Y 841991

分类号_____ 学号 20448

西安建筑科技大学

学位论文

大孔阴离子交换树脂回收氰化物的应用基础研究

作者 何 敏

指导教师姓名 兰新哲 教 授

朱国才 副研究员

申请学位级别 硕 士 专 业 名 称 冶金物理化学

论文提交日期 2005.04 论文答辩日期 2005.05

学位授予单位 西安建筑科技大学

答辩委员会主席_____

评 阅 人_____

_____

大孔阴离子交换树脂回收氰化物的应用基础研究*

专　业：冶金物理化学
研究生：何　敏
导　师：兰新哲 教授
　　朱国才 副研究员

摘　要

本文从物理化学角度研究离子交换树脂对氰化物的吸附解吸性能及机理，旨在为工业应用提供理论基础。本文采用静态法和动态法进行实验，系统考察了酸度、温度、溶液浓度、时间、树脂用量及溶液流速等因素对 $D296_R$ 和 D261 树脂吸附氰化物的影响，绘制了吸附等温线，推导出吸附过程的热力学函数，测定了吸附的表观速率常数和动力学参数，选择出了一种很有前景的解吸剂并确定了解吸条件，并用红外光谱法初步探索了吸附的机理。结果表明，大孔强碱性阴离子交换树脂 $D296_R$ 和 D261 都能有效地吸附简单氰化物和金、银、铜、锌、铁的氰络合物，热力学实验表明吸附等温线符合 Freundlich 方程，吸附过程属于优惠吸附。实验的动力学数据表明吸附在室温下是瞬时反应，静态吸附过程主控步骤为 Body 液膜扩散。确定 $D296_R$ 和 D261 树脂对氰化物的静态饱和吸附容量分别为 27.58mg/ml 湿树脂和 25.28mg/ml 湿树脂，动态饱和吸附容量分别为 28.02mg/ml 湿树脂和 26.64mg/ml 湿树脂。两种大孔阴离子交换树脂对氰化物吸附的本质都为物理吸附。选择了一种代替酸洗脱的解吸剂 MN，简化了解吸过程，无二次污染且解吸率可达 96%以上。10 次的稳定性实验树脂的吸附率均能保持 93%左右。用所选树脂回收氰化物具有吸附速率快、易解吸、受温度影响小、操作简单、无潜在二次污染、吸附容量大、试剂消耗少、成本低等优点，是很有工业应用前景的回收氰化物的树脂。

关键词：氰化物；离子交换树脂；回收；吸附；解吸

* 本研究得到国家 863 项目（2003AA32X090）的资助

An application fundamental study on recorvery cyanide by macroporous anion exchange resin*

Speciality: Physical chemistry of metallurgy
Postgraduate: He Min
Advisor: Professor Lan Xinzhe
Associate Professor Zhu Guocai

Abstract

This paper mainly deals with the performance and mechanics of adsorption and desorption cyanide by macroporous anion exchange resin , it is expected to provide theoretical basis for industrial applications.The experiments in this paper are operated by static and dynamic methods. The effects of acidity, temperature, cyanide concentration, adsorption time, resin dosage and flow rate on $D296_R$ and D261 resins adsorption cyanide are systematically investigated. The adsorption isotherm on alkaline anion exchange resin is drawn, the thermodynamic function of adsorption process is deduced, the apparent adsorption rate of cyanide and dynamics parameter is measured, a kind of promising eluant selected and the conditions of elution are determined, at the same time, adsorption mechanism is studied initially by infra-red spectrometry. The test results show that free cyanide, metallic cyanide complexes such as zinc cyanide, copper cyanide, iron cyanide, gold and silver cyanide can be well adsorped by $D296_R$ and D261 macro porous strong basic anion exchange resin. The adsorption behavior of two resins for cyanide obeys the Freundlich isotherm and the adsorption process is concluded to be a favorable adsorption. Dynamic data from the static experiment indicate that this adsorption is instantaneous reaction under the room temperature conditions, and main control step of two resins adsorbing cyanide is body liquid membrane diffusion. It is determined that the static and dynamic saturate adsorption capacity of wet $D296_R$ resin are 27.58mg/ml and 28.02mg/ml respectively, and those of wet D261 are resin 25.28mg/ml and 26.64mg/ml respectively. The adsorption principles of two resins are both physical adsorption. At the same time, the MN as eluant instead of acid is selected and elution ratio can reach above 96%. 10 circles of the stable experiments show that the resins are stable, and their adsorption ratio could be maintained around 93%. Recovery cyanide using $D296_R$ and D261 resins has the advantages of little influence by temperature, high speed, easy elution, simple operation, no second

*This paper is supported by Chinese national sustentation project 863（2003AA32X090）

pollution, high adsorption capacity, and low cost and dosage etc. Therefore, $D296_R$ and D261 resins have promising industry application in recovering cyanide.

Key words: Cyanide; Ion exchange resin; Recovery; Adsorption; Elution

声　明

本人郑重声明我所呈关键所在论文是在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人或其他人在其它单位已申请学位或为其他用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名：何敏　　日期：2005.5.1

关于论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部内容，可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存论文。

（保密的论文在论文解密后应遵守此规定）

论文作者签名：何敏　导师签名：[illegible]　日期：2005.5.6

1 前 言

1.1 研究背景

本文是国家“863”资助课题《提金氰化物污染治理与综合回收成套技术及装备开发》（2003AA32X090）中的部分研究内容。

氰离子具有很强的络合作用，故氰化物被大量用于从矿石中浸取稀贵金属。氰化法提金具有常温、常压下浸出速度快，浸出率高，药耗（氰化物耗量）低、对设备无腐蚀等特点，因而一直应用到现在。在今后几十年内，氰化法仍然是提金的主要方法。在黄金提取中，用作浸取剂的剧毒氰化物仅少部分被消耗，大部分经处理后随废液或尾矿浆排放。现有的处理技术不仅会造成严重的环境污染，而且使大量已溶有价金属被白白排掉，使资源未能有效利用。另外，上世纪末西部某氰化提金厂10吨氰化物外泄事故和2000年福建上杭发生的7吨多氰化物外泄事故[1]造成了巨大的经济损失，引起了全社会的关注。因而含氰废液安全排放、生态环境污染治理及重建成为亟待解决的重大问题，也是全社会和各级政府普遍关注的重大问题之一。因此开展含氰废水中氰化物及有价金属回收的理论研究工作，不仅能为工业生产、生态重建提供重要的科学依据，而且具有长远的经济效益、环境效益和社会效益，随之产生的对黄金生产重点地区经济发展、山川秀美等具有重大现实意义和深远的历史意义。

国内外对提金氰化物污染控制与治理一直都很重视，也开发了一系列治理办法。主要分为二种类型：

第一种类型：氰化物直接破坏法。这类方法主要包括碱性氯化法、臭氧氧化法、过氧化氢法、SO_2-空气法、电解氧化法、生化处理法、空气吹脱法、自然净化法等。主要靠加入氧化剂并调整介质酸碱度而使剧毒氰化物氧化为无毒或低毒产物排放。这种方法在我国金矿仍有少量市场。本方法是消耗型被动式治理方法，成熟但成本高，生产厂家往往因成本问题而用氧化剂不是导致不彻底外排，就是给环境造成新的危害，且基本没经济效益，黄金生产厂家也不愿接受。

第二种类型：氰化物再生回收法。主要有贫液的直接返回使用，硫酸酸化法（密尔斯－克鲁法），硫酸锌－硫酸法（基科法），活性炭吸附法，萃取法，液膜法，离子交换树脂吸附法等。这些方法总体上讲，贫液的直接返回使用构思很好，但也避免不了洗水及含氰固体物的外排，存在有潜在污染。其它方法除酸化法外，我国在技术和设备方面还未完全过关，而处于半工业实验阶段。而有较高科技含量的氰化物和有价金属同时回收技术仍然处于工业实验阶段。

第一种处理技术不仅会造成严重的环境污染，而且使含氰废水中大量有价已溶金属被白白排掉，使资源未能有效利用，因此，上述的第二种方法是较好的方法。开展氰化废液中氰化物和有价金属的回收研究工作[2],不仅会产生较大的经济效益、环境效

益和社会效益，而且与行业的关键难题紧密结合，具有重要的科学意义。

现有的主要回收方法如酸化法、离子交换法等在很多场合下难以达到预期的处理效果，近年来，离子交换法被国内外学者认为是有一定工业应用价值、回收效果好又有经济效益的处理方法。树脂法在国外较成功，且效益好，但国内应用的不多。目前，国内外都重视第二种方法，尤其是树脂法[3]，但是我国在该法研究中存在以下问题：

1）现有的树脂法用于尾液回收中虽然可行，但存在过程缓慢、吸附困难、吸附容量小、树脂易被氧化等问题。

2）现有文献对树脂吸附氰化物的物理化学性能进行研究，理论基础薄弱。

3）现有树脂法吸附含氰尾液之后残余氰化物太高（一般≥15mg/L），仍需要破坏法补充处理达标外排,成本高。另外氰化物再生也困难，有价金属利用率相对较低,效益低,资源化程度低。

4）对吸附有氰化物的树脂一般采用酸解吸，设备要求高，操作复杂，且容易造成潜在二次污染。

上述诸问题是国际黄金界氰化物综合利用普遍关注的共同问题，也是本论文研究的目标。

1.2 氰化物的毒性及对环境的危害

大多数无机氰化物属剧毒，高毒物质，极少量的氰化物（每千克体重数毫克就会使人、畜在很短的时间内中毒死亡，含氰化物浓度很低的水（<0.05mg/L）也会使鱼等水生物中毒死亡，还会造成农作物减产。氰化物污染水体引起鱼类、家畜及至人群急性中毒的事例，国内外都有报导[1]。不但简单氰化物会污染环境，使人、畜中毒甚至死亡，即使象铁氰酸盐和亚铁氰酸盐那样的低毒性氰化物复盐[5]，如果大量排入地面水中，经阳光照射或其它条件的配合也可分解释放出相当数量的游离氰化物，导致水生物的中毒死亡。这些事件是因短期内将大量氰化物排入水体造成的。因此，在工业生产过程中，必须严格控制氰化物的使用和排放量。尤其要有完善的废水处理措施以减少氰化物的外排量。

在氰化法提金生产过程中，氰化物的毒性污染主要来自氰化溶液在充气、酸化等作业时溢出的 HCN，以及含氰化物固体粉尘和含氰废液。据资料介绍，一个日处理 50 吨精矿的氰化车间每天要外排 160～200 立方米的含氰废水，其中含氰浓度在 50～500mg/L，有的甚至可高达 2000mg/L 以上。这样的废水排入河流中，势必会产生严重污染，造成严重后患。

1.3 含氰废水的来源及特点

人们常说的含氰废水并不是指含有游离氰的废水，而是泛指含有各种氰化物的废

水[6]。含氰废水来源于氰化物的工业生产、金银等有色金属的提取，金属加工、电镀、焦化、化纤、制革、农药、塑料等化学工业[7]。由于工业性质不同，排出的含氰废水的性质、组成也不相同。

废水中氰化物含量大于 500mg/L 的废水，称为高浓度含氰废水；氰化物含量处于 250～500mg/L 的废水，称为中等浓度含氰废水；氰化物含量小于 250mg/L 的废水，称为低浓度含氰废水。本论文重点介绍最大的排氰行业之一 ——氰化提金过程产生的含氰废水。

氰化法提金就是把磨细的含金矿石浸泡在氰化物的碱性溶液中，并向溶液中充入空气以提供金氧化所需的氧，反应一般为 24 小时左右，在金的溶解过程中，金矿石中其它伴生矿如铁矿物、铜矿物、锌矿物、铅矿物、硒、碲矿等，也会或多或少地溶入氰化浸出液中，并与氰化物发生反应。这些反应的发生，使浸出液的组成变得较复杂，加之从溶液（浸出液或洗涤贵液）中回收已溶金过程中可能带入的组分，最终将使含氰废水的组成变得很复杂[8]。

金被浸出后会以其氰络离子形式存在于矿浆中，还需通过回收工艺[9]加以回收。回收金后，会产生许多含氰废弃物。产生的含氰废弃物包括含氰化物的废水（澄清的贫液，氰尾液，滤液，澄清水）、氰化物的废矿浆（氰尾或称尾矿浆）以及含氰化物的废渣（氰渣和堆浸废石）[10]。

由于处理含金矿石和回收方法不同，引入废水中的杂质种类和浓度有较大差别，表 1.1 列出了采用不同提金原料和工艺所产生的含氰废水的种类及组成。

表 1.1 氰化厂含氰废水分类

Table1.1 Category of containing cyanide wastewater in cyaniding works

氰化工艺分类		相应的废水分类		废水组成含量(mg/l)			
氰化原料	回收金方法	废水种类	浓度分类	CN^-	SCN^-	Cu	Zn
精	锌粉置换	贫液	高浓度	500～2300	600～2800	300～1500	50～300
	炭浆法	氰尾澄清水/滤液	高浓度	500～1500	600～1500	300～1000	△
矿	贵液电积	贫液	高浓度	—	—	—	△
原矿	锌粉置换	氰尾及部分贫液	中浓度	～500	50～350	10～200	50～200
或	炭浆法	氰尾	低浓度	50～250	30～300	10～150	△
烧渣	树脂矿浆法	氰尾	低浓度	～250	—	—	△
尾矿堆浸	炭吸附	贫液、废渣	低浓度	10～100	～1500	～100	△

备注：—表示未公开的数据，△表示锌浓度取决于矿石。

氰化提金厂的含氰贫液，虽在大多数工厂已（或部分）返回循环使用，但总有相当一部分必须废弃。这是因为：（1）氰化过程中，需要大量水（包括返回贫液）洗涤

矿浆、载金炭和金泥等，这些洗液量往往超过氰化作业所需的液量，不可能全部返回循环使用；（2）返回循环使用的贫液，经长时间使用，溶液中有害杂质积累至超过允许浓度后，会使金的回收率降低。这些溶液也需要净化处理后排放。

1.4 含氰废水的直接破坏处理法

氰化提金厂含氰废水中存在有：游离氰根（CN^-）、氢氰酸、铜氰络合物 $Cu(CN)_4^{2-}$、锌氰络合物 $Zn(CN)_4^{2-}$、铁氰络合物 $Fe(CN)_3^{2-}$和硫氰酸盐(SCN^-)，其中也含有少量的金氰络合物 $Au(CN)_2^-$、银氰络合物 $Ag(CN)_2^-$。游离氰根毒性最大，其它也属极毒物质[11]。浓度较高时考虑氰的回收利用，浓度低时直接进行治理即净化。因此，含氰废水的处理方法可以归纳为两大类：直接破坏法和回收法[12]。直接破坏法的目的是净化含氰废水，达到排放要求就可以了。因此，直接破坏法的实质是采用有关化学试剂破坏含氰废水中的氰化物，使其变为无毒废水再排放。直接破坏法有很多种，包括碱性氯化法、臭氧氧化法、过氧化氢法、SO_2-空气法、电解氧化法、生化处理法、空气吹脱法、自然净化法等[13][14]。以下作以简要介绍：

1.4.1碱性氯化法[15][16][17]

在碱性条件下（pH＝8.5～11），向含氰废水中投加氯系氧化剂，如液氯或漂白粉，使氰化物、氰络合物在第一阶段被氧化成氰酸盐，其毒性仅为氰化物的千分之一。然后，再在足够氧化剂的条件下，进一步将氰酸盐完全氧化成二氧化碳和氮气，从而将氰根彻底破坏，消除毒性。反应式为：

$$CN^- + HClO \rightarrow CNCl + OH^- \quad (1.1)$$

$$CNCl + 2OH^- \rightarrow CNO^- + Cl^- + H_2O \quad (1.2)$$

$$2CNO^- + 4OH^- + 3Cl_2 \rightarrow CO_2 + N_2 + H_2O \quad (1.3)$$

pH 值对氧化反应的影响很大，当 pH>10 时，完成不完全反应只需 5min；若 pH<8.5 时，则有剧毒的催泪氯化氰气体产生。完全氧化则相反，低 pH 值下反应速度较快。pH＝7.5～8.0 时，需时 10min；pH＝9.0～9.5 时，则需 30min；而当 pH 值为 12 时，反应趋于停止。所以，处理过程中，pH 值必须分成两段调整。

另外，氧化剂添加量和温度也对反应有影响。氧化剂添加量一般应为理论计算值的 1.5～2 倍，温度一般应控制在 288～293K。

碱性氯化法适用于水量和浓度均可变的含氰废水处理。该方法处理含氰废水效果好、设备简单、便于管理、生产过程中宜实现自动化，是工艺比较成熟和普遍采用的方法之一。其缺点是处理后有余Cl_2，产生的氯化氰气体毒性很大，不安全，而且不能去除铁氰络合物，难以准确加药，设备腐蚀严重，运行费用高。进入90年代以来，该

方法逐渐被其它更有效的方法所替代。

1.4.2 臭氧氧化法[18]

该法是利用臭氧发生器产生的臭氧，使氰化物、硫氰酸盐氧化为无毒的N_2。臭氧在水溶液中可释放出原子氧参加反应，表现出很强的氧化性，能彻底的氧化游离状态的氰化物。铜离子对氢离子和氰根离子的氧化分解有触媒作用，添加10.5mg/L左右的硫酸铜能促进氰化物的分解反应。反应机理为：

$$CN^- + O^3 \rightarrow CNO^- + O_2 \tag{1.4}$$

$$CNO^- + H_2 \xrightarrow{Cu^{2+}} HCO_3^- + N_2 + O_2 \tag{1.5}$$

臭氧氧化法的突出特点是：在整个过程中不增加其它污染物质。工艺简单、方便，无需药剂购运，只需一台臭氧发生器即可。污泥量少，而且因增加了水中的溶解氧而使出水不易发臭。但是臭氧氧化法成本极其昂贵、电耗高，臭氧发生器设备复杂，维修困难，适应性差，不能除去铁氰络合物。因此该法只能处理低浓度含氰废水或作为废水的二级处理。

1.4.3 过氧化氢法[19][20]

过氧化氢（俗称双氧水）在一般条件下不能氧化氰化物。只有在常温、碱性、有Cu^{2+}做催化剂的条件下，过氧化氢才能氧化氰化物：

$$CN^- + H_2O_2 \xrightarrow{Cu^{2+}} CNO^- + H_2O \tag{1.6}$$

反应生成的氰酸盐将通过水解生成无毒的化合物。络合氰化物（Cu、Zn、Pb、Ni、Cd 的络合物）也因其中氰化物被破坏而解离，最终，处理后废水中氰化物浓度可降低到 0.5mg/L 以下。另外，该法设备简单，电耗低于氯氧化法和 SO_2-空气法，处理后的废水不会增加其它有毒物质，所以可循环使用。

但由于我国大部分地方过氧化氢生产厂家少，价格高，难于广泛推广；在处理过程中，硫氰酸根不能被氧化，废水中其实还有一定的毒性；过氧化氢腐蚀性大，运输、使用都有一定的困难和危险。

1.4.4 SO_2-空气法[21]

在一定pH值范围内，在铜的催化作用下，利用SO_2和空气的协同作用氧化废水中的氰化物，称为二氧化硫—空气氧化法，常简写成SO_2 / Air法。该方法是加拿大国际镍金属公司于1982年发明的。该公司的英文缩写是INCO，所以也把二氧化硫—空气氧化法叫做因科法。

二氧化硫—空气氧化法工艺较简单，设备不复杂，处理效果一般优于氯氧化法（不

考虑硫氰化物的毒性），能去除亚铁氰化物和铁氰化物，可使废水中总氰化物（CN_T^-）降低到0.5mg/L、药剂来源广、处理成本尚不算高、投资少，因此，近年来，使用该方法的矿山已达三十多个，我国于1984年开始研究二氧化硫—空气氧化法，于1988年完成工业实验，有几个氰化厂曾采用二氧化硫—空气氧化法处理含氰废水，取得了一定的效果。

