

'n Oorsig oor die biologiese behandeling van sianiedbevattende afvalwater*

deur J.H. POTGIETER†

SAMEVATTING

Die noodsaaklikheid vir die behandeling van sianiedbevattende afvalwater vanuit 'n omgewingsbewaringsoogpunt word beklemtoon en die tekortkomings van chemiese en fisiese prosesse vir hierdie doel word kortliks vermeld. Die oorsprong van sianiedbevattende afvalwaters word genoem. Die meganismes van sianiedvervaardiging en -benutting deur fungi en bakterieë word behandel. 'n Opsomming van werk wat gedoen is i.v.m. biologiese sianiedverwydering en -vernietiging asook suksesse wat behaal is en die relevante prosesse word gegee. Ter afsluiting word enkele voordele van biologiese sianiedverwyderingsproesse genoem.

SYNOPSIS

This paper, 'A review of the biological treatment of cyanide-bearing waste water' discusses the necessity for the treatment of cyanide-bearing waste water with a view to the avoidance of environmental pollution, and the limitations of the available chemical and physical processes are referred to briefly. The sources of cyanide-bearing waste waters are mentioned. The mechanisms of production and utilization of cyanide by fungi and bacteria are discussed. The work done in connection with the biological removal and destruction of cyanide is summarized, the successes achieved are described, and the relevant processes are listed. In conclusion, some advantages of biological processes for the removal of cyanide are mentioned.

INLEIDING

Besoedeling van waterbronne as gevolg van nywerheids-uitvloeisels van verskillende industrieë is 'n ernstige en steeds groeiende probleem. Sianied word al sedert die laat negentiende eeu in die herwinning van goud gebruik. Alhoewel sianiedloogoplossings in die goudnywerheid grootliks herwin en hergebruik word, is daar onvermydelik groot volumes sianiedbevattende afvalwater wat ongeskik raak vir gebruik en behandel moet word voordat dit weer in natuurlike waterweë vrygelaat kan word.

Na 'n aanvanklike inkubasietydperk blyk dit dat biotegnologie tans besig is om sy regmatige plek in die mynbounywerheid in te neem. Talle voorbeelde van die bio-oksidasie van ertse en biologie en biosorpsie van metale kan in die literatuur gevind word. Dit wil voorkom asof mynbou-ingenieurs en metallurge, met hul hoofsaaklik chemiese agtergrond en opleiding, besig is om hul vrees vir lewende sisteme as hulpmiddels vir mynbou en afvalwaterbehandeling te oorkom en hierdie biotegnologie ten volle begin eksploteer. Die doel van hierdie artikel is om 'n opsomming te gee van wat reeds bereik is op die gebied van die biologiese behandeling van sianiedbevattende afvalwaters in die hoop dat dit verdere ontwikkelings en innovasies in hierdie rigting sal bevorder.

OORSPRONG VAN SIANIEDBEVATTENDE AFVAL

Sianied word in groot hoeveelhede in die natuur deur plante, insekte en mikroörganismes vervaardig. Hierdie mikroörganismes sluit fungi, bakterieë en alge in. Behalwe in die goudnywerheid (waar sianied 'n noodsaaklike reagens is), word sianied verder ook op groot skaal in

ander nywerhede geproduseer en gebruik gedurende die vervaardiging van chemikalieë, polimere (vir plastieke), farmaseutiese produkte, die herwinning van silwer, asook in die elektroplateringsbedryf, staalnywerheid en steenkoolvergassingsaanlegte.

Uitvloeisels van sianied bevat dikwels ook tiosianaat, gekomplekseerde metaalsianiede, fenole, nitriële en ammoniak en skep 'n akute probleem as gevolg van die uiters giftige aard van sommige van hierdie produkte vir mense, diere, plante, die waterlewe en mikroörganismes. Dit is dus uiters noodsaaklik dat hierdie tipe afvalwater behoorlik behandel moet word.

METODES VIR DIE BEHANDELING VAN SIANIEDBEVATTENDE AFVALWATER

Die tegnologie vir die behandeling van sianiedbevattende afvalwater is hoofsaaklik tussen 1945 en 1955 ontwikkel en behels 'n groot verskeidenheid chemiese en fisiese metodes¹. Die nadeel van hierdie metodes is egter dat daar groot koste aan verbonde is, dat sekondêre giftige produkte (soos bv. Cl₂-gas tydens chlorering) gevorm word, dat dit nie 100 persent effektief is nie (bv. tiosianaat en metaalsianiedkomplekse word nie verwyder nie), en dat die konsentrasie opgeloste stowwe in die finale uitvloeiël verhoog word. Gevolglik het die klem in die jongste tyd al meer op die biologiese behandeling van sianiedbevattende afvalwater begin val.

Om egter die werking van bestaande biologiese behandelingsproesse te verstaan en nuwes te probeer ontwikkel, moet die meganismes van sianiedvervaardiging en -benutting deeglik begryp word.

MEGANISMES VAN SIANIEDVERVAARDIGING DEUR FUNGI EN BAKTERIEE

Daar word beraam dat tot 300 spesies fungi waterstofsianied (d.w.s. HCN of blousuur) kan produseer². Die antibiotiese werking van sekere sianiedvormende fungi

* English translations of this article can be obtained on request from the Information Centre, Mintek, Private Bag X3015, Randburg, 2125 Transvaal.

