

引言

氰化物是一种重要的化学试剂，它的应用很广泛。在冶金工业中氰化物主要用于提取金、银等贵金属，在钢铁工业上可用作渗碳、渗氮剂；在机械工业中可作淬火剂；在电镀工业中用作电镀液；在化学行业中用于合成纤维、橡胶等；在日用化工上可用于制作油墨、油漆和颜料；在农业上可做杀虫剂等^[1]。在其使用过程中就会产生大量有毒的含氰废水，如果不经处理就将其排放到外界会破坏生态平衡、严重污染环境，并可能引起人畜的中毒死亡。因此，必须严格按照国家制定的氰化物排放标准排放废水，采取有效的处理和回收措施防治危害并使其资源化尤为重要^[3]。

氰化物是黄金冶炼工业的重要浸金药剂，几乎所有的黄金冶炼厂都采用氰化法，在黄金的提取过程中，只有少部分氰化物被消耗掉，大部分都会存在于外排的废液及尾矿浆中，这不仅会造成环境污染，而且会浪费价格昂贵的氰化物和已溶的有价金属。因此如能从氰化废水中回收氰化物和有价金属^[4]，不仅具有良好的环境效益，而且还具有可观的经济效益。

含氰化物废水的处理方法很多，可分为破坏处理方法和氰化物回收处理方法。破坏处理法包括氯氧化法、过氧化氢氧化法、二氧化硫—空气氧化法、电解法、臭氧氧化法、活性炭催化氧化法、湿法氧化法、生物法；氰化物回收方法包括酸化回收法、离子交换法、吸附法、溶剂萃取法、膜法、反渗透法、电渗析法和沉淀法等，这些方法已独立或几种联合用于氰化黄金厂外排废水的处理中。本课题采取离子交换树脂吸附法，由于其适用范围宽、实用性能好、成本较低、操作方便、设备简单、吸附速率快、饱和容量大^[5]、分离效率高、易于循环利用等优点，可使提金过程中的氰化物的总用量大大减少，从而减少污染环境的可能。

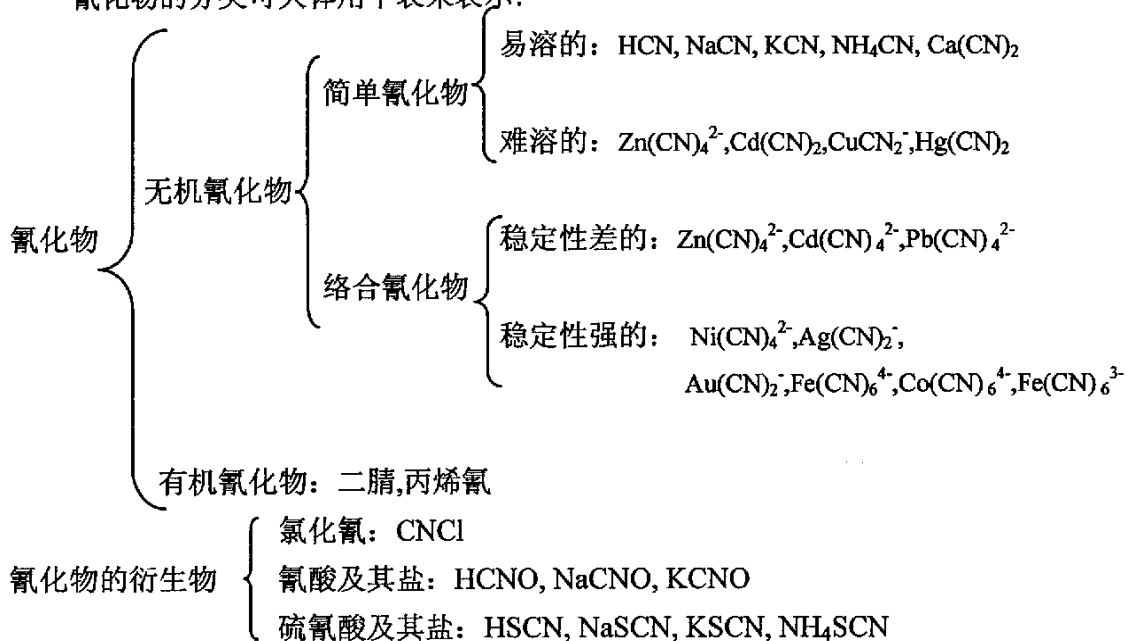
本课题所做工作属于国家 863 项目“提金氰化物污染治理与综合回收成套技术与装备开发”的部分内容，主要研究了强碱性离子交换树脂对氰化物的最佳吸附解吸条件、饱和吸附量，探讨了吸附过程的热力学及动力学规律，并初步探讨了离子交换树脂对氰化物的吸附机理，为实际工业生产中回收利用含氰废水中氰化物奠定了理论及实验基础。

第1章 文献综述

1.1 氰化物

氰化物是指化合物分子中含有氰基 $[-CN]$ 的物质^[6]。根据与氰基连接的元素或基团是有机物还是无机物可把氰化物分成两大类,即有机氰化物和无机氰化物。无机氰化物应用广泛,黄金行业所涉及的各种氰化物均为无机氰化物,其品种较多,按其组成、性质又把它分为两种,即简单氰化物和络合氰化物。除此以外,黄金行业还涉及到氰的衍生物,如氰酸盐、硫氰酸盐、氯化氰^{[1][3]}。它们与氰化物也有极密切的关系。

氰化物的分类可大体用下表来表示:



1.2 含氰废水的来源与特点

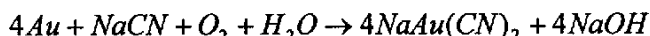
人们常说的含氰废水是泛指含有各种氰化物的废水,主要来源于电镀、炼焦、选矿、有机、造气、化工、化肥等工业^[7, 8]。黄金氰化厂产生的含氰废弃物不仅包

括含氰化物的废水(澄清的贫液、氰尾液、滤液和澄清水),还包括含氰化物的废矿浆(氰尾或称尾矿浆)以及含氰化物的废渣(氰渣、堆浸废石)^[9]。含氰废水的主要成分:游离氰根(CN⁻),氢氰酸(HCN)和多种金属氰络合物,如铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物、硫氰酸盐及少量的金、银氰络合物等^[10]。

1.2.1 氰化提金过程的化学反应

氰化法提金就是将含金矿石浸泡在氰化物的碱性溶液中,并向溶液充入空气以提供金氧化溶解所需的氧,反应时间一般为 24~48h。含金矿石往往不是单一的金矿石,其中含有非金属、重金属的伴生矿物,一些伴生矿物将在浸出过程中与 CN⁻ 发生反应而溶入浸出液中,因此氰化提金过程会消耗大量氰化物,最终将使含氰废水的组成变得很复杂,即有多种有价金属存在其中^{[9][11]}。

在氰化物溶液中,在溶解氧存在的条件下,金将发生如下反应:



此外,其它伴生矿物还会带入铁、硫、铜、锌、铅、镍等与 CN⁻ 生成络合氰化物。

1.2.2 高浓度含氰废水的来源及特点

以精矿(硫精矿、金精矿、铜精矿)为氰化原料的氰化厂,由于精矿中金品位高,伴生矿物含量相对也较高,因此在氰化过程中氰化钠消耗量是比较大的。一般氰化钠加入量为 6~15kg/t,废水含氰化物最高可达 4000mg/L,称高浓度含氰废水。由于从贵液中回收已溶金的方法不同,废水组成尤其是铜、锌和铅的浓度也有很大差别^[9]。如对于精矿氰化—锌粉置换工艺,外排的是贫液,伴生矿含量越高,杂质浓度越高,废水排放量越大;而对于精矿氰化—炭浆工艺,外排的氰尾浆,其中的铜浓度较低;若采用精矿氰化—贵液直接电积工艺,得到贵液,贵液直接采用电沉积法回收金,贫液大部分可循环使用,废水排放量较小。

1.2.3 中等浓度含氰废水的来源及特点

原矿(氧化矿、混合矿、硫化矿)以及精矿烧渣(除铜、铅后)一般伴生矿物含量较

低, 浸出过程中氰化物的消耗量为 $0.6\sim 4\text{kg/t}$ 。贫液或氰尾液中氰化物浓度低于 400mg/L 。废水中铜、硫氰化物浓度的高低, 取决于矿石中铜、硫含量, 如不采用锌粉置换法, 废水中锌浓度较低。

01.2.4 低浓度含氰废水的来源及特点

产生低浓度含氰废水的氰化工艺主要是堆浸工艺。堆浸提金大部分采用原矿(一般为低品位氧化矿)堆浸—贵液炭吸附工艺, 含金溶液——贵液经过炭吸附柱回收了金, 也除去了部分杂质。堆浸原料组成一般很简单, 因而贫液均一直使用到堆浸工作完成, 所产生的贫液(废水)量一般为堆浸矿石量的 $1\sim 2\%$, 废液氰化物浓度一般低于 100mg/L , 其它组份浓度更低, 但有时矿石为原生矿, 硫氰化物含量可能高于 1000mg/L 。堆浸后的废渣(石)中仍含有一部分废液, 应与废水同时处理^[9]。

1.2.5 含氰废水排放标准

氰化厂排出含氰废水是不可避免的。随着氰化厂处理的矿石成分、工艺及地区的不同, 各厂排出污水的数量和化学成分也不同。污水中通常含有 CN^- 、 CNS^- 及 Zn 、 Cu 、 Fe 的氰化络合物^[13]。

我国对各种水质颁布了一系列标准, 其中对氰含量(以游离 CN^- 根计算)的标准是: 生活饮用水与地面水质, 最高允许浓度为 0.05mg/L , 渔业用水最高允许浓度为 0.02mg/L , 农田灌溉用水与工业“三废”排放标准一样, 最高允许含量为 0.5mg/L ^[2]。

1.3 含氰废液的主要处理方法

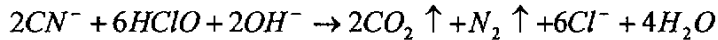
含氰废液的处理方法很多, 可分为破坏处理方法和综合回收氰化物的处理方法。

1.3.1 破坏处理方法

1) 氯化法:

氯氧化法^[14]是利用氯氧化氰化物, 使其分解成低毒物或无毒物的方法。常见的

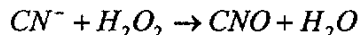
含氯药剂有氯气、液氯、漂白粉、次氯酸钙、次氯酸钠和二氧化氯^[15]等。实际上它们在溶液中都生成 HClO ，然后进行氧化作用。在反应过程中,为防止氯化氰和氯气逸入空气中,反应在碱性条件下进行,故称碱性氯化法。碱性氯化法的原理是在碱性介质中,首先用含氯药剂使废水中的氰化物氧化为氰酸盐,进一步氧化为二氧化碳和氮。反应总方程式^{[11][17]}如下:



氯氧化法于 1942 年开始应用于工业生产,至今已有 60 多年了,因此该方法比较成熟,我国大部分黄金矿山应用此方法。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,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、硫—氰酸盐、氰酸盐和氨的化合物^[12],难以准确加药,设备腐蚀严重,运行费用高。后来,该法逐渐被其它更有效的方法所替代。如酸性氯化法^[16],能加速氧化提高次氯酸的利用率,从而达到了降低氯耗的目的,处理后废水中余氯低,同时解决了废液二次污染问题。

2) 过氧化氢法:

过氧化氢法是 1970 年美国杜邦公司首先完成的处理氰化物的技术。它是指在常温、碱性、有 Cu^{2+} 作催化剂的条件下,用过氧化氢氧化氰化物。反应生成的氰酸盐通过水解生成无毒的化合物^[18]。反应方程如下^[17]:

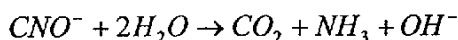
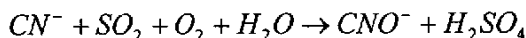


Cu , Zn , Pb , Ni , Cd 的络合氰化物也因其中氰化物被破坏而解离,最终处理后废水中氰化物浓度可降低到 0.5mg/L 以下。由于 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的去除率较高,使总氰化物大为降低,废水中 Cu , Zn , Pb 等重金属离子以氢氧化物及亚铁氰化物难溶物形式除去,既可以处理澄清水,又可以处理矿浆,废水可以循环使用。但是,过氧化氢价格高,生产厂家少,难以广泛推广,且不能氧化氰酸盐和硫代氰酸盐。过氧化氢是强氧化剂,腐蚀性强,运输、使用有一定的困难和危险。

3) 二氧化硫—空气氧化法:

二氧化硫—空气氧化法也叫作 Icon 法,是加拿大国际镍金属公司于 1982 年发明的^[19]。其主要原理是利用 SO_2 与空气的混合物作氧化剂,铜离子作催化剂,在

pH 值为 8~10 的条件下氧化氰化物^[11]。反应如下^[16]：



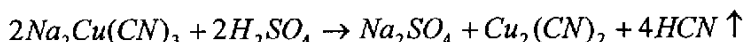
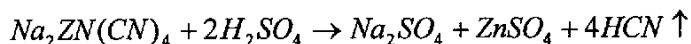
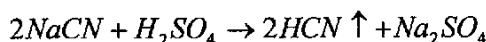
该方法不仅可使废水中总氰化物降低到 0.5mg/L 以下，而且能消除铁氰化物，氰化物的去除率可达 99.9%，还能使废水中重金属降低到 0.1mg/L 以下。可处理废水，也可处理矿浆。所需设备为氰化厂常用设备，其投资少，工艺较简单，手控、自控均可取得满意的效果，对药剂质量要求不高。但是，由于二氧化硫的氧化能力较弱，所以在废水中必须保持较高浓度的二氧化硫才能达到较好的除氰效果，而且不能消除废水中的硫氰化物。电耗高，一般是氯氧化法的 3~5 倍，废水中铜浓度低时需加铜盐作催化剂，不能回收废水中贵金属、重金属，对反应 pH 值的控制要求严格。

除上述几种主要的破坏氰化物的方法之外，还有如自然降解法^{[10][11][16][17]}、电化学法^{[10][16][17]}、臭氧氧化法^{[8][10][17]}、活性炭催化氧化法^{[16][20]}、硫酸亚铁法^[8]、生物法^{[8][10][17][21]}等，也正在研究或已在许多金矿中得到使用。

1.3.2 综合回收氰化物的方法

1) 酸化回收法

酸化回收法是金矿和氰化电镀厂处理含氰废水的传统方法，先后有十几个国内外的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^[22, 23]，是回收氰化物最常用的方法。酸化回收法就是向含氰废水中加入硫酸，使废水呈酸性，废水中的氰根及一些络合氰化物转化为 HCN，利用 HCN 沸点低、易挥发的特点，借助空气的吹脱作用，使 HCN 从液相中吹脱，再用 NaOH 将挥发的 HCN 吸收，循环再利用^[16]。反应如下^[23]：



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。

2) 溶液萃取法

溶剂萃取法是利用一种胺类萃取剂萃取溶液中的有害元素 Cu, Zn 等^[3],而游离的氰则留在萃余液中,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,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,回收其中的有价金属,并回收废水中的氰化物,但该方法只适用于高浓度含氰废水的处理。溶剂萃取法处理氰化贫液的新工艺是 1997 年清华大学核研究院研究开发的,并达到了工业规模的应用,在山东莱州黄金冶炼厂和广东某金矿成功运行^[24]。

3) 液膜法

液膜法^[25, 26]是最新发展的一种新技术,其除氰采用水包油或油包水体系,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 反应生成不溶于油膜 NaCN,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。但有报道成都理工学院的谭龙华等人采用聚四氟乙烯膜回收含氰废液中的氰化物,并对回收机理进行了探讨^[27]。还有报道用中空纤维膜^[28]回收氰化物。这种方法处理效果好,可以把废水中不同浓度的氰化物一步处理到排放标准(0.5mg/L 以下);废水中氰化物可全部得到回收,并可用于生产,无二次污染;能耗低、操作方便,有较好的经济效益和巨大的社会效益。不足之处在于,膜设备还不够完善,需要继续加以改进,特别是在膜的耐污染能力和再生性上,需进一步提高,以利于大范围的推广应用。

