

生态环境

金矿堆浸场地降氰菌、产表面活性剂菌的复合微生物淋洗

姜久宁

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 金矿堆浸场尾渣含有氰化物、硫氰化物、金属-氰络合物以及重金属等复合污染物,严重危害周边环境健康。微生物法处理金矿堆浸尾渣具有成本低、效率高且二次污染小的特点,是一种绿色高效的治理方法,但降氰菌株功能单一,具有局限性,因此,本文采用复合菌群对堆浸尾渣进行处理。筛选出一株耐受重金属且具有降解氰化物能力的功能菌 TCD-1,研究了其降解氰化物与金属-氰络合物的降解性能,并与硫氰化物降解菌 TDB-1、产表面活性剂菌 Z-90 混合,制成复合微生物淋洗液。建立了金矿堆浸场地复合菌群淋洗工艺,明确了淋洗最佳尾渣粒径、最佳 pH 值和最佳菌液比。在堆浸尾渣粒径为 20 目, pH 值为 8、菌液比为 TDB-1:TCD-1:Z-90 = 2:1:1 的条件下,对尾渣中硫氰化物及重金属的处理效果最好。小规模放大试验表明,淋洗后堆浸尾渣和淋洗液中污染物含量达到相关标准要求。最后,对淋洗工艺产生的淋洗液进行深度净化,利用双氧水的氧化能力对淋洗液中残留金属-氰络合物进行破络处理,同时利用絮凝剂对重金属进行絮凝沉淀,达到淋洗液中络合物与重金属同时去除的效果。

[关键词] 金矿; 氰化物; 重金属; 复合微生物; 深度净化

[中图分类号] X172

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)01-0061-10

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.011

0 前言

由于氰化法浸金具有工艺成熟、成本较非氰化法低、工艺操作稳定快捷等优点,氰化物成为金矿的首选浸出剂^[1]。随着黄金冶金工业的日益发展,黄金的开采量稳步提高。金矿资源的大量开采,导致我国由堆浸法产生的金矿堆浸尾渣量剧增,每年可达到两千多万吨^[2]。大量氰化尾渣的堆存不仅给

企业造成了巨大的经济损失,还对周边环境造成了恶劣的影响^[3-5]。

目前国内外对金矿堆浸尾渣常见的处理方法主要包括物理法、化学法和微生物法。其中,物理法,如简单堆放或就地填埋,均会对周边环境造成极大的污染^[6];化学法主要包括碱性氯化法、因科法、臭氧氧化法、吸附法等^[7],这些方法都存在一定的优缺点。碱性氯化法降氰效果良好,且应用广泛,但不能有效地去除金属-氰络合物,这是由于氯氧化剂与金属-氰络合物的反应速率较慢^[8];因科法具有降氰速度快、成本低廉的优点^[9],但其工艺参数控制严格,不能处理含氰废水中的 SCN^- ,而且因科法的影响因素较多,包括 pH、 SO_2 充气量、催化剂用量等^[10];臭氧氧化法虽然具有药剂来源广、操作工艺简便的优点,但其药剂消耗量大,而且容易产生二次污染,如氯化氰等^[11]。近年来的湿式空气氧化法和超临界水氧化法虽然可以实现产物清洁化,但是对设备的要求很严苛,在工业中的推广应用受到一定程度的限制^[12]。吸附法虽然去除速度较快,但是在

[收稿日期] 2023-08-31

[基金项目] 金矿堆浸场地微生物淋洗-植物固定耦合治理技术(2018YFC1801805)

[作者简介] 姜久宁(1990—),男,工程师,主要研究方向为工业废物资源化利用。

[引用格式] 姜久宁.金矿堆浸场地降氰菌、产表面活性剂菌的复合微生物淋洗[J].绿色矿冶,2024,40(1):61-70.

JIANG Jiuning. Compound microbial shower of cyanogen-reducing bacteria and surfactant-producing bacteria in the gold deposit heap leaching site[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024,40(1):61-70.

处理时需要严格控制好适宜的溶液条件,其调节范围较窄、处理效果差,而且不能有效去除硫氰化物^[13]。

微生物法是利用一些以氰化物作为碳源或氮源进行自身生长代谢的微生物降解氰化物的方法。与物理法和化学法相比,微生物法具有成本低、效率高且二次污染小的特点,是一种绿色高效的治理方法,具备较大的发展潜力。目前,已报道的氰化物降解优势菌的种类不胜枚举,包括不动细菌属、短小芽孢杆菌属、假单胞菌属、产碱杆菌属、产酸克雷伯氏菌等菌株^[14-18],然而,氰化物降解菌虽能降氰,但其功能单一,对于金矿堆浸场地中的其他污染物(如重金属等)束手无策。针对金矿堆浸场地面临的残留浸矿剂带来的环境风险,以及重金属氰配合物(Pb、Cu、As、Zn等)复合污染治理难题,本文以金矿堆浸尾渣为研究对象,分离筛选出具有降解氰化物、硫氰化物以及重金属能力且具有一定重金属耐受性的微生物,作为生物淋洗技术的试验菌株,进行金矿堆浸尾渣淋洗试验,研究其对金矿堆浸尾渣中污染物的去除效果,集中突破金矿堆浸场地复合微生物淋洗技术,实现氰化物和重金属的快速、深度去除。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

本文所用降氰菌菌种来自甘肃陇南某金矿堆浸尾渣,保藏号为CGMCC No. 24728。

保藏编号为CGMCC No. 21602的*Pseudomonas putida* strain TDB-1和保藏编号为CGMCC No. 9970的*Burkholderia* sp. Z-90菌均来自实验室。

1.2 主要仪器

U2010紫外可见分光光度计(日本日立公司)、YXQ-LS-50A立式高压蒸汽灭菌锅(上海博迅实业有限公司)、BZY-2全自动表/界面张力仪(承德市精密试验机有限公司)、电感耦合等离子质谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司)。

1.3 培养基的配制

LB营养肉汤培养基:胰蛋白胨 10.0 g/L,酵母粉 5.0 g/L,氯化钠 10.0 g/L, pH 7.0, 固体平板富集培养基中加入琼脂粉 15.0 g/L。

离子培养基:磷酸氢二钾 1.0 g、磷酸氢二钾 1.0 g、七水合硫酸镁 0.1 g、氯化钠 0.1 g、七水合硫酸亚铁 0.04 g、无水氯化钙 0.005 g、葡萄糖 5 g、2 mL 微量元素溶液,用去离子水定容至 1 L, pH 值