但该法也有以下缺点：不能除去废水中酸的SCN^-，需要加催化剂铜盐—宝贵的有色金属被消耗，电耗高，一般是碱性氯化法的3～5倍。影响处理效果的因素多，反应ｐＨ值、催化剂加量、二氧化硫加量、充气量及空气弥散程度等，另外，所用试剂溶液造成设备的腐蚀。此方法属于破坏氰化物的方法，无经济效益，废水中贵金属、重金属不能回收。

1.4.5 电解氧化法[22]

在以石墨为阳极、铁板为阴极的电解槽内，投加一定量的NaCl（隔膜电解或无膜的电解），阳极产生的Cl_2可将废水中的CN^-和络合物氧化成氰酸盐、N_2及CO_2。

若废水中CN^-<200mg/L时，处理后的出水CN^-可小于0.1mg/L。废水中的CN^->500 mg/L时，可不投加NaCl，CN^-在阳极失去电子而被氧化，但出水往往达不到排放标准。根据运行经验，CN^-浓度为25～100mg/L的废水，投加NaCl的量约为1～2g/L，电流密度为4～7mA/m^2，处理效果较好。但存在电流效率不稳定，产生有害气体，以及处理费用较高等问题。

据资料报导，大凡含有硫酸盐的含氰废水，电解氧化的处理效果均不好。

1.4.6 生化处理法[23]

已发现多种摄取氰作为碳源和氮源的细菌和霉菌，依靠这种菌胶团中的微生物，可将废水中的无机氰、有机氰、有机酸、羰基化合物等分解为二氧化碳、水、氨氮等。

生物法处理含氰废水分两个阶段[24]，第一阶段是革兰氏杆菌以氰化物、硫氰化物中的碳、氮为食物源，将氰化物和硫氰化物分解成碳酸盐和氨：

$$Mn(CN)_n^{(n-m)-} + 4H_2O + O_2 \xrightarrow{\text{微生物}} \text{Me-生物膜} + 2HCO_3^- + 2NH_3 \quad (1.7)$$

对金属氰络合物的分解顺序是Zn、Ni、Cu、Fe对硫氰化物的分解与此类似，而且迅速，最佳pH值6.7～7.2。

$$SCN^- + 2.5O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{细菌}} SO_4^{2-} + HCO_3^- + NH_3 \quad (1.8)$$

第二阶段为硝化阶段，利用嗜氧自养细菌把NH_3分解：

$$NH_3 + 1.5O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} NO_2^- + 2H^+ + H_2O \quad (1.9)$$

$$NO_2^- + 0.5O_2 \xrightarrow{\text{细菌}} NO_3^- \quad (1.10)$$

氰化物和硫氰化物经过以上两个阶段，分解成无毒物以达到废水处理目的。

生物法处理的废水，水质比较好，CN^-、SCN^-、CNO^-、NH_3、重金属包括 $Fe(CN)_6^{4-}$ 均有较高的去除率，排水无毒，尤其是能彻底去除 SCN^-，是二氧化硫－空气法、过氧化氢氧化法、酸化回收法等无法做到的。但该法适应性差，仅能处理极低浓度而且浓度波动小的含氰废水，故氰化厂废水应稀释数百倍才能处理，这就扩大了处理装置的处理规模，大大增加了基建投资；温度范围窄，寒冷地方必须有温室才能使用；只能处理澄清水，不能处理矿浆。

1.4.7 其它净化方法

如加压水解法，自然净化法[25]，电渗析法，空气吹脱法、硫酸亚铁法等在国内外也有应用工业应用，由于报道较少，工业实践时间短，资料数据有限，本文就不再详细介绍。

总之，采用净化法，处理工艺简单，只需破坏水的毒性使其达标排放即可，所以无经济效益，废水中贵金属、重金属不能回收。

1.5 氰化物的再生和回收方法及优缺点

从氰化工厂排出的废液和其它废弃物中总含有一定量的氰化物。但在大多数情况下，氰化物的含量也总是较低的。尽管如此，但从废液中回收氰化物仍可达到既经济又有必要。其理由是：

(1) 含氰废液或固体废弃物中回收的含氰溶液返回氰化作业过程中使用，能保持工厂的溶液平衡，当溶液中含有高浓度氰化物时尤其有利。

(2) 氰化废液中除大量的游离氰外，总含有一定量的铜、锌、金、银等金属离子，且这些金属离子都与氰呈络合物存在。游离氰根毒性最大，其它也属极毒物质。为了保持溶液的“洁净”，在回收氰化物的同时还可回收大量的铜、锌、金、银等有价金属，这比只回收氰化物更为有利。

(3) 为了保护环境免受污染，必须破坏排放废液中的氰化物。如将氰化物再生回收，比单纯破坏它会更有利。

再生或回收废液中的氰化物的工业方法，主要有贫液的直接返回使用、硫酸酸化法（密尔斯－克鲁法）、硫酸锌－硫酸法（基科法）离子交换法等[26][27]。

1.5.1 氰化贫液的直接返回使用

氰化贫液的返回使用，是回收氰化物的直接方法。在早期的文献中，都认为氰化工厂的贫液不能直接返回使用。近代氰化法的实践纠正了这一错误的观念。现今，国内外的氰化工厂都已将氰化贫液直接返回作业过程中以代替加水（或返回用于球磨机磨矿过程中），从而更容易实现氰化工厂的溶液平衡和降低氰化物的消耗。只将过剩的

部分贫液经处理后排放。

这种方法构思很好，但也避免不了洗水及含氰固体物的外排，存在有潜在污染。贫液的直接返回使用应用上受到局限，尤其对有害杂质含量多的难处理矿难以完全有效循环，而不影响继续提金效率。

1.5.2 硫酸酸化法[28][29][30][31]

硫酸酸化法又称密尔斯一克鲁法，是目前工业上应用最广泛的再生回收氰化物的方法。早在1930年国外某金矿就采用此法处理含氰废水，我国的招远金矿酸化回收法的成功使用和不断的改革为我国黄金行业含氰废水处理技术进步做出了很大的贡献，先后有十几个氰化厂采用了这项处理技术，取得了较好的经济效益、社会效益和环境效益[32][33][34]。

其原理是用硫酸或二氧化硫调节含氰废水（浆）的 pH 值，使之酸化至 pH=2～3，此时废水中的游离氰化物及氰络盐均分解转变为氢氰酸，氢氰酸在高于其沸点（26.5℃）和空气流作用下，呈氰化氢气体溢出。经碱液（NaOH 或 $Ca(OH)_2$）吸收可得氰化物浓度为 20%～30%、氢氧化钠浓度为 1%～2%的碱性氰化钠溶液。此溶液可重新用于浸金，经硫酸酸化处理后的脱金溶液经过滤回收铜、锌、银等有价组分后可废弃排外。

用硫酸进行氰化物的再生回收时的化学反应如下：

$NaCN + H^+ = HCN + Na^+$

$Pb(CN)_4^{2-} + 4H^+ = 4HCN + Pb^{2+}$

$Zn(CN)_4^{2-} + 4H^+ = 4HCN + Zn^{2+}$

$Cu(CN)_4^{2-} + 2H^+ = 2HCN + CuCN\downarrow$ (灰白)

$Fe(CN)_4^{4-} + 2H^+ = H_4[Fe(CN)_6]$

用 SO_2 酸化含氰废水时所产生的反应与上述反应相类似，但用 SO_2 较之 H_2SO_4 时更加便宜。

挥发逸出的氰化氢气体用碱液吸收后即得氰化溶液，即

$$HCN + NaOH = NaCN + H_2O$$

或 $$2HCN + Ca(OH)_2 = Ca(CN)_2 + 2H_2O$$

从经济方面来说，用 $Ca(OH)_2$ 比用 NaOH 更加有利。

工业实践证明，酸化回收法具有如下优点：药剂来源广、价格低、废水对药剂影响小。可处理澄清的废水，也可以处理矿浆。废水中氰化物浓度高时具有较好的经济效益。易实现自动化，除了回收氰化物外，处理澄清液时，亚铁氰化物、绝大部分铜、部分锌、银、金也可得到回收。当然酸化回收法也有其缺点，废水中氰化物浓度低时，处理成本高于回收价值，经酸化回收法处理的废水一般还需要进行二次处理才能达到排放标准,且回收过程容易造成二次污染。

1.5.3活性炭吸附法[35][36][37]

活性炭对氰化物的吸附和破坏作用很早就被人们发现。由于氰化厂含氰废水一般都含有一定量的金、银，废水量又大，故采用活性炭吸附法除氰的同时，还可以吸附回收大量的金、银，经济效益十分可观。1987年黑龙江乌拉嘎金矿采用活性炭吸附法处理含氰废水的工业实验获得成功，并回收了废水中的黄金，申请了国家专利。随后，冶金工业部长春黄金研究所开发研究出了活性炭处理含氰废水的工艺和设备，并小试成功。1991年和1992年分别在河北省兴隆县挂兰峪金矿、迁西县东荒峪金矿进行了工业实验。该法的反应机理是在含氰废水中有足够的氧时，以Cu^{2+}作催化剂，在活性炭载体上发生氧化反应，将CN^-氧化成$(CN)_2$，CNO^-，进一步水解为最终产物CO_3^{2-},NH_3,$(NH_4)_2CO$和$C_2O_4^{2-}$。

活性炭吸附法的优点是工艺设备简单、投资少、易于操作、管理，处理成本较低，在除氰的同时，对废水中的重金属杂质有较好的去除率，能回收废水中的微量金、银，是深度净化除氰的好方法。该法的缺点是废水pH值高于9时，需加酸调节，否则处理效果差。另外，活性炭再生频繁，再生效率低等问题还有待解决。

1.5.4 溶剂萃取法

清华大学核研究院等研究开发了溶剂萃取法处理氰化贫液的新工艺并达到了工业应用的规模，在山东莱州黄金冶炼厂和广东某金矿成功运行。其原理是利用一种胺类萃取剂萃取含氰液中的有害元素Cu、Zn等，而游离的氰则留在萃取余液中，负载有机相用NaOH溶液反萃。处理后的水相返回系统，以利用其中的氰和实现贫液全循环。这样不仅解决了贫液中杂质离子对浸金指标的影响，而且达到了污水零排放的目的，彻底根治了外排废液对环境的污染。

溶剂萃取法具有分离效果好[38]，有机溶剂基本不损失，几乎没有废液排放，可以做到不污染环境，占地面积小，操作简单，劳动条件好等优点。采用溶剂萃取法处理含氰废水，可回收其中的有用金属，并回收废水中的氰化物，但该法只适用于高浓度含氰废水的处理。

1.5.5硫酸锌－硫酸酸化法

硫酸锌－硫酸酸化法又称基科法。其原理为向含氰废水中加入硫酸锌时，可使游离氰化物及铜、锌氰络合物转变为氰化锌沉淀。过滤可得氰化锌和脱氰废液。氰化锌经硫酸处理逸出氰化氢气体，经碱吸收可得碱性氰化物溶液。此法的特点是，只对体积很小的$Zn(CN)_2$沉淀进行酸化，同时用硫酸酸化后所得的硫酸锌可以返回使用。

日本某氰化提金厂采用硫酸锌－硫酸法处理含氰废水，用间歇方法进行氰化物的再生回收，脱氰塔每天工作一次，其生产指标如下：脱金溶液中氰盐（总KCN）含量为1510mg/L；用硫酸锌处理所得的废液中氰盐（总KCN）含量为50mg/L；沉淀率（呈$Zn(CN)_2$形态）为96.7%；氰化锌沉淀用硫酸脱氰的脱氰率为92.3%；氢化氰气体用碱

液吸收获得氰化物时的吸收率为95.6%；氰化物总回收率为88%。

1.5.6液膜法[39][40]

液膜技术是60年代由美籍华人提出的一项技术，我国研究人员70年代末开始重视，该技术广泛应用于湿法冶金、元素分离、海水淡化、废水处理[41]。最新发展起来的液膜法除氰采用水包油油包水体系，液膜为煤油和表面活性剂，内水相为NaOH溶液，外水相为待处理的含氰废水。处理时先将废水酸化至pH小于4，氰化物转化为HCN，滤去沉淀后加入乳化液膜搅拌，HCN通过液膜进入内水相与NaOH反应生成NaCN，NaCN不溶于油膜，所以不能返回外水相，从而达到从废水中除氰并在内水相中以NaCN富集的目的。经高压静电破乳后，油水即可分离，油相可连续使用，水相就是NaCN。从而净化了废水并使氰得到回收。

该方法处理含氰废水有效率高、速度快、选择性好的优点。但液膜法处理成本高，投资大，电耗大，只适用于浓度较低、呈游离态存在的含氰废水的处理，因此，尚未见该法有工业应用的报道。

1.5.7 离子交换法

根据国内外文献，离子交换法就是用阴离子交换树脂吸附废水中以阴离子形式存在的各种氰络合物，当流出液CN^-超标时对树脂进行酸洗再生，从洗脱液中回收氰化钠。大部分洗脱液经再生后重复用于树脂的酸洗再生，少部分洗脱液经过中和，沉淀出重金属后排放。

近年来，离子交换法被国内外学者认为是有一定工业应用价值、回收效果好又有经济效益的处理方法，其优点是净化水的水质好，水质稳定，可以回水利用，同时能回收氰化物和重金属化合物。但也存在一些不足，如吸附过程缓慢、吸附容量低、解吸过程复杂、再生困难、酸洗过程容易造成二次污染。因此，该法还有待于继续研究。另外，有关离子交换树脂回收氰化物的报道较多，但理论研究很少。

1.5.8其它回收方法

如电渗析一酸化法，电积法[42]，离子沉淀浮选法，FeS吸附法等，人们研究的很少，这里就不再赘述。

1.6 离子交换树脂处理含氰废水研究进展

1.6.1 国外离子交换树脂处理含氰废水研究进展及存在问题

离子交换树脂吸附法作为一种充满活力而又发展迅速的“年轻”技术，日益受到世界各国的重视。早在1950年南非就开始研究使用其处理黄金冶炼行业的含氰废水。

离子交换法回收废水中氰化物，前苏联一直处于领先地位[43]。1960 年前苏联开始研究并用离子交换工艺处理了杰良诺夫斯科浮选厂的含氰废水并回收了氰化物和金，1970 年投入工业应用并取得了良好的效果[44]，各种金属的回收率分别为：金 96.3%，铜 99.6%，锌 96%，银 32.2%，78%的氰化物被脱去毒性。所使用的交换剂型号有 AB-17 型阴离子交换树脂，对氰化物的交换容量为 30mg/g，分配系数为 1.5×10^3；AM-2B,AⅡ-2,AH-18 离子交换树脂对氰化物的交换容量为 15-20mg/g,而分配系数比 AB-17 低一个数量级（13.1～6.2）$\times10^2$；ABϕ-12 对氰化物的交换容量为 40.0mg/g,分配系数为 5.3×10^3；AB$_{\beta\gamma}$-12Ⅱ对氰化物的交换容量为 35.3，分配系数为 3.5×10^3。目前前苏联工业上普遍使用的是 AB-17 型阴离子交换树脂[45]。

1985 年加拿大 Cyanide-technology 公司也用离子交换法处理含氰废水并达到了工业应用水平。用阴离子交换树脂吸附氰络合物[30]，而将游离的氰化物留在溶液中循环使用，被吸附的氰络合物用含氧化剂的酸性溶液洗提，吸收放出的氢氰酸循环再用。也有把溶液中的游离氰转化为$[Zn(CN)_4]^{2-}$或其它金属氰化物，与碱性阴离子交换树脂进行交换，酸洗后的溶液用石灰水回收。据计算此回收工艺回收的氰化物的费用是新购氰化物的一半，其中的锌或其它金属还可循环使用。

澳大利亚的一个炭浸厂采用法国地质研究所生产的 Vetrokele912(简称 V912) 金属螯合型吸附树脂[46]对铜、氰化钠浓度分别为 85、158mg/L 的选金厂尾液进行了半工业实验，处理后氰化矿浆中氰化物浓度小于 0.5mg/L，饱和树脂经洗脱后可反复使用，用金属洗脱剂洗脱重金属，用硫酸洗脱氰化物，然后用类似于酸化回收法的方法回收酸性洗脱液中的氰化物。可以达到回收金、氰化物和有价金属等多重功效。但由于该树脂是由一种金属螯合剂和多孔树脂粘接而成，从而使该树脂的成本较高，以至大规模的工业推广受到限制。

美国也有专利[47]研究用弱碱性阴离子交换树脂从酸性贵金属氰化物中回收贵金属，吸附上去的贵金属络阴离子用 NaOH 或 KOH 解吸，然后用电沉积的方法回收洗脱液中的贵金属。

美国 Virnig 和 Michael J.使用阴离子交换树脂回收碱性氰化滤液中的金[48]，氰化滤液在 pH=9～11 的介质中被吸附到阴离子树脂上，然后在 pH≥12 的介质中，用$[Zn(CN)_4]^{2-}$置换吸附于树脂上的$Au(CN)_2^-$，再用 0.001～0.5mol/L NaCN 和 KCN 混合液洗脱，然后通过电解冶金洗脱液回收金和氰化物。

罗马尼亚某氰化厂选用 Wofatite 型强碱性阴离子交换树脂床[49]对某矿山含氰废水进行过氰化物的回收实验，结果表明:废液中的氰化物和铜、铁、锌等金属氰络合物都被吸附，洗提后就可回收。但此法尚未在世界上得到工业规模应用。

有报道用 IRA-958 强基离子交换树脂回收冶炼厂外排水中金属氰化物[50]，用树脂流化床进行离子交换来回收金属氰化物，考察了 IRA-958 强基离子交换树脂对金属的

氰络合物的吸附能力，聚合物基体的结构对于阴离子树脂对金和其它金属络合物的选择性有很强烈的影响。低亲水性和低离子密度能增加树脂对 $Au(CN)_2^-$的亲合性，高亲水性和高离子密度能增加树脂对多价水合离子如铜、铁等金属络合物的吸附选择性[51]。如旨在回收含氰溶液中的金属氰化物，此法将具有很高的参考价值。

1.6.2 国内离子交换树脂处理含氰废水的研究现状及存在问题

我国用树脂法回收含氰废水中氰化物较为成功的是处理电镀废水。由于电镀废水中氰化物浓度高，金属离子单一，因此，选择性高，效率高。提金氰化废水中回收率低的主要原因是所含金属离子种类繁多，体系复杂，很难用单一树脂有效吸附回收，因此国际上都在向多种混合或复合树脂的方向发展。

我国徐克贤[52]对河北华尖金矿含氰废水提出了离子交换-贫液循环工艺，该工艺把离子交换树脂前期处理的含氰废水作浓密机洗涤水，后期浸出的废水作浸出工段用水。这样既降低了离子交换法的成本，又满足了氰化工艺的要求。此法不仅治理了含氰废水，而且回收了大量氰化物与重金属，具有很好的经济效益和社会效益，但此法采取硫酸洗脱容易造成二次污染。

1996 年，我国的高大明[53]发明了一种由阴离子交换设备吸附废水中的铜铅锌及部分氰离子净化废水，然后分步解吸氰化物和铜。也有报道用含硫氮螯合型树脂处理回收含氰废水中金、银及贱金属氰化物[54]。螯合树脂中 N、S 的孤对电子，能与金属络离子形成配位键，构成与小分子螯合物相似的稳定结构从而吸附金属络离子。结果表明该树脂除定量吸附金、银的氰化物外，也吸附铜、铁、锌的氰化物，吸附上去的银和其它金属氰化物可以用 2%NaCN 解吸，金可用酸性硫脲解吸，已达到分离和回收的目的。此法为从氰化液中回收有价金属提供了新的方向，但还未见有工业应用。

新疆阿希金矿和安徽东溪金矿均采用南开大学研制的D350大孔型阴离子交换树脂来提取 $Au(CN)_2^-$,洗脱液经电解，在阴极上可获得金。若能在阳极加入苛性碱溶液或石灰水，可兼回收氰化物。

含有胍基的离子交换树脂在 pH≤12 的氰化介质中选择性提取金，用含有少量 NaCN 的 NaOH 溶液洗脱。这种树脂对金的选择性比其它贱金属的选择性高。可实验其它条件来提高对有价金属氰化物的选择性，以进一步完善此树脂的功能。