回收氰化物的方法越来越受到人们重视,因为它不仅具有环境价值,更具有经

济价值。现在对回收氰化物的研究也越来越多，如离子交换法、活性炭吸附—回收法^{[3][8][25]}、减压蒸馏法^[29]等等。

1.4 离子交换树脂在含氰废水处理中的应用

1.4.1 离子交换树脂及其分类

(1) 离子交换树脂

离子交换树脂^[30-32]是一种具有活性交换基团的不溶性高分子有机共聚物，其交换基团使用失效后经再生可恢复交换能力，重复使用。它由惰性骨架（母体）、固定基团和活动离子三部分组成。树脂的母体骨架是由高分子碳链组成，是一种三维多孔性海绵状不规则网状结构。它一般不溶于酸、碱溶液和有机溶剂。

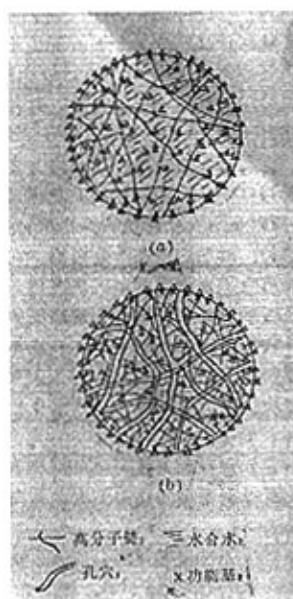
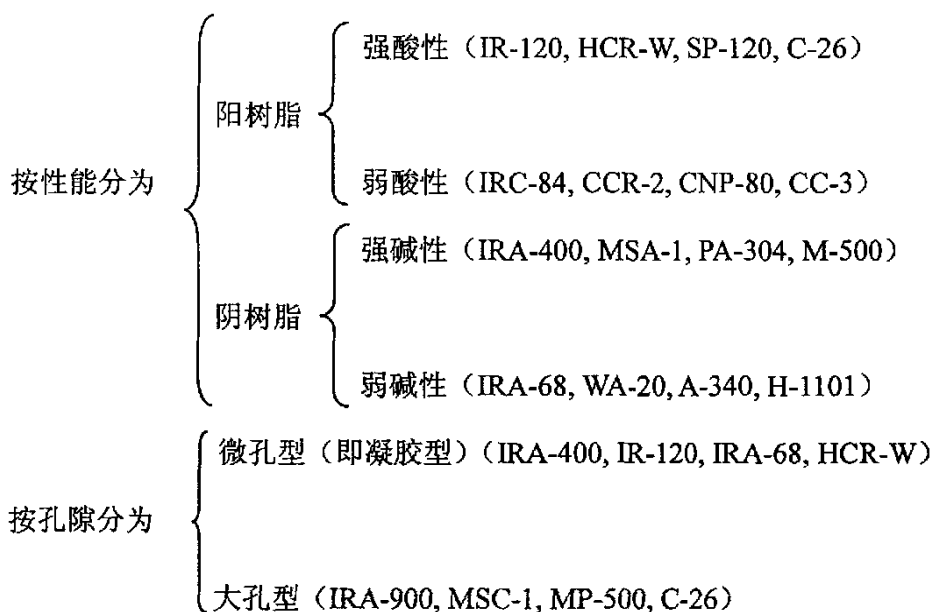


图 1.1 离子交换树脂结构示意图

Fig1.1 Structure of ion-exchange resin

(2) 离子交换树脂的分类



其中阴离子交换树脂通常可以分为两种：第一种是活性基团是可分离氨基的，如伯胺 ($-\text{NH}_2$)，仲胺 ($-\text{NHCH}_3$) 和叔胺 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)，则为中等碱性或弱碱性树脂；如果活性基团为季胺盐 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$)，则为强碱性树脂。这两种阴离子交换树脂由于其基体的亲水性和离子密度不同决定了对不同阴离子的选择性不同。处理含氰废水主要应用强碱性阴离子交换树脂，该种树脂在水中可电离出阴离子与溶液中的阴离子发生交换。大多强碱性阴离子交换树脂可分为 Cl^- 型和 OH^- 型。 OH^- 式强碱性阴离子交换树脂热稳定性较差，限于 60°C 以下使用。

1.4.2 离子交换树脂的主要性能

工业用离子交换树脂，要求具有足够的交换能力，选择性及交换速度，而且要经久耐用，不易中毒，中毒后容易再生处理。其主要特性^[31]有：交换容量、溶胀性、稳定性和抗污染性等。

(1) 交换容量

树脂的总交换容量是由制取树脂时引入的功能基团数量决定的。通常有干基（以干树脂质量计的）和湿基（以湿树脂体积计的）两种表示方式。交换容量可分为总交换容量和工作交换容量，在实际工作的条件下，由于受到各种条件的限制，故常用工作交换容量表示，其表示离子交换树脂在一定工作条件下对离子的交换吸附能力，它不仅受树脂结构的影响，还受溶液组成、流速、溶液温度等因素影响。

因此，工作交换容量是离子交换树脂实际交换能力的量度。

(2) 溶胀性

树脂的惰性骨架通常是疏水性的，但是引入功能基团后的离子交换树脂是亲水性的。树脂吸收大量水而溶胀，尤其是凝胶型的，只有当其溶胀后才出现微孔，这种微孔是离子交换时离子的通道。交联度限制了树脂的溶胀，使离子交换树脂最终达到一定的溶胀程度。影响树脂溶胀的因素有：

- 1) 树脂的种类：不同类型的树脂溶胀性差别很大。
- 2) 交联度：交联剂含量越高，树脂溶胀性越差。
- 3) 总交换容量：总交换容量高，意味着树脂中功能基团多，吸水量大，树脂溶胀显著。
- 4) 反离子价态：溶胀度随反离子价态升高而降低，同价离子中随离子半径的增大而减小。
- 5) 溶液浓度：树脂所在溶液浓度高时，树脂溶胀性变差。

(3) 稳定性

树脂的物理和化学稳定性是树脂的重要实用性能指标。物理稳定性是指树脂的机械强度、耐热性、抗辐射性等。化学稳定性是指一般的商品离子交换树脂，都能经受强碱、无氧化性的强酸以及一般的氧化剂的浸蚀，仅在强氧化剂的作用下，其稳定性稍差。在苯乙烯系树脂中增加交联度，可提高树脂的抗氧化性能。

(4) 抗污染性

离子交换树脂在使用过程中，某些杂质会逐渐积累于树脂上，从而影响树脂的离子交换性能，必须进行专门的再生处理。造成树脂污染的原因有物理因素和化学因素。生产实践表明，最易受污染的是强碱性阴树脂。

1.4.3 离子交换树脂吸附过程的应用工艺

离子交换树脂吸附过程的应用工艺可分为静态与动态两种，在动态交换中又有固定床与移动床交换之分。

(1) 静态吸附

静态吸附是将溶液与吸附剂一同放入容器内，使它们充分接触，但两相不发生相对移动。当吸附平衡或接近平衡时，将固液二相加以分离。这种方法有效率不高

的缺点，为了提高交换效率，常需进行几次乃至多次静态吸附，所以静态吸附也称间歇式的。该法适合于在实验室中测定树脂的一些性质（如交换容量、交换速度、选择系数等）。

（2）动态吸附

动态吸附是指溶液与树脂层发生相对移动的吸附方法。在动态吸附中又有固定床吸附与移动床式吸附之分。

1) 固定床法

此吸附方法是树脂在柱中不移动，溶液在柱中流经树脂层时发生吸附交换，也称该法为柱式吸附交换法。其特点是溶液在流动过程中不断与新树脂接触和交换。在一局部位位置的吸附交换就如同一次静态交换一样，当溶液流到下一局部位位置时又相当于一次静态吸附交换。显然，柱式吸附交换法比静态吸附法的效率高，操作简单，实用价值大，在实验及工业生产中多采用这种方法。但同移动床法相比，树脂的利用率不高。

2) 移动床法

移动床法是废水从吸附柱底部进入，处理后的水由柱顶排出。在操作过程中，定期将接近饱和的一部分树脂从柱底排出，送到解吸塔进行解吸。与此同时，将等量的新鲜树脂由柱顶加入，因而这种吸附床称之为移动床。这种运行方式较固定床吸附能更充分的利用树脂的吸附能力，压头损失小，但塔内上下层吸附剂不能相混，所以对操作管理要求较为严格。

3) 流化床法

吸附剂在塔内处于膨胀状态，悬浮于由上而下的水流中。所以这种运行方式也称为膨胀床吸附。膨胀床吸附效率高，适于处理悬浮物较多的废水。

1.4.4 过程装置

离子交换树脂的吸附装置主要有接触过滤式吸附装置^[34]，固定床吸附装置，移动床吸附装置，流化床吸附装置^[33, 34]。

有接触过滤式吸附装置是把吸附剂加到带搅拌器的吸附槽内，使它与原料溶液充分接触之后，用压滤机间歇的把吸附剂从液相中压滤出来。此装置只适用于从稀溶液中回收溶解物质和从溶液中除掉某些杂质的液相吸附。

固定床吸附装置应用最广泛的吸附方式是：把颗粒状的吸附剂装到吸附柱中，

使其与含有吸附组分的流体进行动态吸附。这种装置床层固定不变，水流由上而下流动，设备紧凑，操作简单，出水水质好。不过，再生费用较大，生产效率不够高。

移动床吸附装置是指待处理的流体从塔的下部向上通入，已达到饱和而需要再生的吸附剂从塔下面连续或间断的排出。与此同时，从塔的上部补入再生后的吸附剂。它是一种半连续式的交换设备，整个交换树脂在间断移动中完成交换与再生。它的优点是效率较高，树脂用量较少。

流化床吸附装置的吸附方式是让流体从下面朝上流动，将吸附剂粒子托起，处于流态化状态而进行吸附。因而流体的速度必须大于使吸附剂颗粒呈流态化所需的最低速度，所以他适合于处理大量流体的场合。它的不足是吸附剂的磨损比较大，操作条件的弹性范围很窄。

1.4.5 离子交换树脂回收氰化物的工艺流程

离子交换树脂吸附法回收含氰废液中氰化物和有价金属不论在国外还是国内工艺流程大致相同，如图 1.2 所示。

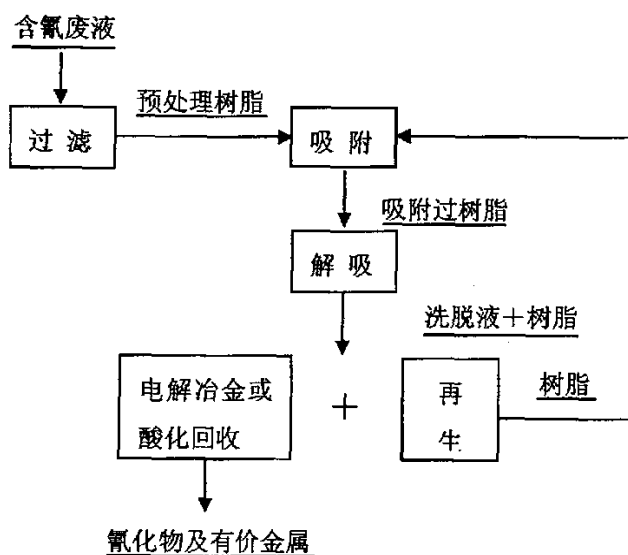


图 1.2 离子交换树脂回收氰化物的工艺流程

Fig 1.2 Process flow diagram of recovering cyanide with ion-exchange resin

1.4.6 技术现状

基于含氰废水的特点与强碱、弱碱性离子交换树脂的上述特点,目前提出两种工艺:一是用弱碱性阴离子处理高、中浓度含氰废水,旨在去除废水中的 Cu、Zn。虽废水不达标,但由于 Cu、Zn 浓度的减少而有宜于循环使用。二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外排。

(1) 国际现状

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 年南非就开始研究用离子交换树脂处理黄金冶炼行业的含氰废水。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^[36],78%的氰化物被回收,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。

1985 年加拿大 Cy-tech 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^[17],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 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 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^[35]。

90 年代初,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)吸附树脂对铜、氰化钠浓度分别为 85mg/L, 158mg/L 的选金厂尾液进行了半工业试验^{[31][37]},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。

近几年,罗马尼亚某氰化厂选用 Wofatite 型强碱型阴离子交换树脂床^[38]对某矿山含氰废水进行过氰化物的回收试验,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。

(2) 国内现状

1996 年,我国的高大明^[39]发明了一种由阴离子交换设备吸附废水中的铜、铅、锌及部分氰离子以净化废水,然后分步解吸氰化物和铜。有报道用 IRA-958 强碱性离子交换树脂回收冶炼厂外排水中金属氰化物,用树脂流化床^[40]进行离子交换来回收金属氰化物,考察了 IRA-958 强碱型离子交换树脂对金属的氰络合物的吸附能力,并考察了有高浓度硫酸盐存在时对 IRA-958 树脂吸附过程动力学和平衡值的影响,IRA 的 三—乙基氨基对一价和二价,如金和镍氰络合物具有很高的选择性,IRA 的 三—乙基氨基和树脂的大网格结构对多价的金属氰化物,如铜、铁、钴等都具有很高的吸附选择性^[32]。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。

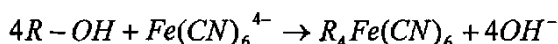
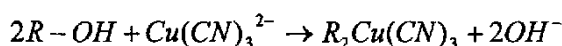
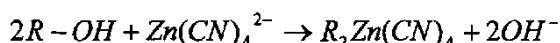
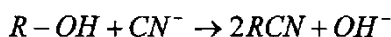
有报道用含硫氮螯合型树脂处理回收含氰废水中金、银及贱金属氰化物^[41]。螯合树脂中的 N、S 的孤对电子,能与金属络离子形成配位键,构成与小分子螯合物相似的稳定结构从而吸附金属络离子。结果表明该树脂除定量吸附金、银的氰化物外,也吸附铜、铁、锌的氰化物,吸附上去的银和其它金属氰化物可以用 2%NaCN 解吸,金可用酸性硫脲解吸,已达到分离和回收的目的。此法为从氰化液中回收有价金属提供了新的方向,但还未见有工业应用。

第 2 章 离子交换树脂吸附的理论基础

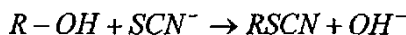
2.1 离子交换树脂作用的原理和影响树脂吸附的因素

2.1.1 离子交换树脂与氰化物作用的基本原理

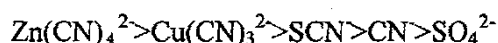
在氰化废液中，氰化物和有价金属的回收一般采用阴离子交换树脂。用 R-OH 代表处理后的阴离子交换树脂，其中 R 代表离子交换树脂的骨架，交换过程如下：



$Pb(CN)_4^{2-}$ 、 $Ni(CN)_4^{2-}$ 、 $Au(CN)_2^-$ 、 $Ag(CN)_2^-$ 、 $Cu(CN)_2^-$ 等的吸附与上述类似，硫氰化物阴离子在树脂上的吸附力比 CN^- 更大，更易被吸附在树脂上。



在强碱性阴离子交换树脂上，黄金氰化厂废水中主要的几种阴离子的吸附能力如下：



再选取合适的酸度和解吸剂，将其分别解吸，就可达到回收的目的。

2.1.2 影响树脂吸附的因素

离子在树脂内扩散，实际上是水合离子在充满水溶液的树脂孔道中扩散，因此，其扩散速度与进行扩散的水合离子、树脂上的孔道以及离子和树脂所处的溶液特性等有密切关系。离子在只有微孔的凝胶型树脂内的扩散比在大孔型树脂内的扩散慢，比在水溶液中的扩散更慢^[42, 43]。

(1) 树脂的种类：树脂的种类不同，吸附的效果也不一样。一般是极性分子

(或离子)型的吸附剂更容易吸附极性分子(或离子)型的吸附质。非极性分子型的吸附剂更容易吸附非极性的吸附质。由于吸附作用是发生在吸附剂表面的,所以吸附剂的比表面积越大,吸附能力就越强。

(2) 欲吸附离子的物理化学性质: 吸附质在溶液中的溶解度对吸附有较大影响。一般来说, 吸附质的溶解度越低, 越容易被吸附。吸附质的浓度增加, 吸附量也会随之增加, 当浓度增加到一定程度后, 吸附量增加缓慢。如果吸附质的分子尺寸越小, 则吸附反应进行的越快。扩散离子的价态越高, 扩散系数越小; 离子的水化半径越大, 扩散系数越大, 这可能是由于水化离子中的水使静电作用力减小之故。

