

# 离子交换树脂处理含氰废水进展

何 敏<sup>1,2</sup>, 兰新哲<sup>2</sup>, 朱国才<sup>3</sup>, 廖 赞<sup>2</sup>, 徐盛明<sup>3</sup>

(1. 武汉科技大学理学院; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院; 3. 清华大学核能与新能源研究院)

**摘要:**综述了离子交换树脂处理含氰废水的优点、基本原理、工艺流程及国内外的技术现状,总结了该方法所存在的问题,提出了离子交换树脂处理回收含氰废水的发展方向,并推荐开发具有耐磨性高容量吸附分离功能的粒状树脂,开发能控制吸附、解吸和再生过程的智能化成套设备。

**关键词:**离子交换树脂; 回收; 氰化物

中图分类号: X751

文献标识码: A

文章编号: 1001-1277(2006)01-0045-04

## 0 引言

近年来,随着人们环保意识的加强和贵金属价格的居高不下,金矿含氰废水的处理技术日益受到国内外有关人士的普遍关注。世界主要产金国家(南非、美国、澳大利亚及俄罗斯等)氰化物回收综合利用率在 70% 以上,而我国只有 40% 左右。为此,我国的科技工作者正在积极努力,力图探索一种高效、安全的氰化物回收方法。

含氰废水主要来源于选矿厂的氰化提金工艺过程,我国含氰污水中氰化物的质量浓度一般在 400~700mg/L,有的矿山高达 1 000mg/L 以上。人们常说的含氰废水并不是指含有(CN)<sub>2</sub> 的废水,而是泛指含有各种氰化物的废水。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、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(氰渣和堆浸废石)<sup>[1]</sup>。含氰废水的毒性很大,排放到自然界环境中会破坏生态平衡,严重污染环境,造成农业减产,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(0.5mg/L)<sup>[2]</sup>排放废水,且采取有效的治理和回收措施防治危害并使其资源化尤为重要<sup>[3]</sup>。

据权威机构统计表明:1997 年,提金使用的氰化物价格为 1.5~2.0 美元/kg 氰化钠,破坏或消除氰化物成本约为 0.5~1.0 美元/kg 氰化钠,从废水中回收氰化钠的成本为 0.25~0.5 美元/kg 氰化钠,而且氰化废水中往往含有游离氰、氢氰酸和一些金、银、铅、锌、铜、铁等有价值金属的氰络合物和硫氰化物。鉴于破坏氰化物成本太高,如果能从氰化废水中回收氰化物和有价值金属<sup>[4~6]</sup>,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较多<sup>[7~9]</sup>,可分为破坏性处理方法和回收氰化物处理方法<sup>[10~11]</sup>。破坏性处理方法包括氯氧化法<sup>[12]</sup>、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、生物法;回收氰化物的方法包括酸化回收法<sup>[13]</sup>、离子交换法<sup>[7~8]</sup>、溶剂萃取法、膜法<sup>[14~15]</sup>、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应用于氰化提金厂。酸化回收<sup>[16]</sup>、氯氧化法、二氧化硫—空气氧化法、过氧化氢法均因成本较高、处理过程污染环境、处理不够完全而使其推广应用受到限制。离子交换树脂吸附法由于具有适用范围宽、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<sup>[17]</sup>、分离效率高、可同时回收多种离子、净水水质好、性能稳定、易于循环利用、变废为宝等优点,已成为处理工业废水的有效方法之一<sup>[18]</sup>。

## 1 离子交换法的基本原理及回收工艺

### 1.1 离子交换树脂及其分类

离子交换树脂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,并能重复使用。它由惰性骨架(母体)、固定基团和活动离子 3 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<sup>[19]</sup>。

离子交换树脂分为:凝胶树脂、大孔树脂、螯合树脂、阳离子交换树脂、阴离子交换树脂、氧化还原离子交换树脂。其中,阳离子交换树脂可分为强酸型、中等酸型和弱酸型 3 类。阳离子交换树脂一般用来交换阳离子。阴离子交换树脂通常可分为两种<sup>[6]</sup>:活性基团是可分离氨基,如伯胺(—NH<sub>2</sub>)、仲胺

