维普资讯 http://www.cqvip.com

离子交换柱模型实验及设计计算

兰新哲[1]，梁帅表[1,2]，宋永辉[1]
（1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院，陕西 西安 710055；2. 中国有色工程设计研究总院，北京 100038）

摘要：为了有效回收黄金冶炼厂含氰废水中的氰化物和铜锌等有价金属，提高资源综合利用率，文中采用离子交换法将氰化物和废水分离并回收有价金属的方法，在静态离子交换实验的基础上进行了离子交换柱的动态吸附模型实验，并计算出吸附饱和量、树脂层高度、穿透时间等和线速度相关的参数，探索了氰化物体系在交换柱中的交换行为。根据实验结果初步计算得到交换柱尺寸和溶液流速、穿透时间等的关系，表明模型实验设计的模型参数能够和实验数据符合，为离子交换法处理含氰废水的工业化实验提供了基础和可参考的设计参数。

关键词：离子交换柱；设计；氰化物；回收；模型
中图分类号：TQ 425.49 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-9954(2007)02-0001-04

Model experiment and design calculation for ion exchange column

LAN Xin-zhe[1], LIANG Shuai-biao[1,2], SONG Yong-hui[1]
(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi Province, China; 2. China Nonferrous Engineering and Research Institute, Beijing 100038, China)

Abstract: In order to recover cyanide and valuable metals such as copper and zinc effectively from effluents of gold extracting plant, the ion exchange method to separate cyanide from effluents was studied by experiments in laboratory. On the basis of static experiments, the parameters related to linear velocities such as adsorption capacity, height of resin bed and breakthrough time were calculated, and the exchanging behavior of cyanide system in the column was studied in the dynamic experiments. The relations of ion exchange column dimension between speeds, etc. were calculated. The results show that the designed model accords with experimental data, which provides design parameters for industry and basis of experiments in scale.

Key words: ion exchange column; design; cyanide; recovery; model

含氰废水的处理最早采用破坏法使其转化为其他形式以降低氰化物的毒性，由于环保意识的提高和循环经济概念的提出，含氰废水的回收技术又成了研究热点。离子交换法回收废水中的氰化物和有价金属的工艺也已有了不少的研究进展，但仍然没有实现工业规模化。本文针对动态离子交换处理含氰废水的柱操作行为进行了系统的研究，为工业规模化提供重要的设计和实验数据[1]。

1 实验方法和设备

树脂的预处理：首先用去离子水冲洗树脂至水澄清为止，将充分溶胀的树脂用4倍量1 mol/L的盐酸缓缓流过，再用去离子水洗至中性后用4倍量质量分数4%的NaOH溶液缓缓流过，用去离子水洗至中性备用[2]。

实验方法：将树脂放入3个串联的有机玻璃交换柱中，除去其中的空气泡，用恒流泵将溶液输送到离子交换柱中，并控制一定的流速，在吸附过程中定时取样分析溶液中的氰化物和金属的质量浓度。离子交换柱的内径为2.0 cm，柱高16.2 cm，具体条件见表1。

表1 操作条件

Table 1 Operating conditions

柱内径/cm	树脂层高度/cm	树脂体积/mL	吸附方式	吸附速度/(m·h^{-1})	逆洗
2.0	16.2	135	顺流	4.3	70%—80%树脂层高度

基金项目：国家863计划资助项目(2003AA32X090)
作者简介：兰新哲(1963—)，男，教授，主要从事化工冶金环保方面的研究，E-mail：Liangsb@enfi.com.cn。

维普资讯 http://www.cqvip.com

分析方法：总氰的分析采用银量法（GB7486-87），Cu 的分析采用碘量法，Zn 的分析采用原子吸收法。

2 理论基础

根据静态实验对离子交换动力学研究和 Bollart-Adams 方法的基本原理[3—5]，含氰废水吸附速率取决于溶液和离子交换树脂剩余吸附容量之间的表面二级反应理论，推导出如下的动态树脂层性能数学表达式：

$$\ln\left(\frac{\rho_o}{\rho_b}-1\right)=\ln\left[\exp\left(\frac{Kq_0H}{v}\right)-1\right]-K\rho_o t \quad (1)$$