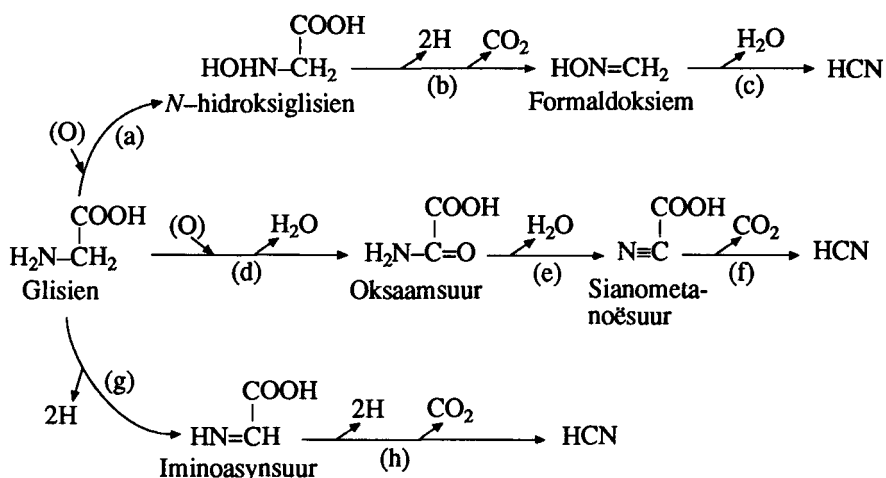
† Afdeling Fisiese Metallurgie/Physical Metallurgy Division, Mintek, Privaatsak X3015, Randburg, 2125 Transvaal.

teen ander fungi en bakterieë berus juis op hul produksie van waterstofsianied.

Die produksie van waterstofsianied deur fungi is in baie opsigte metabolies soortgelyk aan die deur bakterieë. Glisien tree op as die metaboliese voorganger van sianied. Die sianiedkoolstof is afkomstig van die metileenkoolstof(*) van glisien (COOH-CH₂-NH₂), terwyl die koolstofdiksied waarskynlik deur die karboksielgroep vrygestel word.

Alhoewel dit goed bekend is dat die aminosuur glisien die voorganger van waterstofsianied is, is die metaboliese pad waarlangs waterstofsianied gevorm word, nog baie onduidelik.

Die minimum reaksie wat nodig is vir die omsetting van glisien in waterstofsianied en koolstofdiksied behels 'n dekarboksilering en die verwydering van vier elektrone. Daar is drie voorgestelde skemas wat hierdie omsetting kan aantoon³.



Die kringloop wat deur stappe (a), (b) en (c) verteenwoordig word is deur Conn⁴ voorgestel na aanleiding van die analogie daarvan met die aanvanklike stappe in die reaksie waarvolgens plante waterstofsianied uit glikosied vorm. Die dekarboksilasie-stap van hierdie kringloop kan as alternatief ook na die oksidasie van N-hidroksiglisien plaasvind. In hierdie geval kan gliksilaatoksiem, 'n moontlike intermediêr in die waterstofsianiedvorming deur alge, geproduseer word.

Stappe (d), (e) en (f) stel die hoofkomponente van 'n meganisme wat deur Michaels *et al.*⁵ geformuleer is, voor. Daardie skrywers het ook voorgestel dat 'n verdere omskakeling van sianometanoësuur in sianuursuur en waterstofsianied as 'n moontlike newepad in die reaksieverloop kan voorkom.

Die mees onlangse meganisme volgens stappe (g) en (h), waarin 'n imien as intermediêr optree, is deur Wissing⁶ voorgestel. Dit is bekend dat hierdie intermediêr in ander mikrobiiese ensieme, wat aminosuuroksidasie kataliseer, voorkom⁷. Inhibitorstudies deur Wissing⁶ op sianiedbiosintese deur 'n onbekende *Pseudomonas* spesie dui op die teenwoordigheid van 'n flavoproteïen, wat soortgelyk aan aminosuuroksidasie is, in die oksidasie van glisien tot waterstofsianied en koolstofdiksied. Op grond van die

afwesigheid van groeibeperking deur bensoësuur, het Wissing⁶ aangetoon dat 'n D-aminosuuroksidasie nie hier by die produksie van waterstofsianied betrokke is nie.

BENUTTING VAN WATERSTOFSIANIED AS VOEDSEL- EN/OF ENERGIEBRON

As in ag geneem word dat so baie sianied deur industrie en in die natuur geproduseer word, is dit verbasend hoe min navorsing gedoen is in verband met die benutting van sianied as koolstof- en/of stikstofbron vir mikroörganismes.

Die eerste studie in hierdie verband is deur Pettet en Ware⁸ en Ware en Painter⁹ uitgevoer. Daardie navorsers het 'n sianiedbenuttende bakterie, wat waarskynlik 'n aktinomiseet was, geïsoleer uit geaktiveerde slyk wat teen sianied gekondisioneer is. Die bakterie was 'n outotroof en het die sianied in ammoniak omgeskakel.

Nog twee mikroörganismes wat sianied as koolstof- en stikstofbron gebruik, is later deur Winter¹⁰ geïsoleer. Hierdie organismes is fakultatiewe outotrofe, grampositief, en kan vinnig groei op sianied asook 'n verskeidenheid ander organiese nutriënte. Skowronski en Strobel¹¹ het 'n string *Bacillus pumilus*, wat sianied in ammoniak en koolstofdiksied omskakel, uit grond geïsoleer. Sakurai¹² het ook 'n bakterie geïsoleer wat in staat is om sianied af te breek. Verder het Trelawny *et al.*¹³ ook 'n bakterie uit grond geïsoleer

wat sianioasetaat as koolstof- en stikstofbron gebruik. Daar is ook twee *Pseudomonas*-spesies geïsoleer wat sianied kan benut, naamlik *Pseudomonas nonliquefaciens* wat sianied kan oksideer en as 'n koolstof- en stikstofbron gebruik¹⁴, en *Pseudomonas fluorescens* wat sianied as 'n stikstofbron kan benut deur dit in ammoniak om te skakel¹⁵.

