1 文献综述

1.1 引言

氰化物是众所周知的毒性大、作用快的剧毒物质。CN^-进入人体后便生成氰化氢,它的作用极为迅速,在含有很低浓度(0.005mg/L)氰化氢空气中,很短时间内就会引起人头痛、不适、心悸等症状;在高浓度(>0.1mg/L)氰化氢的空气中能使人在很短的时间内死亡;在中等浓度时 2～3min 内就会出现初期症状,大多数情况下,在 1h 内死亡[1,2]。

含氰废水的处理自然十分重要。氰化物属于第二类污染物,必须按照国家制定的排放标准控制其排放浓度。排放标准规定的排放浓度是指利用国家规定的监测方法所测出的浓度。如地面水、饮用水和渔业水质中氰化物含量指总氰化物含量,即用中华人民共和国国家标准 GB7486-87 中规定方法测定出的浓度;工业废水排放标准中氰化物最高允许浓度是指可释放氰化物的浓度,即用中华人民共和国国家标准 GB7487-87 中规定方法测定的浓度。我国生活饮用水和地面水水质要求一样,最高允许浓度为 0.05mg/L,渔业水质要求总氰化物最高允许浓度为 0.005mg/L,工业“三废”排放标准最高允许浓度为 0.5 mg/L。

世界各国对氰化物的排放标准也不一样,例如:美国规定饮用水中的氰化物控制在 0.02 mg/L;日本合乎要求的水质标准氰化物为 0.01 mg/L;英国饮用水中氰化物最大允许浓度为 0.2 mg/L;前苏联颁发的防止地表水被污染的规定中指出,日常饮用水中,氰化物允许含量 0.1 mg/L,日常养鱼水中氰化物允许含量为 0.5 mg/L;法国饮用水中氰化物最大允许浓度要求检不出[3]。

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。含氰废水主要来源于氰化物的工业生产、金银等及有色金属的提取，金属加工、电镀、焦化、化纤、制革、农药、塑料等化学工业。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。本文重点研究氰化提金过程产生的含氰废水综合利用问题。

1.2 含氰尾液的处理方法概述

由于氰基(—CN) 是一种强络合剂，故氰化物被大量用于氰化提金、氰化电镀金属(如黄铜或铜等)工业；作为化工原料，氰化物又被大量用于合成橡胶、纤维和染料等工业。文献[4]指出 1996 年全球共生产 HCN9.5×10^6t。随之大量产生的含氰废水对人类的健康和牲畜、鱼类的生命都是一种严重的威胁。尽管用了很多方法对废水进行处理，但多数工厂排放的含氰废水仍超过排放标准($CN^T<0.5\times10^{-6}$g/L)；有的虽然排放达标，但处理费用较高。为此，人们一直在寻找操作简单、成本低、效果好的含氰废水处理方法[5]。

目前国内外对提金氰化物污染控制与治理方法主要分为两种类型：氰化物直接破坏和氰化物再生循环综合利用。

破坏氰化物的方法相对都比较成熟，发展较早。碱性氯化法是破坏废水中氰化物的较成熟的方法，广泛用于处理氰化电镀厂、炼焦工厂、金矿氰化厂等单位的含氰废水。SO_2—空气法又称 InCo 法[4]，是美国 InCo 金属公司在 80 年代初研究成功的，其原理是用 SO_2 和空气作氧化剂，在铜离子作催化剂条件下氧化废水中的氰化物，生成 HCO_3^-, NH_4^+，该法不适合处理高 SCN^-浓度的含氰废水。过氧化氢法适合处理低浓度含氰废水，即 H_2O_2 在碱性 pH＝10-11 和铜离子作催化剂的条件下氧化氰化物，如生成 CNO^-、NH_4^+等。重金属离子生成氢氧化物沉淀，铁氰络离子与其它重金属离子生成铁氰络合盐除去。臭氧氧化法机理同过氧化氢法类似，该法处理费用高，前景不如碱性氯化法。