7.0, 固体培养基中加入琼脂粉 15.0 g/L。

微量元素溶液:硼酸 500 mg、一水合氯化锰 400 mg、七水合氯化锌 400 mg、碘化钾 100 mg、二水合钼酸钠 195 mg、氯化铜 40 mg,用去离子水定容至 200 mL。

将 LB 富集培养基置于 121 °C 高压蒸汽灭菌锅中灭菌 20 min 后使用,将离子培养基于 115 °C 高压蒸汽灭菌锅中灭菌 30 min 后使用。其中,氰化物、硫氰化物及亚铁氰化物按设计的浓度配比用 0.45 μm 无菌滤头过滤后加入灭菌的培养基。

1.4 实验方法

1.4.1 菌种的筛选及鉴定

配置 CN⁻ 浓度为 100 mg/L 的 LB 营养肉汤培养基,称取 2 g 尾渣样品加入 100 mL 灭菌后的去离子水中并混匀,静置后取上清液,按 2% 的体积比接种于配置好的 LB 营养肉汤培养基中,设置摇床温度为 30 °C,转速为 150 r/min,培养 3 d。将培养液按梯度稀释至 10⁻¹、10⁻³、10⁻⁵、10⁻⁷,然后采用平板涂布法进行菌种分离,设置恒温培养箱温度为 30 °C,将平板置于其中培养 3~5 d。将明显的单独菌落用接种环转接至含 300 mg/L CN⁻ 的 LB 富集培养基中培养 3 d,将菌液用 50% 甘油保存于温度为 -80 °C 的冰箱,待用。

将氰化物优势降解菌活化扩增后,按 DNA 提取试剂盒说明提取细菌 DNA,采用细菌通用扩增引物 27F/1492R 进行 PCR 扩增,随后送至上海生工生物检测机构进行 16S rDNA 测序,利用 MEGA-11 软件构建该菌株的系统发育树。

1.4.2 不同条件对复合菌群的影响

分别设置不同的 pH 值、温度以及接菌比例,并向培养基中加入一定浓度的污染物,接入菌液,放入摇床内进行培养,每隔一段时间取样,在 8 000 r/min 速度下离心 3 min 后取上清液测定其中残留污染物浓度。

1.4.3 不同条件对淋洗效果的影响

将 120 g 尾矿渣填入淋洗柱,用蠕动泵将复合菌液淋洗液泵入淋洗柱中进行淋洗,淋洗所得渗滤液经回收后继续泵入淋洗柱内,实现循环淋洗。设置不同的 pH 值、尾矿渣粒径及菌液体积比,每隔一段时间取淋洗液,离心后测定其中的氰类污染物、重金属浓度。

1.4.4 淋洗液的净化

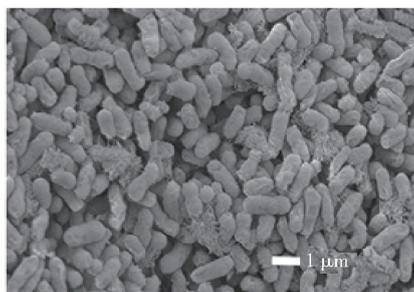
由于淋洗液中残留了金属-氰络合物以及重金

属等污染物,因此有必要对淋洗液进行净化。设置不同的 pH 值和温度,用双氧水在不同条件下处理淋洗液,研究双氧水的破络效果。随后,设置不同复配絮凝剂比例对淋洗液中的重金属进行处理,研究不同絮凝剂对重金属的沉淀效果。

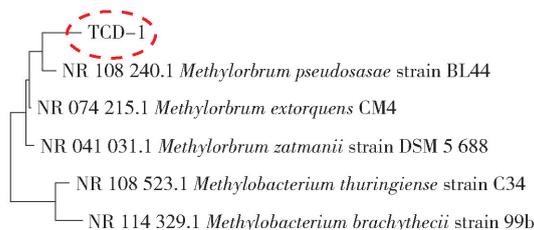
2 菌株的筛选鉴定与降解性能

2.1 菌株的筛选与鉴定

经过筛选,最终从甘肃省陇南市的堆浸尾渣中分离出一株高效降解氰化物和金属-氰络合物的菌株。经 16S rDNA 鉴定为一株 *Methylobacterium pseudosasa-ae*,命名为 TCD-1(假甲基红杆菌 TCD-1),并将 TCD-1 送中国普通微生物保藏中心进行保藏,保藏编号为 CGMCC No. 24728。菌株的扫描电镜及系统发育树如图 1 所示。由图 1(a)可知,菌株呈杆状,无鞭毛,大小为 $1.51 \mu\text{m} \times 0.46 \mu\text{m}$ 。



(a) 扫描电镜图



0.01

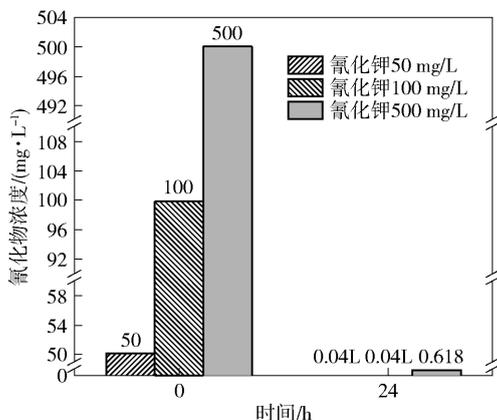
(b) 菌株系统发育树

图 1 菌株扫描电镜图和菌株系统发育树

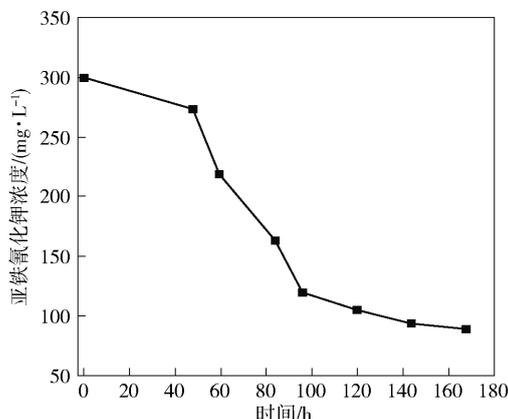
2.2 菌株的降解性能

在实验室进行菌株 TCD-1 对氰化钾和亚铁氰化钾的降解性能实验,将 2% 菌液分别接种于氰化钾浓度 50 mg/L、100 mg/L、500 mg/L 离子培养基以及亚铁氰化钾浓度 300 mg/L 离子培养基中,培养一定时间,检测氰化钾与亚铁氰化钾浓度,结果如图 2 所示。