(3) 溶液的 pH 值: pH 值对吸附质在溶液中的存在形态(分子、离子、络合物等)和溶解度均有影响, 因此对吸附效果也有影响。溶液的 pH 值对吸附的影响还与吸附剂的性质有关。

(4) 温度: 吸附反应通常是放热的, 但也有是吸热的。但在吸附过程进行时, 一般温度变化不大, 因此, 温度对反应的影响较小。

(5) 共存物质的影响: 共存物质对主要吸附质的影响比较复杂。有的能相互诱发离子交换, 有的能相当独立的被交换, 有的则相互起干扰作用。许多资料指出, 每种溶质都与其它溶质以某种形式争相吸附。因此, 当共存多种吸附质时, 吸附剂对某种吸附质的吸附性能要比只含有这种吸附质时的吸附能力低。

(6) 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。

(7) 离子交换树脂的结构: 前面介绍过离子交换树脂的结构可分为大孔型和凝胶型两种, 大孔型树脂上具有较大的孔洞, 而凝胶型树脂上的孔则相对较小, 所以树脂在吸附过程中可以将尺寸不同的吸附质有选择的吸附。这里所说的孔不是真正的孔, 而是指大分子链间的距离稍大, 可以认为是高分子链间的间距, 这种孔的特点是孔径较小, 一般在 30 埃以下, 孔的大小随离子交换树脂所处的状态不同而不同, 当树脂处于水合状态时, 大分子链舒伸, 链间距增大, 凝胶孔就增大。影响离子在树脂内扩散的因素: 1) 树脂交联度增加, 离子的扩散系数明显减小; 2) 树脂内含水量增加(树脂交联度低或树脂所处溶液浓度低)离子的扩散系数增加。树脂内的部分横截面被不能作为扩散孔道的骨架所占据, 扩散必然在曲折的通道中进行; 3) 固定离子基团对持相反电荷的的扩散离子的作用(静电或其它方式)妨碍了扩散; 大离子的扩散更会受到骨架的障碍; 4) 沿着扩散通道产生的局部电场使反

离子减速等。

2.1.3 离子交换树脂的选择

由于氰化废水中一般含有游离氰、氢氰酸和多种金属络合物，如铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物和硫氰酸盐等。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较强的亲和力^[44]，因此可选择强碱性和弱碱性阴离子交换树脂^[45, 46]，一般常采用强碱性阴离子交换树脂。在选择树脂时应本着以下原则：

- (1) 树脂的交换容量高；
- (2) 树脂对阴离子有较好的选择性；
- (3) 树脂易于洗脱、再生；
- (4) 树脂价廉易得。

2.2 吸附的基础理论

2.2.1 吸附平衡和吸附热

吸附平衡是指在一定的温度和压力下，气固（或液固）两相充分接触，吸附质将被吸附剂所吸附，随之单位质量吸附剂吸附量 q 将不断增加，吸附质浓度不断下降。经过一段时间后， q 将不随时间而变，流体相和固相间建立了平衡关系^[47]。吸附平衡是动态平衡，吸附发生在两相的界面上。

一般说来，吸附可以分为化学吸附和物理吸附。化学吸附是指吸附分子和吸附剂表面的原子反应生成表面络合物，吸附热接近化学反应热，需要一定的活化能。其吸附或解吸速度都要比物理吸附慢。物理吸附即是由范德华力产生的吸附，溶质分子和吸附剂表面分子的吸引力相当于气体液化和蒸汽冷凝时分子之间的引力，其吸附热较低，接近其液体的气化热或冷凝热，吸附和解吸的速度都很快。对于物理吸附来说，没有选择性，吸附质并不固定在吸附剂表面的特定位置上，而多少能在界面范围内自由移动。影响物理吸附的主要因素是吸附剂的比表面积和细孔分布^[48]。事实上，物理吸附和化学吸附之间并没有严格的界限，低温下是物理吸附，高温下可能就是化学吸附了。

吸附通常可分为气相吸附和液相吸附两大类，因为使用离子交换树脂吸附氰化物，大多是在水溶液中进行的，所以这里着重介绍液相吸附的理论。

(1) 液相吸附平衡和吸附等温线

液相吸附的机理比气相吸附要复杂，除温度和溶质浓度外，吸附剂和溶质不同都会影响吸附等温线的形状，因液相吸附中，除吸附剂对溶质和溶剂的吸附外，溶质的溶解度和离子化，各种溶质之间互相的作用以及共吸附现象都对吸附作用产生不同程度的影响。

关于液相吸附等温线^[33,34]，根据等温吸附曲线初始部分的斜率，而分成了四种类型，即 S、L、H、C 型，如图 2.1 所示。S 型曲线指吸附分子在吸附剂表面上是垂直定向吸附的；L 型就是 Langmuir（郎格谬尔）型，被吸附的分子吸附于吸附剂表面为平行状态构成平面，有些时候在被吸附的离子之间有特别强的互相作用力，这些离子互相垂直，当从稀溶液中吸附，多半是 L 型。H 型则是指吸附剂与吸附质之间有很强的亲合力。C 型是指被吸附组分在溶液和吸附剂表面之间按照一定的分配率进行分配的，所以吸附量与溶液浓度成线性关系。另外，我们把等温线初始段对吸附量坐标方向凸出的等温线称为优惠等温线，这种吸附过程称为优惠吸附^[33]。

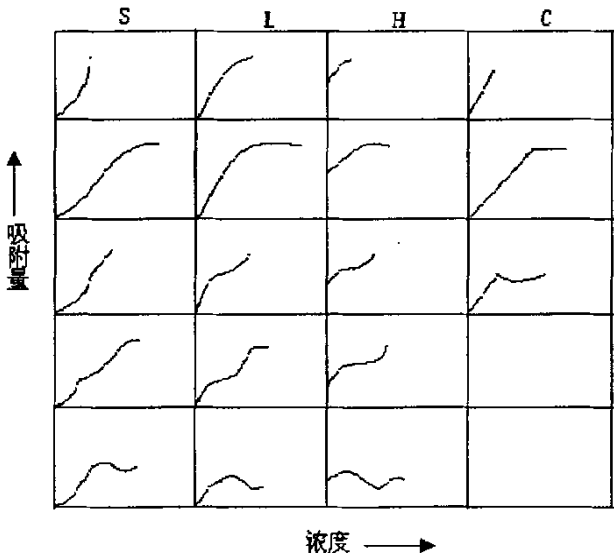


图 2.1 液相吸附等温线的分类

Fig 2.1 Classification of adsorption isotherm in liquid phase

(2) 等温吸附方程式

从上一世纪起,许多学者从不同的模型和学说出发,推导和修正了各种吸附等温方程。由于吸附机理复杂,这些吸附理论不能都适用于各式各样的复杂现象。只有在特定的条件下,一种吸附理论只能适用于一定的吸附剂吸附某种吸附质。表达等温吸附曲线的数学公式,称为等温吸附方程式^[34]。在液相吸附过程中,常符合的等温方程式有 Langmuir 公式、Freundlich 公式、B.E.T 公式等。

1) Langmuir 公式

Langmuir 公式假设的条件是一个吸附位置只吸附一个分子的被吸附组分,即只形成单分子层,而且被吸附组分分子之间没有相互作用。它的通常表达式为:

$$q = \frac{aq_m x}{1 + ax} \quad \text{或} \quad \frac{x}{q} = \frac{x}{q_m} + \frac{1}{aq_m} \quad \text{式(2.1)}$$

其中 q ——吸附量, q_m ——饱和吸附量, a ——Langmuir 常数。故用 x/q 对 x 作图,便可得一直线,从其斜率($1/q_m$)可以求出形成单分子层得吸附量,因而也就能够计算出吸附剂得比表面积。

2) Freundlich 公式

等温条件下在吸附热随着吸附量的增加成对数下降的吸附平衡,这种类型等温吸附公式的表达式为:

$$Q = K \cdot c_e^{1/n} \quad \text{或} \quad \ln Q = (1/n) \ln c_e + \ln K \quad \text{式(2.2)}$$

其中 Q ——吸附量, c_e ——平衡时溶液中吸附质浓度, $1/n$ 和 K 为 Freundlich 常数,通常通过实验确定。若直线的斜率 $1/n$ 在 $0.1 \sim 0.5$ 之间,则表示吸附容易进行;超过 2 时,则表示吸附很难进行。Freundlich 等温方程式是经验公式,适用于低浓度的溶液。

3) B. E. T 公式

前面所述 Langmuir 公式的前提假设是吸附剂表面上只形成单分子层,若扩展到多分子层的吸附,假定每一层都符合 Langmuir 公式,便可得到 B. E. T 公式,因此 B. E. T 公式称为多层等温吸附曲线方程式。其表达式为:

$$q = \frac{q_m C \frac{x}{x_0}}{\left(1 - \frac{x}{x_0}\right) \left(1 - \frac{x}{x_0} + C \frac{x}{x_0}\right)} \quad \text{式(2.3)}$$

其中 q ——吸附量, q_m ——饱和吸附量, C 为常数, x_0 ——溶解度。

(3) 吸附热

气体或液体混合物和吸附剂相接触时, 吸附质被吸附剂吸附, 伴随着吸附过程发生能量效应, 是吸附质进入吸附剂表面和毛细孔的重要特征。吸附热可以准确的表示吸附现象的物理或化学本质以及吸附剂的活性, 对于了解表面过程、固体表面的结构和非均一性都有帮助。

吸附热数值的大小可以用积分吸附热和微分吸附热表示, 通常用焓变值 ΔH 表示。在吸附和解吸过程的机理中, ΔH 值也是表征物理吸附和化学吸附的重要标志之一。若 $\Delta H < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则吸附为物理吸附, $\Delta H > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时为化学吸附。

2.2.2 吸附速度

随着吸附的进行, 流体中被吸附组分的浓度逐渐减小, 并逐渐趋近于平衡。而达到吸附平衡过程中的吸附速度, 则随着被吸附物质以及吸附剂的种类不同而不同。

(1) 吸附速度的控制步骤

吸附剂从流体中吸附物质的速度, 可分为以下三种, 其中最慢的速度起控制作用: 1) 在吸附剂周围的流体界膜内, 组分物质的迁移速度。2) 在吸附剂颗粒内, 被吸附组分的扩散速度。3) 吸附剂内部表面上的吸附反应速度。

扩散过程可分为外扩散和内扩散。外扩散是指吸附质从溶液中扩散到吸附剂外表面; 内扩散指吸附质由颗粒的外表面, 经过颗粒内的毛细孔扩散到颗粒的内表面。如果两者比较, 外扩散速度很慢, 阻力很大, 则过程的速度由外扩散决定, 称为外扩散控制。反之, 如内扩散速度很慢, 其阻力很大, 则过程的速度取决于内扩散, 称为内扩散控制。

(2) 动力学吸附速率

以上吸附速度的控制步骤中，可分为不同的动力学控制类型：

1) 外扩散控制：

吸附质从流体主体到吸附剂外表面得传质速率可表示为：

$$N = k_p a_v (c - c_i) \quad \text{式(2.4)}$$

式中， N ——吸附速率， k_p ——传质系数， c ——吸附质的浓度， c_i ——吸附剂颗粒外表面上吸附质的浓度。

2) 内扩散控制：

吸附质从吸附剂外表面到内表面的扩散速率可以用下式表示：

$$N = k_s a_v (q_i - q) \quad \text{式(2.5)}$$

式中， q_i ——与吸附剂外表面上流体呈平衡的吸附剂外的吸附量， q ——吸附剂上吸附质的平均吸附容量， k_s ——吸附剂外表面至内表面的传质系数，或称吸附剂相的传质系数。

吸附剂内部的扩散通常可分为两个方面，即吸附质在细孔内的扩散和吸附质沿细孔内表面上进行的扩散。如果溶液与吸附剂接触的时间足够长，则可得下式：

$$D_i = D_c + \rho_s (\partial q / \partial c) D_s \quad \text{式(2.6)}$$

式中， D_i ——有效扩散系数， D_c ——细孔内的扩散系数， D_s ——表面扩散系数， ρ_s ——吸附剂颗粒表观密度。

对于液相吸附， D_i 必须由实验测定，通常 D_i 随着吸附剂平均孔径的增加，溶液浓度的增大和温度的升高而增大。

3) 外扩散和内扩散同时存在：

当吸附剂颗粒在流动相中吸附，需要测取其总传质速率，有时外扩散和内扩散阻力是同样重要的。在吸附波到达吸附剂颗粒时，外膜扩散是主要的，而吸附剂颗粒完全为吸附波侵入后，传递速率通常由内扩散控制。

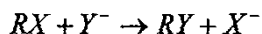
2.3 解吸剂的选择

在吸附分离过程中,依据离子在树脂相的存在状态,树脂性质和工艺要求,选择解吸剂常要考虑以下条件:

- (1) 分离系数大,选择性强;
- (2) 解吸速度要快;
- (3) 解吸剂与解吸下来的物质形成的络合物,常温下在水中应具有一定的溶解度;
- (4) 较昂贵的解吸剂应易于回收,以便循环使用;
- (5) 价格低廉、易得。

2.3.1 树脂吸附氰化物的解吸方法概述

用于氰化物体系的离子交换树脂大多是阴离子交换树脂,在吸附解吸过程中其活性基团上进行一系列的阴离子交换反应。



这个可逆反应的平衡取决于不同体系中离子的浓度和这些离子与活性基团作用的强弱。而阴离子对活性基团的竞争作用取决于离子本身的性质。根据资料,各种阴离子交换树脂选择性顺序如下:

柠檬酸盐 $>SO_4^{2-}$ $>$ 草酸盐 $>I^->NO_3^->CrO_4^{2-}>Br^->SCN^->Cl^->$ 甲酸盐 $>$ 乙酸盐 $>F^-$ 。一般来说,树脂对电荷较高,易极化和相对半径较小的离子吸附能力强。目前,对吸附氰化物后的负载树脂的解吸研究多集中在对金属的氰络合物的解吸上。这是吸附氰化物的树脂解吸的难点,不同的金属氰络合物要使用不同的解吸剂。

根据各种阴离子交换树脂的选择性,有报道研究了用于氰化矿浆中的离子交换树脂解吸的解吸剂^[49],从氰化矿浆中分离出的载金树脂上的活性基团最终大部分被硫氰根占据,而硫氰根离子与树脂的结合力较强,较难解吸。该报道用硝酸铁、硫酸铁、氢氧化钠三种物质对树脂进行洗脱实验,结果硝酸铁的效果最好。

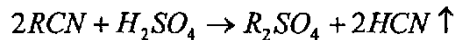
此外,氰化镀金工艺是一种传统的工艺,因此如何处理氰化镀金废液并回收溶液中的金是需要考虑的,用树脂法回收氰化镀金废液中的金的关键问题就是树脂的解吸。有报道使用 HCl—丙酮或 HCl—硫脲来解吸,但在氰化体系中最终都会产生

易挥发的剧毒氢氰酸,而使得对设备密封的要求很高。南开大学采用了 SZ-1 和 SZ-2 型两种解吸剂^[50],对氰化物体系中 NK-SA 树脂有很好的解吸再生作用,并且设备简单,树脂可循环复用。

还有报道合成了一种 GSR 金选择树脂,并研究了这种树脂在氰化体系中吸附金后的解吸性能,结果表明:用含无机溶剂和有机溶剂的混合溶剂,NaCl、NaCN、NaOH 和甲醇的水溶液,作为解吸剂,在室温下就可以达到非常高的解吸率。不过这种方法针对的是这种特殊的树脂,对于一般的阴离子树脂,有机溶剂易使其受到污染的^[51,52],多采用无机溶剂解吸。

铜和铁氰络合物吸附到树脂上后,会使树脂中毒,降低了其再生循环使用的性能。因此如何对这样的树脂解吸,研究报道也很多。如采用 KCl, MgCl₂, MgSO₄ 等盐溶液解吸离子交换树脂上的铁氰络合物和铜氰络合物,取得了良好的效果^[53]。而且对强碱性树脂来说,用浓盐溶液淋洗之后,再用常规的硫氰酸盐或氰化锌淋洗是简单而有效的选择性回收金的方法(即两步淋洗法),选择性淋洗法可使与铜和铁结合的氰化物循环使用,这也将显著地降低试剂费用。