西安建筑科技大学[55]从上世纪 90 年代起从事离子交换高分子纤维、碳纤维和高性能树脂等高效吸附先进材料开发，先后开发出了强碱型阴离子交换纤维、树脂，并完成了离子交换纤维及树脂在含氰废水和矿浆中回收氰化物及伴生金属的相关研究，对从矿浆中回收氰化物及有价金属积累了丰富的理论基础和成果经验，并根据强碱、弱碱离子交换树脂的特点，提出了两种离子交换法工艺：第一种工艺是用弱碱性阴离子树脂处理高、中浓度含氰废水，旨在去除废水中的铜、锌，虽废水不达标，但由于铜、锌浓度的减少而有利于循环使用,如南开大学研制的 D301 树脂[56][37]；第二种工艺是用

强碱性树脂处理中、低浓度含氰废水，即以回收氰化物为主，处理后废水循环使用或达标排放，如南开大学生产的201×7树脂。但未对吸附过程的物理化学性能进行研究，对负载树脂的解吸过程容易造成环境的二次污染，而且解吸效果不好。

1.7 本论文的研究内容

本实验通过11种离子交换树脂(其中强碱性阴离子交换树脂5种，弱碱性阴离子交换树脂4种，双功能基阴离子交换树脂2种)对氰化物吸附效果的比较，筛选出两种大孔强碱性阴离子交换树脂，并对优选出的两种树脂采用静态法和动态法进一步进行吸附－解吸－再生性能研究。具体研究内容如下:

①静态考察pH、温度、溶液浓度、树脂体积及时间对吸附效果的影响，找出最优实验条件

②探索吸附过程的热力学和动力学规律及吸附过程的本质

③通过对氰化废水中常见金属离子的选择性实验，了解其是否适宜回收含氰废水中的金属

④树脂静态和动态饱和吸附量的测定

⑤选择出一种解吸效果好，无二次污染，经济成本低且操作简单的解吸剂，并确定解吸条件及规律

⑥两种大孔阴离子交换树脂的吸附－解吸－再生稳定性实验

⑦确定树脂动态吸附过程的吸附和解吸条件

⑧树脂吸附机理的红外光谱测定

2 基本理论与实验方法

2.1 基本理论

2.1.1 总氰化物的测定原理

a. 定义

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下 pH<2 的介质中，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物（多为碱金属和碱土金属的氰化物，铵盐氰化物）和绝大部分络合氰化物（锌氰络合物、铁氰络合物、铜氰络合物、金氰络合物、银氰络合物等），不包括钴氰络合物。

b. 原理

向含氰水样中加入磷酸和 EDTA，在 pH<2 的条件下，加热蒸馏，利用金属离子与 EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠吸收。

将此碱性吸收液调至 pH≥11,加入试银灵－百里香酚酞指示剂，由于百里香酚酞在 pH≥10.6 时显兰色，试银灵水溶液呈黄色，故滴定前溶液的混合色为黄绿色（此溶液最大吸收波长 460nm），当滴加硝酸银标准溶液时，氰离子与硝酸银作用生成可溶性的无色银氰络离子$[Ag(CN)_2]^-$，达到化学计量点时，Ag^+与百里香酚酞形成兰色络离子，Ag^+与试银灵形成橙色络离子，此时溶液的颜色为紫红色（此溶液最大吸收波长 590nm），即当溶液由黄绿色变为紫红色为终点。滴定前后溶液对比度$\Delta\lambda$为 130nm，所以该滴定反应颜色变化非常明显，适宜于常规测定。

2.1.2 吸附剂与吸附过程

具有吸附能力的多孔性固体物质，称为吸附剂。利用这种吸附剂可将废水中一种或几种污染质吸附到它的表面上，用以回收或除去某种溶质，从而使废水得到净化。常用的吸附剂有：活性炭、活化煤、磺化煤、硅藻土、焦炭、煤渣、腐植质酸、木屑、金属及其化合物，以及由有机物合成、具有与其它化学成分交换的活性基团的不容性高分子化合物——离子交换树脂等。一般要求吸附剂具有吸附容量大、比表面积和孔隙率也大、吸附速率快、选择性好且机械强度高等性能。在废水治理中，离子交换树脂和活性炭的应用比较普遍[58][59]。

吸附过程是用吸附剂将流体（气体或液体）混合物中一种或多种组分积聚或凝缩在表面达到分离目的操作。在废水治理中，吸附属于液－固相吸附。由于吸附过程涉及的问题比较复杂，吸附的本质和机理还在研究中。概括而论，吸附剂和被吸附物之间的作用力分为三种，即分子间力、化学健力和静电引力，吸附就是靠这三种作用力

形成的。根据吸附作用的机理不同，分为物理吸附、化学吸附和交换吸附[60]。物理吸附是由固体表面粒子（分子、原子或离子）存在着剩余的吸引力即分子力而引起的，这是常见的一种吸附现象。特点是被吸附物的分子不是附着在吸附剂表面固定点上，而是稍能在界面上作自由移动。物理吸附是一个放热过程，吸附热较小，在低温下就可以进行。可以形成单分子层吸附或是多分子层的吸附。因为分子力是普遍存在的，一种吸附剂可以吸附多种物质，但吸附质的性质不同，吸附量也有所差别，所以物理吸附可以认为没有选择性的。

化学吸附是由于吸附剂与吸附质的原子或分子间的电子转移或共有，也就是靠化学键进行吸附的。化学吸附也是放热过程，由于化学反应需要大量的活化能，一般需要在较高的温度下进行。它是一种选择性吸附，一种吸附剂只对某种或特定的几种物质有吸附作用，故仅能是单分子层吸附。这种吸附较稳定，不易解吸，且吸附与吸附剂表面化学性质直接有关，也与吸附质的性质有关。

物理吸附与化学吸附的区别见下表 2.1

表 2.1 物理吸附与化学吸附的比较[61]

Table2.1 Comparison with physical adsorption and chemical adsorption

性　质	物理吸附	化学吸附
吸附力	一种物理作用，分子间力（范德华力）	一种表面化学反应，化学键力
吸附热	物理吸附热比液化热稍大，一般为 0～20 $kJ\cdot mol^{-1}$，且总是放热反应	近于化学反应热，很大（>42kJ/mol），通常放热反应，也可能吸热反应
选择性	没有多大的选择性（可逆）	具有较高的选择性（不可逆）
吸附层数	单层或多层	单层
稳定性	不稳定，易脱附	稳定，不易脱附
吸附速率	极快，一般瞬间即达到平衡	较慢，达平衡须较长时间
温度的影响	吸附与脱附速率一般不受温度的影响，一般不需活化能，但吸附量随温度上升而上升	可看成一个表面化学过程，需一定的活化能，吸附与脱附速率随温度升高而明显加快
IR 光谱	吸附前后分子结构变化不大，和蒸汽凝聚成液体的相变很相似	吸附后分子的结构发生了变化，和一般化学反应一样，有旧化学键的破坏和新化学键的生成

化学反应热都大于几十 $kJ\cdot mol^{-1}$，一般为 40～80 $kJ\cdot mol^{-1}$，远大于液化热(几百 $J\cdot mol^{-1}$ 左右)。物理吸附热比液化热稍大，一般为 0～20 $kJ\cdot mol^{-1}$。要判断是物理吸附还是化学

吸附，需要把上面几个方面的结果结合起来进行分析确定，其中吸附热是被公认的一项比较重要的标志。

交换吸附，在吸附过程中每吸附一个吸附质离子，同时吸附剂也放出一个等当量的离子。离子的电荷是交换吸附的决定因素，离子所带电荷越多，它在吸附剂表面上的反电荷点上的吸附力越强。

物理吸附和化学吸附可同时发生但常以某一类吸附为主。在废水处理中，吸附过程多是几种吸附现象的综合作用。吸附是一种可逆的过程，一方面吸附质的粒子被吸附剂表面或基团所吸附，另一方面则有一部分被吸附的粒子由于热运动脱离吸附剂的表面或基团而被解吸。当吸附与解吸的速度相等时，吸附质在吸附剂表面与废水中的浓度不改变，这就达到了吸附平衡。吸附质在废水中的浓度称为平衡浓度。可见，由于解吸过程的存在，废水中总会有或多或少的吸附物质存在。本文讨论的吸附剂是离子交换树脂。

2.1.3 离子交换树脂与离子交换过程

a.离子交换树脂

离子交换树脂是由惰性骨架与活性基团构成的粒度约为 1mm 的高分子聚合物。

活性基团是树脂发挥交换作用的特征组分，它的种类与强弱决定了交换树脂的工艺性能、应用范围与操作条件。骨架是高分子聚合物，并不参加交换反应，但是，惰性骨架的密度、粒度（包括粒度分布）与孔度（包括孔径与孔径分布）对离子交换过程中的扩散传质性能及流动床中的流体力学行为均有不可忽视的作用。由苯乙烯与二乙烯苯（DVB）聚合而成的惰性骨架，是一种微孔均匀分布的立体网状交联结构。以 DVB 百分数表征的树脂交联度是树脂的重要结构参数，它决定了树脂的表面积、孔结构、密度、强度、稳定性、溶涨性、水含量及扩散性能。

根据活性基团的不同，离子交换树脂有强酸性阳离子交换树脂（如磺酸型）、弱酸性阳离子交换树脂（如羧酸型）、强碱性阴离子交换树脂（如季铵盐型）、弱碱性阴离子交换树脂（如伯铵、仲铵型）以及螯合型等各种树脂。应用时，阳离子树脂有 H 型、Na 型、NH_4 型等，阴离子交换树脂有 Cl 型、SO_4 型、OH 型等[62]。

表 2.2 凝胶型树脂和大孔型树脂的区别

Table2.2 Difference between gel type resin and macro porous resin

树脂类型	平均孔径	比表面积	干湿体积变化	稳定性	抗有机污染能力	交换范围
凝胶型	小于 3nm	≤0.1m^2/g-R	很大	较低，易被氧化	较低	液相
大孔型	20～100nm	25～63m^2/g-R	很小	较高，不易被氧化	较高	液相、非液相

根据树脂的孔隙结构特征，又可把树脂分为凝胶型树脂和大孔型树脂。它们的主要区别在于后者具有巨大的孔隙和比表面积（见2.2）。由于两者孔隙结构不同，因而它们的性质和应用范围也有很大差别。大孔树脂具有较高的稳定性和抗有机污染的能力，因此，它在一些含有氧化性和有机污染物质的废水处理中广泛应用。

b.离子交换过程

离子交换过程可以看作是固相的离子交换树脂与液相（废水）中电解质之间的化学置换反应。离子交换过程包括两个阶段，吸附和解吸[63]溶质组分从水相向固相转移，称为吸附。相反，从固相向水相转移称为解吸（或洗脱、淋洗）[64]。

离子交换反应一般都是可逆的，并且是等摩尔量进行的反应。

阳离子交换过程可用下式表示：

$$R^-A^+ + B^+ \rightleftharpoons R^-B^+ + A^+ \tag{2.1}$$

阴离子交换过程可用下式表示：

$$R^+A^- + B^- \rightleftharpoons R^+B^- + A^- \tag{2.2}$$

式中，R表示树脂本体；A、C表示树脂上可被交换的离子；B、D表示溶液中的交换离子。

实现离子交换过程的方法主要有：静态法和动态法[65]。

静态法是在没有预定两相静止（相反，为加速交换通常要搅拌容器中的内溶物）但又离子交换树脂一切颗粒上同时发生的独立单级交换过程有关的条件下，使原溶液与离子交换树脂接触就可完成的方法。这种离子交换过程可把稀溶液中的各种元素浓集起来，并根据各种离子性质的不同将所需的离子不同程度的加以浓缩。即将离子交换树脂加入被实验的溶液中，然后浓的解吸剂把已吸附的离子从这种离子交换树脂上提取出来，就可以使元素在很大程度上得到浓缩，这种方法比溶液蒸馏法更有利，更方便。同时，由于各种元素吸附率不同，几乎可以使一种元素和另一种元素完全地分离开。静态法的缺点是，元素未被完全吸附，也就是说，溶液中还有与吸附剂成平衡浓度的物质存在，这种缺点动态法可以消弱。

动态法是指树脂相和溶液在一定的方向上有相对移动，也就是说，溶液总是依次碰到柱上某份新的“新鲜的”吸附剂。在这种情况下，交换过程的完全程度就取决于反应产物离开液流反应域的速度。

2.1.4 离子交换树脂的选择性

离子交换树脂是一种有机物合成的不溶性高分子化合物，在树脂的结构上有很多活性基团，具有较强的反应活性。通常，将离子交换树脂制成球形、薄膜状或纤维状。利用树脂的离子交换作用，来交换废水中的离子化的溶质，多用在回收和处理重金属的废水中。

由于离子交换树脂对于水中各种离子吸附的能力并不相同，对于其中一些离子很容易被吸附而对另一些离子却很难吸附，被树脂吸附的离子在再生的时候，有的离子很容易被置换下来，而有的却很难被置换。离子交换树脂所具有的这种性能称为选择性能。

采用离子交换法处理废水时，必须考虑树脂的选择性，在常温低浓度下，各种树脂对各种离子的选择性可归纳如下规律[66]：

a. 强酸性阳离子交换树脂的选择顺序为：高价常被优先吸附，低价离子的吸附较弱。同价的同类离子，直径较大的离子被吸附较强。

$Fe^{3+}>Cr^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}=NH_4^{+}>Na^{+}>H^{+}>Li^{+}$

b. 弱酸性阳离子交换树脂的选择顺序为：

$H^{+}>Fe^{3+}>Cr^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}=NH_4^{+}>Na^{+}>Li^{+}$

c. 强碱性阴离子交换树脂的选择顺序为：

$Cr_2O_7^{2-}>SO_4^{2-}>CrO_4^{2-}>NO_3^{-}>Cl^{-}>OH^{-}>F^{-}>HCO_3^{-}>HSiO_3^{-}$

d. 弱碱性阴离子交换树脂的选择顺序为：

$OH^{-}>Cr_2O_7^{2-}>SO_4^{2-}>CrO_4^{2-}>NO_3^{-}>Cl^{-}>HCO_3^{-}$

e. 螯合树脂的选择性顺序与树脂种类有关。螯合树脂在化学性质方面与弱酸阳离子树脂相似，但比弱酸性树脂对重金属的选择性高。螯合树脂通常为 Na 型，树脂内金属离子与树脂的活性基团相螯合。典型的螯合树脂为亚氨基醋酸型。亚氨基醋酸型螯合树脂的选择性顺序为：

$Hg>Cr>Ni>Mn>Ca>Mg>>Na$

位于顺序前列的离子可以取代位于顺序后列的离子。

上面的选择性顺序均对常温低浓度而言。在高温高浓度时，处于顺序后列的离子可以取代位于顺序前列的离子。这就是树脂再生的依据之一。

2.1.5 离子交换树脂的亲合能力[67]

树脂对各种离子的交换能力是不同的，交换能力大小主要取决于各种离子对该种树脂的亲合力（选择性）。水合离子的半径越小，电荷越高，离子的极化程度越大，其亲和力也越大。

强碱性阴离子交换树脂对常见阴离子的亲合力顺序为：

$F^{-}<OH^{-}<CH_3COO^{-}<HCOO^{-}<Cl^{-}<NO_2^{-}<CN^{-}<Br^{-}<C_2O_4^{2-}<NO_3^{-}<HSO_4^{2-}<I^{-}<CrO_4^{2-}<SO_4^{2-}<$柠檬酸根离子

弱碱性阴离子交换树脂对常见阴离子的亲合力顺序为：

$F^-<Cl^-<Br^-<I^-<CH_3COO^-<OH^-<HCOO^-<NO_2^-<CN^-<C_2O_4^{2-}<NO_3^-<HSO_4^{2-}<CrO_4^{2-}<SO_4^{2-}<$柠檬酸根离子

2.1.6 影响树脂吸附的因素[68]

a. 树脂的性质 树脂的种类不同、吸附的效果不同，一般阳离子交换树脂吸附阳离子，阴离子交换树脂吸附阴离子。由于吸附作用是发生在树脂表面上，所以树脂的比表面积越大，吸附能力就越强，即吸附能力大孔型树脂大于凝胶型树脂。

b.吸附质的性质 吸附质在废水中的溶解度对吸附有较大的影响。一般说来，对已被选定的吸附剂而言，不同的吸附质，吸附量也不同，吸附质溶解度越小，或吸附剂化合反应生成物溶解度越小，就越容易被吸附。如果吸附质是有机物，其分子尺寸越小，吸附反应就进行的越快。对某一特定吸附质，当选定吸附剂后，吸附效果主要决定于吸附过程的条件，如废水的 pH 值、温度、吸附质浓度以及接触时间等。

(1)废水的 pH 值 pH 值对吸附质在废水中的存在形态（分子、离子、络合物等）和溶解度均有影响，因而对吸附效果也就相应的有影响。废水 pH 值对吸附的影响还与吸附剂性质有关。

(2)温度 吸附反应通常是放热的，因此温度越低对吸附越有利。但在废水处理中，一般温度变化不大，因而温度对吸附过程的影响很小。

(3)吸附质的浓度 吸附质的浓度增加，吸附量也随之增加，但浓度增加到一定程度后，吸附量增加缓慢。

(4)共存物质的影响 共存物质对主要吸附质的影响比较复杂。有的能相互诱发吸附，有的能相当独立的被吸附，有的则相互起干扰作用。但许多资料指出，每种溶质都以某种方式与其它溶质争相吸附。因此，当共存多种吸附质时，吸附剂对某种吸附质的吸附能力要比只含这种吸附质时的吸附能力低。

(5)接触时间 吸附质与吸附剂要有足够的接触时间才能达到吸附平衡。吸附平衡所需要的时间取决于吸附速度，吸附速度越快，达到平衡所需要的时间越短。

2.1.7 吸附理论

对于一台运转的吸附设备预达到最大的吸附分离效果取决于两方面因素：由吸附剂与吸附质本身的物化性质所决定的吸附平衡（进行的可能性）和由物质传递所决定的吸附动力学（吸附速率）（进行的快慢）。

a.吸附平衡

吸附质与吸附剂长期接触后，液相（气相）中吸附质的浓度与吸附剂（相）中吸附质的浓度终将达到动态平衡即为吸附平衡。

平衡吸附量为吸附剂对吸附质的极限吸附量，用 $Q_{吸附量}$ 表示，是设计和生产中一个十分重要的参数，用吸附等温线或吸附等温方程来描述。

通常把在一定温度下，吸附剂与液相接触并达到平衡时溶液的浓度和吸附剂所吸附的溶质数量之间的关系曲线称为吸附等温线[69]。按吸附等温线的形状可分为弗伦德里希（Freundlich）型、朗格缪尔（Langumir）型和亨利（Henry）型，其中用弗伦德里希吸附等温式描述的情况较多[70]。

(1) 亨利型

亨利（Henry）型是指吸附量与溶液浓度成正比时的吸附平衡关系：

$$Q=\lambda C \tag{2.3}$$

式中 Q——吸附量

C——平衡浓度

λ——分配系数

这种平衡关系也称为直线关系。亨利型的等温线通常适合于低浓度微量有机物的吸附，一般不宜外推。在分配系数 $\lambda=1$ 的情况下，表明该树脂对交换离子无选择性。

(2) 弗伦德里希型

固液界面吸附大多服从经验的弗伦德里希（Freundlich）方程：

$$Q=KC^{1/n} \tag{2.4}$$

或

$$lgQ=1/n\ lgC+lgK \tag{2.5}$$

式中 K，n——实验常数,n 代表吸附过程的难易程度，K 代表吸附能力的相对大小。

当符合弗伦德里希吸附平衡时，在双对数坐标上绘制浓度和平衡吸附量的关系为一直线，根据 C=1 时的 Q 值，可求得 K 值。另外，根据直线的斜率可求得公式中的常数 n。n 亦称为吸附指数。一般认为 n 介于 2～10 时容易吸附，而 n<0.5 时则难以吸附。