由图 2(a)可知,TCD-1 具有良好的氰化物抗性,且能高效降解氰化物。在氰化钾初始浓度分别为 50 mg/L 和 100 mg/L 条件下,经过 24 h 降解后,



(a) TCD-1 降解不同浓度的氰化物



(b) 亚铁氰化钾随时间的降解情况

图 2 TCD-1 降解氰化物效果

氰化钾浓度均未检出;在氰化钾浓度 500 mg/L 条件下,TCD-1 能将氰化钾浓度降解至 0.618 mg/L,降解率可达 99.88%。由图 2(b)可知,菌 TCD-1 具有良好的亚铁氰化钾抗性,且能降解亚铁氰化钾。在 48 h 前,亚铁氰化钾降解速度较为缓慢,48 h 后亚铁氰化钾开始大幅度降解,在 120 h 后降解趋于稳定,最终在 168 h 后亚铁氰化钾降解率达 70.26%。

2.3 复合菌群

TDB-1 可降解硫氰化物,而 TCD-1 能够降解尾渣中的氰化物和亚铁氰化物,Z-90 所产表面活性剂能够去除尾渣中的重金属,三种菌各司其职,达到复合菌液淋洗的目的。

2.4 不同条件对复合菌群的影响

2.4.1 pH 值

pH 值对复合菌群的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当 pH 为 7 时,复合菌群降解硫氰化物、亚铁氰化物效果最佳,能够将 SCN^- 浓度由 325.65 mg/L 降解到 21.67 mg/L,将 $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$ 浓度从 300 mg/L 降解到 102.70 mg/L,降解率分别为 93.35% 和 65.77%;在 pH 为 8 时,复合菌液表面张力达到最

小值 33.73 mN/m, 此时, 复合菌液产表面活性剂能力最强。在 pH 值为 6 和 12 时, 硫氰化钾几乎不降解; 在 pH 为 6 和 11 时, 亚铁氰化钾几乎不降解。由此可见, 复合菌群在较酸环境 (pH 值低于 6) 和较碱性环境中不能生长, 其最适的污染物代谢 pH 范围为 7~9。

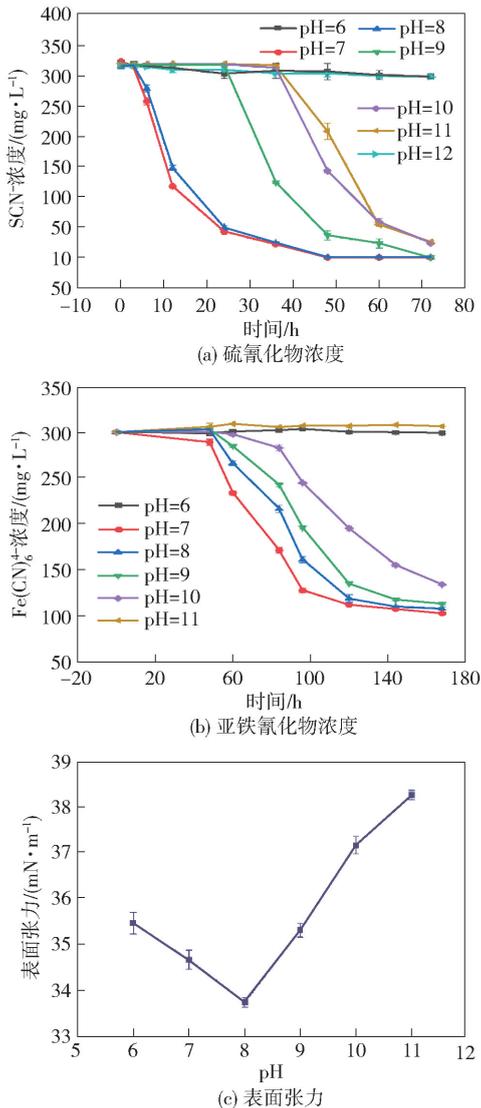


图3 pH对复合菌群的影响

2.4.2 温度

温度对复合菌群的影响如图4所示。由图4可知, 复合菌群降解硫氰化物、亚铁氰化物及产表面活性剂的最佳温度为 30℃。在此温度下, 复合菌群能够将 SCN⁻ 浓度由 325.65 mg/L 降解到 11.68 mg/L, 将 Fe(CN)₆⁴⁻ 浓度由 300 mg/L 降解到 98.36 mg/L, 降解率分别为 96.41% 和 67.21%。当温度为 30℃ 时, 复合菌液的表面张力达到最小值 31.20 mN/m, 此时复合菌液产表面活性剂能力最强。当温度低于