MEGANISME VAN SIANIEDBENUTTING

Daar bestaan 'n hele aantal meganismes waarvolgens sianied as koolstof- en/of stikstofbron direk opgeneem of omgeskakel kan word deur:

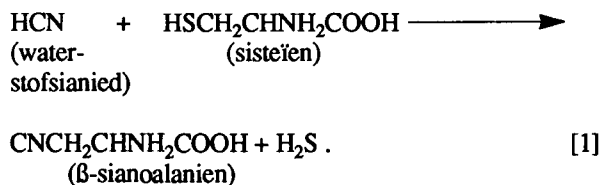
- (i) sianiedvormende plante en bakterieë,
- (ii) sianiedvormende fungi, en
- (iii) nie-sianiedvormende mikroörganismes.

Sianiedvormende Plante en Bakterieë

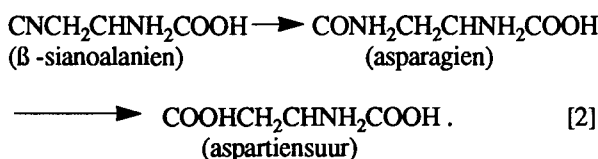
Daar is hoofsaaklik twee meganismes waarvolgens waterstofsianied deur plante en bakterieë benut kan word.

β-siano-alanienvorming^{2,16}

Waterstofsianied kan met behulp van die ensiem *β*-sianoalanien sintase in die neurotoksien, *β*-sianoalanien, omgeskakel word. Die reaksieverloop kan soos volg voorgestel word:



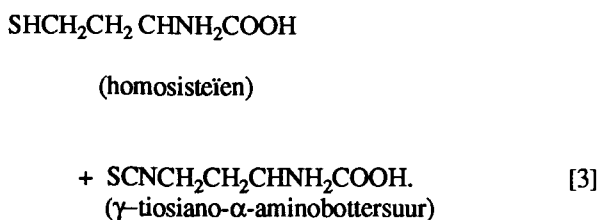
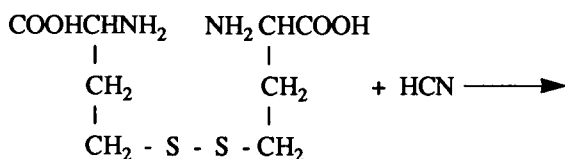
β-sianoalanien kan verder deur nitriëlhidrase- en amidase-ensieme in asparagien en aspartiënsuur omgeskakel word:



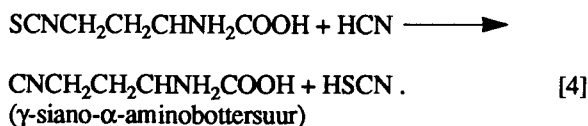
Hoewel dit minder effektief is en laer opbrengste lewer, kan sisteien in reaksie (1) deur O-asetielserien of serien vervang word.

γ-siano-α-aminobottersuurvorming^{2,3,17}

Waterstofsianied kan ook via die ensiem γ-siano-α-aminobottersuursintase in γ-siano-α-aminobottersuur omgeskakel word. Die reaksie verloop in twee stappe met nie-ensiematiese vorming van γ-tiosiano-α-aminobottersuur van homosistien en waterstofsianied as eerste stap:



In die tweede stap van die reaksie word γ-siano-α-aminobottersuur en waterstoftiosianaat gevorm:



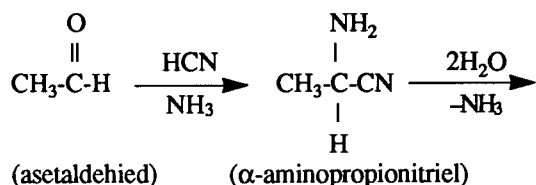
Sianiedvormende Fungi

Wat betref die omskakeling van waterstofsianied deur sianiedvormende fungi, is daar hoofsaaklik drie meganismes ter sprake.

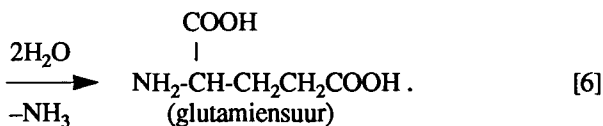
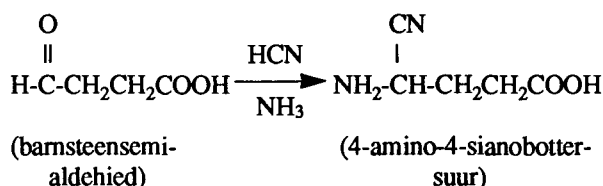
(a) Alanienvorming. Verskeie fungi, bv. *Marasmius oreades*, *Pholiota adiposa*, *Pholio taaurivella* en *Rhizopus nigricans*, kan waterstofsianied in alanien inkorporeer en selfs in 'n mindere mate ook in ander aminosure^{2,18}. Strobel¹⁹ het bevind dat die reaksie via die vorming van α-aminopropionitriël na L-alanien verloop. Die afbraak van die nitriël tot alanien kan op een van twee wyses plaasvind, te wete:

via die vorming van α-aminopropionamied²⁰ in een stap deur nitrilase as gevolg van die werking van die nitriëlaminohidrolase-ensiem^{21,22}.