式中，$\exp(Kq_0H/v)\gg 1$，将等号右边的 1 忽略不计，便可得出吸附工作时间计算式：

$$H_0=\frac{v}{Kq_0}\ln\left(\frac{\rho_o}{\rho_b}-1\right)+\frac{v}{q_0}\rho_o t \quad (2)$$

设工作时间为 0 时，便可得出保证出水中总氰质量浓度不超过允许质量浓度 ρ_b 的吸附剂层临界高度 H_0（亦即吸附带高度）计算式：

$$H_0=\frac{v}{Kq_0}\ln\left(\frac{\rho_o}{\rho_b}-1\right) \quad (3)$$

根据式(2)中 t 与 H_0 为直线关系，通过模型试验（采用 3 根离子交换柱，取 4 个速度，每个速度下取 4 个层高），把实验数据以 t 对 H_0 作图。由直线的斜率 s 和截距 i，便可按以下公式分别计算参数 q_0，K，H_0：

$$q_0=s\rho_o v \quad (4)$$

$$i=\frac{1}{K\rho_o}\ln\left(\frac{\rho_o}{\rho_b}-1\right) \quad (5)$$

$$H_0=\frac{v}{Kq_0}\ln\left(\frac{\rho_o}{\rho_b}-1\right) \quad (6)$$

然后，以 K，q_0，H_0 等参数对速度 v 作图，就可得到可供实际吸附柱设计计算用的图解图。

3 交换带高度的计算

交换带高度 H_0 是由交换区（EZ）的移动速度 v_0 与 EZ 移动一个自身高度的距离所需时间 t_Z 决定的，即

$$H_0=v_0\times t_Z \quad (7)$$

$$q_Z=\int_{V_B}^{V_Z}(\rho_o-\rho_b)\,dV \quad (8)$$

由定义

$$F=\int_{V_B}^{V_Z}(\rho_o-\rho_b)\,dV/(V_Z\rho_o) \quad (9)$$

$$H_0=\frac{H\times V_Z}{V_T-(1-F)\times V_Z} \quad (10)$$

在动态吸附过程中，分不同时间点取样，绘出流出曲线（穿透曲线）图，见图 1，该曲线反映了在恒流下氰离子质量浓度的变化规律。根据流出曲线和相关计算公式，可以计算出在该条件下氰离子的离子交换层高度。V_Z，V_B，V_T 可从图上直接看出；F 的积分式值等于流出曲线上部的面积，因此可以利用等分法求出面积，从而求得 F 值。由实验数据和图 1，计算结果见表 2。

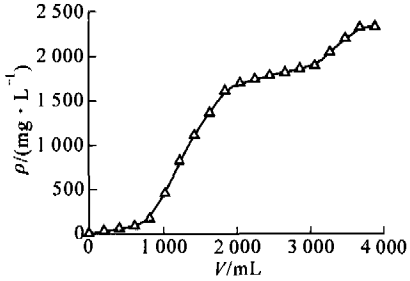


图 1 氰化物穿透曲线

Fig. 1 Curve of cyanide breakthrough point

表 2 交换区参数计算结果

Table 2 Calculation results of parameter in exchange band

V_Z/L	V_B/L	V_T/L	q_Z/g	F	H/cm	H_0/cm
3.22	0.66	3.78	4.62	0.615	16.2	19.8

4 离子交换柱模型实验

含氰废水原液的总氰、铜、锌的质量浓度分别为 2 051.8，1 280，125 mg/L，溶液的 pH 值为 10.0。本实验采用 3 柱串联顺流吸附，这样可以增加床层的厚度和提高树脂的利用率。根据理论基础，在设计实验条件时，树脂床层高度分别为 16.4，26.0，34.6，43.3 cm。并在每一个树脂床层厚度下分别选择了 0.87，2.60，4.30，6.10 m/h 4 个点作为固定流速，溶液的穿透点质量浓度按总氰计算，定为 0.05 × ρ_o（102.6 mg/L），实验数据见表 3。根据表 3 得出的实验数据，以 t 为纵坐标对 H 作图得到图 2，从图上可以看出时间和高度成线性关系，且随着流速的增大斜率在降低。这个结果与理论计算公式(2)是相符合的。通过实验数据和理论计算公式计算一系列参数 q_0 和 H_0 的结果见表 4。将表 4 的数据分别对线速度做曲线图。单位树脂床横截面上所通过的液相体积流量即为液相线速度 v，m/h。为了便于计算，将体积流速换算为线速度进行运算，结果见图 3(a)—(c)。

