 河全长 34km 河段将受到严重污染,而 E、F 河基本不受氰化物的危害。

上述估计是在极端不利的自然条件下作出的,因此实际情况可能不如这一估计严重;另一方面,分析依据的参数是在河水流量较小,氰化物浓度较低的情况下做出的,尽管高浓度氰化废液中氰化物降解较快,但河水的自净能力可能并不随河流流量的增加而等比例地增加,考虑这一因素,实际情况又可能比这一估计更严重。综合这 2 个方面,可以认为这一估计可能比较可靠。

5 建议与措施

据上述分析,建议采取如下综合措施,保护 F 河水系的生态系统不受矿山氰化物的危害。

(1)坚持按设计和建设工艺生产,将排向尾矿坝的废水氰化物降到 $0.5mg \cdot L^{-1}$ 以下。这种情况下,矿山氰化物不对所有河流造成污染。

(2)在废水不经前处理即排入尾矿坝情况下,A 河自矿山环保坝以下到与 B 河汇合的 2km 河段将为氰化物污染,河水不宜人、畜饮用。矿山应提高生产用水的循环使用率,降低尾矿坝、环保坝水位,配合工程措施减少含氰废水渗漏量,以降低对 A 河的污染。矿山方面应保证 2km 河段内当地居民的人、畜饮水安全。

(3)加强防灾意识,在氰化物的运输、保存和使用上加强管理。修建溢洪道,提高尾矿坝、环保坝的防洪水平。采取工程地质设施,避免山

崩、泥石流、滑坡对尾矿坝、环保坝的危害。

(4)建立完善的灾害预防、预报、报警系统,在灾害性事故出现时,下游城市自来水厂应立即停止取用 E、F 河水,以确保居民安全。立即通知自矿山向下的 A、C、E 河至 F 河 74km 河段两岸居民,停止使用河水,待环保部门监测警报解除后再恢复使用。

参考文献:

- 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 goldmines. *J. Environ. Sci. Health*, 1994, **A29**(7): 1295~1303.
- 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.
- Simon R W. Fate and effects of cyanide during wastewater treatment processes. *Sci. Total Environ.*, 1994, **156**(2): 93~107.
- Boucabelle C. Microbial degradation of metal complexed cyanide and thiocyanate from mining wastewater. *Environ. Pollut.*, 1994, **84**(1): 59~67.
- 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.
- 李社红, 郑宝山. 金矿废水中氰化物的自然降解及其环境影响研究. *环境科学*, 2000, **21**(3): 110~112.
- Sign H B, Nadira Wasi. Detection and determination of cyanide — a review. *Intern. And Chem.*, 1986, **26**: 115~136.
- 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 305~318
- 王俊, 张义生编. 化学污染物与生态效应. 北京: 中国环境科学出版社, 1993. 141~181.