Die reaksieverloop kan soos volg voorgestel word:



(b) Glutamiënsuurvorming². Glutamiënsuur kan op analoë wyse as alanien van barnsteen-semialdehyd en waterstofsianied gevorm word. Die reaksie verloop via 4-amino-4-sianobottersuur soos in die onderstaande skema aangetoon²³:



Strobel¹⁹ het verder ook 'n sikliese omskakeling van waterstofsianied in koolstofdiksied deur die werking van verskillende ensieme voorgestel. In so 'n geval word slegs die sianiedstikstof benut en die reaksieverloop kan soos volg voorgestel word:

So, byvoorbeeld, het Ludzack en Schaffer²⁵ reeds in 1962 aangetoon dat sianied, sianaat en tiosianaat effektief afgebreek kan word deur geaktiveerde slyk wat vir 2 tot 3 weke vooraf gekondisioneer is. Die maksimum sianied-konsentrasie wat effektief behandel kon word, was 60 mg/l. Daar is ook bevind dat slyk wat tiosianaat bevat het, vinniger gekondisioneer het as slyk wat net sianied of sianaat bevat het. Slyk wat sianaat bevat het was onstabiel en is deur wisselings in beladings en temperatuur beïnvloed, terwyl slyk wat sianied en tiosianaat bevat het, redelik bestand teen wisselings was. Lae temperature het laer effektiwiteit en gevolglik faling van die hele stelsel tot gevolg gehad. Die slyk wat sianaat en tiosianaat bevat het, was minder sensitief vir die invloed van lae temperature as slyk wat sianied bevat het.

Studies deur Nesbitt *et al.*²⁶ het getoon dat gekondisioneerde geaktiveerde slyk sianied as 'n koolstof- en stifstofbron kan gebruik met 98 persent omskakeling van sianied in koolstofdiksied. Meer onlangs het Gaudy *et al.*²⁷ aangetoon dat 'n verlengde belugtingsproses effektief organiese substrate, sowel as ammoniak en sianied (10 tot 20 mg/l), kan verwyder. In nog 'n onlangse ondersoek²⁸ waarin geaktiveerde slyk geleidelik en oor 'n lang periode gekondisioneer is, is bevind dat die behandeling van sianiedbevattende afvalwater, met sianiedkonsentrasies van tot 200 mg/l, teen redelike organiese beladings moontlik is. Dit blyk dat die nitrifiserende bakterieë nie noemenswaardig meer bestand word teen sianied nie, maar dat die werking van die sianiedbenuttende bakterieë beskerming aan die nitrifiserende bakterieë verskaf teen die inhibitor werking van sianied. Dit kon verder vasgestel word dat die primêre probleem in die behandeling van hoësterkte afvalwater wat afkomstig van kooksoonde is blykbaar die algemene giftigheid van hoër organiese beladings is. Dit sal die effektiwiteit van al die mikroorganismes beïnvloed.

Pettet en Mills²⁹ het syfelbeddings opgestel en die omskakeling van sianied in huishoudelike slyk wat sianied en verskeie metaalsianiedkomplekse bevat het, ondersoek. Hulle het bevind dat sianiedkonsentrasies van tot 150 mg/l na kondisionering in die syfelbeddings afgebreek kon word. Daar is ook aangetoon dat baie min sianied in die uitvloeisels voorgekom het as daar oorspronklik kalium-, sink- en kadmiumsianiedkomplekse in die afvalwater teenwoordig was. Konsentrasies van tot 100 mg/l is na deurvloei deur die syfelbeddings omgeskakel. Heelwat minder sukses is egter behaal met die afbraak van sianied in uitvloeisels waarin koper-, nikkell- en ystersianiedkomplekse voorgekom het.

Mikami en Misono³⁰ het aangetoon dat gekondisioneerde geaktiveerde slyk ook redelike hoë konsentrasies van metaalsianied n.l. 100-105 mg/l, kan afbreek. Behoorlike kondisionering het gelei tot die omskakeling van sianied uit Cr(vi)- en Cu(II)-sianiedkomplekse in ammoniak, nitriete en nitrate, met 'n effektiwiteit van 85 tot 95 persent vir die proses. Ni(n)-sianiedkomplekse het egter onveranderd gebly.

Die omskakeling van sianied hoef nie net aërobies plaas te vind nie. Studies deur Howe³¹ met 'n anaërobiese tweestadiumverteerder het getoon dat, met 'n sorgvuldig

beheerde primêre stadium en gedeeltelike hersirkulering van slyk vanaf die tweede stadium, uiters effektiewe afbraak van hoë konsentrasies sianied teen hoë beladings-tempo's verkry kan word.

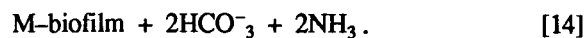
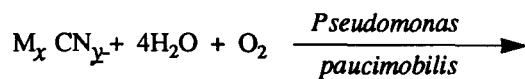
'n Vergelykende studie³² van die effektiwiteit waarmee 'n roterende skyfreaktor, 'n syfelbedding, 'n biologiesbelugte filter en 'n geaktiveerde slykproses sianiedkonsentrasies van 60 mg/l in mynuitvloeisels verminder het, het getoon dat die roterende skyfreaktor die beste resultate opgelewer het.

Verdere ontwikkelings van laasgenoemde proses het gelei tot waarskynlik die grootste suksesverhaal in die biologiese behandeling van sianiedbevattende afvalwater, naamlik die metode wat tans by Homestake Mining Company in Suid-Dakota, V.S.A.³³ toegepas word. Hierdie proses behels die biologiese oksidasie van sianied onder aërobiese toestande deur die *Pseudomonas paucimobilis* in roterende skyfreaktors. Die sianied word na ammoniak geoksideer wat weer verder deur die werking van *nitrosomonas* en *nitrobacter* in nitriete en nitrate omgeskakel word. Tiosianaat en metaalsianiedkomplekse, veral koper-sianied, word ook in die proses verwyder. Giftige swaarmetale word verwyder deur adsorpsie in die geproduseerde biomassa of in die biofilm op die roterende skyf. Sianiedkonsentrasies word in die behandelingsproses van 4,1 mg/l in die invloei tot 0,07 mg/l verminder, terwyl tiosianaatkonsentrasies na behandeling tipiese afnames van 62,0 tot 0,05 mg/l toon. Hierdie suksesvolle aanleg, wat sedert 1984 in bedryf is, behandel ongeveer 21 000 m³ water per dag en het oor die afgelope ses jaar se bedryf elke jaar 'n toenemende koste-effektiwiteit getoon in terme van koste per kilogram sianied wat behandel is, asook per kubieke meter uitvloeisel wat behandel is³⁴. Verdere voordele van hierdie proses is dat dit oor 'n groot temperatuurgebied (5 tot 28°C) effektief is en dat groot fluktuasies in invloei volume en samestelling gehanteer kan word. Dit blyk verder ook dat die muterende bakterieë met elke nuwe generasie meer effektief word.