或高于最佳温度, 复合菌群的能力有所下降。

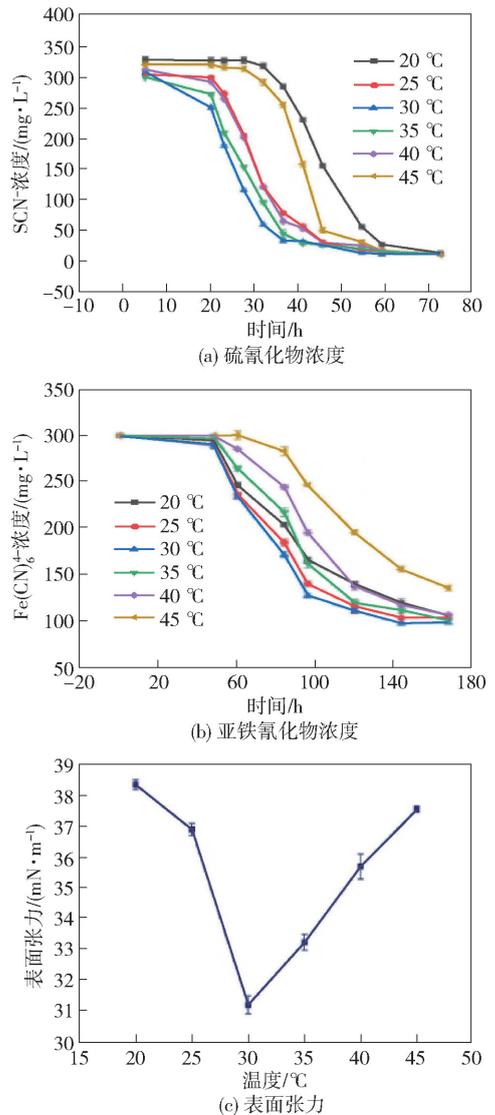


图4 温度对复合菌群的影响

2.4.3 复合菌比例

接菌比对复合菌群的影响如图5所示。由图5可知, 在 TDB-1:TCD-1:Z-90=1:1:1 的条件下, 硫氰化物降解率 97.79%, 亚铁氰化钾降解率为 70.46%; 在 TDB-1:TCD-1:Z-90=2:1:1 的条件下, 硫氰化物降解率 97.87%, 亚铁氰化钾降解率为 70.71%; 在 TDB-1:TCD-1:Z-90=1:2:1 的条件下, 硫氰化物降解率 97.10%, 亚铁氰化钾降解率为 70.59%; 在 TDB-1:TCD-1:Z-90=1:1:2 的条件下, 硫氰化物降解率为 96.49%, 亚铁氰化钾降解率为 70.19%。在 TDB-1:TCD-1:Z-90=2:1:1 的条件下, 复合菌液的表面张力值达到最低 32.93 mN/m, 产表面活性剂能力最强。由以上分析可知, 复合菌群接菌比例对硫氰化物、亚铁氰化物降解效果及产

表面活性剂能力的影响不大, TDB-1:TCD-1:Z-90 = 2:1:1的效果稍优于其他比例组合。

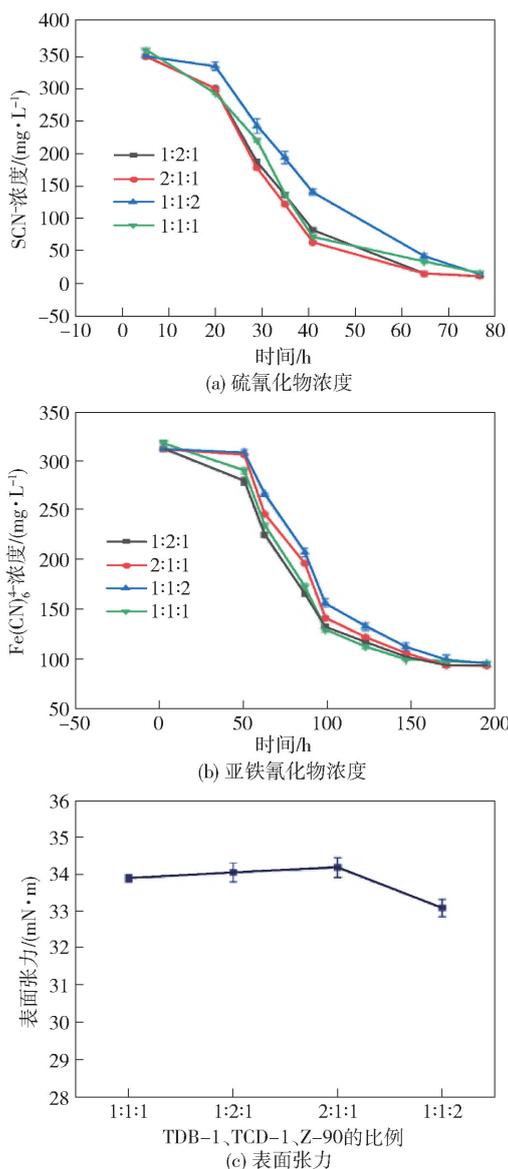


图5 复合菌比例对复合菌群的影响

3 复合菌液淋洗条件讨论

3.1 不同条件下的淋洗效果

在不同尾渣粒径、pH值、复合菌比例条件下,淋洗尾渣中硫氰化物浓度如图6所示。由图6(a)可知,在尾渣量为120g、菌液比为TDB-1:TCD-1:Z-90=1:1:1条件下,随着尾渣粒径目数增大,SCN⁻去除率先增加后下降。当尾渣粒径为20目时,尾渣中的SCN⁻去除效果达到最优,去除率为65.05%;当堆浸尾渣为100目时,尾渣中的SCN⁻去除率相对较低,只有61.45%。当尾渣粒径大于20目时,尾

渣粒径越大,污染物的去除率越低,可以推测是由于尾渣粒径越大,比表面积越小,与复合菌液接触更不充分,从而导致污染物去除率降低。另外,尾渣粒径还可能通过影响氧气的传输速率、尾渣颗粒之间的剪切力来影响污染物的去除效果。当尾渣粒径小于20目时,尾渣粒径越小,污染物的去除率也越低。可能是由于当尾渣粒径为20目时,氧气的传输相对较快,有利于细菌的繁殖,因此尾渣中污染物的去除率高,而随着尾渣粒径的减小,氧气的传输速率下降,尾渣中的氧气浓度减少,影响细菌的生长,同时尾渣颗粒之间的剪切力增大,影响了污染物去除效果^[19]。

一般情况下,土壤中最适宜微生物生长的pH值为6.5~7.5,过酸或过碱都会影响氮素及其他养分的转化和供应,严重抑制微生物的生命活动。pH值对尾矿渣淋洗的影响如图6(b)所示。由图6(b)可知,在尾渣量为120g、菌液比为TDB-1:TCD-1:Z-90=1:1:1条件下,随着pH值增大,SCN⁻去除率先增加后下降。当pH值为8时,尾渣中的SCN⁻去除率达到65.77%,去除效果最好;当pH增加到10时,尾渣中的SCN⁻去除率降低至61.78%。不同微生物对pH的要求不同,这是由于pH值在很大程度上影响了微生物的生长代谢活动。pH值改变会影响微生物对营养元素的吸收效果,而且不适宜的pH值会降低微生物所产生的酶的活性,从而影响微生物的代谢过程。此外,pH值改变还可导致微生物生存环境中的某些物质离子化,进而间接地对微生物产生影响(非离子状态的物质比离子状态的物质更容易进入细胞)^[20-21]。