收稿日期:2005-08-08

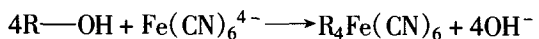
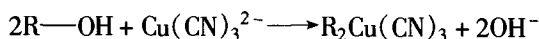
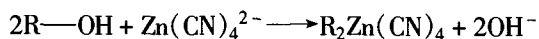
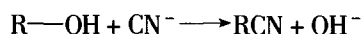
基金项目:国家 863 资助项目(2003AA32X090)

作者简介:何 敏(1976-),女,陕西武功人,助教,从事资源综合利用和分析测试方面的研究;湖北省武汉市,武汉科技大学理学院,430081

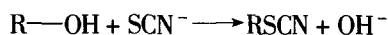
( $-\text{NHCH}_3$ )和叔胺[ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ],则为中等碱性或弱碱性树脂;如果活性基团为季胺盐[ $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ],则为强碱性树脂。这两种阴离子交换树脂由于其基体的浸水性和离子密度不同决定了对不同阴离子的选择性不同。

### 1.2 离子交换法的基本原理

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。氰化废水中多种金属氰化物络合物对阴离子交换树脂有很强的亲和力<sup>[20]</sup>,所以对废水中氰化物和金属的回收一般采用阴离子交换树脂。用  $\text{R}-\text{OH}$  代表处理后的阴离子交换树脂,交换反应过程如下:



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



在强碱性阴离子交换树脂上,提金氰化厂废水中主要几种阴离子的吸附能力为:  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{SCN}^- > \text{CN}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。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。

### 1.3 离子交换法回收氰化物和金属的工艺流程

离子交换法回收含氰废液中氰化物和金属,不论在国外还是国内,其工艺流程大致相同,见图 1。

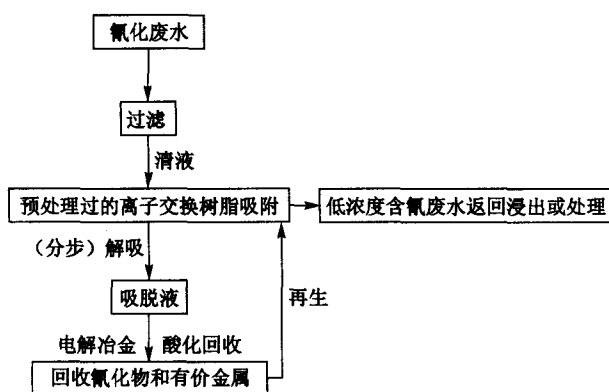


图1 离子交换法回收氰化物的工艺流程

## 2 国内外技术发展现状

离子交换树脂吸附法作为一种充满活力而又发展迅速的技术,日益受到世界各国的重视。早在1950年南非就开始研究应用这种方法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<sup>[5]</sup>。1960年前苏联开始研究并应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<sup>[16,21]</sup>,各种金属的回收率分别为:金96.3%、铜99.6%、锌96%、银32.2%,78%的氰化物被除去;其所使用的交换剂型号是目前工业上普遍使用的AB-17型阴离子交换树脂<sup>[22]</sup>,对氰化物的交换容量为30mg/g,分配系数为 $1.5 \times 10^3$ 。

1985年,加拿大Cy-tech公司应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<sup>[23]</sup>,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,该回收工艺回收的氰化物费用是新购氰化物的一半,其中锌或其它金属还可回收利用。

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<sup>[24]</sup>对铜、氰化钠质量浓度分别为85mg/L、158mg/L的选金厂尾液进行了半工业试验<sup>[3]</sup>,处理后氰化矿浆中氰化物质量浓度小于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、氰化物和金属等多重功效。但是,由于该树脂是由一种金属螯合剂和多孔树脂黏接而成,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<sup>[25]</sup>研究了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,被吸附的贵金属络阴离子用NaOH或KOH解吸,然后用电沉积方法回收洗脱液中的贵金属。

文献[26]使用阴离子交换树脂回收碱性氰化滤液中的金,氰化滤液在 $\text{pH}=9 \sim 11$ 的介质中被吸附到树脂上,然后在 $\text{pH} \geq 12$ 的介质中,用 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 置换吸附于树脂上的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,再用0.001~0.5mol/L NaCN和KCN混合液洗脱,然后通过电解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<sup>[27]</sup>对某矿山含氰废水进行氰化物回收试验,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,洗脱后就可回收。但是,此方法尚未在世界上得到工业规模应用。