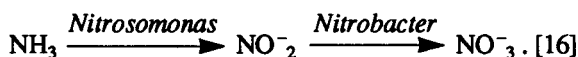
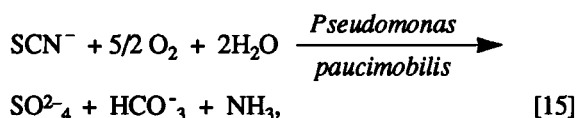
Uitvloeisel vanaf die roterende skyfreaktors gaan na besinktenks waar geproduseerde biomassa vanaf die skywe verwyder word voordat finale filtrering deur dubbelmedium sandfilters plaasvind. 'n Klein gedeelte van die finale uitvloeisel gaan na 'n toksiese toetsfasiliteit waar forelle en ander organismes gebruik word om die kwaliteit van die uitvloeisel te evalueer. Die enigste chemiese byvoeging wat in die proses gedoen word, is gekonsentreerde fosforsuur (10ml/min) wat nodig is vir die effektiewe werking en omgeskakeling gedurende die nitrifikasie stadium.

Die werking van die proses kan opgesom word in drie biologiese fases³³.

(a) Bakterieë word gebruik om sianied, tiosianaat en ammoniak te oksideer volgens vergelykings (14) tot (16):



Die tempo van afbraak vir metaalsianiedes is in die orde $Zn > Ni > Cu > Fe$. Ystersianied word nie slegs afgebreek deur bakteriese werking nie, maar ook geadsorbeer in die proses.



- (b) Die tweede biologiese fase omhels bio-adsorpsie van die swaarmetale en gesuspenderde vastestowwe in die biofilm.
- (c) Die finale uitvloeisel word geëvalueer deur gebruikmaking van 'n biologiese toksiese toets-fasiliteit.

Skematies kan die hele proses voorgestel word m.b.v. 'n vloei skema (Figuur 1).

Die enigste werklike nadeel van hierdie hele proses is dat sianiedkonsentrasies wat te hoog is (hoër 200 mg/l) die werking van die bakterieë inhibeer.

Fungi

Die ontdekking dat fungi sianiedhidratase vorm wat sianied na formamied kan omskakel, kan dalk die grootste deurbraak in biologiese laekostebehandeling van sianied-bevattende afvalwaters teweegbring.

Onsuiver swamvlokke van die fungi *Stemphylium loti*, *Gleocercospora sorghi* en *Fusarium moniliforme* asook gestabiliseerde, met poli-elektroliet geïmmobiliseerde vloeksuspensies van hierdie fungi is in kolomme geplaas en gebruik om die afbraak en omskakeling van sianied-bevattende uitvloeiels te ondersoek³⁵. Resultate het getoon dat *Gleocercospora sorghi* en *Stemphylium loti* volledige omskakeling van 70 mM (\approx 2500 mg/l) sianied in formamied lewer. Die konsentrasie van die sianied in die uitvloeisel was minder as 2 μ M (\approx 0,05 mg/l). Uitvloeisel pH moet verkieslik tussen 7 en 10 wees voordat kontak met die geïmmobiliseerde vloeksuspensies plaasvind. Die hele proses is gepatenteer deur ICI³⁶ en word bemark onder die naam 'CYCLEAR'.

Die groot voordele van hierdie stelsel is dat dit slegs 'n lae aanvanklike kapitaalkostes verg en onmiddellik sianied-konsentrasies tot so hoog as 8000 mg/l kan behandel son-

der dat giftige reaksieprodukte gevorm word. Die nadeel van hierdie proses is dat komplekse metaalsianiede nie afgebreek word nie en dat die geïmmobiliseerde vlokke vervang moet word wanneer die sianiedhidratase aktiwiteit uitgeput raak.

Navorsing in Kanada³⁷ het daarop gedui dat 'n *Bacillus* spesies wat uit die Ottawa Munisipale Rioolaanleg geïsoleer is, 'n buitengewoon goeie vermoë het om sianied af te breek. 'n Tempo van 17,4 μ mol/ml/h vir die afgebreek van CN^- is gevind en hierdie organisme het ook 'n beter vertoning gelewer as wat met die ICI proses verkry is.

INVLOED VAN GELYKTYDIGE VOORKOMS VAN FENOLE

Steenkoolvergassingsindustrieë genereer benewens sianied in groot volumes, verder ook fenole, in hul afvalwaters. Werk deur Shivaram and Parhad^{38,39} op hierdie tipes uitvloeisel het aangetoon dat die bakterie *Pseudomonas acidovrans* wat uit grond geïsoleer is, in staat was om sianiedkonsentrasies so hoog as 53 mg/l in die teenwoordigheid van tot 5mg fenol per liter af te breek. Sianiedafbraak het plaasgevind in die pH-gebied 7,1 tot 9,1 en die sianied is gemetaboliseer met die vorming van ammoniak. Die chemiese suurstofbehoefte (CSB) is ook aansienlik verminder tydens die proses.