菌液体积的比例影响菌种与尾矿的接触充分程度,在不同菌液比条件下,尾矿渣淋洗效果如图6(c)所示。由图6(c)可知,当TDB-1:TCD-1:Z-90=2:1:1时,复合菌液对尾渣中的SCN⁻去除率达到65.30%,去除效果最好。这可能是由于硫氰化物降解菌TDB-1的占比大,与堆浸尾渣接触更充分,因此去除硫氰化物效果更好。

综上所述,在堆浸尾渣粒径为20目、pH为8、菌液比为TDB-1:TCD-1:Z-90=2:1:1时,尾渣中残留的SCN⁻浓度最低,去除率达到最高,这也说明复合微生物淋洗剂具有应用到金矿堆场复合污染淋洗治理的巨大潜力。

3.2 最佳条件下的淋洗实验

在上述最佳淋洗条件下进行小规模放大实验,

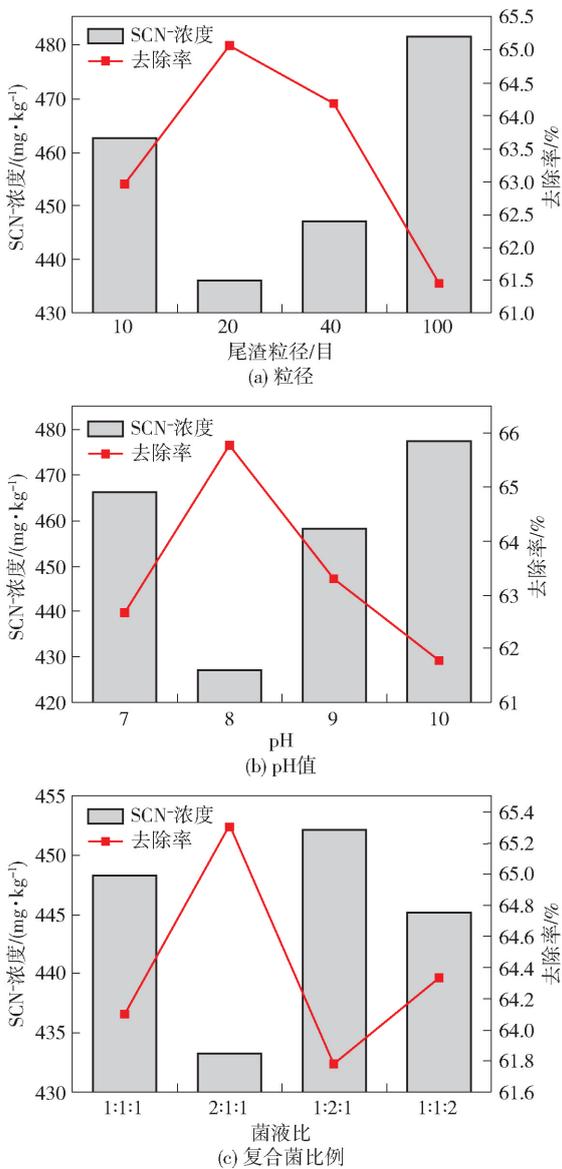


图6 不同条件下复合菌液淋洗效果

由于金矿堆浸后的尾渣呈碱性^[2],采用 pH 值为 9 的 NaOH 溶液作为碱液淋洗对照组。淋洗液中各污染物浓度如图 7 所示。

由图 7 可知,在碱液淋洗组中,氰化物、硫氰化物、亚铁氰化物均随着淋洗液被洗出,但随着时间的增加,各污染物浓度变化基本平缓;而在复合菌液淋洗组中,随着淋洗时间的增加,氰化物、硫氰化物以及亚铁氰化物浓度均呈现下降趋势,说明复合菌液淋洗组能将氰化物及其衍生污染物洗脱至淋洗液,并能有效降解污染物。淋洗液中氰化物浓度为 0.11 mg/L,达到《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018)要求。

堆浸尾渣中残余污染物浓度如图 8 所示。原堆

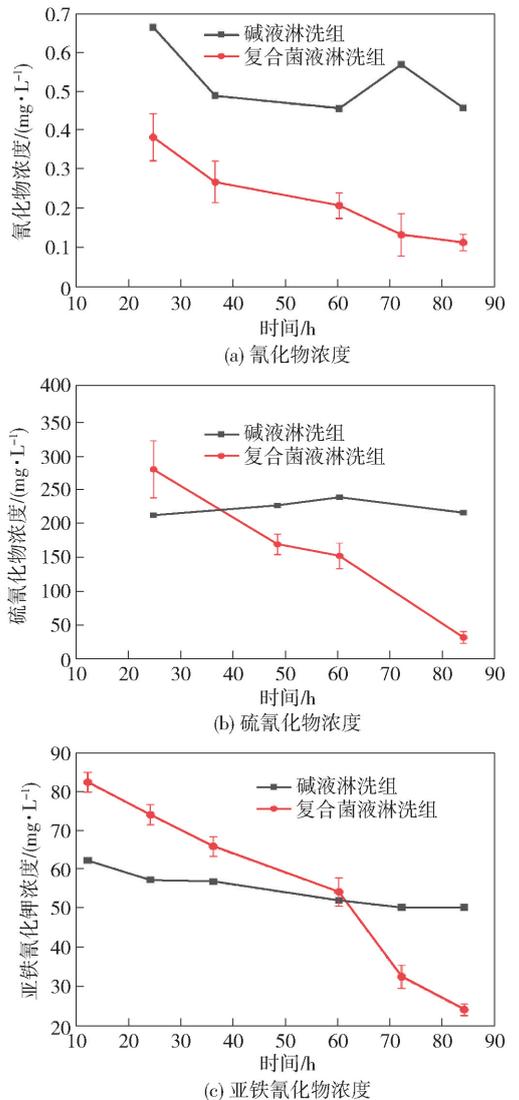


图7 淋洗液中污染物浓度

浸尾渣中氰化物的含量为 69.65 mg/kg,经过碱液处理和复合菌液淋洗处理后,尾渣中氰化物的去除率分别为 19.17% 和 69.79%。原堆浸尾渣中硫氰化物的含量为 1 268.93 mg/kg,碱液处理组和复合菌液淋洗组的硫氰化物去除率分别为 16.56% 和 61.13%。原堆浸尾渣中金属-氰络合物的含量为 173.65 mg/kg,碱液处理组和复合菌液淋洗组的金属-氰络合物去除率分别为 10.28% 和 39.31%。以上数据说明碱液处理组降解氰类污染物效果不明显,而复合菌群淋洗能有效洗脱并降解氰化物,淋洗后堆浸尾渣中的氰化物含量达到《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中一类用地管制值标准。