维普资讯 http://www.cqvip.com

表3　模型实验结果

Table 3　Results of model experiment

v /(m·h^{-1})	H_0 /cm	t /min	穿透体积 /mL	ρ(CN) /(mg·L^{-1})	吸附率 /%	树脂载氰量 /(mg·mL^{-1})
0.87	16.44	96	600	52.10	96.23	18.40
	25.97	160	1 200	40.23	97.80	21.40
	34.63	230	1 400	38.52	98.40	23.40
	43.29	300	1 900	46.53	97.57	23.60
2.60	16.44	60	650	28.43	98.52	20.41
	25.97	96	1 200	28.52	98.51	25.12
	34.63	110	1 600	35.31	98.15	25.03
	43.29	130	2 000	57.49	96.99	24.73
4.30	16.44	30	750	37.17	98.09	23.90
	25.97	50	1 300	31.97	98.36	21.30
	34.63	60	1 600	12.64	99.35	25.82
	43.29	80	2 000	47.13	97.58	25.36
6.10	16.44	18	750	27.43	98.59	23.42
	25.97	40	1 300	42.53	98.02	23.16
	34.63	45	1 600	31.94	98.36	25.56
	43.29	58	2 000	36.45	98.13	25.50

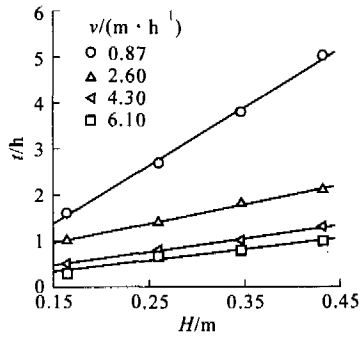


图2　穿透时间和树脂层高度的关系

Fig. 2　Relation of breakthrough time and bed height

表4　离子交换柱设计计算结果

Table 4　Design and calculation results of ion exchange column

v /(m·h^{-1})	K /(m^3·kg^{-1}·h^{-1})	q_0/%	H_0/cm
0.87	12.7	21.0	19.5
2.60	4.15	22.5	21.4
4.30	2.92	24.1	21.8
6.10	2.48	28.6	22.0

从图3可以看出，随着线速度的增大，速率常数 K、饱和吸附容量 q_0、树脂层穿透高度 H_0 都有不同幅度的增加，这和经验数值是符合的，经验表明交换带的高度和线速度的幂方有一定的关系。根据线速度相等的原则进行放大时，大设备与小设备有相同的树脂床层高度，放大的只是设备直径，v 与 H 有相同的数值，意味着大、小设备具有相同的接触时间。