(3) 朗格缪尔型

朗格缪尔（Langumir）型在研究气体在固体表面吸附时假设：吸附剂各处吸附能相同；平衡时为单分子层吸附；各分子一旦被吸附就附着于某特定位置，此后不再沿表面发生转移；平衡状态下，分子以相同的速度移出和附着在表面上（动态平衡）。根据这些假设推导出的吸附量与气体压力之间的关系称为朗格缪尔吸附等温式：

$$Q=\frac{abP}{1+bP} \tag{2.6}$$

对于固体在溶液中的吸附，以 C 代 P 可得到：

$$Q=\frac{abC}{1+bC} \tag{2.7}$$

式中 P、C——分别为吸附平衡时气体的压力和溶液浓度；

a——与最大吸附量有关的常数

b——与吸附热有关的常数

当液相浓度很低时，$bC \ll 1$，上式可写成如下形式：

$$Q = abC \tag{2.8}$$

这与亨利公式具有相同的形式，说明朗格缪尔平衡关系在低浓度范围内与亨利定律近似。

相反，在高浓度时，$bC \gg 1$,上式变为：

$$Q = a \tag{2.9}$$

这意味着当溶液浓度很大时，吸附量接近某极限值，对气体来说，这极限值就是单分子层的饱和吸附量。

根据以上结果可以认为，在低浓度时，吸附量与浓度成正比；在高浓度时，则吸附量接近定值。而中间浓度范围的吸附量可用下式表示：

$$Q=KC^{1/n} \tag{2.10}$$

这就是弗伦德里希公式。

b.吸附速率

单位体积的树脂（或单位重量的树脂）在单位时间内所吸附的物质量称为吸附速率。吸附速率的变化范围很大，可从百分之几秒到几十小时。

(1) 离子交换过程的步骤在树脂与水溶液体系的固、液非均相传质过程中，不可避免地要涉及到两相的流体力学行为。就树脂与水溶液两相接触进行离子交换时，依次进行的过程来说，就包括以下七个步骤：

①树脂颗粒外部主流液体中的交换离子的对流扩散；

②树脂颗粒周围滞流液膜中交换离子的扩散；

③树脂颗粒内部（包括微孔结构中）交换离子的扩散；

④交换离子与结合在树脂活性基团上的可交换离子发生交换；

⑤被交换离子在树脂颗粒内部的扩散；

⑥被交换离子穿过滞流液膜的扩散；

⑦被交换离子在主流液体中的扩散。

其中，①与⑦、②与⑥、③与⑤是性质相同的过程，因此离子交换过程包括：对流扩散、液膜扩散（也称膜扩散或外扩散）、颗粒扩散（也称内扩散）与化学反应四种类型的过程。

(2) 交换速率与控制因素[71]

一般吸附过程，物理吸附由内外扩散控制，化学吸附既有表面动力学控制,亦有内外扩散控制，一般来说，外扩散控制的情况较少。在通常的离子交换过程中，由于主流液体的混合与对流，其对流速度是比较快的，在通常的离子交换设备中，对流速率一般为 10^{-2}m/s；离子交换本身的化学反应速率一般比两种扩散速率也是要快的。因此

离子交换过程的总速率往往由膜扩散或颗粒扩散两种类型扩散速率所决定，在依次进行的两种扩散步骤中，其中较慢的一个控制着离子交换过程的总速率。当然，在某些情况下，交换速率也可能同时受膜扩散与颗粒扩散两种步骤控制。

操作过程中，若树脂交换容量较高，交联度较低，树脂相扩散系数较大，树脂颗粒较细，而溶液中金属离子浓度较低，同时液流的搅动作用又不十分强烈，这时，离子交换行为一般表现为膜扩散控制即 FDC；若树脂颗粒较粗，交联度较高，液相中离子浓度也较高，且搅动作用强烈，膜扩散系数较大，这时表现为颗粒扩散控制即 PDC。

2.2 实验原理

2.2.1 吸附原理

离子交换法是利用离子交换剂和溶液中的离子发生交换反应进行分离的方法。作为物理分离方法的一种，此方法对某些低浓度的溶质从溶剂中分离十分有效。

其吸附的原理是废水中的吸附能力较强的阴离子在通过离子交换树脂时，与树脂上的可交换的阴离子进行离子交换，最终使废水中的一些物质吸附在树脂上而树脂上的阴离子被取代下来进入处理后的废水中。

由于氰化废水中一般含有游离氰、氢氰酸和铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物，还含有少量金、银氰络合物。这些金属氰化络合物对阴离子交换树脂有很强的亲合力，所以对其中氰化物和有价金属的回收一般采用阴离子交换树脂。用 R-OH 代表处理后的阴离子交换树脂，吸附过程原理如下：

$$R\text{-}OH + CN^- \rightarrow RCN + OH^- \quad (2.11)$$

$$2R\text{-}OH + Zn(CN)_4^{2-} \rightarrow R_2Zn(CN)_4 + 2OH^- \quad (2.12)$$

$$2R\text{-}OH + Cu(CN)_4^{2-} \rightarrow R_2Cu(CN)_4 + 2OH^- \quad (2.13)$$

$$4R\text{-}OH + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow R_4Fe(CN)_6 + 4OH^- \quad (2.14)$$

$$R\text{-}OH + Au(CN)_2^- \rightarrow R\,Au(CN)_2 + OH^- \quad (2.15)$$

$$R\text{-}OH + Ag(CN)_2^- \rightarrow R\,Ag(CN)_2 + OH^- \quad (2.16)$$

2.2.2 解吸原理

$$RCN + MN \rightarrow RN + MCN \quad (2.17)$$

2.2.3 再生原理

$$RCl + OH^- \rightarrow R\text{-}OH + Cl^- \quad (2.18)$$

2.3 实验方法

2.3.1 静态法

a.实验材料与设备

SHY-2A 水浴恒温振荡器（江苏金城国胜实验仪器厂生产）；

ORP 型 pH 剂（HANNA 公司生产）

KDM 型调温加热套（山东鄄城华鲁电热仪器公司生产）

b.树脂对氰化物的静态吸附

准确量取一定体积处理过的湿树脂于锥性瓶中，用 pH 为 11 的缓冲溶液平衡后，加入一定体积已知浓度的氰化钠溶液，在 298K 固定转速震荡 20min,取出 2ml 上层清液分析氰含量。利用下列公式计算吸附量（Q）、分配比（D）、吸附率（E）。

$$Q=(C_0-C_e)\,V_{水相体积}/V_R \quad (2.19)$$

$$D=Q/C_e \quad (2.20)$$

$$E\%=(C_0-C_e)\times 100/C_0 \quad (2.21)$$

式中：C_0、C_e分别为水相中 CN-的起始浓度和平衡浓度（mg/L）；

Q 为单位树脂的吸附量（mg/ml Resin）；

V_R为湿树脂的体积（ml）。

c.树脂对氰化物的静态解吸

吸附过的树脂弃掉残余溶液，用去离子水洗至中性，加入一定量解吸剂，树脂于恒温摇床上振荡至 2 倍平衡时间后，取样 2ml 分析氰化物浓度。

2.3.2 **动态法**

a.实验设备

层析柱：Φ15×350

HL-2 型恒流泵（上海沪西分析仪器厂生产）

b.树脂对氰化物的动态吸附

取预处理好的树脂湿法装入层析柱,保持柱高为12.5cm,加少许玻璃纤维压紧,在室温条件下，用与料液同酸度的水溶液平衡,然后将一定浓度C_0的氰化钠溶液以一定的流量由恒流泵顺流打入交换柱进行交换，在交换柱的出口处连续分批接收流出液,分析氰浓度C。

c.树脂对氰化物的动态解吸

在室温条件下，吸附过的柱床用少量与料液同酸度的水溶液置换颗粒间的料液，然后用解吸剂解吸树脂所吸附的氰,分批接收流出液,分析氰含量。

3 实验条件及控制参数

3.1 实验所用树脂的准备

3.1.1 离子交换树脂的选择

由于金矿含氰废水中主要含有游离氰、氢氰酸和各种金属氰络合物，这些都是以阴离子形式存在于含氰废水中，据国内外有关文献显示[46][72]，阴离子交换树脂能很好的与比其亲合力强的溶液中的阴离子进行交换，同时回收氰化废水中的有价金属。但有关树脂吸附氰化物的物理化学性能及机理方面的研究尚未见报道。所以本实验中采用阴离子交换树脂，并对其回收氰化物的物理化学性能及机理进行研究，以期望能为工业化应用提供理论基础。

实验选用三种类型的阴离子交换树脂（强碱性阴离子交换树脂，弱碱性阴离子交换树脂，双功能基阴离子交换树脂），共十一种型号，所选用的离子交换树脂是目前水

表 3.1 离子交换树脂性能指标

Table3.1 Performance index of ion exchange resins

树脂牌号	产品名称	功能基	粒度(mm)	全交换量	出厂型式	生产厂家
D320	双功能基大孔苯乙烯系碱性阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$ $-N(CH_3)_3$	0.6-1.4	≥4.5mmol/g (干)	Cl	江苏苏青
717	强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	0.315-1.25	1.4mmol/ml (湿)	Cl	西安电力树脂厂
$D296_R$	大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	0.315-1.25	≥1.1 mmol/ml(湿)	Cl	南开大学化工厂
D301G	大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$	0.6-1.6	≥1.1 mmol/ml(湿)	OH	南开大学化工厂
D301R	大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$	0.315-1.25	≥1.4 mmol/ml(湿)	OH	南开大学化工厂
D301T	大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$	0.315-1.25	≥1.1 mmol/ml(湿)	OH	南开大学化工厂
D261	大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	0.315-1.25	≥1.1 mmol/ml(湿)	Cl	南开大学化工厂
353E	大孔阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$ $-N(CH_3)_3$	0.8-1.4	3.8-4.0mmol/g (干)	Cl	
D2-1	大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	——	——	OH	核工业北京化工冶金研究院
D2-2	大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	——	——	OH	
D3-1	大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_2$	——	——	OH	

处理中最常用的，也是最具有代表性的树脂。各种树脂的主要性能指标见表 3.1

分别选取以下树脂各 2.5ml，按实验方法预处理后，分别加入 50ml 同浓度的氯化钠溶液，在 298K，固定转速吸附至平衡后，取 2ml 测定。结果见表 3.2，测定结果经比较，最后选择 $D296_R$ 大孔阴离子交换树脂和 D261 大孔阴离子交换树脂作为实验树脂。

表 3.2 树脂的选择

Table3.2 Selection of resins

树脂型号	D320	717	D296R	D301G	D301R	D301T	D261	353E	D2-1	D2-2	D3-1
吸附率(%)	82.96	84.74	93.78	68.16	38.10	58.59	92.59	0.0	80.74	73.34	25.13

表 3.3 大孔强碱性阴离子交换树脂的指标对比

Table3.3 Index contrast of macro porous strong basic anion exchange resins

项　　目	指　　标	
	$D296_R$	D261
骨架	苯乙烯-二乙烯，大孔	苯乙烯系，大孔
外观	浅黄色不透明	浅黄色不透明
湿真密度	1.06～1.10 g/ml	1.06～1.11 g/ml
强度: 耐磨率	≥95%	≥95%
转型膨胀率	Cl→OH　10~14%	Cl→OH　10~14%
最高使用温度	OH 型　40℃	OH 型　40℃
pH 使用范围	1～14	1～14
国外参照品牌	（美）Amberlite- IRA-900	（美）Amberlite- IRA-900，(法)Duolite A-161

3.1.2 阴离子交换树脂的预处理

市售的离子交换树脂常含有溶剂、未参加聚合反应的物质和少量的低聚合物，还可能吸附有铁、铝、铜等金属离子。因此，使用前应使树脂充分地溶胀，并与酸、碱或其它溶液相接触，以除去吸附于树脂上的可溶性杂质。

具体处理办法：将树脂先用去离子水冲洗 3 次后，再用 4 倍量去离子水浸泡 16 小时，弃去水相，将树脂用大量去离子水洗至澄清，去水后加入 4 倍量 1mol/L 的 NaOH，在温度为 298K，固定转速振荡 4 小时，除去碱液，水洗至加酚酞为无色，再加入 1mol/L

的 HCl 在同样条件下振荡 4 小时，除去酸液，用去离子水冲洗树脂直至加入甲基橙终点变黄色，重复处理两次为止[73]。

3.1.3 阴离子交换树脂的转型

将预处理后的阴树脂加入 4 倍量 1mol/L 的 NaOH 在同样条件下振荡 2 小时，使树脂转为 OH 型，再用去离子水洗至加酚酞为无色后备用

3.1.4 阴离子交换树脂的再生

将吸附并解吸过的树脂加入 4 倍量的再生剂，再生剂采用 1mol/L 的 NaOH 溶液，在 298K 的温度下，振荡 1 小时，即可再生完全。再用去离子水洗至加酚酞为无色备用。

3.2 主要实验仪器及设备

(1) SHY-2A 水浴恒温振荡器：由江苏金城国胜实验仪器厂生产，是静态实验的主要设备。

(2) ORP 型 pH 剂：由 HANNA 公司生产，量程为 0-14，精度为 0.1。实验过程中 pH 剂每周标定一次，由于实验所测溶液 pH>7.0，用 pH＝6.864 的 0.025mol/L 的混合磷酸盐标准溶液和 pH＝9.182 的 0.01mol/L 硼砂标准溶液进行标定。配制标准溶液的成套缓冲剂由上海爱建试剂厂生产。

(3) KDM 型调温加热套:由山东鄄城华鲁电热仪器公司生产，主要用于蒸馏加热和配制试剂。

(4) 层析柱：Φ15×350,是动态实验的必备装置。

(5) HL-2 型恒流泵：由上海沪西分析仪器厂生产，用于动态实验提升溶液和控制实验过程流速。

(6) 分析电子天平：用于精确秤量，精度为 0.0001g

电子天平：用于粗略秤量，精度为 0.01 g

(7) 秒表：用于实验过程精确计时，精度到 0.01 秒

(8) 红外光谱仪（Nicolet NEXUS 470FTIR）：由 Nicolet 公司生产，用于吸附机理的测定。

(9) 500ml 全玻璃蒸馏器：用于分析测定过程。

3.3 实验试剂

整个实验过程所用试剂见表 3.3

3.4 分析方法

3.4.1 试剂配制

双指示剂配制：分别称取 20mg 试银灵和 20mg 百里香酚酞溶于 100ml 丙酮中。

K_2CrO_4 指示剂：称 7.5745g 重铬酸钾加少量水溶解，再称取 2.8894g 氢氧化钾调至溶液变黄色为止，用水稀释到 100ml 容量瓶中。再用硝酸银标准溶液滴定至产生橙红色沉淀为止。放置过夜后使用。

NaCl 标准溶液的配制：取一定量 NaCl 固体于瓷坩埚中，在 600℃培烧至不发生炮响声为止，冷缺后，称取 2.3376gNaCl 溶解后稀释至 1000ml 容量瓶，定容后摇匀待用。此 NaCl 浓度为 0.04 mol/L。

$AgNO_3$ 溶液的配制：称取 16.99g $AgNO_3$ 溶于 10L 水中摇匀待用。此溶液浓度约为 0.01mol/L。

$AgNO_3$ 溶液的标定：取 5ml 0.04 mol/L NaCl 于 150ml 锥形瓶中加水稀释至 50ml，同时另取一锥形瓶，加入 50ml 水作空白试验。向溶液中加入 2 滴 K_2CrO_4 指示剂，在不断搅拌下，用待标定 $AgNO_3$ 溶液滴定至黄色变为砖红色为止，记下读数（V）。同样滴定空白溶液，读数（V_0）。

$AgNO_3$ 溶液浓度 c_1（mol/L）按式（1）计算：

$$c_1 = \frac{c \times 5.00}{V - V_0} \tag{3.1}$$

式中：c ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量，ml；

V_0 ——滴定空白溶液时硝酸银溶液用量，ml；

实验测定过程可据情况再将此 $AgNO_3$ 溶液稀释 20 倍。

3.4.2 总氰量(CN_T^-)的测定.

由于国家标准方法硝酸银滴定法的终点颜色变化是由黄色变至橙红色，目测终点较难判断准确，为弥补这一点不足，实验对国标方法[74]和文献方法[75]加以改进，具体如下：

取待测样品水稀释至 200ml 后置于 500ml 全玻璃蒸馏瓶中，加数粒玻璃珠。往接收瓶内加入 10ml 1%的氢氧化钠溶液，按分析实验装置图 2.1 将馏出液导管上端接冷凝管的出口，下端接入接收瓶中，连接部位严密后，将 10ml 10%的 EDTA 二钠溶液加入蒸馏瓶内，再迅速加入 10ml 磷酸，立即盖好瓶塞，打开冷凝水，打开可调电炉，由低档逐渐升高，馏出液以 2～4ml/min 速度进行加热蒸馏。接收瓶内溶液接近 100ml 时，停止蒸馏，将接收瓶内溶液倒入 100ml 容量瓶，用少量水洗馏出液导管和接收瓶，移入容量瓶并稀释至刻度，摇匀后依含量大小分液或直接测定总氰化物。同时用水代替

样品做空白实验。由于实验采用自配氰化液，所以不用排除干扰。

将上述蒸馏液移入250ml锥形瓶中，用0.1mol/L氢氧化钠调至pH为11，加入6滴试银灵－百里香酚酞双指示剂，用已标定好的硝酸银溶液滴定至溶液由黄绿色变为紫红色为终点，记录硝酸银溶液消耗体积（V_a）。按同样方法作空白实验，记录读数（V_0）。

表3.3 实验用试剂一览表

Table3.3 Experimental reagent table

名 称	化学式	等级	生产厂家
氢氧化钠	NaOH	A.R	北京化学试剂二厂
氯化钠	NaCl	A.R	北京化学试剂二厂
氰化钠	NaCN	A.R	北京化学试剂二厂
次氯酸钠	NaClO	A.R	北京化学试剂二厂
盐酸	HCl	A.R	北京化学试剂二厂
磷酸	H_3PO_4	A.R	北京化学试剂二厂
硝酸银	$AgNO_3$	A.R	北京化学试剂二厂
试银灵	$C_{12}H_{12}N_2OS_2$	A.R	北京化学试剂二厂
百里香酚酞	$C_{28}H_{30}O_4$	A.R	北京化学试剂二厂
草酸钠	$Na_2C_2O_4$	A.R	北京化工厂
柠檬酸钠	$Na_3C_6H_5O_7$	A.R	北京化工厂
乙二胺四乙酸二钠	EDTA二钠	A.R	北京化工厂
标准pH溶液	——	优级纯	上海爱建试剂厂
亚硝酸钠	$NaNO_2$	A.R	北京双环环学试剂厂
丙酮	C_3H_6O	A.R	北京双环环学试剂厂
次氯酸钙	$Ca(ClO)_2$	C.R	北京双环环学试剂厂
重铬酸钾	$K_2Cr_2O_7$	A.R	天津化学试剂第三采供站
氯化锌	$ZnCl_2$	A.R	北京化学试剂二厂
标准储备溶液 ρ（Fe）=1mg/ml	——	A.R	北京钢铁研究总院制备
标准储备溶液 ρ（Cu）=1mg/ml	——	A.R	北京钢铁研究总院制备
标准储备溶液 ρ（Au）=1mg/ml	——	A.R	北京钢铁研究总院制备
标准储备溶液 ρ（Ag）=1mg/ml	——	A.R	北京钢铁研究总院制备

总氰化物含量c_2（mg/L）以氰离子（CN^-）计，按（2）式计算：

$$c_2=\frac{c_1(V_a-V_0)\times 52.04\times 1000}{V_2} \tag{3.2}$$

式中：c_1 ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_a ——测定试样时硝酸银标准溶液用量，ml；

V_0 ——空白实验硝酸银标准溶液用量，ml；

V_2 ——所测试样的体积，ml；

52.04 ——相当于 1L 的 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子（$2CN^-$）质量，g。

4 大孔阴离子交换树脂对氰化物的静态吸附解吸行为研究

4.1 静态吸附实验及结果讨论

4.1.1 影响树脂吸附氰化物的因素

a.酸度对树脂吸附氰化物的影响

为了防止实验过程产生氰化氢气体，本论文的所有实验均在碱性或中性条件下进行。

实验各取 $D296_R$ 和 D261 湿树脂平行 4 份,实验所用溶液采用自配氰化钠溶液。改变 pH 分别为 10、11、12、13，其它实验条件见表 4.1，按实验方法进行实验，结果见图 4.1。