此外还有报道用硫氰酸盐作为解吸剂,这种解吸剂本身就含有剧毒,且树脂容易受到污染^[50]。目前主要应用的方法是酸化法^[54],即对已吸附树脂加入强酸 HCl 或 H₂SO₄ 使 pH 值调至 1.5,使其挥发出氢氰酸,再用碱吸收,如用硫酸则反应式如下:



这种方法因为要产生挥发性的剧毒氢氰酸,所以对设备的密封性要求较高。

2.3.2 强碱性阴离子交换树脂的解吸

碱性越强的树脂,树脂上所带官能团的离解性就越强,其去除那些能够同官能团结合生成弱离解性吸附质的能力就越强。在解吸负载树脂上所吸附的吸附质时必须选择一种较吸附质与树脂官能团结合能力强的离子,才能使树脂上所负载的吸附质解吸下来,选择解吸剂时可参阅强碱性树脂对离子的选择性吸附顺序选择出合适的解吸剂。由文献^[31]可知,用碱解吸强碱性阴离子交换树脂的平衡系数很小,因而不能按常规的方法用碱来解吸强碱性阴离子交换树脂。

对于本文使用的强碱性阴离子交换树脂,主要吸附的是 CN⁻,通过各种文献参

考，选择了中性的 A 作为解吸剂，取得了不错的效果。

2.3.3 强碱性阴离子交换树脂的再生

树脂解吸时所使用的试剂一般会使树脂交换上其它的离子，而与树脂的初始正常使用的离子状态不一样。因此，为了使树脂转换到正常工作的离子形式，在解吸之后，还要进行一次转型再生。

对于碱性阴离子交换树脂，再生剂的选择可以依照表 2.1 进行。

表 2.1 碱性树脂型号及相应的再生剂

Table 2.1 Model numbers of alkalinous resins and regenerator

树脂类型	要转换的形式	再生剂
强碱性	OH^-	NaOH
	Cl^-	NaCl, HCl
	SO_4^{2-}	Na_2SO_4 , H_2SO_4
弱碱性	Cl^-	HCl
	SO_4^{2-}	H_2SO_4

如上所述，如果用 A 解吸吸附在树脂上的 CN^- ，则需要将树脂转型为 OH^- 才能达到正常工作状态，所以选用 NaOH 作为再生剂，对树脂进行再生。

第 3 章 实验程序

3.1 主要试剂和原料

3.1.1 实验用主要试剂

表 3.1 主要试剂列表
Table 3.1 List of main reagents

名称	等级	生产厂家	名称	等级	生产厂家
氰化钠	分析纯	北京化学试剂厂	百里酚酞	分析纯	北京化学试剂厂
氢氧化钠	分析纯	北京化学试剂厂	丙酮	分析纯	北京化学试剂厂
盐酸	分析纯	北京化学试剂厂	硝酸银	分析纯	北京化学试剂厂
氯化钠	分析纯	北京化学试剂厂	pH 标准溶液	优级纯	
氯化铵	分析纯	北京化学试剂厂	pH 试纸		北京化学试剂厂
重铬酸钾	分析纯	北京化学试剂厂	去离子水		
试银灵	分析纯	北京化学试剂厂	次氯酸钠	分析纯	北京化学试剂厂

3.1.2 实验原料

(1) NaCN 溶液

本文实验均采用自行配制的 NaCN 溶液，即称取一定量固体氰化钠，溶于水中，并调节 pH 值至 10 以上。

(3) 实验中所用到的树脂及其基本性质（见表 3.2 所示）

表 3.2 实验用树脂列表

Table 3.2 List of resins

型号	所属类型	形式	活性基团	出厂型	粒度
D301G	弱碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	大孔	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	碱型	0.3~1.2mm
D301T	弱碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	大孔	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	碱型	0.3~1.2mm
D301R	弱碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	大孔	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	碱型	0.3~1.2mm
D2-2	弱碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	大孔	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	碱型	0.3~1.2mm
D418	苯乙烯系螯合 树脂	大孔	$-\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{Na}_2$	钠型	0.3~1.2mm
D320	双功能基苯乙 烯系阴离子交 换树脂	大孔	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$		0.6~1.4mm
201×7	强碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	凝胶	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	氯型	0.4~1.0mm
D2-1	强碱性苯乙烯 系阴离子交换 树脂	大孔	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	碱型	0.3~1.2mm
353E	双官能团阴离 子交换树脂	大孔		氯型	0.8~1.4mm

3.2 主要仪器及设备

试验所使用的主要仪器设备见表 3.3。

表 3.3 实验用仪器设备列表

Table 3.3 List of apparatus and equipments

名称	型号	数量
台式恒温振荡器	SHY-2A	1
数显酸度计	pHS-3c 型	1
真空干燥箱		1
电子天平		1
托盘天平		1
红外光谱分析仪	N407	1
离子交换柱	$\Phi 1\text{cm} \times 30\text{cm}$	2
玻璃仪器	量筒、锥形瓶、烧杯等	若干

3.3 离子交换树脂的预处理

树脂的预处理是将新树脂清除杂质，并能变为符合操作要求的形式。预处理是必须的，因为市售强酸及强碱性树脂多为盐型，这些树脂在合成过程中会混入有机的或无机的杂质。因此树脂在使用前应使树脂充分溶胀，并以酸、碱洗除杂质，然后再进行转型。这都是决定树脂使用效果是否良好的关键因素。

树脂预处理有两种方法，这里我们采用静态的方法来预处理树脂。

- (1) 试剂：去离子水，1mol/L 的 HCl，4%NaOH。
- (2) 溶胀与水洗：取适量树脂于烧杯中，加入 4 倍量去离子水浸泡 18~20h

后,再用去离子水冲洗至澄清。

- (3) 酸、碱洗涤:新树脂不论什么型号,均要通过酸、碱洗涤去除杂质。具体方法为:给充分溶胀的树脂加入 4 倍量 1mol/LHCl , 浸泡 8h 后倒出酸液,用去离子水洗至中性;再加入 4 倍量 4%NaOH 浸泡 8h 后倒出碱液,用去离子水洗至中性。如此方法重复两次,得到中性树脂备用。
- (4) 转型:本实验希望使用 OH^- 的树脂,故对经过预处理的上述树脂再次加入 4 倍量 4%NaOH 浸泡 4 小时以上倒掉碱液,用去离子水洗至中性备用。

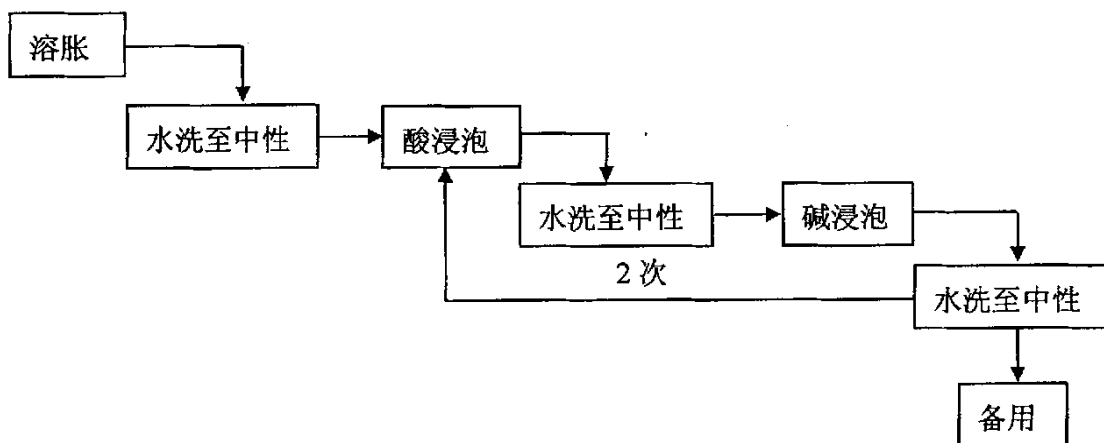


图 3.1 离子交换树脂预处理流程

Fig 3.1 Preprocessing flow of ion-exchange resins

通过以上方法处理后的树脂就可以进行吸附实验了。需注意的是实验中采用的都是湿树脂,所以要防止处理好的树脂变干,若不慎树脂变成干态,则需重新处理方可用于实验。

3.4 实验方法

3.4.1 静态实验

(1) 静态吸附实验

测定树脂的饱和吸附容量及动力学、热力学数据时,采用的都是静态吸附、静

态解吸实验。取一定量已转型树脂于锥形瓶中，加入一定量 NaCN 溶液，于恒温摇床上振荡 20min（预实验证明 15min 时已经吸附平衡），取样 2ml 分析氰化物浓度。并利用下式计算吸附量及吸附率：

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{V_r} \quad \text{式 (3.1)}$$

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad \text{式 (3.2)}$$

式中： Q ——单位体积树脂的吸附量，mg/mL； E ——吸附率； C_0 ——溶液中氰化物的起始浓度，mg/L； C ——溶液中氰化物的平衡浓度，mg/L； V ——溶液的体积，mL； V_r ——树脂的体积，mL。

(2) 静态解吸实验

对于已经过吸附实验的树脂，滤去吸附后的残余溶液，用去离子水洗至中性，再加入一定量一定浓度的 A 溶液，于恒温摇床上振荡 15min 后，取样 2mL 分析氰化物浓度。

3.4.2 动态实验

本实验中的动态实验采用的是前面所述的固定床操作方式。

(1) 动态吸附实验

准确量取一定量已转型的湿树脂装入离子交换柱中，用少许玻璃绵压紧，NaCN 溶液以一定流速通过离子交换柱，定容接受流出液，测定氰化物的浓度，计算吸附容量，并绘制吸附曲线。

(2) 淋洗实验

对已吸附氰化物的饱和柱，用去离子水以顺流的方式冲洗树脂，直至出口溶液为中性，再用 A 溶液以一定流速通过交换柱，定容接受解吸液，测定氰化物浓度，绘制淋洗曲线。

3.5 树脂吸附机理的探讨

本实验主要探讨 201×7 树脂对 CN^- 的吸附机理。取适量未吸附 CN^- 和已吸附饱和的 201×7 树脂，吸干水分，再置于真空干燥箱内，调节温度为 35℃ 干燥后，研磨成粉末，用 KBr 压片法，摄制红外光谱图。

3.6 分析方法

本文采用双指示剂银量法测定 CN^- 浓度。双指示剂银量法是在 GB 7486-87（水质 氰化物的测定）基础上，采用了试银灵—百里酚酞作双指示剂的硝酸银滴定法^[55]。它的原理、试剂、仪器及实验方法如下：

3.6.1 原理

百里酚酞酸碱指示剂同时又是络合剂，在 pH 值 ≥ 10.6 时呈蓝色，试银灵水溶液呈黄色，因此滴定前溶液呈黄绿色，当加入硝酸银标准溶液时，氰离子与硝酸银作用形成无色的、可溶的银氰络合离子，反应如下：



达到等当点时， Ag^+ 会与百里酚酞形成蓝色络离子， Ag^+ 形成橙色络离子，此时溶液呈紫红色。这相比 GB7486-87 中的颜色由黄色变为橙红容易进行比色确定。

3.6.2 试剂与仪器

双指示剂：试银灵与百里酚酞（比例约为 1.5:1）溶于 75mL 丙酮中，贮存在棕色瓶中，室温下保存数月仍有效。

配制 0.01mol/L 的 NaCl 溶液；约 0.01mol/L 的 AgNO_3 溶液；1mol/L 的 NaOH 溶液；10% 铬酸钾指示剂。配制方法见 GB 7486-87。

10mL 酸式滴定管，150mL 锥形瓶。

3.6.3 分析手续

(1) 标定硝酸银溶液

具体标定方法见 GB 7486-87, 本实验中标定出硝酸银浓度为 0.00998mol/L , 再准确量取一定量已标定好的硝酸银溶液, 稀释 10 倍, 贮于容量瓶中, 浓度为 0.000998mol/L 。

(2) 步骤

因为本实验中只分析 CN^- 浓度, 且溶液均为纯 NaCN 溶液, 故省去 GB7486-7487 中的蒸馏部分, 直接取样。

每次取待分析溶液 2mL 于锥形瓶中, 加入 50mL 去离子水, 加入 7~8 滴试银灵—百里酚酞双指示剂, 摇匀, 溶液呈黄绿色, 再用硝酸银溶液滴定, 直至溶液变成紫红色为止, 记下滴定体积, 利用※式中的关系计算 CN^- 浓度, 公式如下:

$$C_{\text{CN}^-} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3} \times 2 \times 26 \times 1000}{2} \quad \text{式(3.3)}$$

C_{CN^-} ——待测 CN^- 浓度, mg/L ; V_{AgNO_3} ——滴定试样时硝酸银标准溶液用量, mL ; C_{AgNO_3} ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L 。

因百里酚酞的显蓝色范围是 pH 值 ≥ 10.6 , 且 CN^- 浓度较高, 故取样体积很小, 加水后溶液的 pH 值下降, 会影响百里酚酞显蓝色, 从而使溶液难以显现黄绿色, 所以取样后要加入少量 NaOH 溶液使 pH 值 ≥ 10.6 , 才能保证滴定时溶液由黄绿色变为紫红色。

第 4 章 实验结果及讨论

4.1 静态吸附实验

4.1.1 树脂的选择

本实验选用了南开大学化工厂生产的 D301T, D301R, D301G, D418, 353E, 201×7 树脂, 核工业北京化工冶金研究院提供的 D2-1, D2-2 树脂, 江苏苏青水处理工程集团有限公司提供的 D320 树脂。这几种树脂的名称、特性已有介绍, 在表 4.1 中为树脂的使用时注意的条件。

表 4.1 实验用树脂的使用注意条件

Table 4.1 Working conditions of resins

树脂类型	树脂型号	pH 值范围	温度范围
强碱性树脂	201×7	1~14	OH 型: 40℃
	D2-1		Cl 型: 100℃
弱碱性树脂	D301T	1~9	
	D301R		盐型: 40℃
	D301G		碱型: 100℃
	D2-2		
螯合树脂	D418	1~14	H 型: 100℃
			Na 型: 120℃
混合树脂	353E	≥ 9.5	
	D320		

实验用自配 NaCN 溶液，浓度为 137mg/L，溶液初始 pH 值为 10.76，温度为 25℃，固定转速为 175r/min。

取以上已转型的各种树脂 2mL，各加 50mL 该浓度的 NaCN 溶液，固定在恒温摇床上，调至上述实验条件，振荡 2h 后取出，按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。根据公式 (3.2) 计算每种树脂的对 CN^- 的吸附率，实验结果如表 4.2 所示：

表 4.2 树脂的选择
Table 4.2 Selection of resins

树脂型号	吸附率 (%)	树脂型号	吸附率 (%)
D301T	45.45	201×7	90.71
D301R	22.59	D2-1	80.80
D301G	68.25	D418	51.10
D2-2	73.46	D320	73.02
353E	≈0		

根据以上实验结果，可得强碱性阴离子交换树脂对 CN^- 的吸附能力强于其它类型的树脂，故本实验选择 201×7 和 D2-1 这两种强碱性阴离子交换树脂进行回收氰化物的实验。

4.1.2 吸附过程的主要影响因素的研究

(1) 201×7 树脂和 D2-1 树脂对 CN^- 的吸附平衡时间

在实验初，采用静态吸附法分别研究 201×7 树脂和 D2-1 树脂对 CN^- 的吸附量随时间变化的关系，以确定这两种树脂对 CN^- 吸附的基本特性，选择合适的吸附时间。

实验使用自配 NaCN 溶液，浓度为 325.13mg/L，溶液初始 pH 值为 10.76，温度为 25℃，固定转速为 175r/min。

取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5mL，分别加入 250mL 该浓度的 NaCN

溶液，固定在恒温摇床上，调至上述实验条件，分别在 5min, 10min, 15min, 20min, 30min, 60min, 90min, 120min 取样，再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。