我国用离子交换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。

文献[28]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为浓密机洗涤水,后期浸出的废水作为浸出工段用水。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。该方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,但该方法采取硫酸洗脱,容易造成二次污染。

文献[29]中发明了一种采用阴离子交换设备吸附废水中的铜、铅、锌及部分氰离子来净化废水,然后分步解吸氰化物和铜。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  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,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。文献[30]报道用 IRA-958 离子交换树脂回收冶炼厂外排水中金属氰化物,用树脂流化床进行离子交换来回收金属氰化物。由文献[6]可知,IRA 的三乙基胺基团对一价和二价的金和镍氰络合物具有很高的选择性,IRA 的三乙基胺基团和树脂的大网格结构对多价金属氰化物(如铜、铁、钴等)具有很高的吸附选择性。如果旨在回收含氰溶液中金属氰化物,该方法将具有很高的参考价值。

文献[31]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,螯合树脂中的 N、S 有孤对电子,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,该树脂除能定量吸附金、银的氰化物外,也吸附铜、铁、锌的氰化物,被吸附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,从而达到分离和回收的目的。该方法为从氰化液中回收有价金属提供了新的方向,但还未见工业应用。

含有胍基的离子交换树脂在  $\text{pH} \leq 12$  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,可试验其它条件来提高有价金属氰化物的选择性,以进一步完善该树脂的功能。

西安建筑科技大学从 20 世纪 90 年代起从事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<sup>[3]</sup>,提出了两种离子交换工艺: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,虽然废水不能达标,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)<sup>[32,33]</sup>;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。例如:南开大学生产的  $201 \times 7^{[32]}$ 、D296<sub>R</sub>、D261 强碱性阴离子交换树脂对回收氰化物及有价金属有很好的效果,而且采用氯化钠作为洗脱剂回收氰化物,既降低了回收成本,又不易造成二次污染,适宜进一步推广。

### 3 问题与展望

(1)离子交换树脂法处理含氰废水在国外较为成熟,较为成功,且效益好,但在国内距离应用尚远。

(2)离子交换树脂的粒度小,机械强度有限,用于矿浆中效果不好,应该研究和开发大容量且强度较高的理想树脂,以及专门高效集成的设备。

(3)废水中的铁、亚铁氰化物等杂质给树脂的洗脱再生带来了困难;树脂上吸附的铜氰络合物在酸洗脱时以氯化亚铜难溶物形式残留在树脂内<sup>[21]</sup>,一部分还与亚铁氰化物生成难溶物沉积在树脂内,大大降低了树脂的饱和吸附容量,只有通过较复杂的再生工艺才能使树脂得到再生同时回收铜和氰化物。另外,较高浓度的  $\text{SCN}^-$  给洗脱带来很大困难;如果从树脂上不洗脱  $\text{SCN}^-$ ,那么流出液  $\text{CN}^-$  不能达标,即使不考虑  $\text{CN}^-$  的泄漏,树脂对其它离子的吸附容量也减少。这些原因导致离子交换工艺变得复杂,操作难度增大,处理成本提高,经济效益减少。

(4)由于离子交换树脂对不同离子的选择性不同,对于比较复杂的多离子体系要达到完全处理比较困难。

(5)现有离子交换树脂法吸附含氰尾液之后残余氰化物太高(一般  $\geq 15\text{mg/L}$ ),仍需要破坏法二次处理达标外排,成本较高。另外,氰化物再生也困难,有价金属利用率相对较低,经济效益降低,再资源化程度降低。

离子交换树脂法处理含氰废水的发展方向:首先,选择并开发具有高选择性、易于解吸、耐磨率高、不易污染的新型功能树脂或复合树脂(如螯合树脂、吸附树脂、萃淋树脂、大孔树脂、热再生树脂、多功能基树脂和一些带有特殊基团的转型树脂);其次,在选择离子交换树脂时,应考虑各种树脂的优点及适用范围,必要时采用几种树脂的组合处理;最后,开发智能化的集成设备以控制离子交换树脂法的吸附、解吸及再生过程。