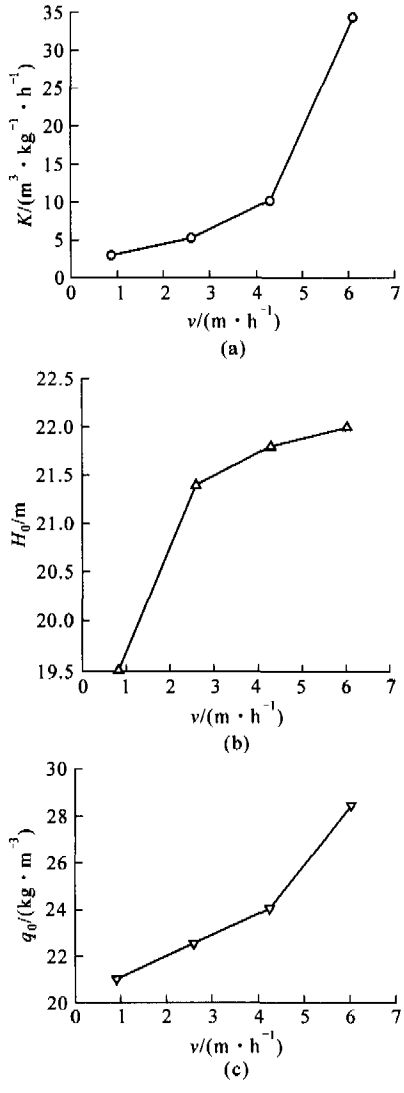


图3　K, q_0, H_0 与 v 的关系

Fig. 3　Relation of K, q_0, H_0 and v

最后，便可根据模型试验得到的上述参数，进行工业生产规模吸附柱的设计计算，工作时间 t 的计算是先根据选定的柱径 D 和已知流量 q，计算出线速度 v，然后按图查出与 v 相应的 q_0, H_0 和 K，按式(1)计算 t。

5　结论

本文通过数组实验和相关理论计算，求出了含氰废水在离子交换柱中的一系列参数和交换区的高度，实验结果和理论计算公式十分吻合。根据线速度相等的放大原则，绘出了 K, q_0, H_0 对速度 v 的关系图，从而为工业化吸附柱提供了设计计算依据。由于含氰废水的成分比较复杂，因此它的吸附过程

维普资讯 http://www.cqvip.com

也十分复杂,本文只是初步做了探讨,对于吸附过程中氰化物的具体交换行为以及溶液中金属的交换行为还需进一步研究。

符号说明:

F 交换带形成后在交换带内还具有交换能力的树脂分数

H 树脂层高度,m

H_0 交换带长度,cm

K 速率常数,$m^3/(kg \cdot h)$

q_Z 从泄漏点到饱和点的树脂交换量,g

q_0 树脂饱和吸附容量,kg/m^3

t 吸附达到穿透点的运行时间,h

t_Z 移动一个交换带长度所需时间,h

V_B 交换开始至饱和点时流出液体积,L

V_T 从穿透至饱和点时流出液体积,L

V_Z 在 t_Z 内流出液体积,L

v 液流的空柱流速,m/h

v_0 交换区移动速度,m/h

ρ_b 出水口总氰质量浓度,即达到穿透点的限度,kg/m^3

ρ_0 进水口总氰质量浓度,kg/m^3

参考文献:

[1] 姜志新,宋正孝. 离子交换分离工程[M]. 天津:天津大学出版社,1992.

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

[3] Fernando a K, Tran T. The use of ion exchange resins for the treatment of cyanidation tailings part 1—process development of selective base metal elution[J]. Minerals Engineering,2002,15(10):1 163—1 171.

[4] 陶祖贻,赵爱民,郑成法. 离子交换平衡及动力学[M]. 北京:原子能出版社,1989.

[5] 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[J]. 黄金,2005,26(3):37—42.

广 告 索 引

天津天大天久科技股份有限公司 …… 封面,后插4
扬州庆松化工设备有限公司 …… 封二
南京华基塔业有限公司 …… 前插1
浙江长城减速机有限公司 …… 前插2
天津衡创工大现代塔器技术有限公司 …… 前插3
上海唐华化工填料有限公司 …… 前插4
无锡市雪浪化工填料有限公司 …… 前插5
科氏-格利奇(苏州)石化工程有限公司 …… 前插6
天津中化炉窖联营公司 …… 前插7
昆山市三维换热器有限公司 …… 前插8
上海苏尔寿工程机械制造有限公司 …… 前插9
全国化工化学工程设计技术中心站 …… 前插10
华陆工程科技有限责任公司 …… 前插11
杭州兴源过滤机有限公司 …… 前插12
浙江丰利粉碎设备有限公司 …… 后插1
上海迅昌化工装备技术研究院 …… 后插2
通州市科远化工塔器有限公司 …… 后插3
南通宏大石化设备制造有限公司 …… 后插5
天津市新天进科技开发有限公司 …… 后插6
通州市华鑫化工传质设备科技有限公司 … 后插7
天津市泽来化工设备厂 …… 后插8
西安市维维计算机技术有限责任公司 …… 后插9
常州市佳友干燥设备有限公司 …… 后插12
洪湖市三维石化工程有限公司 …… 后插13
上海申银机械厂 上海上银机械制造有限公司 …… 后插14
天津大学北洋化工设备开发中心 …… 封三,后插10
四川天一科技股份有限公司 …… 封 四