实验结果见表 4.3 和图 4.1、图 4.2。

表 4.3 树脂吸附量随时间变化关系

Table 4.3 Relation between adsorptive capacity and time

t(min)		5	10	15	20	30	60	90	120
吸附量	201×7	10.29	12.03	12.23	12.27	12.30	12.14	12.20	12.26
(mg/mL)	D2-1	5.24	7.95	8.17	8.12	8.21	8.21	8.15	8.21

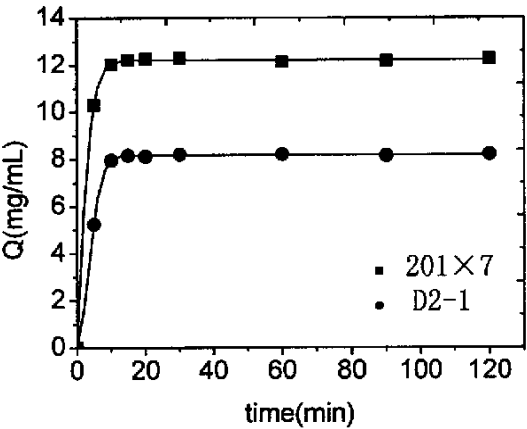


图 4.1 两种树脂的吸附量与时间关系

Fig 4.1 Relation between capacity and time for two resins

图中 Q 表示树脂的吸附量，由图 4.1 可见，这两种树脂的吸附达到平衡所需时间都很短，15min 以后吸附量的变化就很小了，即基本达到了平衡状态，吸附的速度是很快的。因此，在后面的实验中，这两种树脂的静态吸附实验的时间均可以选为 20min。

(2) NaCN 的初始 pH 值对树脂吸附性能的影响

由文献可知，溶液的初始 pH 值对树脂的吸附性能会有一定的影响，这里我们

配制浓度相等, pH 值不同的 5 种 NaCN 溶液, 考察初始 pH 值对这两种树脂吸附性能的影响。

实验选用浓度为 317.86mg/L 的 NaCN 溶液, 温度为 25℃, 固定转速为 175r/min, 吸附 20min。

将 NaCN 溶液的 pH 值分别调至 10.76, 11.05, 11.54, 12.00, 12.50, 再取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5 份, 每份 1mL, 各加 50mL 不同 pH 值的 NaCN 溶液, 固定在恒温摇床上, 调至上述实验条件进行, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN⁻ 浓度。

实验结果见表 4.4 和图 4.2。

表 4.4 两种树脂对不同初始 pH 值的 NaCN 溶液的吸附量

Table 4.4 Adsorptive capacities on different pH value for two resins

初始 pH 值	10.76	11.05	11.54	12.00	12.50
吸附量 201×7	13.08	13.03	12.87	12.35	11.24
(mg/mL) D2-1	9.47	9.47	9.00	8.56	7.18

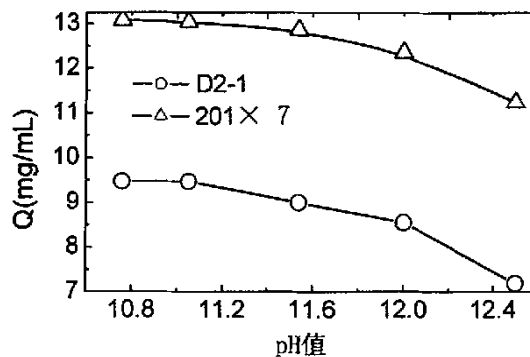


图 4.2 初始 pH 值对树脂吸附量的影响

Fig 4.2 Influence of pH on adsorptive capacity

图中 Q 表示树脂吸附量。可见, 对于这两种树脂, 随着初始 pH 值的增大, 树脂的吸附量都会减小, 因此应尽量降低溶液的 pH 值, 以增大吸附量。本实验中控

制 NaCN 溶液的 pH 值为 10~11。

(3) 温度对树脂吸附性能的影响

温度也是影响树脂吸附性能的一个因素,另外树脂转型不同,它的最高使用温度也不一样,见表 4.1。该实验通过选择最高耐温范围内的几种不同的温度来考察温度对树脂吸附性能的影响。

实验选用浓度为 319.03mg/L 的 NaCN 溶液, pH 值为 10.76, 固定转速为 175r/min, 吸附 20min。

取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5 份, 每份 1mL, 分别加入 50mL 该浓度的 NaCN 溶液, 固定在恒温摇床上, 分别调节摇床水温为 25℃, 30℃, 35℃, 40℃, 在上述实验条件进行静态吸附实验, 再按 3.6.3(2)中的分析方法来分析 CN^- 浓度。实验结果见表 4.5。

表 4.5 不同温度下两种树脂的吸附量

Table 4.5 Adsorptive capacities in different temperatures for two resins

树脂型号	温度(℃)	平衡浓度 (mg/L)	吸附量 (mg/mL)
201×7	25	85.63	11.66
	30	85.11	11.70
	35	84.59	11.72
	40	84.07	11.75
D2-1	25	178.263	7.04
	30	177.48	7.08
	35	176.96	7.10
	40	176.45	7.13

由上表数据可看出,随着温度的升高,这两种树脂对 CN^- 的吸附量都有所增大,

但增大的值非常小,也就是说温度对这两种树脂吸附 CN^- 的影响不大,可以选择常温吸附。

(4) NaCN 溶液浓度对树脂吸附性能的影响

NaCN 溶液的浓度不同,树脂对 CN^- 的吸附情况也不一样。一般来说,吸附质的浓度增加,吸附量也会随之增加。该实验考察这两种树脂对不同浓度的 NaCN 溶液的吸附情况。

实验选用自配 NaCN 溶液, pH 值为 10.76, 温度为 25°C , 固定转速为 175r/min, 吸附 20min。

取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5 份, 每份 1mL, 分别加入 50mL 浓度分别为 102.24mg/L, 179.82mg/L, 317.86mg/L, 422.95mg/L, 490.42 mg/L 的 NaCN 溶液, 固定在恒温摇床上, 在上述实验条件进行静态吸附实验, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。实验结果见表 4.6。

表 4.6 不同浓度 NaCN 溶液的吸附量

Table 4.6 Adsorptive capacities in different concentrations of NaCN

树脂型号	NaCN 浓度 (mg/L)	平衡浓度 (mg/L)	吸附量 (mg/mL)	吸附率(%)
201×7	102.24	19.20152	4.59	89.85
	179.82	49.56068	7.88	87.59
	317.86	128.4426	13.04	82.04
	422.95	172.5542	15.72	74.36
	490.42	223.1528	17.64	71.96
D2-1	102.24	10.3792	4.15	81.22
	179.82	22.31528	6.51	72.44
	317.86	57.0856	9.21	59.59
	422.95	108.4626	9.92	59.20
	490.42	137.5244	15.89	54.50

由上表的数据可以看出,随着 NaCN 溶液浓度的增加,这两种树脂对 CN^- 的吸附量也增加;但浓度越大,吸附率会降低。因此,这两种树脂比较适合吸附 CN^- 浓度较低的溶液,对于高浓度的含氰溶液,应采用分段吸附才能达到较好的吸附效

果。

4.1.3 201×7 树脂与 D2-1 树脂最佳静态吸附条件总结

表 4.7 最佳静态吸附条件

Table 4.7 Optimum conditions for static adsorption

时间(min)	初始 pH 值	温度(°C)
20	10~11	常温

4.1.4 静态饱和吸附量的测定

实验用自配 NaCN 溶液，pH 值为 10.76，温度为 25℃，固定转速为 175r/min，吸附 20min。

取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 1 份，每份 1mL，分次加入已知浓度的 NaCN 溶液，固定在恒温摇床上，在上述实验条件进行静态吸附实验，再按 3.6.3(2) 中的分析方法分析 CN^- 浓度，直至加入溶液的浓度经吸附后不再变化为止。

经累计计算测得 D2-1 树脂的静态饱和吸附量为 15.49mg/mL 湿树脂，201×7 树脂的静态饱和吸附量为 25.39mg/mL 湿树脂。可见 201×7 树脂的饱和吸附量比 D2-1 树脂的大得多。

4.2 静态解吸实验

4.2.1 解吸剂的选择

根据 2.3 中解吸剂选择的原则，参考各种文献^{[40][51]}，该实验选择了 4 种不同的解吸剂对已吸附 CN^- 的两种树脂进行静态解吸实验。

选用 4 种不同的解吸溶液，控制恒温摇床水温为 25℃，固定转速为 175r/min，解吸 1h。

取已吸附 CN^- 的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 4 份，每份 1mL，分别加入浓度为 5% 的 NaOH 溶液，1mol/L 的 A 溶液，4%NaOH+10%NaCl 溶液，12%NaCl+6%

NH_4Cl 溶液各 50mL, 固定在恒温摇床上, 在上述实验条件进行静态解吸实验, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。实验结果见表 4.8。

由表 4.8 中的数据, 找到了一种良好的中性解吸剂 A, 对于 D2-1 树脂和 201×7 树脂吸附氰化物的解吸效果都很好, 且价廉易得, 利于回收。

表 4.8 不同解吸剂对解吸率的影响

Table 4.8 Effect of different strippants on desorption rate

解吸剂		NaOH	A	NaOH+NaCl	NaCl+ NH_4Cl
解吸率 (%)	201×7	52.09	95.83	75.90	62.76
	D2-1	73.82	93.57	82.76	57.97

4.2.2 解吸条件的研究

(1) 201×7 树脂和 D2-1 树脂解吸时间的确定

实验用浓度为 1mol/L 的 A 溶液, 控制恒温摇床水温为 25℃, 固定转速为 175r/min, 解吸 1h。

取已吸附 CN^- 的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 2 份, 每份 5mL, 分别加入 1mol/L 的 A 溶液, 固定在恒温摇床上, 分别在 2min, 5min, 10min, 15min, 20min, 30min, 45min, 60min 取样, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。实验结果见表 4.9 及图 4.3、图 4.4。

表 4.9 两种树脂解吸率随时间变化关系

Table 4.9 Relation between desorption rate and time

t(min)		2	5	10	15	20	30	45	60
解吸率 (%)	201×7	90.29	92.77	93.15	93.34	93.34	93.43	93.43	93.43
	D2-1	87.92	91.67	92.86	92.85	92.85	92.98	92.98	92.85

由以上表 4.9 和图 4.4、图 4.5 可得出, A 对这两种树脂解吸 CN^- 的速度非常快,

在 10min 时解吸率就已经达到 90% 以上, 之后变化很小, 即基本上达到了解吸平衡, 因此静态解吸实验均可以选择解吸时间为 15min。

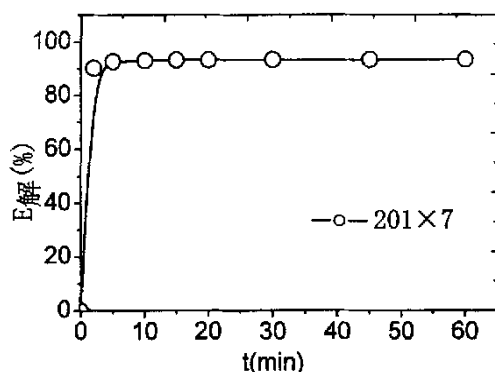


图 4.3 201×7 树脂解吸率随时间变化关系

Fig 4.3 Relation between desorption rate and time for 201×7 resin

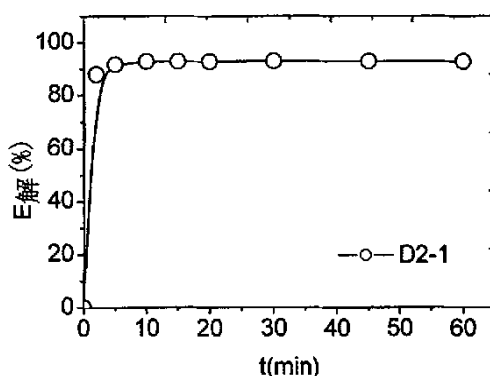


图 4.4 D2-1 树脂解吸率随时间变化关系

Fig 4.4 Relation between desorption rate and time for D2-1 resin

(2) 解吸剂浓度对解吸率的影响

实验用不同浓度 A 溶液, 控制恒温摇床水温为 25℃, 固定转速为 175r/min, 解吸 15min。

取已吸附过 CN^- 的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5 份, 每份 1mL, 分别加入 50mL 浓度分别为 0.5mol/L, 1 mol/L, 1.5 mol/L, 2 mol/L, 2.5 mol/L 的 A 溶液, 固定在恒温摇床上, 在上述实验条件进行静态解吸实验, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析

CN⁻浓度。实验结果见表 4.10。

表 4.10 解吸剂浓度的影响

Table 4.10 Effect of concentration of strippant

解吸剂浓度(mol/L)		0.5	1	1.5	2	2.5
解吸率 (%)	201×7	89.06	95.83	96.01	96.28	96.32
	D2-1	68.35	93.58	94.53	97.23	98.67

由上表可知：A 浓度越高，解吸率越大，对于 D2-1 树脂，到 1.5mol/L 后增加很小，对于 201×7 到 2mol/L 后增加很小，因此可以选择 A 浓度为 2mol/L 进行解吸实验。

(3) 解吸温度对树脂解吸的影响

同吸附一样，温度对于树脂解吸也有一定的影响。在吸附实验中，我们已经得出吸附温度对这两种树脂吸附 CN⁻的影响很小，现在仍然在两种树脂的最高使用温度范围内考察温度对于解吸率的影响。

实验用浓度为 2mol/L A 溶液，固定摇床转速为 175r/min，吸附 15min。

取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 5 份，每份 1mL，分别加入 50mL 该浓度的 A 溶液，固定在恒温摇床上，分别调节摇床水温为 25℃，30℃，35℃，40℃，在上述实验条件进行静态解吸实验，再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN⁻浓度。实验结果见表 4.11。

表 4.11 不同温度对树脂的解吸率的影响

Table 4.11 Effect of different temperature on desorption rate

温度(℃)		25	30	35	40
解吸率 (%)	201×7	96.28	94.40	93.41	92.22
	D2-1	97.23	94.54	93.66	92.67

由上表可知，与许多解吸反应不一样的是，A 对这两种树脂的解吸率是随着温

度的升高而降低的，常温下解吸效果就很好，因此，解吸反应可以在常温下进行。

4.2.3 A 溶液对这两种树脂的最佳静态解吸条件总结

表 4.12 最佳静态解吸条件

Table 4.12 Optimum conditions for static desorption

时间(min)	浓度(mol/L)	温度(°C)
15	2	常温

4.3 树脂的再生

经过 A 解吸的这两种强碱性阴离子交换树脂，若要能使树脂循环再用，就要对树脂进行再生。根据 2.3.3 中再生剂的选择，这里可选择 NaOH 作为再生剂，即可将树脂再次转型为碱型。

实验用浓度为 4%NaOH 溶液，摇床水温控制为 25℃，固定转速为 175r/min，再生 1h。

取已解吸的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 2 份，分别加入 4 倍量树脂体积的 NaOH 溶液，固定在恒温摇床上，按上述实验条件进行再生试验，再生实验结束后，各取这两种再生树脂进行静态吸附、解吸、再生实验，依次循环下去，每次取样均按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。

实验结果见表 4.13。

表 4.13 树脂再生后对 CN^- 的吸附量

Table 4.13 Adsorptive capacity after reproduction

次数	吸附量(mg/mL)		次数	吸附量(mg/mL)	
	210×7	D2-1		210×7	D2-1
1	12.92856	9.503422	8	12.83774	5.5723
2	12.83774	9.26989	9	12.77287	4.716016
3	12.85071	8.75093	10	12.74692	3.95055
4	12.96748	7.790854	11	12.708	
5	12.90261	7.12918	12	12.59123	
6	12.83774	6.67509	13	12.50042	
7	12.79882	6.02639			

由上表中的数据, 4%NaOH 溶液再生 1h 就可以使这两种树脂再生。此外, 还可以看出: D2-1 树脂的再生性能不如 201×7 树脂好, 重复使用 8 次就降到最初吸附量的一半以下了; 而 201×7 树脂的再生复用性能很好, 重复使用到 13 次, 对 CN^- 吸附量只下降了 3.3%, 这与 D2-1 树脂是大孔型, 而 201×7 树脂是凝胶型有一定的关系^[31]。由此则 201×7 树脂非常适合做 CN^- 的吸附剂。