我国采用离子交换树脂法处理含氰废水在工业应用方面做得还不够,如何完善该方法的工艺,使其达到工业应用的水平;是科技工作者亟待解决的问题。

## [参考文献]

- [1] 高大明. 氰化物污染及治理技术(续三)[J]. 黄金, 1998, 19(4): 55 ~ 57.
- [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, 等. 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] 黄强(译). 从氰化物溶液中再生氰化物和回收铜[J]. 国外黄金参考, 2000(1~2): 23 ~ 27.
- [5] 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[J]. 国外金属矿山, 1996(12): 50 ~ 55.
- [6] 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(1): 37 ~ 44.
- [7] 刘俊良, 张志刚, 霍跃江, 等. 含氰废水处理与回收技术[J]. 河北科技图苑, 1998(2): 29 ~ 31.
- [8] 张剑波, 冯金敏. 离子吸附技术在废水处理中的应用与发展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 47 ~ 51.
- [9] 侯雨凤, 林恒. 试论国内黄金矿山含氰废水的处理[J]. 黄金, 1994, 15(9): 46 ~ 51.
- [10] 董凤书. 氰化物的破坏与回收[J]. 有色冶炼, 1997(2): 33 ~ 36.
- [11] 刘宝恒. 从氰化矿浆中回收氰化物的工艺[J]. 黄金, 1992, 3(7): 31 ~ 35.
- [12] 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.
- [13] 高大明. 氰化物污染及治理技术(续六)[J]. 黄金, 1998, 19(7): 58 ~ 60.
- [14] Semmen M A. Gas membrane-ion exchange process for cyanide recovery [J]. Metal finishing, 1988, 22(10): 1 151 ~ 1 155.
- [15] 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的机理研究[J]. 黄金, 1999, 20(6): 46 ~ 49.
- [16] Virginia S T Ciminelli. Ion exchange resins in the gold industry [J]. Metals & Materials Society, 2002, 54(10): 35 ~ 36.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Camen P Gomes, Manuel F Almeida, José M Loureiro. Gold recovery with ion exchange used resins [J]. Separation and purification technology, 2001, 24(1): 35 ~ 57.
- [21] 邱廷省, 郝志伟, 成先雄. 含氰废水处理技术与展望[J]. 江西冶金, 2002, 22(3): 25 ~ 29.
- [22] 陈德有. 金矿含氰废水中氰化物的降解方法[J]. 华北地质矿产, 1999, 14(2): 219 ~ 225.
- [23] 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.
- [24] 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[J]. 黄金, 1991, 12(11): 37 ~ 41.
- [25] D Agostino, Vincent F, Lee, et al. Gold Recovery Process [P]. US: 4543169, 1985 - 09 - 24.
- [26] Virmig, Michael J. Process for the recovery of gold [P]. US: 5885327, 1999 - 03 - 23.
- [27] 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.
- [28] 徐克贤. 离子交换—贫液循环法处理华尖金矿含氰废水试验[J]. 黄金, 1995, 16(12): 46 ~ 49.
- [29] 高大明. 离子交换法处理含氰废水工艺 [P]. 中国专利: ZL1141886, 1997 - 02 - 05.
- [30] 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): 2 979 ~ 2 988.
- [31] 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研究[J]. 分析科学学报, 2000, 16(4): 286 ~ 290.
- [32] 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: [学位论文][D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2001.
- [33] 刘协桂, 沈士德. D301 树脂吸附金的机理研究[J]. 黄金, 1991, 9(12): 29 ~ 31.

## The progress of cyanide wastewater treatment with ion-exchange resins

He Min<sup>1,2</sup>, Lan Xinzhe<sup>2</sup>, Zhu Guocai<sup>3</sup>, Liao Zan<sup>2</sup>, Xu Shengming<sup>3</sup>

(1. School of Science, Wuhan University of Science and Technology;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology;

3. Institute of nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University)

**Abstract:** This paper summarizes the advantage, basic theories, techniques flow and development status of China and other countries of the application of ion exchange resins for the treatment and recovery of cyanide wastewater. In addition, the paper summarizes the existing problems of this method, puts forward the development directions of the method of the application of ion-exchange resins for the treatment and recovery of cyanide wastewater. It is recommended to develop granule resin, which should be endured grind, high capacity, and performance of good adsorption and separation, and develop an outfit of intelligent equipment, which can control adsorption, elution and regeneration process.

**Keywords:** ion-exchange resins; recover; cyanide

(编辑: 赵玉娥)

\*\*\*\*\*  
 欢 迎 订 阅      欢 迎 投 稿  
 \*\*\*\*\*