表 4.1 酸度实验条件一览表

Table4.1 Experiment condition table of acidity

树脂体积	溶液体积	氰化物浓度	温度
1 ml	50 ml	相同	298K

由以下实验结果可知：$D296_R$ 和 D261 树脂对氰化物的吸附率都随溶液 pH 增加而呈下降趋势，相比之下，溶液 pH 对 D261 树脂的影响相对大些；pH 在 10～11 吸附率最高。考虑到 pH 低时氰化物会水解，所以对 $D296_R$ 和 D261 树脂，实验所用溶液的 pH 均保持在 10.5～11。

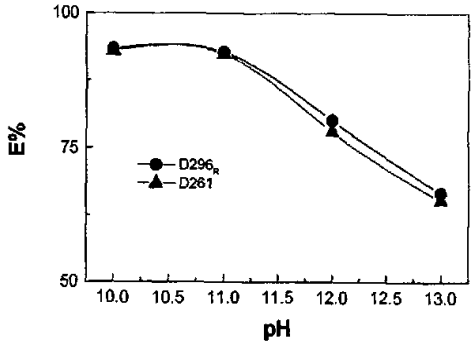


图 4. 1 pH 对吸附率的影响

Fig.4.1 Effects of pH on adsorption rate

b.树脂体积对吸附率的影响

改变 $D296_R$ 和 D261 大孔阴离子交换树脂的体积分别为 1，1.5，2，2.5，3ml，其它实验条件如表 4.2 所示，按实验方法进行吸附并计算吸附率和绝对吸附量，结果见图 4.2。

表 4.2 树脂体积实验条件一览表

Table4.2 Experiment condition table of resin volume

溶液体积	氰化物浓度	pH	温度
50 ml	相同	10.5～11	298K

由实验结果可知树脂用量越大，吸附率越高，但用量越多会对解吸造成负面影响；同样体积的两种树脂，$D296_R$ 树脂的实际吸附效果要优于 D261 树脂。考虑到吸附解吸效果和经济因素，实验选择 2.50ml 树脂进行实验。进一步的实验得知要使实验溶液达到更高吸附率（即按国家标准达标排放），只需二次吸附（或串柱吸附）即可。

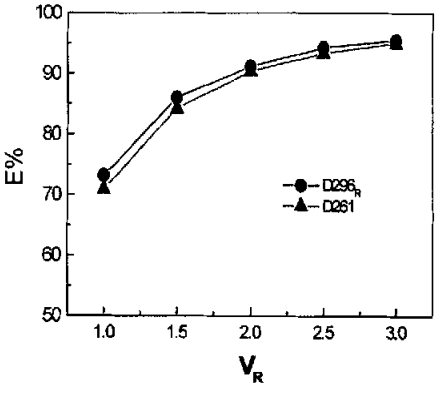


图 4. 2a 树脂体积对吸附率的影响

Fig.4.2a Effects of volume of resin on adsorption rat

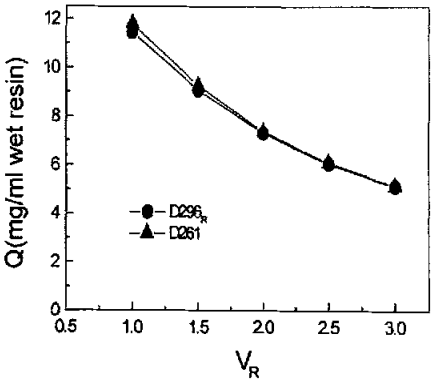


图 4. 2b 树脂体积对吸附量的影响

Fig.4.2b Effects of volume of resin on adsorption capacity

c.氰化钠浓度对吸附率的影响

对浓度分别为 113.43，226.86，340.28，453.71，567.14mg/L 的氰化钠溶液，按表 4.3 所示实验条件分别对 $D296_R$ 和 D261 树脂作吸附实验，由图 4.3 可知一定量的树脂，氰化钠浓度越大吸附率越低，且对于相同浓度的氰化液，$D296_R$ 树脂的吸附率要高于 D261 树脂。

表 4.3 氰化物浓度实验条件一览表

Table4.3 Experiment condition table of cyanide concentration

树脂体积	溶液体积	pH	温度
2.5 ml	50 ml	10.5～11	298K

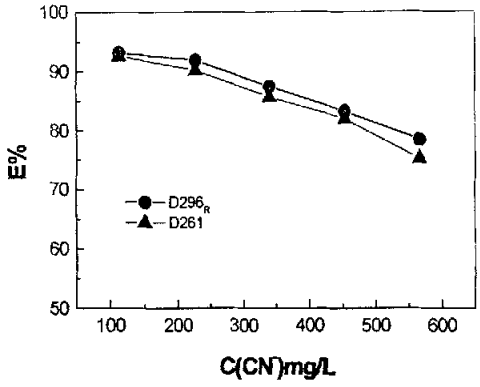


图 4.3 氰化钠浓度对吸附率的影响

Fig.4.3 Effects of cyanide concentration on adsorption rate

d.温度对吸附效果的影响

表 4.4 温度实验条件一览表

Table4.4 Experiment condition table of temperature

树脂体积	溶液体积	溶液浓度	pH
2.5 ml	50 ml	相同	10.5~11

改变温度，其它实验条件依据表 4.4 所示，固定转速吸附至平衡按实验方法吸附至平衡后取 2ml 交换液测定氰化物浓度，计算吸附率。由表 4.5 可知，温度对两种实验树脂的吸附效果影响都不大，温度越低，越有利于吸附，实验选择 298K 为操作温度。

表 4.5 温度对吸附率的影响

Table4.5 Effects of temperature on adsorption rate

温度（K）		293	298	303	308	313
吸附率(%)	$D296_R$	93.40	93.32	92.90	92.38	92.04
	D261	93.36	93.24	93.11	92.90	92.77

4.1.2 吸附过程热力学

a.吸附等温线

按表 4.3 操作条件，平行取 4 份 $D296_R$ 树脂，分别加入 50ml 游离氰含量为 11.343、17.014、22.686、28.357mg 的氰化钠溶液；对 D261 树脂，平行取 5 份，按同样操作条件，分别加入 50ml 游离氰含量为 5.671、11.343、17.014、22.686、28.357mg 的氰化钠

溶液，按实验方法吸附至平衡后测定交换液浓度 C_e，并计算吸附量 Q。以 C_e 对吸附量 Q 作图。图 4.4（a）出示了 $D296_R$ 树脂的吸附等温线，图 4.4（b）出示了 D261 树脂的吸附等温线，可知随水相平衡氰浓度的增加，两种树脂吸附量都增加。

描述吸附达到平衡时溶液中被吸附质的浓度与树脂吸附量的关系有 langmuir 理论、Freundlich 等温式和 BET 理论。用这些公式处理 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂吸附溶液中氰化物的平衡数据，发现在实验浓度范围内两组数据均符合 Freundlich 吸附等温方程式（$lgQ=1/n\ lgC_e+lgK$），分别以 $lgQ \sim lgC_e$ 作图，图 4.5（a）是 $D296_R$ 树脂的对数吸附等温线，图 4.5（b）是 D261 树脂的吸附等温线。

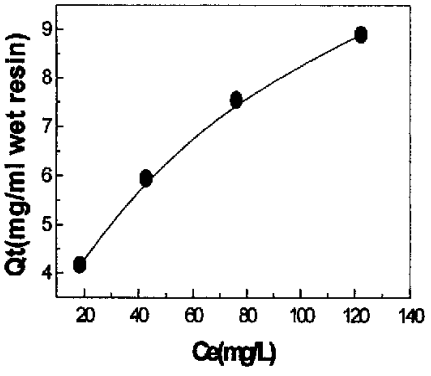


图 4.4（a）$D296_R$ 树脂吸附等温线

Fig.4.4 (a) Adsorption isotherm curve of $D296_R$ resin

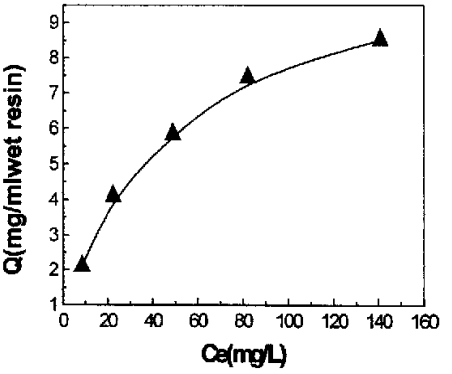


图 4.4（b）D261 树脂吸附等温线

Fig.4.4 (b) Adsorption isotherm curve of D261 resin

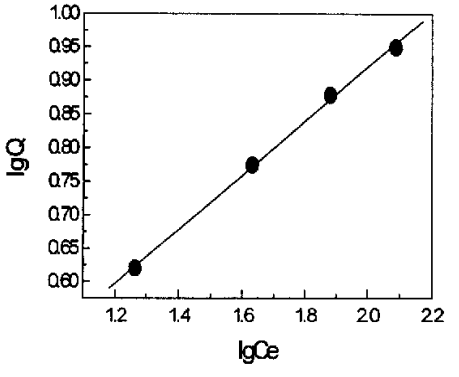


图 4.5（a）$D296_R$ 树脂的对数吸附等温线

Fig4.5 (a) Logarithmic adsorption isotherm curve of $D296_R$ resin

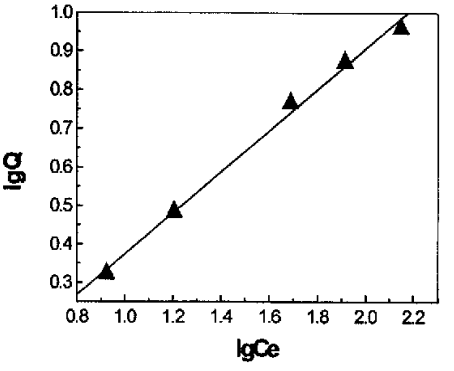


图 4.5（b）$D296_R$ 树脂的对数吸附等温线

Fig4.5 (b) Logarithmic adsorption isotherm Curve of $D296_R$ resin

由图 4.5（a）直线斜率截距求得 n=2.483，K=1.301；由图 4.5（b）直线斜率截距求得 n=1.881，K=0.697。一般情况下，根据 Freundlich 理论，n 代表吸附过程的难易程度，K 代表吸附能力的相对大小。n 在 2~10 之间，可知此吸附反应很容易进行，并为

优惠吸附[76]。由此可知，$D296_R$ 大孔树脂对氰化物的吸附是优惠吸附，且由 n 值的大小可知，$D296_R$ 树脂吸附氰化物比 D261 树脂吸附氰化物相对容易些，K 值的结果显示出 $D296_R$ 树脂比 D261 树脂吸附氰化物的能力相对大些。

b.吸附氰化物的热效应

改变温度，其它操作条件同表4.4，按实验方法吸附至平衡后测定，由公式（2.20）计算分配比D，再转化成lgD，以lgD对1/T作图，图4.6（a）是$D296_R$树脂分配比与吸附温度的关系,图4.6（b）是D261树脂分配比与吸附温度的关系。

用温度系数法公式[77]：$lgD=-\Delta H/(2.303RT)+\Delta S/R$，假定$\Delta H$,$\Delta S$受温度的影响较小，由图4.6（a）直线斜率及截距求得$\Delta H=-9.979kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=5.869J/mol\cdot k$，再结合热力学公式$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$求得298K时$\Delta G=-11.729kJ\cdot mol^{-1}$。

同理由图4.6（b）直线的斜率及截距求得298K时D261树脂吸附氰化物过程的热力学参数$\Delta H=-3.832kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta S=14.72J\cdot(mol\cdot K)^{-1}$，$\Delta G=-8.221kJ\cdot mol^{-1}$。

$D296_R$和D261树脂的ΔH、ΔG说明这两种树脂对氰化物吸附都是放热反应，降低温度有利于吸附，由吸附过程的热效应可初步判断$D296_R$树脂和D261树脂对氰化物的吸附都为物理吸附过程；热力学数据还表明自由能的减小和熵值的增大是$D296_R$树脂吸附氰化物的推动力。

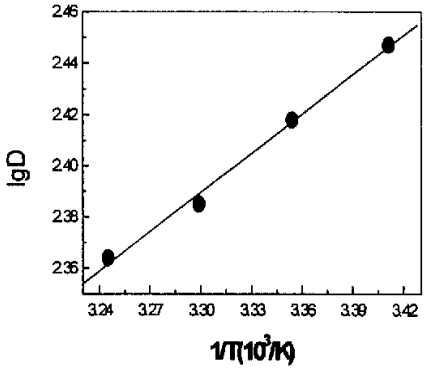


图 4.6(a) $D296_R$ 树脂吸附温度与分配比的关系

Fig.4.6 (a) Relation between temperature and distribution ratio

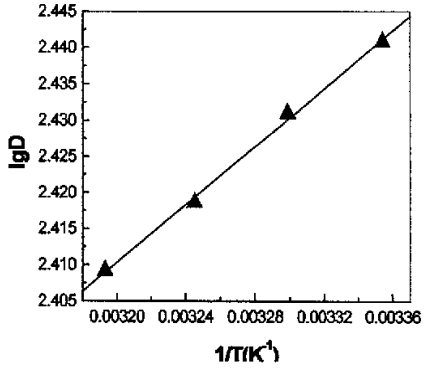


图 4.6(b) D261 树脂吸附温度与分配比的关系

Fig.4.6 (b) Relation between temperature and distribution ratio

4.1.3 吸附过程动力学

a. 吸附时间的确定

由图 4.7 和 4.8 可知，296K 和 313K 时 $D296_R$ 和 D261 树脂吸附氰化物均需 5min 可达到吸附平衡，为了保证不同浓度的氰化物或吸附液固比都能在实验时间内达吸附平衡，以下对两种树脂实验时均选择 20min 吸附作为吸附时间。

由两个图形可看出，两种树脂的变化规律相似，即在达到吸附平衡之前，相同吸

附时间温度越高，吸附量越大。

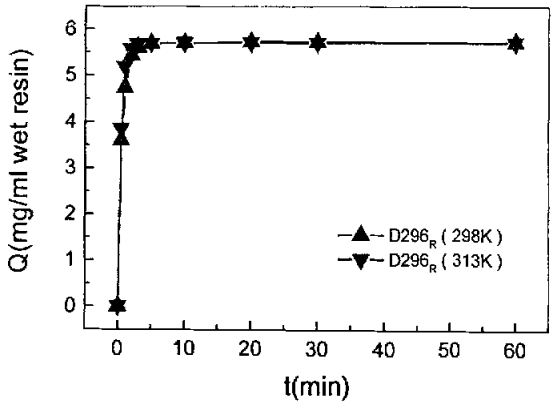


图 4.7 298K 和 313K 时 $D296_R$ 树脂吸附量与吸附时间的关系曲线

Fig.4.7 Relation between adsorptive capacity and time of $D296_R$ resin at 298K and 313K

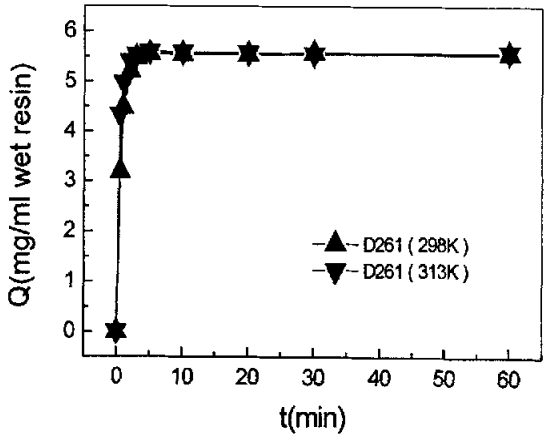


图 4.8 298K 和 313K 时 D261 树脂吸附量与吸附时间的关系曲线

Fig.4.8 Relation between adsorptive capacity and time of D261 resin at 298K and 313K

b.表观吸附速率常数和活化能的测定

将上面图 4.7 的实验数据分别用-ln(1-F)=kt 处理，式中 $F=Q_t/Q_\infty$，其中 Q_t 和 Q_∞ 分别表示 t 时刻和平衡时单位树脂的吸附量，k 为吸附速率常数。以-ln(1-F)对 t 作图，结果见图 4.9(a,b)。

由图 4.9(a,b)可知：图中的线性关系符合 Body 液膜扩散公式[78]，由此推断：$D296_R$ 树脂以静态法吸附氰化物是以液膜扩散为主控步骤，由直线斜率求得 $D296_R$ 树脂在 298K 和 313K 时的表观吸附速率常数和半衰期分别为 $k_{298K} = 2.13\times10^{-2}\ s^{-1}$，$t_{1/2(298K)}=32.54s$；$k_{313K}=2.86\times10^{-2}s^{-1}$，$t_{1/2(313K)}=24.24s$，所以吸附速率很快。

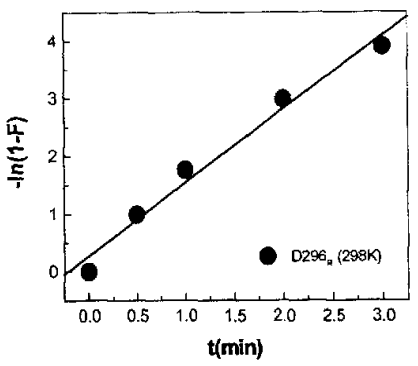


图 4.9(a) 298K 时吸附的-ln（1-F）～t 曲线

Fig.4.9(a) Curve of -ln（1-F）and time of $D296_R$ at 298K

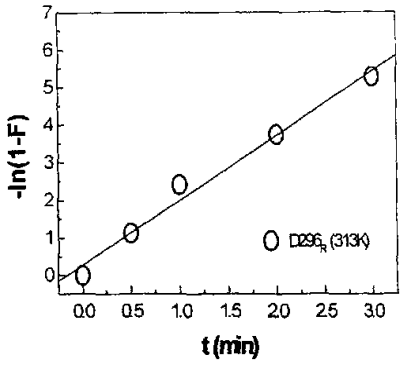


图 4.9(b) 313K 时吸附的-ln（1-F）～t 曲线

Fig.4.9(a) Curve of -ln（1-F）and time of $D296_R$ at 298K

由 Arrhenius 公式 $\lg\frac{k_{313K}}{k_{298K}}=\frac{E}{2.030R}(\frac{T_{313K}-T_{298K}}{T_{313K}T_{298K}})$ 求得 E_{D296_R}=9.1k J/mol，所以，该吸附在室温下是瞬时反应[79]。

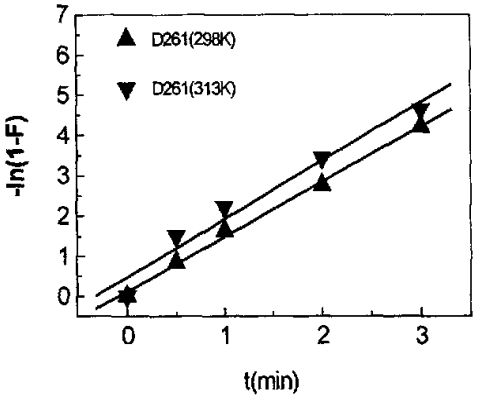


图 4.10 D261 树脂在不同温度下吸附氰化物的-ln（1-F）～t 曲线

Fig.4.10 Curve of -ln（1-F）and time of D261 resin at 298K and 313K

依同样方法对图 4.8（a，b）的数据进行处理，结果如图 4.10 所示。同理可推知在 298K 和 313K 时的表观吸附速率常数和半衰期分别为 k_{298K} =2.02 × $10^{-2}s^{-1}$,$t_{1/2}$ $_{(298K)}$=34.31s ； k_{313K} =2.45 × $10^{-2}s^{-1}$,$t_{1/2}$ $_{(313K)}$=28.29s ； 吸附过程的活化能 E_{D261}=10.0kJ/mol；D261 树脂以静态法吸附氰化物也是以液膜扩散为主控步骤；且吸附在室温下是瞬时反应。

4.1.4 树脂静态饱和吸附量的测定

表 4.6 树脂静态饱和吸附量实验条件一览表

Table4.6 Experiment condition table of static saturated adsorption capacity of resins