4.4 吸附过程的热力学及动力学研究

4.4.1 树脂对氰化物的吸附等温线

参照 4.1.2 (4) 中的实验及表 4.6 中的数据, 由公式(4.1)计算出树脂对氰化物的吸附量 Q 。根据 Freundlich 经验等温式:

$$Q = K \cdot c^{1/n} \quad \text{式(4.1)}$$

$$\text{或 } \ln Q = (1/n) \ln c_e + \ln K \quad \text{式(4.2)}$$

其中 Q ——吸附量, mg/mL; c_e ——平衡时溶液残余氰化物浓度, mg/L; $1/n$ 和 K 为 Freundlich 常数。分别以 Q 对 c_e 作图, 再以 $\ln Q$ 对 $\ln c_e$ 作图, 如图 4.5 所示:

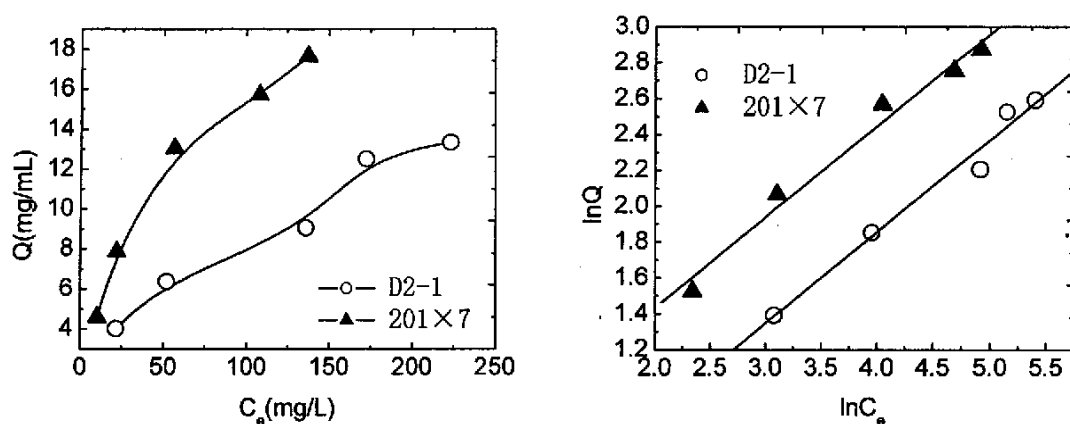


图 4.5 吸附等温线

Fig 4.5 Adsorption isothermal curve

由图 4.5 可知, 随着水相平衡 CN^- 的增加, 树脂的吸附量也增加, 从直线的斜率和截距可以求得: 对于 D2-1 树脂, K 为 0.83, n 为 1.95, 对于 201×7 树脂, K 为 1.52, n 为 1.97。由图 4.5 可以看出, 等温线初始段对吸附量坐标方向凸出, 称为优惠等温线^{[34][47]}, 它有利于吸附的进行, 因为当 CN^- 初始浓度很低时, 树脂的吸附量仍保持在较高水平, 由文献^[56-63]可知该吸附属于优惠吸附, 且 K 值的大小也反映了 201×7 树脂对氰化物的吸附能力比 D2-1 树脂的大。

4.4.2 吸附热力学参数的测定

参照 4.1.2 中 (3) 的实验及表 4.5 中的数据, 由 Clapeyron-Clausius 方程^[34]:

$$\ln c_e = -\ln(K_0) + \Delta H / RT \quad \text{式(4.3)}$$

其中 R 为气体常量 ($8.3142 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 为绝对温度 (K), K_0 为常量。

以 $\ln c_e$ 对 $1/T$ 作图, 并进行线性拟合, 如图 4.6, 图 4.7。由斜率可求得焓变 ΔH ; 又如果吸附符合 Freundlich 等温方程, 自由能可由 $\Delta G = -nRT$ 求得^[56]; 又由

$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ 求得 ΔS 。结果如表 4.14 所示。

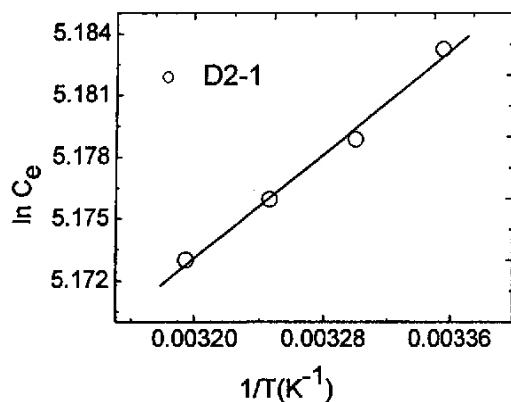


图 4.6 D2-1 树脂吸附的 $\ln C_e-1/T$ 曲线

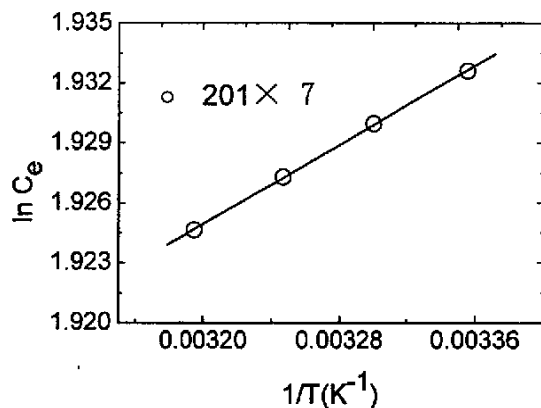


图 4.7 201×7 树脂吸附的 $\ln C_e-1/T$ 曲线

Fig 4.6 Curve of adsorptive $\ln C_e-1/T$ for 201×7 resin Fig 4.7 Curve of adsorptive $\ln C_e-1/T$ for D2-1 resin

表 4.14 25℃—40℃的吸附的热力学参数

Table 4.14 Adsorptive thermodynamic parameter at 25℃ to 40℃

树脂型号	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	温度(K)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
201×7	0.523	293	-4.88093	19.56354
		303	-4.96283	19.51099
		308	-5.04472	19.46014
		313	-5.12662	19.41092
D2-1	0.949	293	-4.83138	25.61679
		303	-4.91245	25.58783
		308	-4.99351	25.55981
		313	-5.07457	25.53268

则可知：这两种树脂对氰化物的吸附为吸热反应，升高温度有利于吸附的进行，但直线斜率都很小，说明温度对吸附的影响不大，可以选择常温进行吸附。另外，随温度的升高， ΔG 的绝对值略有增大，表明吸附趋势略有增大，这与温度升高吸附量增大的实验结果是一致的。又 ΔH 小于 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，且 ΔG 随温度变化较小，说明吸附属于物理吸附^{[56][64, 65]}范畴，自由能减小和熵增大是该吸附的推动力。由表 4.14，可看出 201×7 树脂吸附的 ΔG 的绝对值比 D2-1 树脂的大，说明 201×7 树脂的吸附推动力略大于 D2-1 树脂。

4.4.3 吸附速率

实验用自配 NaCN 溶液，浓度为 319.03mg/L ，溶液初始 pH 值为 10.76，温度为 25°C ，固定转速为 175r/min 。

实验方法：取已转型的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 3mL，分别加入 150mL 该浓度的 NaCN 溶液，固定在恒温摇床上，调至上述实验条件，分别在 1min, 2min, 3min, 4min, 5min, 10min, 15min, 20min 取样，再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度。

根据表 4.15 数据，由公式(4.1)计算出这两种树脂对氰化物的吸附量 Q ，以吸附量 Q 对振荡时间 t 作图，曲线如图 4.8，图 4.10 所示，由此可看出这两种树脂对氰化物的吸附速度都很快，都是 15min 基本就达到平衡了。根据液膜扩散公式：

$$-\ln(1-F) = kt ; \quad F = Q_t / Q_\infty \quad \text{式(4.4)}$$

F —交换度； Q_t — t 时刻的吸附量， mg/mL ； Q_∞ —平衡时的吸附量， mg/mL ； k —吸附速率常数， s^{-1} 。以 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图，如图 4.9，图 4.11 所示。

图 4.9 与图 4.11 中的线性关系符合 Body 液膜扩散^[66-68]公式。由此可知，D2-1 树脂与 201×7 树脂吸附氰化物都是以液膜扩散为主控步骤。由直线斜率可求得两种树脂的吸附速率常数分别为： $k_{D2-1} = 1.04 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ， $k_{201 \times 7} = 1.01 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ，两种树脂对氰化物的吸附速度都很快，且差别非常小。

表 4. 15 树脂吸附量随时间变化关系

Table 4.15 Relation between adsorptive capacity and time

t(min)	1	2	3	4	5	10	15	20
吸附量 (mg/mL)	201×7	7.51	8.02	9.66	10.61	11.05	11.54	11.57
	D2-1	3.46	4.77	5.77	6.35	6.55	6.93	6.95

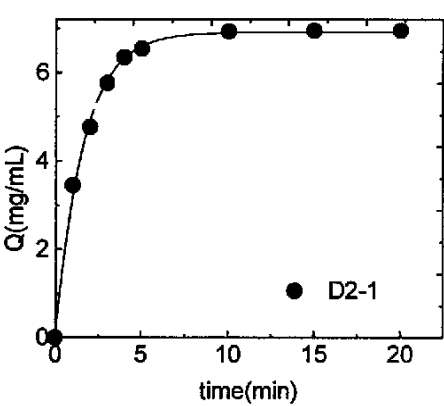


图 4. 8 D2-1 树脂吸附量与振荡时间的关系

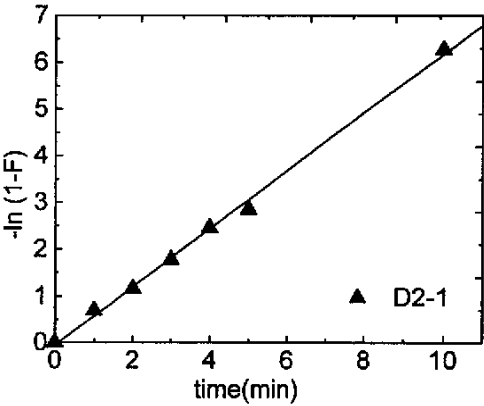


图 4. 9 D2-1 树脂吸附的 $-\ln (1-F)-t$ 曲线

Fig 4.8 Relation between adsorption and time for D2-1

Fig 4.9 Curve of adsorptive $-\ln (1-F)-t$ for D2-1

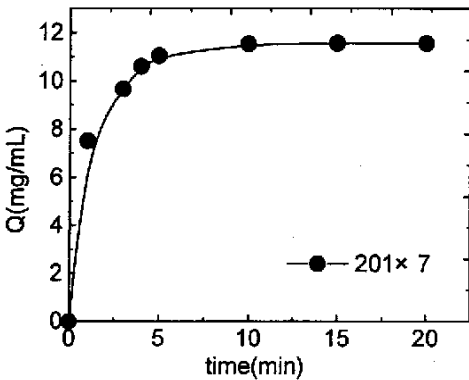


图 4. 10 201×7 树脂吸附量与振荡时间的关系

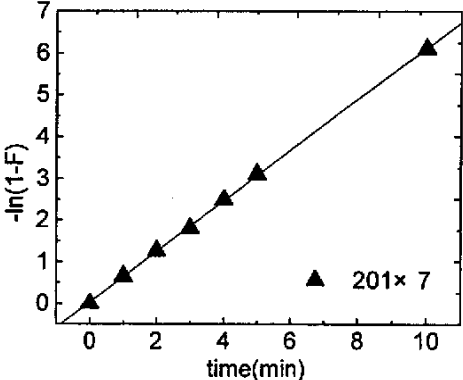


图 4. 11 201×7 树脂吸附的 $-\ln (1-F)-t$ 曲线

Fig 4.10 Relation between adsorption and time for 201×7

Fig 4.11 Curve of adsorptive $-\ln (1-F)-t$ for 201×7

4.4.4 解吸速率

实验用浓度为 2mol/L A 溶液, 控制恒温摇床水温度为 25°C , 固定转速为 175r/min 。

取已吸附上 CN^- 的 201×7 树脂和 D2-1 树脂各 3mL , 分别加入 150mL 该浓度的 A 溶液, 固定在恒温摇床上, 调至上述实验条件进行解吸实验, 分别在 1min , 2min , 3min , 4min , 5min , 10min 取样, 再按 3.6.3(2) 中的分析方法分析 CN^- 浓度。

表 4.16 树脂解吸率随时间变化关系

Table 4.16 Relation between desorption rate and time

t(min)		1	2	3	4	5	10
解吸量 (mg/mL)	201×7	212.71	241.57	249.17	252.51	253.73	254.03
	D2-1	135.23	166.30	176.50	182.25	183.35	185.53

根据上表中的数据, 由公式(4.1)计算不同时间的解吸量, 根据公式(4.3), 以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 如图 4.12 所示。

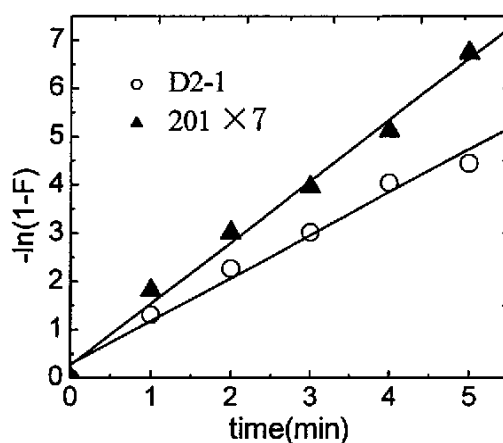


图 4.12 解吸的 $-\ln(1-F)-t$ 曲线

Fig 4.12 Curve of desorption $-\ln(1-F)-t$

由图 4.12 可知: 这两种树脂的解吸也符合 Body 液膜扩散公式, 解吸速度很快,

这与吸附为物理吸附吻合，由直线斜率可求得两种树脂的解吸速率常数分别为：

$$k_{D2-1} = 1.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad k_{201 \times 7} = 2.12 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}。$$

4.5 动态实验

在 3.4.2 中已经说过，本实验中的动态实验采用的固定床操作方式。

4.5.1 恒温下固定床吸附分离理论

应用最广泛的吸附方式是：把充分溶胀的树脂装到吸附柱中，使其与含有吸附组分的流体进行动态吸附。对于液体吸附，主要有穿流吸附法^[34]。

(1) 穿透曲线

当吸附柱用吸附剂紧密填实后，浓度 C_0 的溶液以等速 u 通过床层，在流动状态下，床层内吸附剂中溶质的浓度随时间和位置变化的关系曲线称为负荷曲线，如图 4.13 所示。若床层内吸附剂完全没有传质阻力时，即吸附速度无限大时，吸附负荷曲线成直角形的直线，直角形直线内的面积为吸附剂的吸附负荷量，即饱和吸附量。实际上由于传质阻力的存在，溶液进料的速度，吸附相平衡，吸附机理等各方面的影响，传质系数不可能无限大，吸附负荷曲线不是垂直的直线。当浓度为 C_0 的溶液等速通入床层时，经过一段时间 t_1 才在床层入口开始形成负荷曲线，如图 abde 所占床层长度为吸附的传质区(MTZ)，传质区越短，表示传质阻力越小，床层的利用效率越大。传质区前面一段平坦直线所包含的区域是饱和区，吸附剂不再吸附，溶质达到动的平衡。

用床层内吸附剂的负荷曲线表示床层中溶质浓度的分布，可以直观地了解操作地状态，但是由于从床层中直接取固体吸附剂的样品分析不易，故常改用流出溶液体积（或时间 t ）和流出浓度的关系，即穿透曲线，来反映床层中吸附剂负荷的变化，穿透曲线如图 4.14 所示。