Nog onlangse werk in hierdie verband deur Richards en Shieh⁴⁰ in die V.S.A. het bevestig dat effektiewe vernietiging van sianied en tiosianaat moontlik is in 'n anoksiese-oksiese (aërobiese) geaktiveerde slykproses waarin fenole as koolstofbron gebruik is vir denitrifikasie reaksies. Volledige verwydering van sianied (96 persent) en tiosianaat (90 persent) is verkry vir konsentrasies so hoog as 60mg CN^- en 100 mg SCN^- per liter in die invloeisel. Organismes vanaf 'n munisipale rioolaanleg is gebruik en geselekteerde blootstelling van hierdie sianiedbenuttende bakterieë aan die anoksiese omgewing met hoë suurstof stress het geensins hul aktiwiteit in die oksiese (aërobiese) omgewing beïnvloed nie. Dit blyk asof mikrobiologiese oksidasie na ammoniak die belangrikste meganisme vir die afbraak van sianied en tiosianaat in hierdie ondersoek was.

In 'n interessante bevinding deur Fedorak en Hruday⁴¹ is aangetoon dat anaërobiese kulture wat gekondisioneer is teen sianied, beide sianied en fenol kon afbreek met 'n daaropvolgende produksie van metaan. Die intermediêre produk in die afbraak van sianied kon egter nie geïdentifiseer word nie. Hierdie waarneming toon aan dat anaërobiese behandeling nie alleen fenol uit hoë sterkte ver-

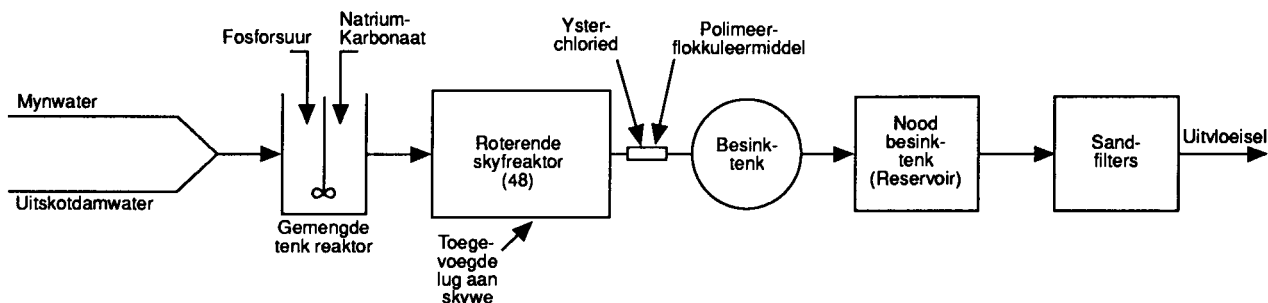


Fig. 1—Skematiese vloei-skema van die biologiese behandelingsaanleg te Homestake Mine

gassingsafvalwater kan verwyder nie, maar gelyktydig ook die sianied daarin afbreek.

DIE SUID-AFRIKAANSE TONEEL

In Suid Afrika was daar veral in die laaste vyf jaar groeiende belangstelling in die bio-afbreekbaarheid van sianiedbevattende afvalwater. Navorsing wat by Nasionale Chemiese Produkte (NCP) te Germiston gedoen is⁴², het 'n bakterie van die *Bacillus* spesie asook 'n fungus van die *Hipomiseet* groep opgelewer wat beide in staat is om 'n sianiedkonsentrasie van 100 mg/l tot minder as 1 mg/l te verminder in 30 tot 60 minute. Twee verskillende ensiem-sisteme is verantwoordelik vir die afbraak van sianied deur die bakterie en die fungus, soos duidelik gesien kan word uit die verskillende reaksieprodukte wat gevorm word. Die omskakeling van sianied na ammoniak en formiaat deur die bakterie verloop volgens die reaksie:



terwyl die fungus sianied verwyder deur dit om te skakel na formamied volgens die reaksie:



Ongelukkig is nie die bakterie of die fungus in staat om yster- en kopersianiedes af te breek en te verwyder nie. Soos alle biologiese prosesse, is ook hierdie een pH-afhanklik. Aanvanklike indikasies is dat beide die bakterie en fungus sianied afbraak kan bewerkstellig by 'n pH so hoog as 10,5, maar daar moet gewaak word teen hoër waardes aangesien die effektiwiteit van die proses dan afneem. Effektiewe werking is waargeneem tot by 'n pH-waarde so laag as 6,5. Aangesien die biologiese afbraak van sianiedes in hierdie twee prosesse nie die konsentrasie van die sianied tot laer as 0,5 mg/l kon verlaag nie, is gevind dat alle behandelde oplossings nog steeds goud logging veroorsaak het. Gevolglik kon behandelde afvalwaters nie gehersikuleer word nie.

Die maatskappye JCI en Genmin is ook betrokke by navorsing en ontwikkelingswerk in verband met die biologiese afbraak van sianied. Ongelukkig is die werk egter van 'n vertroulike aard en is geen inligting daaroor beskikbaar nie. In 'n baie interessante navorsingsprojek by die Randse Afrikaanse Universiteit (RAU)⁴³, waarin die presipitasie van goud (i) sianied deur 'n *Acinetobacter sp.* ondersoek is, is toevallig gevind dat sianied ook in die proses verwyder word. Die bakterie het goud (i) sianied gepresipiteer uit oplossings van kaliumdisiano-ouraat in die teenwoordigheid van ferro-ione (Fe^{2+}) en opgeloste suurstof in die medium, en terselfdertyd van die sianied as koolstof- en stikstofbron benut. Gevolglik is elke vrygestelde sianiedioon deur die presipitasie van 'n goud (i) sianied 'molekuul' afgebreek deur die werking van die *Acinetobacter* bakterieë. Hierdie sianiedafbraak het klaarblyklik ekstra-sellulêr plaasgevind en geen intra-sellulêre akkumulاسie van goud is waargeneem nie. Die aard van die ensiem wat by hierdie proses betrokke is, moet nog vasgestel word. Behalwe vir die effektiewe sianiedafbraak funksie, kan dit die verdere voordeel inhou dat dit 'n

metode verskaf vir die skeiding van verskillende edelmetaalsianiedes.