液固比（氰化钠溶液体积/树脂体积）	pH	温度
20/1	10.5～11	298K

按表 4.6 所示实验条件，分别取相同体积的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，分次加入已知浓度的氰化钠溶液，按静态实验方法操作，直至吸附后溶液浓度和加入溶液浓度相等则吸附饱和，测定结果经累计计算得 $D296_R$ 树脂的静态饱和吸附量为 27.58mg/ml 湿树脂，D261 树脂的静态饱和吸附量为 25.28mg/ml 湿树脂。

4.1.5 大孔阴离子交换树脂对含氰废水中主要金属离子的选择性

含氰废水中含有的主要金属氰络合物有铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物，还含有少量金、银氰络合物。因此在 50ml 不同浓度的氰化钠溶液中分别加入 10mg Zn^{2+},10mg Cu^{2+},0.5mg Fe^{3+},0.1mg Au^{3+},0.1mg Ag^{+}以模拟含氰废水，保持吸附温度 298K，pH 在 10.5-11，液固比为 20/1，按实验方法对 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂进行实验并计算吸附率，结果见图 4.11 和 4.12。

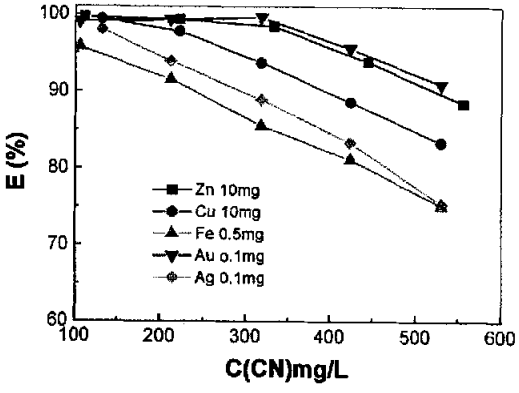


图 4. 11 $D296_R$ 树脂对几种金属氰化物的选择性

Fig.4.11 Selectivity to several metal cyanides with $D296_R$ resin

由图 4.11 和 4.12 可知，$D296_R$ 大孔阴离子交换树脂和 D261 大孔阴离子交换树脂对氰化物和金属氰化物都具有很好的吸附性能，与文献“由于极化作用，大孔阴树脂能吸附所有的氰酸络合物”[80]一致。当树脂量固定时，不论是否加入以上金属离子其吸附率都随溶液中氰浓度的增加而降低。另外，还可由图看出，对不同浓度金氰络合物中氰化物的回收来说，D261 树脂的回收效果明显优于 $D296_R$ 树脂。这些规律为工业上从含氰废水中回收氰化物和有价金属，即实现含氰废水的“资源化”利用奠定了很好的实验与理论基础。负载树脂的可通过选择性洗脱回收氰化物和有价金属[81][82][83]。

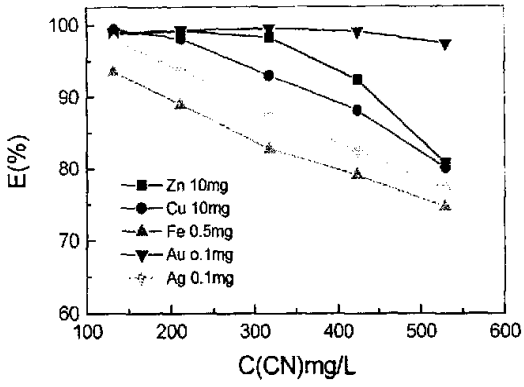


图 4.12 D261 大孔树脂对金属氰化物的选择性

Fig.4.12 Selectivity to several metal cyanides with D261 macro porous resin

4.2 静态解吸实验及结果讨论

4.2.1 影响树脂解吸氰化物的因素

a.解吸剂的影响

为了避免 H_2SO_4 或 H_2O_2+H_2SO_4 洗脱氰化物造成二次污染并评价解吸剂对氰化物回收率的影响，本实验固定吸附和解吸实验的液固比(50：1)，将吸附率均达到 90%以上的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，用去离子水洗涤至中性后，分别用以下未见文献报导过的碱性或中性试剂试解吸，按实验方法测定平衡后解吸液浓度，计算回收率，表 4.7 是不同解吸剂 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂回收率的影响。

表 4.7 不同解吸剂对回收率的影响

Table 4.7 Effect of different eluants on recovery

解吸剂		MN	$Na_3C_6H_6O_7$	$Na_2C_2O_4$	MN + NaOH	NaOH
浓度($mol\cdot L^{-1}$)		1	1	0.1	1	1
回收率	$D296_R$	96.54	74.55	82.32	85.47	43.23
（%）	D261	94.93	70.82	73.29	86.12	43.08

结果表明使用 $1mol\cdot L^{-1}$ 的 MN 溶液作为解吸剂解吸负载氰化钠的 $D296_R$ 树脂，回收率在所有解吸剂中最高，可达 96.54%，而使用 $1mol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液解吸，回收率仅为 43.23%。对 D261 树脂的解吸，用 1 $mol\cdot L^{-1}$MN 溶液可解吸 94.93%的氰化钠，而用 $1mol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH 仅回收 43.08%。因此，对于两种大孔阴离子交换树脂都选择 MN 作为实验的解吸剂。

b.解吸剂浓度的影响

按实验方法对吸附过氰化钠的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂分别用不同浓度的 MN 溶液解吸，结果如表 4.8 所示。

表 4.8 解吸剂浓度对回收率的影响

Table 4.8 Effect of eluant concentration on recovery

N 浓度($mol \cdot L^{-1}$)		0.1	0.2	0.5	1	2
回收率（%）	$D296_R$	85.23	90.82	92.15	96.54	96.97
	D261	84.03	90.56	94.43	94.93	95.15

实验结果表明，MN 溶液浓度越高，解吸效果越好，但考虑到实际的解吸效果和试剂用量，对 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，都选择用 $1mol \cdot L^{-1}$ 作为 MN 的解吸浓度。实验可知，树脂用量越大，回收效果越差，此时可加大解吸剂浓度或分次解吸以提高回收率。

c.树脂体积对解吸效果的影响

将相同体积相同浓度的氰化钠溶液分别加入到体积为 1，1.5，2，2.5，3ml 的转型过的 $D296_R$ 树脂（即改变液固比）和 D261 树脂中，按实验方法作吸附实验，然后用去离子水洗至中性后，在 298K 的温度下，用 $1mol \cdot L^{-1}$ 的 MN 溶液静态解吸，由表 4.9 可知，解吸效果随树脂量的增大而降低，即吸附同样量的氰化物，树脂量越大，越不利于解吸。

表 4.9 树脂体积对回收率的影响

Table 4.9 Effect of resin volume on recovery

V_R (ml)		1	1.5	2	2.5	3
回收率（%）	$D296_R$	95.71	91.07	89.34	84.85	83.33
	D261	94.95	90.33	87.02	85.63	82.41

d.温度对解吸效果的影响

表 4.10 温度对回收率的影响

Table 4.10 Effect of tempreture on recovery

温度（K）		293	298	303	308	313
回收率（%）	$D296_R$	89.85	90.52	90.82	91.24	91.35
	D261	89.01	90.41	90.67	91.16	91.26

按实验方法对吸附过的等体积的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，保持解吸过程液固比相同，解吸剂 MN 溶液浓度相同（都为 $1mol \cdot L^{-1}$），改变解吸温度，按实验方法操作，结

果如表 4.10 所示。结果表明，温度越高，越利于解吸，但温度对两种树脂的实际解吸效果影响都不大，为了实验操作方便，本实验选择解吸温度为 298K。

4.2.2 解吸曲线

将 10ml 吸附了 200ml 氰化钠的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，分别加入 200ml 的 1mol/L 的 MN 溶液，在温度为 298K，恒定转速振荡解吸。每隔一定时间取 2ml 清液分析溶液中 CN^-的浓度，直至平衡，测定的数据经体积校正后计算解吸量 Q,绘制 Q 与时间 t 的曲线，如下图 4.13 和 4.14 所示。

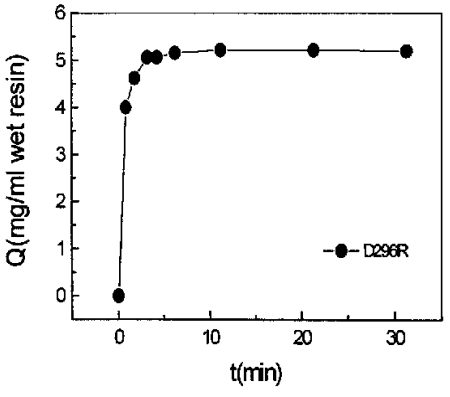


图 4.13 $D296_R$ 树脂解吸量与解吸时间的关系
Fig.4.13 Relation between elution capacity and time

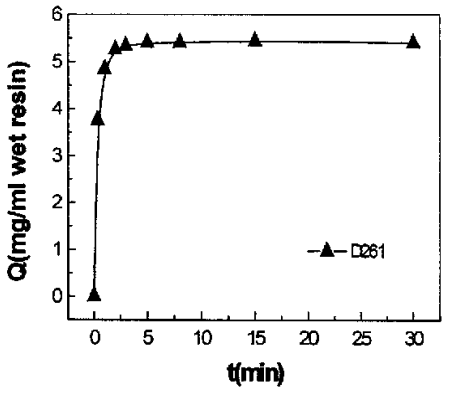


图 4.14 D261 树脂解吸量与解吸时间的关系
Fig.4.14 Relation between elution capacity and time

由下面两图可知，吸附氰化物的树脂很容易用 MN 解吸，且解吸速率很快，$D296_R$ 树脂需 10min 就可达到解吸平衡，而 D261 树脂仅需 5min 就可达解吸平衡，显然，实验条件相同的情况下，就解吸速度来说，D261 树脂明显高于 $D296_R$ 树脂，为了确保解吸完全，实验确定 $D296_R$ 树脂的解吸时间为 20min，D261 树脂的解吸时间为 10min。

4.3 吸附-解吸-再生稳定性实验

$D296_R$ 树脂的吸附-解吸-再生循环稳定性实验的实验条件设计如下：

表 4.11 树脂吸附条件一览表
Table4.11 Adsorption condition table of resins

pH	吸附温度	液固比(氰化钠溶液/树脂)	吸附时间
10.5-11	298K	20/1	20min

表 4.12 树脂解吸条件一览表
Table4.12 Elution condition table of resins

解吸剂	解吸剂浓度	解吸温度	液固比(MN 溶液/树脂)	解吸时间
解吸剂 N	1mol/L	298K	20/1	$D296_R$ 20min D261 10min

表 4.13 树脂再生条件一览表[84]

Table4.13 Regeneration condition table of resins

再生剂	再生剂浓度	再生温度	液固比(再生液/树脂)	再生时间
NaOH	1mol/L	298K	4/1	60min

$D296_R$ 树脂和 D261 树脂各取一份按照以上条件操作，每一个步骤结束后，都用去离子水洗至中性，再进入下一个步骤，依次循环，按实验方法测定每一个循环的吸附率和回收率，结果见表 4.14 和表 4.15。

表 4.14 $D296_R$ 树脂的稳定性实验

Table4.14 Stability of $D296_R$ Resin

循环次数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸附率（%）	94.22	94.12	94.41	93.79	94.62	93.79	94.62	93.79	94.62	93.83
回收率(%)	90.47～96.84									

表 4.15 D261 树脂的稳定性实验

Table4.15 Stability of D261 Resin

次数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
吸附率(%)	93.67	93.87	93.54	92.84	93.87	93.50	92.88	93.87	93.79	93.87
回收率(%)	91.5～94									

实验表明，用 1mol/L NaOH 溶液再生过的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂至少可重复使用 10 次,树脂再生后，吸附和解吸性能没有明显改变。实验过程也表明，树脂在整个循环过程中，没有破损现象。所以，大孔阴离子树脂在吸附-解吸-再生循环中是稳定的。

4.4 本章小结

- ✧ 大孔大孔阴离子交换树脂 $D296_R$ 和 D261 对于氰化钠、铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物、金氰络合物和银氰络合物均表现出良好的吸附效果，都很有应用前景的回收金矿含氰废水的树脂。
- ✧ $D296_R$ 树脂和 D261 树脂静态吸附氰化物的最佳条件为：液固比（氰化钠溶液/树脂）：20/1， pH 为 10.5～11，吸附温度为 298K，吸附平衡时间为 5min。
- ✧ $D296_R$ 和 D261 大孔阴树脂对氰化物吸附的热力学规律表明：吸附过程是放热反应，自由能的减少和熵值的增大是大孔阴树脂吸附氰化物的推动力。吸附等温线符合 Freundlich 方程，吸附过程属于优惠吸附。
- ✧ 树脂吸附过程动力学参数分别为：298K 时表观吸附速率常数 k_{D296_R} 为 $2.13\times10^{-2}s^{-1}$，半衰期 $t_{1/2}$=32.54s，活化能 E_{D296_R}=9.1kJ/mol；$k_{D261}=2.02\times10^{-2}\,s^{-1}$，

$t_{1/2}$=34.31s, E_{D261}=10.0kJ/mol。吸附在室温下是瞬时反应，静态吸附过程主控步骤为 Body 液膜扩散。

- ✧ 用中性解吸剂 MN 代替硫酸解吸吸附于树脂上的氰化钠，$D296_R$ 树脂的解吸率达 96%以上，D261 树脂的静态解吸率为 94%以上。解吸速率快，效率高，无二次污染，试剂耗费量小，是回收氰化物的一种很好的解吸剂，值得推广。
- ✧ 10 批次的吸附－解吸－再生稳定性实验表明，$D296_R$ 和 D261 大孔阴离子交换树脂用于处理自配氰化液，吸附脱附性能稳定，处理效果良好。
- ✧ $D296_R$ 树脂吸附氰化物的静态饱和吸附容量分别为：27.58mg/ml 湿树脂，D261 树脂的静态饱和吸附量分别为 25.28mg/ml 湿树脂。
- ✧ 两种大孔阴离子交换树脂对氰化物吸附的本质都为多层物理吸附。

5 大孔强碱性阴离子交换树脂对氰化物的动态吸附解吸行为及机理研究

5.1 动态吸附实验及结果讨论

5.1.1 影响树脂动态吸附效果的因素

a.流速对树脂动态吸附效果的影响

保持柱高、温度、料液体积和浓度恒定，分别以 4ml/min，6ml/min 和 8ml/min 的流速通过层析柱固定床，通过对流出液中氰浓度的分析考察流速对 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂吸附性能的影响。图 5.1 和图 5.2 分别绘制出了 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂处理氰化钠的过程中流速对动态吸附过程的影响。

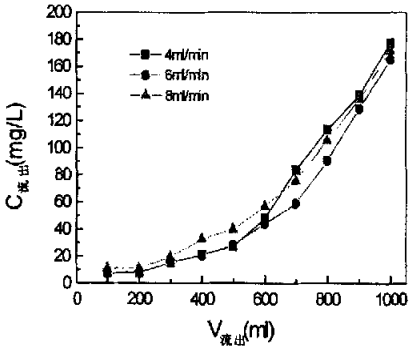


图 5.1 流速对 $D296_R$ 树脂动态吸附效果的影响

Table5.1 Effects of flow rate on dynamic adsorption of $D296_R$ resin

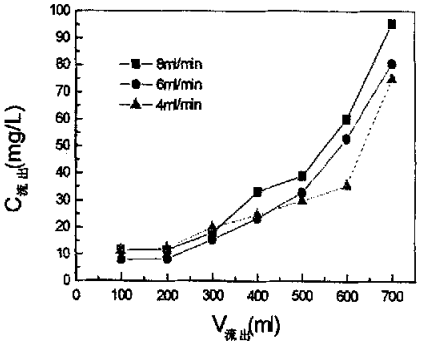


图 5.2 流速对 D261 树脂动态吸附效果的影响

Table5.1 Effects of flow rate on dynamic adsorption of $D296_R$ resin

由图可知，当其它条件不变时，流速对两种树脂的吸附性能都有一定的影响，由图中曲线可推断出，当流速较小时，如本实验流速为 4ml/min，离子交换过程不仅受液膜扩散的影响，而且受粒内扩散的影响。当流速较大时，离子交换过程受粒内的影响增加[86][87]。考虑到实际的交换效果，本实验对 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂都选择 6ml/min 作为实验流速。

b.氰化钠浓度对树脂动态吸附效果的影响

柱高和流速恒定时，将 800ml 游离氰浓度分别为 164.6835mg/L、329.367mg/L 和 500 mg/L 的氰化钠溶液，均以 6ml/min 的流速通过预处理好的 $D296_R$ 和 D261 树脂柱，绘制流出曲线 C-V，如图 5.3 和 5.4 所示。

由下页两幅图可以看出，氰化钠浓度变化对两种树脂有同样的影响规律：溶液的浓度越高，同样量树脂处理的氰化液体积越多。

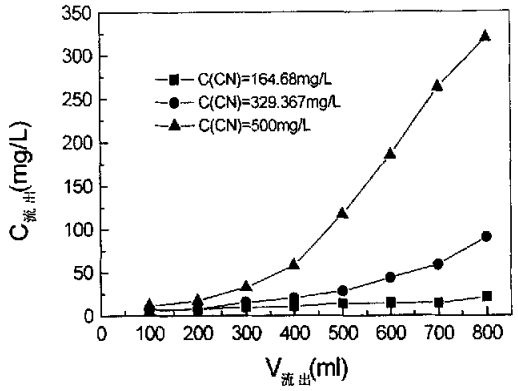


图 5.3 氰化钠浓度对 $D296_R$ 树脂动态吸附效果的影响

Table5.3 Effects of cyanide concenttration on dynamic adsorption of $D296_R$ resin

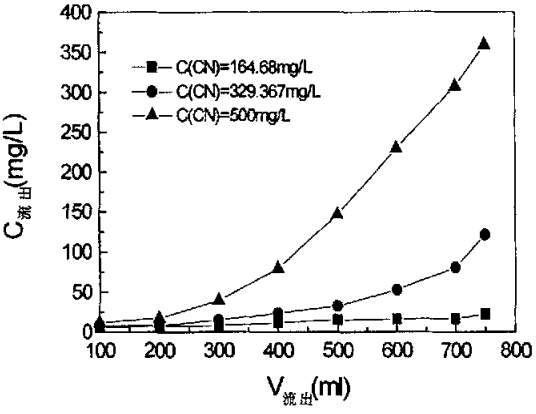


图 5.4 氰化钠浓度对 D261 树脂动态吸附效果的影响

Table5.4 Effects of cyanide concenttration on dynamic adsorption of $D296_R$ resin

5.1.2 吸附过程的流出曲线

在室温条件下，将浓度为 329.367 的氰化钠溶液分别以 6ml/min 的流速顺流泵入预处理好的 $D296_R$ 和 D261 树脂柱，测定连续流出体积溶液中氰含量 C。直至流出液浓度 C 与加入液浓度 C_0 相同时停止实验。绘制流出液浓度 C 与流出液体积 V 的曲线，图 5.5 就是 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂在流速为 6ml/min 时的流出曲线。由图可知，在温度、浓度、流速和柱高相同时，$D296_R$ 树脂对氰化钠的动态吸附行为优于 D261 树脂,穿透时间均约为 53min。

5.1.3 动态饱和吸附容量的测定

在室温下，将与静态实验同浓度氰化钠溶液，以流速为6ml/min的速度顺流泵入预处理好的固定树脂床，连续测定流出液浓度，直至流出液浓度与进口液浓度相等即停

止实验。分步计算单位树脂的吸附量，累计求和可得$D296_R$树脂的动态交换过程的饱和吸附容量为28.02mg/ml 湿树脂,D261树脂的动态饱和吸附容量为26.64mg/ml 湿树脂。比较可知，大孔阴离子树脂的动态饱和吸附容量稍大于静态饱和吸附容量，这可能与动态吸附时柱上操作可产生柱头浓缩效应[87][88]有关。