淋洗液中重金属浓度随时间变化情况见表 1。由表 1 可知,复合菌液淋洗组的淋洗液中重金属

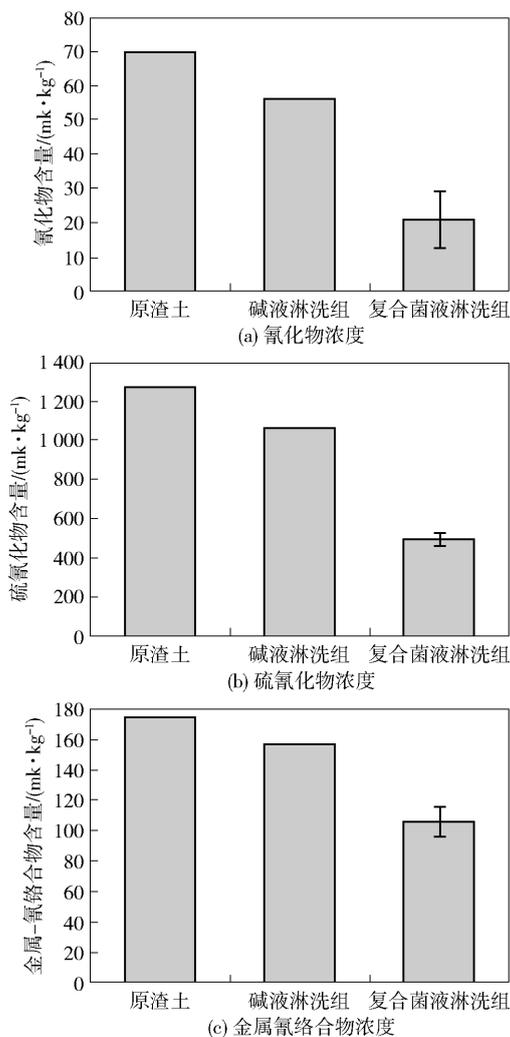


图8 堆浸尾渣残余污染物浓度

As、Cu、Zn 浓度均高于碱液淋洗组,说明复合菌群淋洗剂发挥了良好的作用。淋洗 84 h 后,淋洗液中 As 含量超出《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) V 类要求中 As 低于 0.1 mg/L 的要求,其余重金属含量均满足《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) V 类要求。

4 淋洗液的深度净化

4.1 双氧水破络效果

向 50 mL 离心管中添加 40 mL 淋洗液和 10 mL 双氧水,设置不同的 pH 值和温度,探究在不同条件下双氧水破络的效率,结果如图 9 所示。

由图 9(a)可知,当温度保持 30 °C 不变,随着 pH 值的增加,淋洗液中亚铁氰化钾浓度呈先增加后降低的趋势。在 pH 值为 6~8 时,双氧水破络效果良好;当 pH 为 7 时,淋洗液中亚铁氰化钾的

表1 淋洗液中重金属浓度与标准值

重金属	淋洗时间	12 h	60 h	84 h	标准值 mg·L ⁻¹
As	碱液淋洗组	0.400	10.600	9.600	1.2
	复合菌液淋洗组	15.030	154.000	96.000	
Cu	碱液淋洗组	0.009	0.003	0.002	120
	复合菌液淋洗组	0.489	0.077	0.047	
Zn	碱液淋洗组	0.080	0.05L	0.05L	120
	复合菌液淋洗组	0.897	0.153	0.117	
Cr	碱液淋洗组	0.004L	0.004L	0.004L	15
	复合菌液淋洗组	0.004L	0.004L	0.004L	
Cd	碱液淋洗组	0.000 1L	0.000 1L	0.000 1L	0.6
	复合菌液淋洗组	0.000 1L	0.000 1L	0.000 1L	
Pb	碱液淋洗组	0.177	0.027	0.017	1.2
	复合菌液淋洗组	0.005	0.005	0.002	

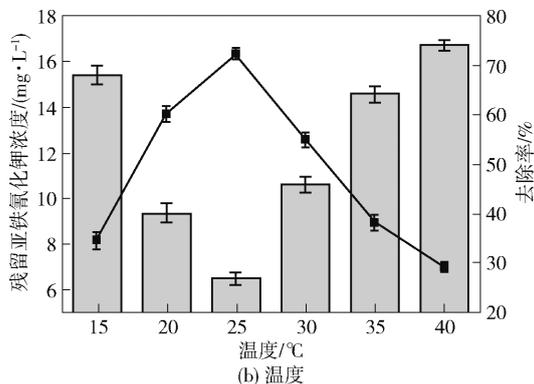
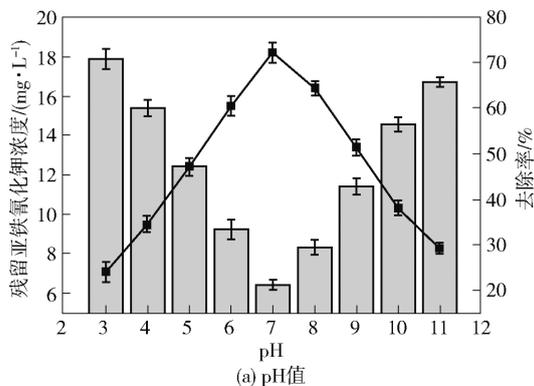


图9 pH 和温度对双氧水破络的影响

去除率达到峰值 72.54%; 在 pH 为 3 时亚铁氰化钾去除率最低,仅仅只有 24.33%。这是由于双氧水在酸性或碱性条件下会发生化学反应,影响破络效果。由图 9(b)可知,当 pH 值保持为 7 不变,随着温度的提高,淋洗液中亚铁氰化钾浓度同样呈先增加后降低的趋势。当温度为 25 °C 时,淋洗液中亚铁氰化钾去除率达到峰值 71.40%; 随后温

度继续提高,去除率逐渐下降;当温度为 15 ℃ 和 40 ℃ 时,去除率仅仅分别只有 34.78% 和 29.32%,这可能是由于在低温条件下分子的有效碰撞较少,破络效果较差,而在常温条件下双氧水分解相对缓慢,所以在 25 ℃ 条件下破络效果最佳。综上,双氧水破络的最佳条件是 pH 值为 7、温度为 25 ℃。