GEVOLGTREKKINGS

Uit die werk wat tot op hede uitgevoer is, kan afgelei word dat 'n groot aantal mikroörganismes reeds geïdentifiseer is wat vir die biologiese afbraak van sianied aangewend kan word. In hierdie verband blyk die bakterieë van die *Bacillus* en *Pseudomonas* spesies die belowendste vir aanwending op 'n kontinue basis. Indien gereelde vervanging van aktiewe materiaal in 'n laer-koste aanwending die gekose keuse is, is daar verskeie fungi wat vir gebruik oorweeg kan word. Alhoewel alle biologiese sisteme se funksionering pH-afhanklik is, toon bestaande navorsingsresultate dat biologiese afbraak van sianied oor 'n wye pH-gebied van ongeveer 6,5 tot 10,5 moontlik is. Dit wil verder voorkom asof matige konsentrasies van ander organiese stowwe, bv. fenole, nie 'n te ernstige invloed het op die werking van die sianied-verwyderende mikroörganismes nie en in sekere gevalle baie voordelig is omdat dit as 'n koolstofbron dien vir veral nitrifiserende bakterieë, wat op hul beurt weer gevormde ammoniak van die proses verwyder.

Behandeling van redelike hoë konsentrasies sianied in die afvalwater binne 'n redelike tydsverloop blyk moontlik te wees. Die feit dat metaalsianiedes nie altyd en volledig afgebreek en/of verwyder word nie, is tans die Achilles hiel van hierdie tegnologie. 'n Faktor wat klaarblyklik ook van groot belang is, is die akklimatisering van die stelsel voor volle inbedryfstelling. Die feit dat biologiese afbraak van sianied in beide aërobiese sowel as anaërobiese toestande in 'n verskeidenheid van stelsels en reaktorontwerpe geïllustreer is, laat die indruk ontstaan dat hierdie aspekte nie van kritiese belang is vir die suksesvolle werking van so 'n proses nie.

Tans is die enigste beproefde grootskaalse biologiese behandelingsproses vir sianiedverwydering die een wat by die Homestake Mine in die V.S.A. toegepas word. Dit blyk egter dat daar tans 'n magdom inligting beskikbaar is wat bloot wag op toepassing. In beginsel behoort daar dus geen probleem te wees om 'n geskikte spesie of spesies bakterieë, reaktorontwerp en bedryfsparameters te kies en ten minste 'n loodsaanleg te ontwerp nie. Die probleem is skynbaar 'n gebrek aan bewustheid, kennis en waagmoed eerder as gebrekkige inligting en beskikbare tegnologie. Biologiese behandeling van sianiedbevattende afvalwater is definitief moontlik en koste doeltreffend.

ERKENNING

Hierdie referaat word met Mintek se toestemming gepubliseer.

LITERATUURVERWYSINGS

1. SABBAN, W., en HELWICK, R. Cyanide waste treatment technology—the old, the new and the practical. *Plating and Surface Finishing*, vol. 67, no. 8. 1980. pp. 56–58.
2. KNOWLES, C.J. Micro-organisms and cyanide. *Bact. Rev.*, vol. 40, no. 3. 1976. pp. 652–680.
3. VENNESLAND, B., CONN, E.E., KNOWLES, C.J., WESTLEY, J., en WISSING, F. (red.). *Cyanide in biology*. Londen en New York, Academic Press, 1981. pp. 233–257.
4. CONN, E.E. Biosynthesis of cyanogenic glycosides. *Naturwissenschaften*, vol. 66. 1979. pp. 28–34.