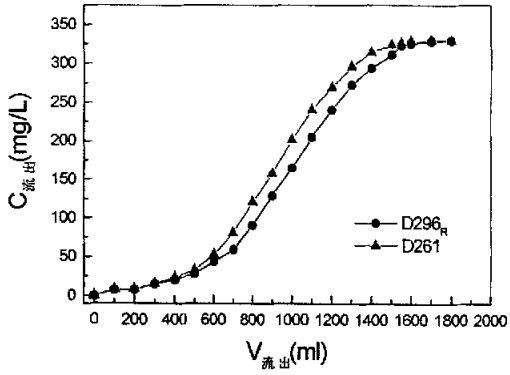


图 5.5 大孔阴离子交换树脂吸附氰化物的流出曲线

Fig5.5 Flowout curve of adsorption cyanide by macro porous anion exchange resin

5.2 动态解吸实验及结果讨论

5.2.1 解吸剂浓度和用量的选择

将浓度为 500mg/L 的 500ml 的氰化钠溶液，以 6ml/min 的流速通过恒流泵注入预处理好的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂柱中吸附后，再用去离子水以同样的流速清洗树脂颗粒间的残留液直至中性。由静态实验可知，对于吸附了氰化钠的树脂，采用 MN 洗脱效果最好。因此，本动态实验均以 4ml/min 的流速，分别用 100ml 浓度分别为 1mol/L、2mol/L 和 3mol/L 的解吸剂 MN 溶液对解吸，解吸效果见表 5.1 和表 5.2。

表 5.1 解吸剂浓度对 $D296_R$ 树脂动态解吸效果的影响

Table5.1 Effects of eluate concentration on dynamic elution of $D296_R$ resin

解吸剂 MN 浓度(mg/L)		1.0	2.0	3.0
流出 50ml	解吸率（%）	88.95	93.73	48.79
解吸液时	浓度（mg/L）	4076.73	4293.99	2361.70
流出 100ml	解吸率（%）	96.95	96.52	49.68
解吸液时	浓度（mg/L）	2221.76	2210.90	1202.45

结果表明，动态解吸速率明显高于动态吸附速率，解吸剂的浓度对解吸效果有很大的影响，采用低浓度的 MN 如 1mol/L 和 2mol/L 对吸附同样量氰化钠的树脂解吸，

100ml 解吸剂就能使吸附了氰化钠的 $D296_R$ 树脂解吸率达到 96.5%以上，而 100ml 的 1mol/L 的 MN 溶液可使 D261 树脂的解吸率达 99.34%，另外，流出的解吸液越少，回收的氰化液浓度越高，流出 50ml 时，至少可回收 4200mg/L 的氰化物，这个结果对于工业化回收氰化钠具有非常重要的参考价值。另外，对吸附同样量氰化钠的树脂，解吸剂浓度越高，解吸效果越差，这可能是由于离子交换势在浓溶液与稀溶液中有所不同。

表 5.2 动态交换过程解吸剂浓度对 D261 树脂解吸效果的影响

Table5.2 Effects of eluate concentration on dynamic elution of D261 resin

解吸剂 MN 浓度(mg/L)		**1.0**	**2.0**	**3.0**
流出 50ml	解吸率（%）	94.12	94.96	48.02
解吸液时	浓度（mg/L）	4283.76	4268.51	2323.35
流出 100ml	解吸率（%）	99.34	98.94	49.02
解吸液时	浓度（mg/L）	2260.73	2223.72	1185.74

综上，对于吸附量为 330mg 左右的实验固定床 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，采用流速为 4ml/min，体积为 100ml 的 1mol/L 的 MN 就能达到很好的回收效果。

5.2.2 解吸流速的选择

表 5.3 解吸剂流速对 $D296_R$ 树脂动态解吸效果的影响

Table5.3 Effects of flow rate of eluate on dynamic elution of $D296_R$ resin

解吸剂 MN 流速(ml/min)		**2.0**	**4.0**
流出 50ml	解吸率（%）	44.19	93.73
解吸液时	浓度（mg/L）	2121.44	4293.99
流出 100ml	解吸率（%）	45.14	96.52
解吸液时	浓度（mg/L）	1083.59	2210.90

表 5.4 解吸剂流速对 D261 树脂解吸效果的影响

Table5.4 Effects of flow rate of eluate on dynamic elution of D261 resin

解吸剂 MN 流速(ml/min)		**2.0**	**4.0**
流出 50ml	解吸率（%）	43.69	94.96
解吸液时	浓度（mg/L）	2109.93	4268.51
流出 100ml	解吸率（%）	44.76	98.94
解吸液时	浓度（mg/L）	1089.10	2223.72

本实验对吸附了 500ml 浓度为 500mg/L 的 $D296_R$ 树脂和 D261 树脂，保持解吸剂体积和浓度不变（用 100ml 1mol/L 的 MN），流速分别为 2ml/min 和 4ml/min，室温条件下顺流解吸。表 5.3 和 5.4 出示了不同流速下动态交换过程的解吸效果，结果表明，流速对解吸效果影响很大，这与一般情况下，流速越低，解吸效果越好[89]的规律刚好相反，这可能与解吸过程的传质规律有关[67]，所以实验解吸流速定为 4ml/min，另外，流出的解吸液越少，回收的氰化液浓度越高。

5.3 吸附机理的红外光谱测定

将吸附氰化钠前后的树脂水洗至中性，红外烘干，研细，以 KBr 压片法作红外光谱，推导其吸附机理。由 IR 谱图（图 5.7a，b 和图 5.8a，b）可看出[90]，四个谱图吸附前后都在 3500～3300cm^{-1} 处有一个宽而大的特征吸收峰，这是 T_{O-H} 和 T_{N-H} 的特征吸收峰；在 1640 cm^{-1}，1410cm^{-1}，970～960 cm^{-1}，～690 cm^{-1} 都有吸收，说明有二取代乙烯存在；850～870 cm^{-1} 和 850～805 cm^{-1} 有吸收，则有 1,2,4-三取代苯存在；以上事实证实了树脂的预期结构。

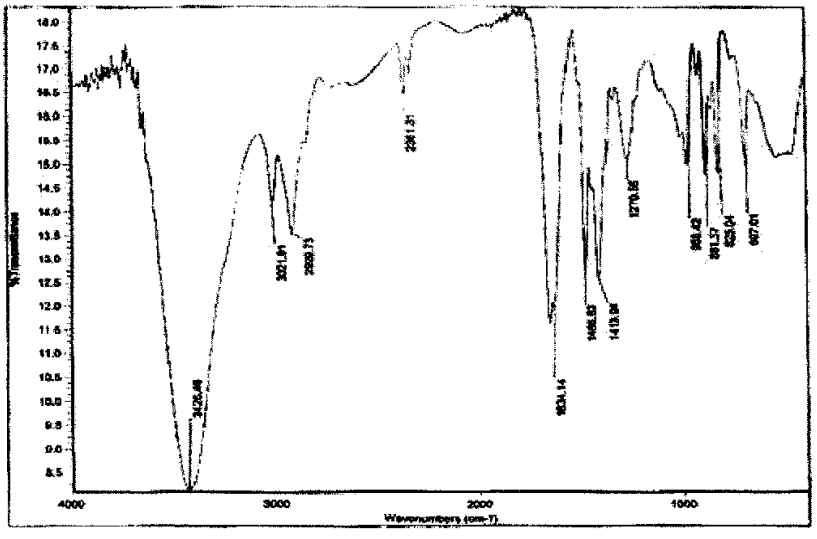
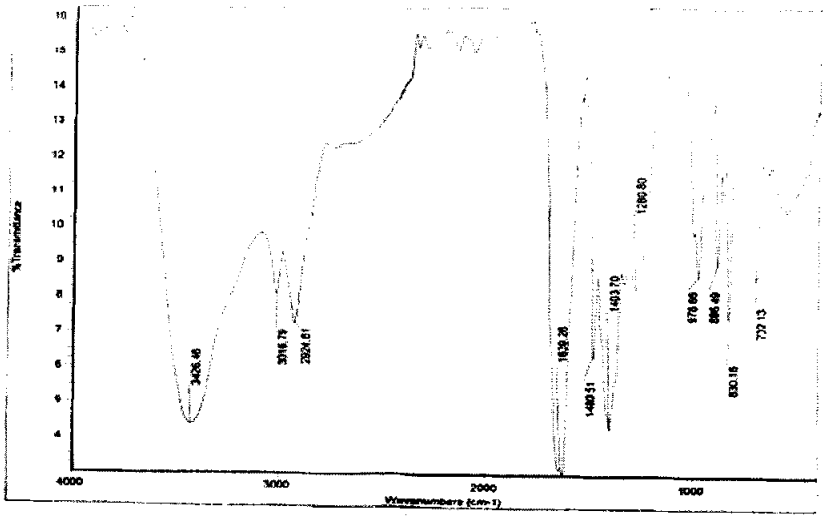


图 5.7a　$D296_R$ 树脂吸附氰化物前的 IR 谱图

Fig5.7a Infra-red spectrogram of $D296_R$ resin before adsorption cyanide

通过谱线（图 5.7a，b）对比发现，$D296_R$ 树脂吸附氰化钠前后肿铵盐 N-H 或 C=C 的特征吸收峰由 1634.14 cm^{-1} 移至 1639.26 cm^{-1}，C=C 特征吸收峰由 1413.94cm^{-1} 移至 1403.70 cm^{-1},且强度增大，1270.66cm^{-1} 处的特征吸收峰将近消失并移至 1280.80cm^{-1} 处，而在 2200cm^{-1} 附近出现两个弱峰，为氰根(-CN)的吸收峰，其它谱线在吸附前后基本没变。由此推测 $D296_R$ 树脂在吸附氰化物前后，氰根(-CN)和－OH 发生阴离子交换。



5.7b　$D296_R$ 吸附氰化物后的 IR 谱图

Fig5.7b Infra-red spectrogram of $D296_R$ resin after adsorption cyanide

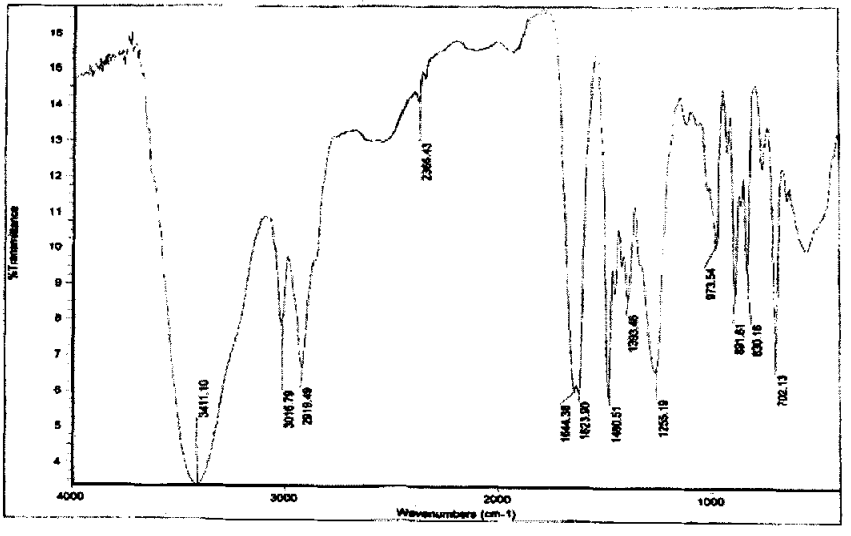


图 5.8a　D261 树脂吸附氰化物前的 IR 谱图

Fig5.8a Infra-red spectrogram of D261 resin before adsorption cyanide

从图 5.8a 与 5.8b 的谱线对比可以看出, D261 树脂在吸附了氰离子之后, 其 1275～1200 cm^{-1} 处的－OH 吸收峰基本消失,而在 2200cm^{-1} 附近出现两个峰，为氰根(-CN)的吸收峰，其它谱线在吸附前后基本没变。由此推测 D261 树脂在吸附氰化物前后，氰根(-CN)和－OH 发生阴离子交换。

由于树脂中许多官能团皆具有相近的吸收区域导致 IR 谱非常复杂, 许多峰的详细归属及树脂的交换机理尚需借助其它手段作进一步研究验证。

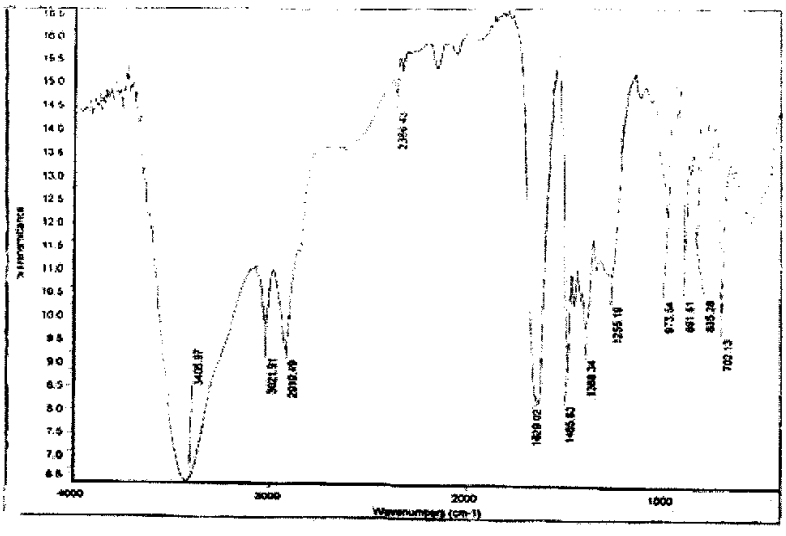


图 5.8b　D261 树脂吸附氰化物后的 IR 谱图

Fig5.8b Infra-red spectrogram of D261 resin after adsorption cyanide

5.4 本章小结

动态吸附氰化物的最佳流速为 6ml/min。动态解吸氰化物的最佳流速为 4ml/min。液相浓度对吸附和解吸效果有很大的影响。

动态解吸吸附于树脂上的氰化钠，$D296_R$ 树脂的解吸率达 96%以上，D261 树脂的动态解吸率可达 99.%以上。解吸速率快，效率高，试剂耗费量小。动态解吸速率明显高于动态吸附速率。

$D296_R$ 树脂吸附氰化物的动态饱和吸附容量分别为 28.02mg/ml 湿树脂，D261 树脂的动态饱和吸附量分别为 26.64mg/ml 湿树脂。

无论动态吸附还是静态吸附，$D296_R$ 树脂的吸附效果都要优于 D261 树脂；但就解吸效果来说，动态时，D261 树脂的回收率要高于 $D296_R$ 树脂。

对吸附氰化物前后的树脂红外测定后可知，吸附过程氰根(-CN)和－OH 发生了阴离子交换。

6 结束及建议

本文通过对筛选出的大孔树脂对氰化物的吸附解吸性能及机理的研究，得出以下主要结论：

(1)大孔强碱性阴离子交换树脂 $D296_R$ 和 D261 对于本实验用溶液中的氰化钠、铜氰络合物、锌氰络合物、铁氰络合物、金氰络合物和银氰络合物均表现出良好的吸附效果，都是回收金矿含氰废水很有前景的树脂。而弱碱性阴树脂和双功能基树脂对氰化钠的吸附效果则不理想。

(2) $D296_R$ 树脂和 D261 树脂静态吸附氰化物的最佳条件为：液固比（氰化钠溶液/树脂）：20/1，吸附酸度：pH 为 10.5～11，吸附温度为 298K，吸附平衡时间为 5min。溶液浓度高时，二段吸附后滤液就可安全排放。动态吸附氰化物的最佳流速为 6ml/min。

(3) 探讨了吸附的热力学和动力学过程，得出 298K 时吸附的热力学参数和动力学数为：

树脂型号	热力学参数			动力学参数		
	ΔH (kJ·mol^{-1})	ΔS (J/mol·k)	ΔG (kJ·mol^{-1})	$k_{298}(s^{-1})$	$t_{1/2}(s)$	E(kJ/mol)
$D296_R$	-9.979	5.869	-11.729	2.13×10^{-2}	32.54	9.1
D261	-3.832	14.72	-8.221	2.02×10^{-2}	34.31	10.0

所以，大孔树脂的吸附过程是放热反应，吸附等温线符合 Freundlich 方程，吸附过程属于优惠吸附。吸附在室温下是瞬时反应，静态吸附过程主控步骤为 Body 液膜扩散。

(4)$D296_R$ 和 D261 树脂对氰化物的静态饱和吸附容量分别为 27.58mg/ml 湿树脂和 25.28mg/ml 湿树脂，动态饱和吸附容量分别为 28.02mg/ml 湿树脂和 26.64mg/ml 湿树脂。

(5)两种大孔阴离子交换树脂对氰化物吸附的本质都为物理吸附。

(6)静态解吸条件为：

解吸剂	解吸剂浓度	解吸温度	液固比(MN 溶液/树脂)	解吸时间
解吸剂 MN	1mol/L	298K	20/1	$D296_R$ 20min D261 10min

动态解吸氰化物的最佳流速为 4ml/min。解吸剂浓度对解吸效果有很大的影响。

(7) 用 MN 解吸吸附于树脂上的氰化钠，静态时，$D296_R$ 树脂的解吸率达 96%以

上，D261 树脂为 94%以上，动态解吸效果优于静态，D261 树脂的动态解吸率可达 99%以上。该解吸剂解吸速率快，效率高，无二次污染，试剂耗费量小，对设备要求低，操作简单，可直接回收氰化物，是一种很好的解吸剂，值得推广。

(8)这两种树脂稳定性好，吸附解吸速度快，可重复吸附解吸十次，且性能良好，容易再生。因此，能够降低回收成本。

(9)无论动态吸附还是静态吸附，$D296_R$ 树脂的吸附效果都要优于 D261 树脂；但就解吸效果来说，动态时，D261 树脂的回收率要高于 $D296_R$ 树脂。

(10)对吸附氰化物前后的树脂红外测定后可知，吸附过程氰根(-CN)和－OH 发生了阴离子交换。

对于树脂法吸附氰化物的热力学和动力学研究，国内外尚未见报道，本文内容大部分是探讨性的，有些研究结论和观点是在大量实验的基础上结合理论分析首次提出，尚需要在今后的研究和实践中不断地修正和完善。对于进一步的研究工作建议如下：

(1) 对吸附解吸机理的进一步验证；

(2) 对解吸液进一步处理。

参考文献

[1] 蒋淘，王广亮.福建上杭氰化物特大污染事故始末.化工劳动保护，2000，21（12）：441-443

[2] 陈立柱，王保士.废有色金属的回收利用.北京：中国物资出版社，1992

[3] 李培红，张克峰，王永胜等.工业废水处理与回收利用.北京：化学工业出版社，环境科学与工程初步中心，2001

[4] K. Fernando, T. Tran, S. Laing, M.J. Kim. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1–process development of selective base metal elution. Minerals Engineering，2002，15 1163–1171

[5] 严智勇. 氰化物污染及其生态效应. 环境监测管理与技术，1997，9（6）：17-19

[6] 高大明.氰化物污染及治理技术（续十）.黄金，1998，19（11）：58-60

[7] 三废治理与利用编委会. 三废治理与利用.北京：冶金工业出版社，2001

[8] 兰新哲,杨丙雨.中国金分析进展与实践.陕西科学技术出版社，2000

[9] 黄礼煌.金银提取技术（第二版）.北京：冶金工业出版社，2001

[10] 高大明.氰化物污染及治理技术（续三）.黄金，1998，19（4）：55-57

[11] 高子忠.环境保护及三废处理.广州：华中理工大学出版社，1990

[12] 吕宪俊，王志江，杨云中.氰化提金概论.陕西科学技术出版社，1997

[13] 刘民.氰化废水的性质对净化方法选择的影响.环境工程，1998，16（3）：13-16

[14] 张景来，王剑波，常冠钦等.冶金工业污水处理技术.北京：化学工业出版社，2003

[15] J.R.Parga, S.S.Shukla, F.R.Carrillo-Pedroza. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol. Waste management, 2003，(23)：183-191