4.2 复配絮凝剂沉淀效果

目前,相关研究对生活污水和垃圾渗滤液进行絮凝净化,采用的絮凝剂多为 FeCl₃ 和 PAM。由于淋洗液与生活污水和垃圾渗滤液的性质较为相似,因此本文进行了絮凝实验,研究了不同絮凝剂复配比例对重金属的去除效果,结果如图 10 所示。图中

不同样品添加的 PAM 量均为 20 mg/L,不同的是 FeCl₃ 添加量,分别为 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 和 120 mg/L。

由图 10 可以看到,20 mg/L PAM + 80 mg/L FeCl₃ 复配体系(样品 4[#])对 As、Pb、Zn 的去除效果最好,去除率分别达到 91.30%、75.84%、62.67%;Cd 和 Cu 则是在样品 1[#],即 20 mg/L PAM + 20 mg/L FeCl₃ 复配体系中去除效果最好,去除率分别为 96.42%、91.13%;而随着 FeCl₃ 添加量的增加,Cd 的去除率变化并不明显,维持在 90% 左右。

采用双氧水-絮凝剂联合的方法对淋洗液中氰化物及其衍生物和重金属进行深度净化,结果见表 2。结果表明,深度净化处理后淋滤液中氰化物及其

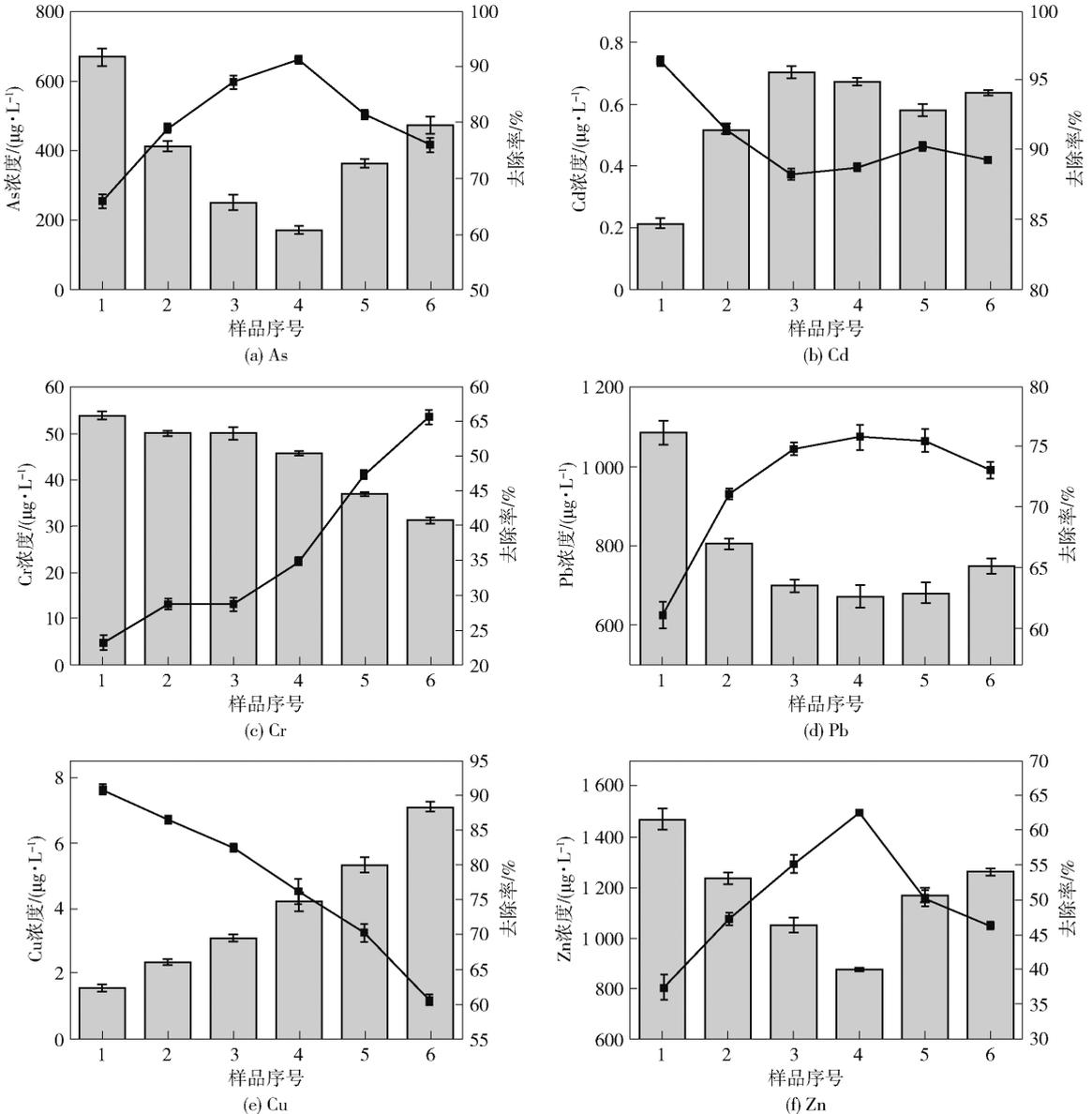


图 10 PAM 与 FeCl₃ 复配比例对重金属沉淀的影响

衍生物浓度均满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中IV类指标要求。

表2 淋洗液中污染物浓度

样品	氰化物	硫氰化物	氰络合物	As	Cu	Zn	Cr	Cd	Pb
净化前	ND	ND	23.71	1.959	0.011	1.756	0.070	0.006	2.79
净化后	ND	ND	6.33	0.084	0.004	0.724	0.043	ND	0.095

注: * ND 表示未检出。

5 结论

1) 分离筛选出了高效降解氰化物及其衍生物的菌种 TCD-1。该菌降解 500 mg/L 氰化钾, 降解率可达到 99.88%。该菌同样能降解亚铁氰化钾与硫氰化钾, 经过 168 h 降解后, 亚铁氰化钾的降解率达到 70.26%。

2) 建立了堆浸尾渣中硫氰化物的复合微生物淋洗工艺。研制了金矿堆浸场地复合微生物淋洗剂, 确立并优化了尾渣粒径、pH、菌液比等淋洗工艺参数。在堆浸尾渣粒径为 20 目、pH 为 8、菌液比 TDB-1:TCD-1:Z-90=2:1:1 的条件下, 淋洗工艺对尾渣中硫氰化物及重金属的处理效果最好。通过小规模放大实验, 淋洗后堆浸尾渣中氰化物含量达到《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018)中一类用地管制值标准, 淋洗液中氰化物浓度降低至 0.11 mg/L, 达到《黄金行业氰渣污染控制技术规范》(HJ 943—2018)要求。

3) 开发了双氧水-絮凝剂深度净化技术, 去除淋洗液中残留重金属及金属-氰络合物。净化后淋滤液中氰化物及其衍生物和重金属含量均满足《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)中IV类指标要求。

[参考文献]

[1] 罗栋, 王艳楠. 我国金矿资源现状与找矿方向[J]. 资源与产业, 2013, 15(4): 51-57.