5. MICHAELS, R., HANKES, L.V., en CORPE, W.A. Cyanide formation from glycerine by nonproliferating cells of *Chromobacterium violaceum*. *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 111. 1965. pp. 121–125.
6. WISSING, F., Cyanide formation from oxidation of glycerine by a *Pseudomonas species*. *J. Bacteriol.*, vol. 117. 1974. pp.1289–1294
7. SMITH, E.L., AUSTEN, B.M., BLUMENTHAL, K.M., en NYE, J.F. Glutamate dehydrogenases. *The enzymes*. Boyer, P. (red.). New York, Academic Press, 1975. vol. XI, pp. 293–3;67.
8. PETTET A.E.J., en WARE, G.C. Disposal of cyanide wastes. *Chem. Ind.* 1955. pp. 1232–1238.
9. WARE, C.G., en PAINTER, H.A. Bacterial utilization of cyanide. *Nature*, vol. 175. 1955. p. 900.
10. WINTER, J.A. The use of a specific actinomycete to degrade cyanide wastes. *Proceedings of the 18th Industrial Waste Conference, Purdue University, Indiana, Massachusetts*, 1963. pp. 703–716.
11. SKOWRONSKI, B., en STROBEL, G.A. Cyanide resistance and cyanide utilization by a strain of *Bacillus pumilus*. *Can. J. Microbiol.*, vol. 15. 1969. pp. 93–98.
12. SAKURAI, Y. *Nippon Muzushori Seibutsu Gakkaishi*, vol. 1. 1964. p. 23.
13. TRELAWNY, G.S., SCHATZ, V., BARTH, K., en SCHATZ, A. Microbiological metabolism of organic and inorganic cyanides. *Proc. Pa. Acad. Sci.*, vol. 30. 1956. pp. 44–53.
14. PUTILINA, N.T. Microbes oxidising thiocyanate and cyanide compounds in waste waters of coke by-product plants. *Mikrobiologiya*, vol. 30. 1961. pp. 262–266.
15. KNOWLES, C.J., en HARRIS, R.E. The conversion of cyanide to ammonia by extracts of a strain of *Pseudomonas fluorescens* that utilizes cyanide as a source of nitrogen for growth. *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 20. 1983. pp. 337–341.
16. KNOWLES, C.J. Microbiological degradation of cyanide. *Proceedings of Biotech '85*, Geneva, 1985. pp. 537–542.
17. BRYSK, M.M., LAUNGER, C., en RESSLER, C. γ -cyano- α -L-aminobutyric acid. A new product of cyanide fixation in *Chromobacterium violaceum*. *J. Biol. Chem.*, vol. 245. 1970. pp. 1156–1160.
18. STROBEL, G.A. Hydrocyanic acid assimilation by a psychrophilic basidiomycete. *Can. J. Biochem.*, vol. 42. 1964. pp. 1637–1639.
19. STROBEL, G.A. The fixation of hydrocyanic acid by a psychrophilic basidiomycete. *J. Biol. Chem.*, vol. 241. 1966. pp. 2618–2621
20. FRY, W.E., en MILLAR, R.L. Cyanide degradation by an enzyme from *Stemphylium loti*. *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 151. 1972. pp. 468–474.
21. ROBINSON, W.G., en Hook, R.H. Ricinine nitrilase. I. Reaction product and substrate specificity. *J. Biol. Chem.*, vol. 239. 1964. pp. 4257–4262.
22. THIMANN, K.V., en MAHADEVAN, S. Nitrilase. I. Occurrence, preparation and general properties of the enzyme. *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 105. 1964. pp. 133–141.
23. STROBEL, G.A. 4-amino-4-cyanobutyric acid as an intermediate in glutamate synthesis. *J. Biol. Chem.*, vol. 242. 1967. pp. 3265–3269.
24. WHITE, J.M., JONES, D.D., HUANG, D., en GAUTHIER, J.J. Conversion of cyanide to formate and ammonia by a pseudomonad obtained from industrial wastewater. *J. Ind. Microbiol.*, vol. 3. 1988. pp. 263272.
25. LUDZACK, F.J., en SCHAFFER, R.B. Activated sludge treatment of cyanide, cyanate and thiocyanate. *J. WPCF*, vol. 34. 1962. p. 320.
26. NESBITT, J.B., KOHL, H.R., en WAGNER, E.L. Aerobic metabolism of potassium cyanide. *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, vol. SA1. 1960 pp. 1–14.
27. GAUDY, A.F., GAUDY, E.T., FENG, Y.J., en BRUEGGEMANN, G. Treatment of cyanide waste by the extended aeration process. *J. WPCF*, vol. 54. 1982. p. 153.
28. HARDEN, D., JONES, D.D., en GAUTHIER, J.J. Adoption of an industrial activated sludge process to the removal of cyanide. *Proceedings of the 38th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette, Indiana, Massachusetts*, 1983. pp. 289–298.
29. PETTET, A.E., en MILLS, E.V. Biological treatment of cyanides, with and without sewage. *J. Appl. Chem.*, vol. 4. 1954. pp. 434–444.
30. MIKAMI, E., en MISONO, T. Microbial purification of some specific industrial wastes. XI. Effect of heavy metal ions on cyanide waste treatment and control of the treatment with cyano-sensor. *J. Ferment. Technol.*, vol. 46. 1968. pp. 1056–1066.
31. HOWE, R.H.L. Biodestruction of cyanide-wastes—advantages and disadvantages. *Int. J. Air Water Poll.*, vol. 9. 1965. pp. 463–478.
32. MUDDER, T.I., en WHITLOCK, J.L. Biological treatment of cyanidation wastewater. *Proceedings of the 38th Industrial Waste Conference, Purdue University, Indiana, Massachusetts*. 1983. pp. 279–289.
33. WHITLOCK, J.L. Performance of the Homestake Mining Company biological cyanide degradation wastewater treatment plant. Aug. 1984–Aug. 1986. Presented at the SME Annual Conference, Denver, Colorado, Feb. 1987.
34. WHITLOCK, J.L. The advantages of biodegradation of cyanides. *J. Met.*, Dec. 1989. pp. 46–47.
35. NAZLAY, N., KNOWLES, C.J., BEARDSMORE, A.J., NAYLOR, W.T., en CORCORAN, E.G. Detoxification of cyanide by immobilized fungi. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 33B. 1983. pp. 119–126.
36. ICI, European Patent Application no. 82301140.8, 1982.
37. GOULD, W.D., BEAUDETTE, L., en MCCREARY, R.G.L. Destruction of cyanide from gold mill effluents using enzymes. *Proceedings of the 3rd Annual General Meeting of Biominet, Toronto, Canada, 1986*. Paper 2, Session 1.
38. SHIVARAMAN, N., en PARHAD, N.M. Biodegradation of cyanide by *Pseudomonas acidovorans* and influence of pH and phenol. *Indian J. Environ. Health.*, vol. 27. 1985. pp. 1–8.
39. SHIVARAMAN, N., en PARHAD, N.M. Biodegradation of cyanide in a continuously fed aerobic system. *J. Environ. Biol.*, vol. 5. 1984. pp. 273–284.
40. RICHARDS, D.J., en SHIEH, W.K. Anoxic-oxic activated sludge treatment of cyanides and phenols. *Biotechnol. and Bioeng.*, vol. 33. 1989. pp. 32–38.
41. FEDORAK, P.M., en HRUDEY, S.E. Cyanide transformation in anaerobic phenol-degrading methanogenic cultures. *Wat. Sci. Tech.*, vol. 21. 1989. pp. 67–76.
42. GOKOOL, P. Biological degradation of cyanide. *Proceedings of the Symposium Cyanide in Gold Processing: The next 100 years*, Sandton, R.S.A. 1990.
43. FINNEGAN, I., TOERIE, S., ABBOTT, L., en RAUBENHEIMER, H.G. Precipitation of gold (I) cyanide from dicyanoaurate solutions by an *Acinetobacter sp.* *Proceedings of the Symposium Cyanide in Gold Processing: The next 100 years, Sandton, R.S.A. 1990*.