[16] 熊如意，乐美承. 碱性氯化法处理选矿含氰废水. 环境保护，1998，（3）：18-22

[17] 王而力， 庄晶，李瑛姝等. 碱性氯化法处理金矿含氰废水实验研究.辽宁城乡环境科技，2000,20(2):18-22

[18] 李玉峰.臭氧氧化法处理金矿含氰废水的实验研究.辽宁城乡环境科技，1999，19（3）：16-27

[19] 高大明.环境污染及其治理技术（续八）.黄金，1998，19（9）：58-59

[20] 王夕亭. 过氧化氢法处理含氰废水实践.黄金，1998，19（5）：48-55

[21] 许芙蓉. 对 SO_2-空气法脱除氰化物的研究.黄金，1985，6（4）：33-36

[22] UÈ. BAKIR È Æ È TVEREN, E. TOÈ RUÈ, S. KOPARA. Removal of cyanide by anodic oxidation

for wastewater treatment. Wat. Res., 1999,33(8): 1851±1856

[23] Daniel m. White. Biological Treatment of Cyanide Containing Wastewater. Water Res.2000, 34(7): 2105-2109

[24] M.C.Dictor.固定床反应器对金矿氰化废水的生物处理.Environment Pollution，1997，97（3）：287-294

[25] 薛文平.含氰废水的自然净化.黄金，1992，13（1）：43-47

[26] 孙戬.金银冶金（第二版）.北京：冶金工业出版社，1998

[27] 张剑波，冯金敏.离子吸附技术在废水处理中的应用和发展.环境污染治理技术与设备，2000，1(1):46-51

[28] 吕宪俊，王志江，杨云中.氰化提金概论.陕西科学技术出版社，1997

[29] 邱廷省，郝志伟，成先雄. 含氰废水处理技术与展望. 江西冶金,2002,22(3):25-29

[30] 李亚峰，顾涛. 金矿含氰废水处理技术. 当代化工，2003,32(1)：1-4

[31] 侯雨风，林桓. 试论国内黄金矿山含氰废水的处理. 黄金，1994，15(9)：46-51

[32] 高大明. 酸化回收法现状与前景.黄金，1987，(5)：59-63

[33] 陶云杰.含氰废水处理工艺的新进展酸化法综述.黄金，1990，(10)：47-51

[34] 徐天允.酸化法处理高铜高氰污水工艺的改进.中国黄金学术年会论文集，1990

[35] 张玉琴，王而力，钱风国.活性炭吸附法处理金矿含氰废水的实验研究. 辽宁城乡环境科技，2004，24（6）：12-13

[36] 周进堂.活性炭法处理多组份氰化电镀废水.环境科学丛刊，1982,3(3):38-41

[37] 韦朝海.活性炭处理含氰废水作用机理分析研究.环境科学与技术,1995,69(2):1-5

[38] 王庆生.胺萃取法处理含氰废水工艺的研究.环境科学研究，1998，11（4）：8-12

[39] 姜喜文.液膜法处理含氰选矿废水.甘肃有色金属，1992,(4):41-44

[40] 王伟，贾丽芳.膜回收技术在氰化物回收中的应用.医药工程设计杂质，2001，22（6）：21-23

[41] 刘想之.液膜法回收农药废水中氰化物的研究.化工矿山技术，1995，24（6）：40-41

[42] 王庆生，黄秉和.胺萃取电积法从含氰废液中回收铜锌半工业实验.环境科学研究，1999，12（2）：45-49

[43] P.A.里维罗斯,C.莫尔纳,F.巴萨.处理高氰废液回收氰化物和金属.国外金属矿山,1996(12):50-55

[44] Virginia S T Ciminelli. Ion exchange resins in the gold industry. Metals & Materials Society. 2002 (54): 35-42

[45] 陈德有.金矿含氰废水中氰化物德降解方法. 华北地质矿产杂志,1999, 14(2):219－225

[46] 张兴仁.提金工艺中的一项重要革新——用 Vetrokele 912 吸附剂除去氰化物和回收金的新工艺.黄金，1991，12（11）：37-41

[47] D'Agostino, Vincent F, Lee etal. Gold Recovery Process.1985, Patent number: 4543169

[48] Virnig, Michael J. Process for the recovery of gold. 1999, Patent number: 5885327

[49] 张兴仁(译). 罗马尼亚某氰化厂处理含氰废液和回收氰化物的方法研究. 国外黄金参考，2000(9-10)：43-50

[50] A.B.Nesbitl, F.W.Petersen. Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin. Sci.Technology, 1995,30(15): 2979-2988

[51] P.A.Riveros.离子交换树脂从氰化物溶液中提取金的选择性.湿法冶金.1994(1): 37-44

[52] 徐克贤.离子交换——贫液循环法处理华尖金矿含氰废水实验.黄金，1995，16（12）：46-49

[53] 高大明.离子交换法处理含氰废水工艺. 1997，专利号：ZL1141886

[54] 刘怀志，徐羽悟，江祖成.含硫氮螯合树脂对金、银及某些贱金属氰化物吸附性能研究.分析科学学报,2000,16(4):286-290

[55] 兰新哲，张聪惠，党晓娥等.提金氰化物回收循环再用技术新发展.黄金科学技术，1999，7（3）：40-45

[56] 王碧侠，兰新哲，李营生.用离子交换树脂处理氰化尾液的方法研究.西安建筑科技大学硕士研究生论文，2001

[57] 刘协桂，沈士德.D301 树脂吸附金的机理研究.黄金，1991，9（12）：29-31

[58] 叶振华.化工吸附分离过程.北京：中国石化出版社，1992

[59] 佟玉衡.实用废水处理技术.北京：化学工业出版社，1998

[60] 张卯均.三废治理与利用.北京：冶金工业出版社，2001

[61] 高正中.实用催化.北京：化学工业出版社，1996

[62] 陆九芳，李总成，包铁竹.分离过程化学.北京：清华大学出版社，1993

[63] 钟竹前，梅光贵.湿法冶金过程.长沙：中南工业大学出版社，1988

[64] 张希衡.废水治理工程.北京：冶金工业出版社，1984

[65] 王方.离子交换应用技术.北京：北京科学技术出版社，1990

[66] 冯孝庭.吸附分离技术.北京：化学工业出版社，2000

[67] 王方 编译.当代离子交换技术.北京：化学工业出版社，1993

[68] 大矢晴彦（著），张瑾（译）.分离的科学与技术. 北京：中国轻工业出版社，1999

[69] 童景山，高光华，刘裕品.化工热力学.北京：清华大学出版社，1995

[70] 姜淘.提金化学.长沙：湖南科学技术出版社.1998

[71] 姜志新，谢志铨.湿法冶金分离工程.北京：原子能出版社.1993

[72] A.B.Nesbitl, F.W.Petersen. Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin. Sci.Technology, 1995,30(15): 2979-2988

[73] 离子交换树脂预处理方法.GB/T5476-1996

[74] 总氰化物的测定 GB7486-87

[75] 祖英春，金雅东．双指示剂银量法测定水中氰化物．松辽学刊（自然科学版），1995,3：76-77

[76] 罗刚，张权兴，李爱民等.吸附树脂对山梨酸的吸附作用及热力学性质.应用化学，2003，20（12）：1139-1142

[77] 王永江，熊春华，张启伟等.氨基膦酸树脂对铅的吸附性能及机理．中国有色金属学报，2002，12（4）：833-836

[78] 秦启宗，毛家骏，金忠郜等.化学分离法.北京：原子能出版社，1984：125-201

[79] 朱文涛．物理化学（下册）．北京：清华大学出版社 1995

[80] 马荣骏.离子交换法在湿法冶金中的应用.北京：冶金工业出版社.1991

[81] Haldum Kurama, Tuba Catalsarik.Removal of zinc cyanide from a leach solution by an anionic ion-exchange resin. Desalination, 2000,129:1-6

[82] Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., Shallcross, D.C. Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions. Hydrometallurgy， 2000b ，56 (2)： 217–236

[83] Gomes, C.P., Almeida, M.F., Loureiro, J.M. Gold recovery with ion exchange used resins. Separation and Puri.cation Technology， 2001，24 (1–2)： 35–57

[84] 师亚茹，李璐.树脂再生技术新探讨.医药工程设计杂志，2004，25（1）：22-24

[85] 赵肖为，郑重鸣，杨琛等.柠檬酸在 D354 树脂上的动态交换过程.离子交换与吸附，1996，12（6）：493-499

[86] 邓旭，骆有寿.吸附法回收柠檬酸.高校化学工程学报，1994，8（3）：258-263

[87] 阎长泰,高连存．高分子多孔小球 GDX 系列对水中微量有机物富集作用的研究（Ⅰ）吸附容量及吸附速度的测定．环境化学,1982 ,1(5) :372-375

[88] 高连存，包南，王淑仁等.GDX- 502 对一元酚动态吸附曲线和吸附容量的研究.

环境科学研究，1997，10（2）：50-53

[89] 刘峙嵘，刘新萍，刘健强等.SMF-425 树脂吸附和解吸铼的研究.湿法冶金，2002，2(21)：70-75

[90] 冯金城.有机化合物结构分析与鉴定.北京：国防工业出版社，2004

致　谢

在本学位论文即将完成之际，饮水思源，思绪万千。回想起多年来求学道路上给予我许多关心和帮助的师长，同学，朋友及家人，感激之情油然而生。

首先，我要特别感谢我的导师兰新哲教授，感谢他在学业上对我的热情鼓励与精心培养，感谢他在生活上对我的关心与帮助。导师热情助人的品格，严谨治学的态度，豁达的胸襟，以及对科学问题敏锐的洞察力深深地影响着我，将使我受益终生。

感谢清华大学核研院朱国才副研究员，在本论文的实验过程中，自始至终得到了他的悉心指导。他渊博的学识、开拓性的思维及高度敬业的精神使我受教获益。

感谢西安建筑科技大学冶金学院宋永辉老师、赵西城老师、王文忠老师、张秋利老师、马洪周老师、王碧侠老师、党小娥等老师和师兄弟妹们，谢谢他们在这三年的学习过程中给予我的关心和帮助。

感谢西北有色地质研究院郭小伟教授，冯玉怀高工，张汉英高工，郭旭明博士,吉林大学的鲍长利教授，正是在他们的鼓励和支持下，我才走上了科学研究的道路。

感谢清华大学核研院应用化学研究室的许盛明副研究员、李湘兰老师、冯桃老师、陈崧哲博士、王松威博士、朱大和副研究员、方军老师及刘小步、王竞妍、王楠等老师和同学在论文完成过程中给我的帮助与启迪。

谨以此文献给我含辛茹苦的父母和鼓励关注我成长并给予我帮助的老师和朋友！没有他们的支持和理解，我无法顺利完成学业。

撰写（发表）论文情况

1. $D296_R$ 强碱性阴离子交换树脂吸附氰化物的物理化学研究.金属矿山. 2004，342：41-46
2. D296 阴离子交换树脂分离富集原子吸收光谱法测定地质样品中的痕量金和钯.稀有金属.2004，18（6）：1443－1447.
3. 离子交换树脂处理金矿含氰废水进展.（已投黄金）
4. $D296_R$ 大孔树脂对氰化物的吸附及解吸性能研究.（投金属矿山）
5. He, Xinzhe Lan, Guocai Zhu et al. The physical and chemical behavior of D261 strong basic anion exchange resin to recovering cyanide. The 2004'S International Conference on Hydrometallurgy.Xi'an, 2004.10: 58
6. Hongzhou Ma, Xinzhe Lan, Yaoning Wang, Min He. Leaching rhenium from the fume of calcinating molybdenite concentrate. The 2004'S International Conference on Hydrometallurgy. Xi'an, 2004.10 Memoir: 92

大孔阴离子交换树脂回收氰化物的应用基础研究

作者：何敏
学位授予单位：西安建筑科技大学

参考文献(90条)

1. 蒋淘. 王广亮 福建上杭氰化物特大污染事故始末 2000(12)

2. 陈立柱. 王保士 废有色金属的回收利用 1992

3. 李培红. 张克峰. 王永胜 工业废水处理与回收利用 2001

4. K Fernando. T Tran. S Laing. M. J. Kim The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1-process development of selective base metal elution[外文期刊] 2002

5. 严智勇 氰化物污染及其生态效应[期刊论文]-环境监测管理与技术 1997(6)

6. 高大明 氰化物污染及治理技术(续十) 1998(11)

7. 《三废治理与利用》编委会 三废治理与利用 2001

8. 兰新哲. 杨丙雨 中国金分析进展与实践 2000

9. 黄礼煌 金银提取技术 2001

10. 高大明 氰化物污染及治理技术(续三) 1998(04)

11. 高子忠 环境保护及三废处理 1990

12. 吕宪俊. 王志江. 杨云中 氰化提金概论 1997

13. 刘民 氰化废水的性质对净化方法选择的影响 1998(03)

14. 张景来. 王剑波. 常冠钦 冶金工业污水处理技术 2003

15. J R Parga. S S Shukla. F R Carrillo-Pedroza Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide,ozone and titania sol 2003(23)

16. 熊如意. 乐美承 碱性氯化法处理选矿含氰废水[期刊论文]-环境保护 1998(3)

17. 王而力. 庄晶. 李瑛姝 碱性氯化法处理金矿含氰废水实验研究 2000(02)

18. 李玉峰 臭氧氧化法处理金矿含氰废水的试验研究[期刊论文]-辽宁城乡环境科技 1999(3)

19. 高大明 氰化物污染及其治理技术(续八)[期刊论文]-黄金 1998(9)

20. 王夕亭 过氧化氢法处理含氰废水实践 1998(05)

21. 许芙蓉 对SO2-空气法脱除氰化物的研究 1985(04)

22. U E BAKIR. E E E TVEREN. E TOE RUE. S. KOPARA Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment[外文期刊] 1999(08)

23. Daniel m White Biological Treatment of Cyanide Containing Wastewater[外文期刊] 2000(07)

24. M C Dictor 固定床反应器对金矿氰化废水的生物处理 1997(03)

25. 薛文平 含氰废水的自然净化[期刊论文]-黄金 1992(1)

26. 孙戬 金银冶金 1998

27. 张剑波. 冯金敏 离子吸附技术在废水处理中的应用和发展 2000(01)

28. 吕宪俊. 王志江. 杨云中 氰化提金概论 1997

29. 邱廷省. 郝志伟. 成先雄 含氰废水处理技术评述与展望[期刊论文]-江西冶金 2002(3)

30. 李亚峰. 顾涛 金矿含氰废水处理技术[期刊论文]-当代化工 2003(1)

31. 侯雨风. 林桓 试论国内黄金矿山含氰废水的处理 1994(09)

32. 高大明. 杜淑芬. 徐克贤 酸化回收法现状与前景 1987(05)

33. 陶云杰 含氰废水处理工艺的新进展酸化法综述 1990(10)

34. 徐天允 酸化法处理高铜高氰污水工艺的改进 1990

35. 张玉琴. 王而力. 钱风国 活性炭吸附法处理金矿含氰废水的实验研究 2004(06)

36. 周进堂 活性炭法处理多组份氰化电镀废水 1982(03)

37. 韦朝海. 孙寿家 活性炭处理含氰废水作用机理分析与研究[期刊论文]-环境科学与技术 1995(2)

38. 王庆生. 黄秉和 胺萃取法处理含氰废水工艺的研究[期刊论文]-环境科学研究 1998(4)

39. 姜喜文 液膜法处理含氰选矿废水 1992(04)

40. 王伟. 贾丽芳 膜分离技术在氰化物回收中的应用[期刊论文]-医药工程设计 2001(6)

41. 刘想之 液膜法回收农药废水中氰化物的研究 1995(06)

42. 王庆生. 黄秉和. 李捍东 胺萃取电积法从含氰废液中回收铜锌半工业试验[期刊论文]-环境科学研究 1999(2)

43. P·A·里维罗斯. C·莫尔纳. F·巴萨 处理高氰废液回收氰化物和金属 1996(12)

44. Virginia S T Ciminelli Ion exchange resins in the gold industry 2002(54)

45. 陈德有 金矿含氰废水中氰化物德降解方法 1999(02)

46. 张兴仁 提金工艺中的一项重要革新--用Vetrokele 912吸附剂除去氰化物和回收金的新工艺 1991(11)

47. D'Agostino. Vincent F Lee Gold Recovery Process 1985

48. Virnig Michael J Process for the recovery of gold 1999

49. 张兴仁 罗马尼亚某氰化厂处理含氰废液和回收氰化物的方法研究 2000(9-10)

50. A B Nesbitl. F W Petersen Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin 1995(15)

51. P.A.Riveros 离子交换树脂从氰化物溶液中提取金的选择性[期刊论文]-湿法冶金 1994(1)

52. 徐克贤 离子交换--贫液循环法处理华尖金矿含氰废水实验 1995(12)

53. 高大明 离子交换法处理含氰废水工艺 1997

54. 刘怀志. 徐羽梧. 江祖成 含硫氮螯合树脂对金、银及某些贱金属氰化物吸附性能的研究[期刊论文]-分析科学学报 2000(4)

55. 兰新哲. 张聪惠. 党晓娥 提金氰化物回收循环再用技术新进展[期刊论文]-黄金科学技术 1999(3)

56. 王碧侠 用离子交换树脂处理氰化尾液的方法研究[学位论文]硕士 2001

57. 刘协桂. 沈士德 D301树脂吸附金的机理研究 1991(09)

58. 叶振华 化工吸附分离过程 1992

59. 佟玉衡 实用废水处理技术 1998

60. 张卯均 三废治理与利用 2001

61. 高正中 实用催化 1996

62. 陆九芳. 李总成. 包铁竹 分离过程化学 1993

63. 钟竹前. 梅光贵 湿法冶金过程 1988

64. 张希衡 废水治理工程 1984

65. 王方 离子交换应用技术 1990

66. 冯孝庭. 陶鹏万. 古共伟 吸附分离技术 2000

67. 王方 当代离子交换技术 1993

68. 大矢晴彦.张瑾 分离的科学与技术 1999

69. 童景山.高光华.刘裕品 化工热力学 1995

70. 姜淘 提金化学 1998

71. 姜志新.谢志铨 湿法冶金分离工程 1993

72. A B Nesbitl.F W Petersen Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin 1995(15)

73. GB/T 5476-1996.离子交换树脂预处理方法

74. GB 7486-1987.总氰化物的测定

75. 宜英春 双指示剂银量法测定水中氰化物[期刊论文]-松辽学刊(自然科学版) 1995(3)

76. 罗刚.张全兴.李爱民.刘福强.邵莉.陈金龙 吸附树脂对山梨酸的吸附作用及其热力学性质[期刊论文]-应用化学 2003(12)

77. 王永江.熊春华.张启伟.王桂仙 氨基膦酸树脂对铅的吸附性能及机理[期刊论文]-中国有色金属学报 2002(4)

78. 秦启宗.毛家骏.金忠郜 化学分离法 1984

79. 朱文涛 物理化学 1995

80. 马荣骏 离子交换法在湿法冶金中的应用 1991

81. Haldum Kurama.Tuba Catalsarik Removal of zinc cyanide from a leach solution by an anionic ion-exchange resin 2000

82. Lukey G C.Van Deventer J S J.Shallcross D C Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions[外文期刊] 2000(02)

83. Gomes C P.Almeida M F.Loureiro J M Gold recovery with ion exchange used resins.Separation and Puri 2001(1-2)

84. 师亚茹.李璐 树脂再生技术新探讨[期刊论文]-医药工程设计 2004(1)

85. 赵肖为.郑重鸣.杨琛 柠檬酸在D354树脂上的动态交换过程 1996(06)

86. 邓旭.骆有寿 吸附法回收柠檬酸 1994(03)

87. 阎长泰.高连存 高分子多孔小球GDX系列对水中微量有机物富集作用的研究(Ⅰ)吸附容量及吸附速度的测定 1982(05)

88. 高连存.包南 GDX-502对一元酚动态吸附曲线和吸附容量的研究[期刊论文]-环境科学研究 1997(2)

89. 刘峙嵘.刘欣萍.刘健强.许光东 SMF-425树脂吸附和解吸铼的研究[期刊论文]-湿法冶金 2002(2)

90. 冯金城 有机化合物结构分析与鉴定 2004

本文读者也读过(2条)

1. 谢海英 D201大孔强碱性阴离子交换树脂从浓海水中提溴的研究[学位论文]2009
2. 廖赞 用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究[学位论文]2005

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y841991.aspx