[2] 中国黄金年鉴: 我国黄金资源量连续 15 年增长[J]. 黄金科学技术, 2021, 29(4): 611.

[3] 姜久宁. 历史遗留场地黄金堆浸尾渣周边土壤及地下水污染状况研究[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 68-72.

[4] 郝建青, 何新春, 文星, 等. 西部干旱区某金矿历史遗留堆浸氰化尾渣污染特征分析[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(4): 72-74, 87.

[5] 梁新民, 刘明权, 张爱民, 等. 无废、无尾生态智能矿山建设模式探讨[J]. 中国矿山工程, 2022, 51(2): 66-73.

[6] 何林, 陈钢. 堆浸法选金矿的三废治理[J]. 科协论坛(下半月), 2008(8): 83-84.

[7] Guadalupe M P G, Monteros D a N. Evaluation of the rotational speed and carbon source on the biological removal of free cyanide present on gold mine wastewater, using a rotating biological contactor[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 23: 84-90.

[8] KAO C M, LIU J K, LOU H R, et al. Biotransformation of cyanide to methane and ammonia by *Klebsiella oxytoca* [J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1055-1061.

[9] Giménez-López J, MILLERA A, BILBAO R, et al. HCN oxidation in an O₂/CO₂ atmosphere: An experimental and kinetic modeling study[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(2): 267-276.

[10] OLESON J L, LIN H K, WALSH D E. Modeling of SO₂/air cyanide destruction process[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2005, 22: 199-204.

[11] GOULD W D, KING M, MOHAPATRA B R, et al. A critical review on destruction of thiocyanate in mining effluents[J]. Minerals Engineering, 2012, 34: 38-47.

[12] OULEGO P, COLLADO S, LACA A, et al. Iron (II) as catalyst for thiocyanate wet oxidation: Mechanism and modelization[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 813-822.

[13] JAWORSKI M A A, BARBERO B P, SIRI G J, et al. Removal of nitrate from drinking water by using pdcu structured catalysts based on cordierite monoliths [J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2019.

[14] MANSO COBOS I, IBÁÑEZ GARCÍA M I, DE LA PEÑA MORENO F, et al. *Pseudomonas pseudoalcaligenes* CECT5344, a cyanide-degrading bacterium with by-product (polyhydroxyalkanoates) formation capacity [J]. Microbial Cell Factories, 2015.

[15] SINGH U, ARORA N K, SACHAN P. Simultaneous biodegradation of phenol and cyanide present in coke-oven effluent using immobilized *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas stutzeri* [J]. Brazilian Journal of Microbiology, 2018, 49(1): 38-44.

[16] ACERA F, CARMONA M I, CASTILLO F, et al. A Cyanide-Induced 3-Cyanoalanine Nitrilase in the Cyanide-

- Assimilating Bacterium *Pseudomonas pseudoalcaligenes* Strain CECT 5344 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2017, 83(9).
- [17] BARCLAY M, HART A, KNOWELS C J, et al. Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1998, 22(4): 223 – 231.
- [18] RICE N C, RAUSCHER N A, WILKINS W L, et al. Behavioural and physiological assessments of dimethyl trisulfide treatment for acute oral sodium cyanide poisoning [J]. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 2019, 125(3): 289 – 303.
- [19] SANTOS L R G, BARBOSA A F, SOUZA A D, et al. Bioleaching of a complex nickel-iron concentrate by mesophile bacteria [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(12): 1251 – 1258.
- [20] KE J, LI H. Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite [J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 82(3–4): 172 – 175.
- [21] GUPTA A, BIRENDRA K, MISHRA R. Study on the recovery of zinc from Moore cake: a biotechnological approach [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(1): 41 – 43.

Compound Microbial Shower of Cyanogen-Reducing Bacteria and Surfactant-Producing Bacteria in the Gold Deposit Heap Leaching Site

JIANG Jiuning

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: There are cyanide, thiocyanate, metal-cyanide complexes, heavy metals and other composite pollutants in the gold mine heap leaching tailings, which seriously endanger the health of the surrounding environment. The microbial treatment of gold mine heap leaching tailings has the characteristics of low cost, high efficiency and low secondary pollution. It is a green and efficient treatment method, but the cyanide-reducing strain has a single function and has limitations. Therefore, this paper used a composite flora to treat the heap leaching tailings. A functional bacterium TCD-1 with heavy metal tolerance and cyanide degradation ability was screened, and its degradation performance of cyanide and metal-cyanide complex was studied. It was mixed with thiocyanate degrading bacteria TDB-1 and surfactant producing bacteria Z-90 to make a composite microbial eluent. The leaching process of compound bacteria in gold mine heap leaching site was established, and the optimum tailings particle size, optimum pH value and optimum bacteria liquid ratio were determined. Under the condition that the particle size of heap leaching tailings is 20 mesh, the pH value is 8, and the ratio of bacteria to liquid is TDB-1: TCD-1: Z-90 = 2: 1: 1, the treatment effect of thiocyanate and heavy metals in tailings is the best. The small-scale amplification test showed that the content of pollutants in the heap leaching tailings and leachate after leaching met the requirements of relevant standards. Finally, the eluent produced in the leaching process was deeply purified, and the residual metal-cyanide complex in the eluent was broken by the oxidation ability of hydrogen peroxide. At the same time, the flocculant was used to flocculate and precipitate the heavy metals, so as to achieve the effect of simultaneous removal of complex and heavy metals in the eluent.

Key words: gold deposits; cyanide; heavy metals; compound microorganisms; deeply purification