经过仔细填充紧实的吸附柱，溶液不断地以等速通过床层，并设：

- 1) 吸附过程是等温吸附过程；
- 2) 吸附负荷曲线中部分宽度比吸附柱床层要小得多；
- 3) 吸附等温线是优惠的吸附等温线；

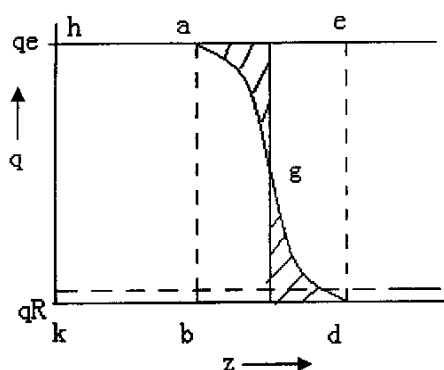


图 4.13 吸附负荷曲线

Fig 4.13 Load curve of adsorption

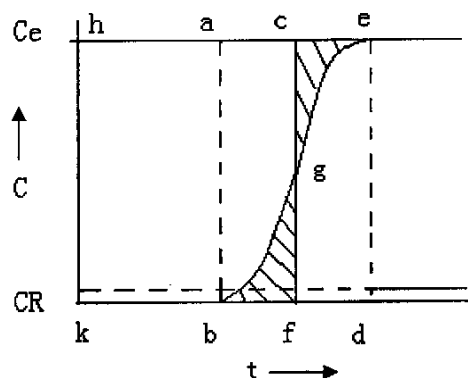


图 4.14 吸附穿透曲线

Fig 4.14 Breakthrough curve of adsorption

当传质前沿到达床层出口一端时,流出溶液的浓度突然上升,如图 4.14 中的 a 点,称为穿透点(在溶液浓度缓慢改变,然后渐次上升,可取其进料浓度之 5% 为穿透点)。随着传质前沿慢慢移出床层末端,流出溶液的浓度逐渐增大直至传质前沿完全离开床层,流出液恢复到原料溶液的浓度 C_0 ,吸附负荷曲线与穿透曲线成镜面的对称相似。它和吸附负荷曲线一样,传质阻力越大,传质区越长,穿透曲线的波幅越大,反之,传质阻力越小,穿透曲线的波幅越小。

在实际操作中,影响穿透曲线形状的因素很多,如吸附剂的性质,颗粒的形状大小,吸附相平衡的吸附机理、溶液的性质和浓度,溶液流速等等都会影响到穿透曲线的形状。因此通过穿透曲线的研究,可以评价吸附剂的性能,了解床层的操作状况。如图 4.14 所示,面积 abcdef 表示传质区的总吸附容量,传质波上方面积 agdcb 是传质区床层仍具有吸附能力的容量, $agdcb/abcdef$ 称为吸附饱和率,此值越大,表示床层的利用率越大。

因为前面静态实验已证明 201×7 树脂吸附 CN^- 的饱和吸附量、再生性能都强于 D2-1 树脂,且温度对树脂吸附 CN^- 的影响很小,故本实验通过研究溶液的浓度、流速等因素对 201×7 树脂吸附 CN^- 的动态吸附、解吸穿透曲线的影响^[68-70],为固定床的设计计算和工程中动态吸附、解吸的条件做基础。

4.5.2 动态吸附实验

(1) 动态饱和和吸附容量的确定

实验用浓度为 324.35mg/L 的 NaCN 溶液, pH 值为 10.76, 常温下, 201×7 树脂 10mL, 约为柱高 1/3。

树脂装入离子交换柱中, 按 3.4.2(1)中的方法进行实验, 按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度, 直到流出液浓度 C 与原液浓度 C_0 之间的 $C/C_0 \approx 1$ 时停止实验, 绘制流出液浓度与流出液体积的关系曲线, 即动态吸附曲线。

动态吸附曲线见图 4.15。如图所示, 对经过累计计算, 可得到 201×7 对 CN^- 的动态饱和和吸附量为 27.43mg/ml 湿树脂。

(2) CN^- 浓度对动态吸附性能的影响

实验用自配 NaCN 溶液, pH 值为 10.76, 常温下, 201×7 树脂 10mL, 约为柱高 1/3, 流速为 4.0mL/min。

将树脂装入离子交换柱中, NaCN 溶液浓度分别调至 332.65mg/L, 226.58mg/L, 117.12mg/L, 按 3.4.2(1)中的方法给离子交换柱分别通入这几种浓度的 NaCN 溶液进行实验, 通入量均为 1250mL, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度, 绘制流出液浓度与流出液体积的关系曲线。

这几种 NaCN 溶液浓度的吸附曲线如图 4.16 所示。由图中曲线可得, 在 CN^- 为 332.65mg/L, 穿透点约为通入量 400mL; 在 CN^- 为 226.58mg/L, 穿透点约为通入量 600mL; 在 CN^- 为 117.12mg/L, 穿透点约为通入量 1100mL。则可知, 在到达穿透点以前, 树脂处理的含氰溶液体积随 CN^- 浓度的增加而减少。

(3) 流速对动态吸附性能的影响

实验用浓度为 332.65mg/L NaCN 溶液, pH 值为 10.76, 常温下, 201×7 树脂 10mL, 约为柱高 1/3。

将树脂装入离子交换柱中, 通入 NaCN 溶液, 流速分别调为 2.2 mL/min, 3.2mL/min, 4.0 mL/min, 按 3.4.2(1)中的方法给离子交换柱分别通入这几种流速的 NaCN 溶液进行实验, 通入量均为 1250mL, 再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度, 绘制流出液浓度与流出液体积的关系曲线。

这几种流速的 NaCN 溶液的吸附曲线如图 4.17 所示。由图中曲线可得, 流速为 4.0 mL/min 时, 穿透点约为通入量 200mL; 流速为 3.2 mL/min, 穿透点约为通入量 300mL, 流速为 2.2 mL/min, 穿透点约为通入量 400mL。则可知, 流速越快, 树脂的吸附量越少, 处理含氰溶液的体积就越小。因为流速增快, 溶液与树脂床层接触

时间减少，不能充分吸附就流出树脂床，故穿透点提前，树脂吸附率下降。

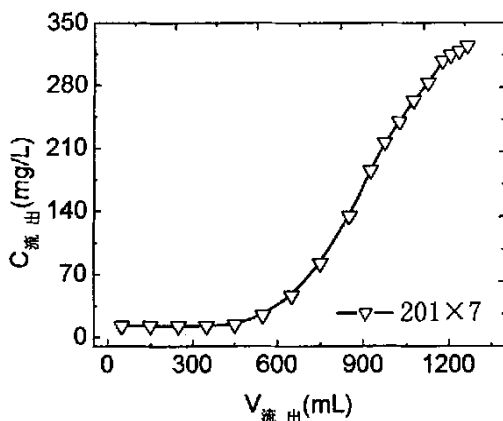


图 4.15 吸附的流出曲线

Fig 4.15 Curve of adsorptive effluxion

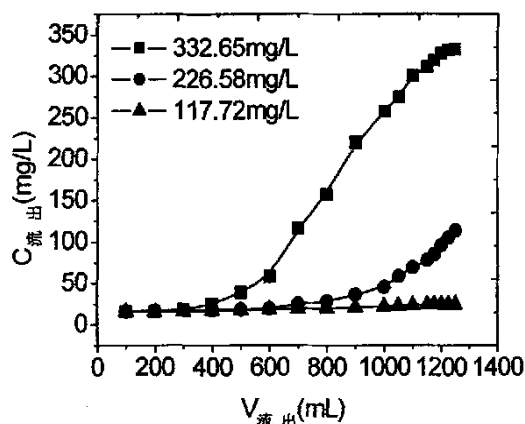


图 4.16 不同 CN^- 浓度的吸附曲线

Fig 4.16 Adsorptive curve for different concentration

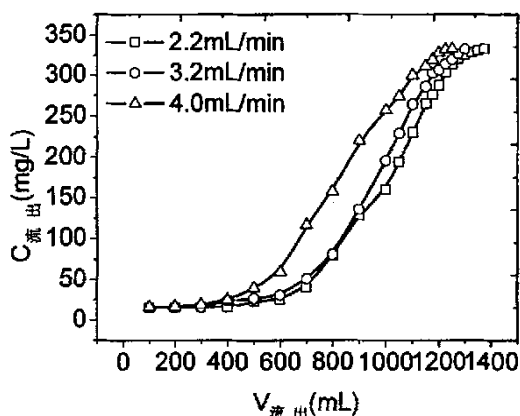


图 4.17 不同流速的吸附曲线

Fig4.17 Adsorptive curve for different flow rate

4.5.3 淋洗实验

由静态实验可知，A 是一种良好的解吸剂，对吸附在树脂上的 CN^- 的解吸速度很快，已确定合适的 A 浓度为 2mol/L，故动态解吸实验主要考察淋洗流速对吸附在 201×7 树脂上的 CN^- 解吸情况的影响。

实验用浓度为 2mol/L A 溶液，常温下，已吸附饱和柱（201×7 树脂 10mL，

约为柱高 1/3)。

对已吸附饱和的离子交换柱，通入 A 溶液，流速分别调为 4.2 mL/min，5.0 mL/min，6.0 mL/min，按 3.4.2(2)中的方法给离子交换柱分别通入这几种流速的 A 溶液进行实验，通入量均为 80 mL，再按 3.6.3(2)中的分析方法分析 CN^- 浓度，绘制流出液浓度与流出液体积的关系曲线，即淋洗曲线。

实验结果如图 4.18 所示。由图可知，淋洗流速越慢，洗脱越快，效果越好，但由于本身洗脱速度非常快，仅 80 mL 的 A 溶液解吸率就可达到 96% 左右，所以可以选择较快的淋洗流速，就能达到很好的洗脱效果。

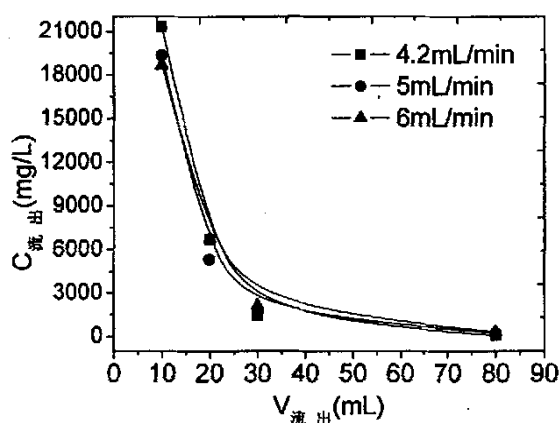


图 4.18 不同流速的淋洗曲线

Fig 4.18 Elution curve of different flow rate

4.6 红外光谱法探讨树脂吸附机理

4.6.1 红外吸收的基本原理与应用

能量在 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光不足以使样品产生分子电子能级的跃迁，而只是振动能级与转动能级的跃迁。由于每个振动能级的变化都伴随许多转动能级的变化，因此红外光谱也是带状光谱。分子在振动和转动过程中只有伴随净的偶极矩变化的键才有红外活性。因为分子振动伴随偶极矩改变时，分子内电荷分布变化会产生交变电场，当其频率与入射辐射电磁波频率相等时才会产生红外吸收。因此，除

少数同核双原子分子如 O_2 , N_2 , Cl_2 等无红外吸收外, 大多数分子都有红外活性。

红外光谱主要用于有机化合物的结构鉴定, 可作定性分析, 也可做定量分析^[71]。

4.6.2 红外谱图的分析

(1) 红外谱图分析的要素

在分析红外光谱时, 要同时注意吸收峰的位置、强度和峰形。以羰基为例。羰基的吸收一般为最强峰或次强峰。如果在 $1680\sim1780\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰, 但其强度低, 这表明该化合物并不存在羰基, 而是该样品中存在少量的羰基化合物, 它以杂质形式存在。吸收峰的形状也决定于官能团的种类, 从峰形可以辅助判断官能团。以缔合羟基、缔合伯胺基及炔氢为例, 它们的吸收峰位只略有差别, 但主要差别在于峰形: 缔合羟基峰宽、圆滑而钝; 缔合伯胺基吸收峰有一个小小的分叉; 炔氢则显示尖锐的峰形等等。

(2) 同一基团的几种振动相关峰应同时存在

任一官能团由于存在伸缩振动(某些官能团同时存在对称和反对称伸缩振动)和多种弯曲振动, 因此, 会在红外谱图的不同区域显示出几个相关吸收峰。所以, 只有当几处应该出现吸收峰的地方都显示吸收峰时, 方能得出该官能团存在的结论。以甲基为例, 在 2960 、 2870 、 1460 、 1380 cm^{-1} 处都应有 C-H 的吸收峰出现。以长链 CH_2 为例, 2920 、 2850 、 1470 、 720 cm^{-1} 处都应出现吸收峰。

4.6.3 201×7 树脂吸附 CN^- 的红外谱图及分析

实验方法如 3.5 节, 201×7 树脂吸附前后的红外谱图如图 4.19 及图 4.20 所示:

通过对比吸附 CN^- 前后 201×7 树脂红外谱图的变化及参考许多文献^[72-74], 可以看出, 201×7 树脂吸附前后的红外谱图基本一致, 主要特征峰的位置及峰形变化不大, 从而排除了树脂基与 CN^- 发生化学反应的可能性^[56]。除此之外, 看谱图中羟基峰的吸收, 当形成分子内或分子间氢键时, 羟基的吸收峰移向低波数, 由 3421.34 cm^{-1} 移至 3411.10 cm^{-1} , 且峰形变宽, 强度大^[71], 因此可判断 201×7 树脂吸附 CN^- 时形成了氢键。因此可以证明, CN^- 在 201×7 树脂上的吸附机理主要是 CN^- 与树脂的季胺基团形成氢键吸附和范德华吸附。

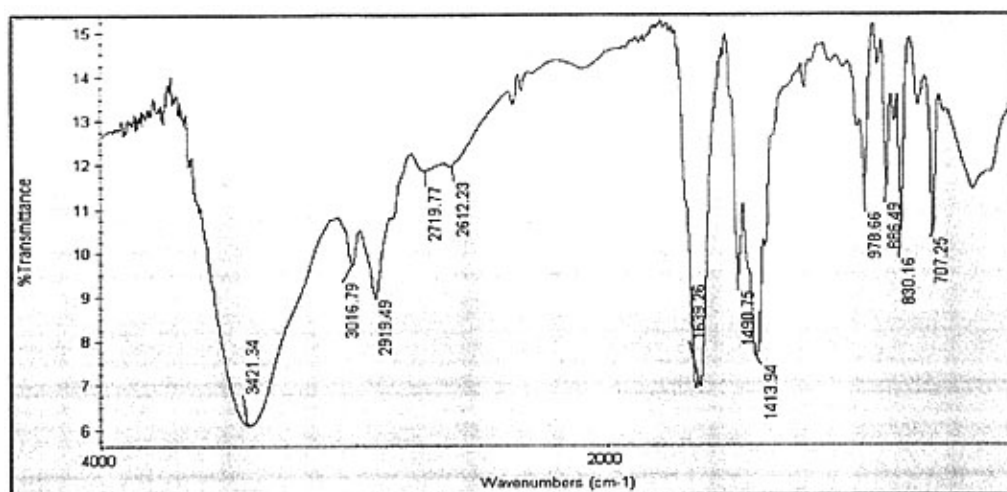


图 4.19 210×7 树脂吸附 CN⁻前红外谱图

Fig 4.19 Map of infrared spectrum before adsorption for 201×7

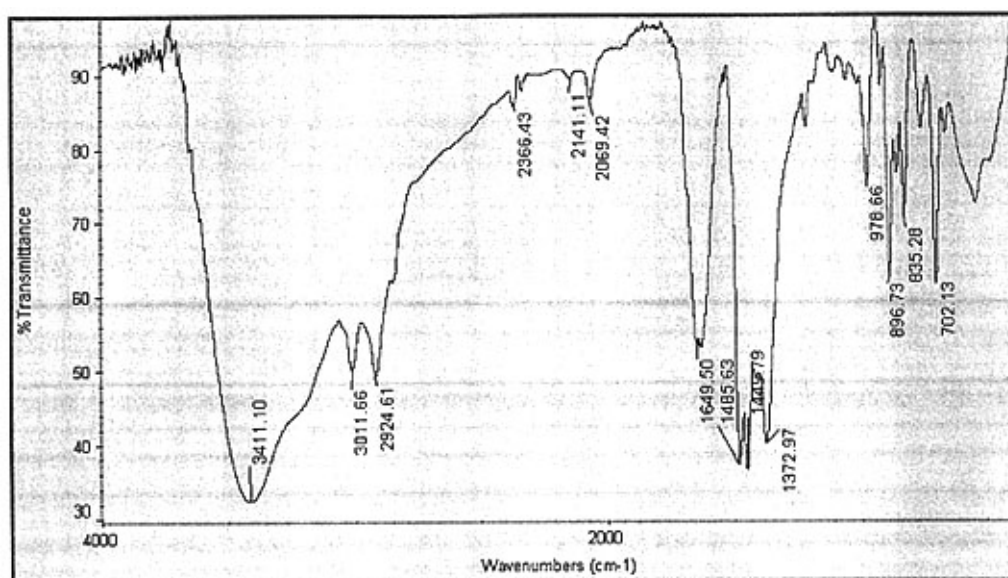


图 4.20 210×7 树脂吸附 CN⁻后红外谱图

Fig 4.20 Map of infrared spectrum after adsorption for 201×7

第 5 章 结论与建议

5.1 结论

本文通过对 D2-1 树脂和 201×7 树脂吸附解吸氰化物性能与机理的研究, 得到如下结论:

- (1) 通过实验确定的 D2-1 树脂与 201×7 树脂对氰化物的最佳吸附条件为: pH 值控制在 10~11 之间, 室温, 静态吸附振荡 15min 即达到平衡。D2-1 树脂与 201×7 树脂对氰化物的静态饱和吸附量分别为 15.49 mg/mL 湿树脂, 25.39mg/mL 湿树脂, 吸附速率常数分别为: $k_{D2-1} = 1.04 \times 10^{-2} s^{-1}$, $k_{201 \times 7} = 1.01 \times 10^{-2} s^{-1}$, 两种树脂对氰化物的吸附速度都很快。201×7 树脂对 CN^- 的吸附效果比 D2-1 树脂好。
- (2) 这两种树脂吸附氰化物的过程符合 Freundlich 经验等温式, 且 $n > 1$, 这两种吸附属于优惠吸附。树脂对氰化物吸附的 ΔH 均小于 $40 kJ \cdot mol^{-1}$, 且 ΔG 随温度变化较小, 说明吸附属于物理吸附范畴, 自有能减小和熵增大是该吸附的推动力。Freundlich 常数和自由能的数值都反映了 201×7 树脂对氰化物的吸附推动力略大于 D2-1 树脂。
- (3) 确定一种良好的中性解吸剂为 A, 解吸剂浓度为 2mol/L, 静态解吸振荡 10min 即可达到平衡, 解吸率可达到 96% 以上, 解吸速率常数分别为: $k_{D2-1} = 1.48 \times 10^{-2} s^{-1}$, $k_{201 \times 7} = 2.12 \times 10^{-2} s^{-1}$, 解吸的速度也都很快。
- (4) 通过动态实验, 确定了 201×7 树脂对 CN^- 的动态饱和吸附量为 27.43mg/ml 湿树脂。NaCN 溶液浓度越大, 穿透体积越小; NaCN 溶液流速越快, 穿透体积越小。淋洗时, 洗脱速度非常快, 仅 80mL 浓度为 2mol/mL 的 A 溶液在流速为 6mL/min 时, 对 CN^- 洗脱率就可达到 96% 以上。
- (5) 通过对比吸附 CN^- 前后 201×7 树脂红外谱图的变化, 可知 201×7 树脂吸附 CN^- 时形成了氢键。因此可以证明, CN^- 在 201×7 树脂上

的吸附机理主要是 CN^- 与树脂的季胺基团形成氢键吸附和范德华吸附。

5.2 建议

- (1) 强碱性阴离子交换树脂 D2-1 和 201×7 比较适合于处理中、低浓度的含氰溶液，但仍不能达到排放标准，因此需进一步的实验研究，以提高吸附率。
- (2) 需进一步的实验对成分复杂的提金废液中的 CN^- 及金属氰络合物的吸附特性、解吸特性进行研究。
- (3) 在考察树脂吸附 CN^- 机理的研究中，许多峰的详细归属尚需借助其它手段进一步研究。

参考文献

- (1) 李光耀, 戴月, 郑第. 氰化物及其污染防治[J]. 鄱阳师范高等专科学校学报. 2001, 21(6): 43~48.
- (2) 周国秦. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- (3) 兰新哲, 张聪惠, 党晓娥, 刘江. 提金氰化物回收循环再用技术新发展[J]. 黄金科学技术. 1999, 7(3): 40~45.
- (4) P.A.里维罗斯, C.莫尔纳, F. 巴萨等. 处理高氰废液回收氰化物和金属[J]. 国外金属矿山. 1996, (12): 50~55.
- (5) 邱显扬, 杨永斌, 戴子林. 氰化提金工艺的新进展[J]. 矿冶工程. 1999, 19(3): 7~21.
- (6) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(待续)[J]. 黄金. 1998, 19(1): 57~59.
- (7) 严智勇. 氰化物污染及其生态效应[J]. 环境监测管理和技术. 1997, 9(6): 17~19.
- (8) 刘俊良, 张志刚, 霍跃江. 含氰废水处理与回收技术[J]. 河北科技图苑. 1998, 2: 29~31.
- (9) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续三)[J]. 黄金. 1998, 19(4): 55~57.
- (10) 刘宝恒. 从氰化矿浆中回收氰化物的工艺[J]. 黄金. 1992, 13(7): 31~35.
- (11) 邱小平, 雒昆利. 我国金矿生产中氰化物与环境保护[J]. 西安矿业学院学报. 1997, 17(4): 345~348.
- (12) 氰化物的破坏与回收[J]. 有色冶炼. 1997, 2: 33~36.
- (13) 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- (14) J.R.Parga, S.S.Shukla, F.R.Carrillo-Pedroza. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol[J]. Waste management, 2003 (23)183-191.
- (15) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续四)[J]. 黄金. 1998, 19(5): 57~59.
- (16) 侯雨风, 林桓. 试论国内黄金矿山含氰废水的处理[J]. 黄金. 1994, 15(9): 46~51.
- (17) 李亚峰, 顾涛. 金矿含氰废水处理技术[J]. 当代化工. 2003, 32(1): 1~4.
- (18) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续八)[J]. 黄金. 1998, 19(9): 58~59.
- (19) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续五)[J]. 黄金. 1998, 19(6): 56~57.

- (20) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续七)[J]. 黄金. 1998, 19(8): 56~57.
- (21) Daniel m. White. Biological treatment of cyanide containing wastewater[J]. Water Res. 2000, 34(7) : 2105~2109.
- (22) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续六)[J]. 黄金. 1998, 19(7): 58~60.
- (23) 曾新民. 提高酸化法从废水中回收氰化物的途径[J]. 工程设计与研究. 1994, 84(6): 46~48.
- (24) 邱廷省, 郝志伟, 成先雄. 含氰废水处理技术评述与展望[J]. 江西冶金. 2002, 22(3): 25~29.
- (25) 高大明. 氰化物污染及其治理技术(续完)[J]. 黄金. 1998, 19(12): 52~55.
- (26) 刘想之. 液膜法回收农药废水中氰化物的研究[J]. 化工矿山技术. 1995, 24{6}: 40~41.
- (27) 谭龙华, 苏庆平, 李芳等. 聚四氟乙烯膜回收含氰废液中氰化物机理的研究[J]. 黄金. 1999, 20(6): 46~49.
- (28) 王伟, 贾丽芳. 膜分离技术在氰化物回收中的应用[J]. 医药工程设计杂志. 2001, 22(6): 21~23.
- (29) 柳宪民, 董振芳. 回收法治理锯条厂氰化物污水[J]. 海岸工程. 1995, 14(2): 38~41.
- (30) 袁利伟, 陈玉明. 用离子交换树脂从氰化物溶液中回收金的技术及其展望[J]. 矿产综合利用, 2003(5): 30~34.
- (31) 邵林. 水处理用离子交换树脂[M]. 北京: 水利电力出版社, 1989.
- (32) P.A.Riveros. 离子交换树脂从氰化物溶液中提取金的选择性[J]. 湿法冶金. 1994, 49(1): 37~44.
- (33) 《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册(17): 吸附及离子交换[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- (34) 北川浩, 铃木谦一郎. 吸附的基础与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- (35) Haldun Kurama, Tuba Catalsarik. Removal of zinc cyanide from a leach solution by anionic ion-exchange resin [J]. Desalination. 2000(129): 1~6.
- (36) Virginia S T Ciminelli. Ion exchange resins in the gold industry [J]. Metals & Materials Society. 2002 (54): 35.
- (37) 张兴仁. 从选金厂废液中回收氰化物的一种新方法—Vitrokele912 氰化物回收工艺[J]. 黄金. 1992, 13(8): 34~36.
- (38) 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[J]. 国外黄金参考, 2000(9-10): 43~50.

- (39) 高大明. 离子交换法处理含氰废水工艺[P]. 1997, 专利号: ZL1141886.
- (40) A.B.Nesbitt, F.W.Petersen. Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin[J]. *Sci.Technology*. 1995, 30(15): 2979~2988.
- (41) 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[J]. *分析科学学报*. 2000, 16(4): 286~290.
- (42) 丁桓如, 闻人勤, 龚云峰. 213 和 201×7 阴离子交换树脂抗水中有有机污染物性能的对比研究[J]. *离子交换与吸附*. 1998, 14(6): 540~547.
- (43) 冯孝庭, 陶鹏万, 古共伟, 等. 吸附分离技术[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社. 2000.
- (44) Camen, P.Gomes, Manuel F.Almeida, José M.Loureiro. Gold recovery with ion exchange used resins[J]. *Separation and purification technology*, 2001 (24):35-57.
- (45) K.Fernando. T.Tran, S.Laing, M.J.Kim. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part-process development of selective base metal elution[J]. *Minerals Engineering*. 2002(15): 1163-1171.
- (46) Dorota Jermakowicz-Bartkowiak, Bozena N. Kolarz. Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups. *European Polymer Journal*. 2002, 38: 2239-2246.
- (47) 蒋维钧, 雷良桓, 刘茂林, 等. 化工原理 (第 2 版): 下册[M]. 北京: 清华大学出版社. 2003.
- (48) 张景来, 王剑波, 常冠钦, 等. 冶金工业污水处理技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社. 2003.
- (49) 周衡. 离子交换树脂再生方法的研究[J]. *黄金*. 1994, 15(12): 12~14.
- (50) 张笠, 李慕玲, 迟杰, 等. 树脂循环复用处理镀金废液的研究[J]. *离子交换与吸附*. 1997, 13(6): 584~589.
- (51) 肖尊宏, 徐和德. 强碱阴离子交换树脂的污染及防治研究进展[J]. *邵阳师范高等专科学校学报*. 1999, 21(5): 37~40.
- (52) 张国辉. 阴离子交换树脂复苏工艺的改进[J]. *化工生产与技术*. 2002, 9(5): 14~17.
- (53) G.C.Lukey, J.S.J van Deventre, D.C. Shallcross. Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions[J]. *Hydrometallurgy*. 1999(12): 769-785.

- (54) A.L. Silva, R.A. Costa, A.H. Martins. Cyanide regeneration by AVR process using ion exchange polymeric resin [J]. Minerals Engineering, 2003,16: 555-557.
- (55) 祖英春, 金雅东. 双指示剂银量法测定水中氰化物[J]. 松辽学刊(自然科学版), 1995,3: 76-77.
- (56) 谢祖芳, 何星存, 夏金虹, 等. 苦味酸在聚酰胺树脂上的吸附热力学及动力学[J]. 化学研究, 2003, 14(4): 53~56.
- (57) 李爱民, 张全兴, 刘福强, 等. 一种亲水的酚羟基修饰聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学[J]. 离子交换与吸附. 2001, 17(6): 515~525.
- (58) 曾碧榕, 廖志楠, 夏海平, 等. 6-氨基青霉烷酸在弱碱性阴离子交换树脂 IRA67 上的吸附研究[J]. 离子交换与吸附. 2003, 19(3): 277~281.
- (59) 李剑君, 李稳宏, 高新, 等. AB-8 型大孔吸附树脂吸附葛根素过程的研究[J]. 西安交通大学学报. 2000, 34(4): 78~81.
- (60) 罗刚, 张全兴, 邵莉, 等. 超高交联树脂对水溶液中山梨酸的吸附研究[J]. 工业用水与废水. 2003, 34(3): 30~34.
- (61) 卫志贤, 冉敏, 李宝璋, 等. 胶股兰甙在 D101 树脂上的吸附研究[J]. 化学工程. 1998, 26(5): 58~62.
- (62) 张晓, 张全兴, 陈金龙. 树脂吸附法处理 1,4-二羟基蒽醌生产废水的研究[J]. 离子交换与吸附. 2000, 16(2): 140~146.
- (63) 陆朝阳, 王学江, 张全兴. 树脂吸附法处理分散蓝 NKF 脱磺母液[J]. 化工环保. 2002, 22(6): 342~346.
- (64) 施卫忠, 费正皓. 吸附树脂对对甲苯胺的静态吸附行为及其热力学性质的研究[J]. 徐州师范大学学报(自然科学版). 2002, 20(1): 60~65.
- (65) 孟韵, 王奔. 静态法研究 D290 大孔阴离子交换树脂 Se(IV)的性能[J]. 青岛大学师范学院学报. 1998, 15(2): 37~39.
- (66) 刘峙嵘, 刘欣萍, 彭雪娇. 阴离子交换树脂 F3 吸附铈的研究[J]. 稀有金属. 2002, 26(3): 221~224.
- (67) 董彦杰. 707 阴离子交换树脂吸附钽的性能及动力学研究[J]. 湿法冶金. 1997, 61(1): 31~33.
- (68) 刘峙嵘, 李传茂, 郭锦勇. F1 树脂吸附和解吸铈的性能研究[J]. 湿法冶金. 2000, 19(4): 12~20.
- (69) 顾建生, 陶建伟, 陆庆宁. 大孔吸附树脂分离提取羟丙腈的研究[J]. 离子交换与吸附. 2001, 17(1): 9~15.
- (70) 刘天华, 郑祖英, 张全兴. 树脂吸附法处理对硝基苯乙酮生产废水的研究

- [J]. 离子交换与吸附. 1994, 10(1): 61~64.
- (71) 邓勃, 宁永成, 刘密新. 仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991.
- (72) 何星存, 蒋毅民. NKA-9 大孔树脂对金的吸附. 贵金属. 1997, 18(4): 35~38.
- (73) 曲荣君, 王春华, 孙言志. A 系列树脂对金属离子的吸附性能及吸附机理. 高分子材料科学与工程. 1999, 15(3): 151~154.
- (74) 李善吉, 俞善信, 张鲁西. 聚氯乙烯-多乙烯多胺树脂对金属离子的吸附. 湖南师范大学自然科学学报. 1997, 20(4): 56~60.

致 谢

本论文是在导师兰新哲教授的悉心指导下完成的。

整个研究生学习期间，我得到了导师的亲切关怀和教诲。导师严谨的治学态度，一丝不苟的工作作风，实事求是的科研精神，给予我很多的帮助和启迪。在论文的实验和理论研究过程中，我还受到清华大学核能与新能源研究院的朱国才副教授等老师的精心指导和帮助，使论文得以顺利完成，谨此表示最衷心的感谢。

实验研究工作还得到南开大学化工厂、核工业北京化工冶金研究所等单位的大力支持。在整个实验过程中，我还得益于宋永辉老师、王文忠老师及马红周老师等的帮助，另外，我的同学何敏、陈德武及张济祥等也给予我热心的帮助，在此也对他们表示感谢。

研究生期间还得到冶金工程学院、校研究生处、科研处等单位有关领导和老师的关心与帮助。

向上述及其他一切曾对本论文完成给予支持和帮助的个人与单位致以衷心的感谢和深深的敬意！

对评审本论文和参加本论文答辩的专家、教授表示诚挚的谢意！

最后，再次感谢我的导师兰新哲教授多年来对我的生活上无微不至的关怀，学习上孜孜不倦的教诲。对支持我完成研究生学习的家人和朋友表示感谢。

附录

撰写（发表）论文情况

1. 廖赞，朱国才，兰新哲. 用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究. 黄金. 2005, (3):37-42.
2. 廖赞，朱国才，兰新哲，王文忠. 用 201×7 强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究.（已被《过程工程学报》收录，待发表）