据北美权威科研机构之一加拿大 LakefieldResearch 研究中心研究分析表明,1997 年提金用氰化物价格约为 (1.5～2.0$) /kgNaCN,破坏或消除氰化物成本约为 (0.5～1.0$)/kgNaCN,而从废水回收氰化物的成本约为(0.25～0.5$)/kgNaCN[5]。可见回收循环利用氰化物的成本为氧化破坏掉氰化物的一半。如考虑到回收氰化物时可能获得的铜盐等副产品,回收氰化物循环利用基本是无偿循环。由此可见,回收法除有环境效益外,经济效益也十分明显。氰化物主要处理方法总结见表 1.1。

资源综合利用方法中，酸化法是处理含氰污水的传统方法。早在 1930 年国外某金矿就采用了此法处理含氰污水，我国金矿采用酸化法处理高浓度含氰污水也有十几年的历史[4]，现已拓宽到处理中等浓度的氰化贫液和矿浆领域。其突出优点是能回收污水或矿浆中的氰，经过酸化法处理后，污水中氰化物浓度降低到 30 $\times10^{-6}$g/L。铜和氰化物的回收率为 85-95%，经济效益显著。酸化法的缺点是处理后废水含氰达不到排放要求，需进行二次处理；处理成本和投资较高。

利用胺类萃取剂可将氰化物尤其是氰络合物从废水中分离出来，并用碱液反

萃取，得到含简单氰化物和重金属氰化物的碱性溶液。氰化物浓度低时，萃取法成本高，无法与其它回收法相比，氰化物浓度足够高时，萃取法的富集比又变小，而且对于游离氰化物萃取能力差，处理后的水只能循环使用，不能达到外排标准。近年清华大学核研院研究开发出了溶剂萃取法处理氰化贫液的新工艺并达到了工业规模的应用水平。

表1.1 氰化物主要处理方法分类[6]

Table1.1 Classification of cyanide disposal methods[6]

分类	方　法	分类	方　法
破	碱性氯化	资	酸化回收法
坏	臭氧氧化	源	溶液萃取法
性	过氧化氢法	综	膜法
处	自然降解法	合	活性炭吸附法
理	电解法	利	硫酸锌一硫酸酸化法
法	二氧化硫空气氧化法	用	电渗析法
	生化处理法	法	离子交换树脂法

膜法有气态膜法和液膜法两种。气态膜法是离子交换法与气态膜的联合，任钦等[7]曾用该法处理电镀含氰废水并回收氰化物，其原理是先用离子交换树脂富集氰化物，然后用盐酸洗脱，将洗脱液经过中空纤维膜时 HCN 渗透过膜到膜的另一边，为那边的 NaOH 溶液所吸收，生成的 CN^-不可逆转迁移，从而以 NaCN 形式得到回收，处理后的废水达排放标准，可返回电镀车间作洗水，实现水的闭路循环。该法的优点是速度快、操作方便、能耗低、占地面积小，该方法还处在实验室阶段。液膜法[8]是美籍华人黎念之博士 1963 年首先提出的，工业上已成功地用于含酚废水的处理，用于含氰废水的处理还处在试验阶段。该法处理含氰废水时采用油包水型乳化液膜。刘想之[9]1995 年研究了用液膜法从农药废水中回收氰化物，NaCN 的回收率达 95%，又有经济效益。金美芳等[10]1994 年在山东莱州仓上金矿建立规模为 10-20m^3 的液膜法处理含氰废水装置，但至今未见有工业应用的报道。

用活性炭选择性吸附、解吸、电积提金报道很多,也是现行氰化提金的主流工艺。但用活性炭吸附回收氰化物研究仍然较少，原因是活性炭选择提金的同时,游离氰酸、氰络合阴离子吸附及解吸或洗提差异较大,回收率尚无较理想数据,因此研究较缓慢，该法适用于水量不大,并具有回收价值的废水处理。

W・J・Sloan 提出的离子交换法是先将自由氰离子转变为金属络离子,然后使废水通过阳离子交换树脂和阴离子交换树脂的混合柱，用无机酸使之再生，再生液用碱中和，该法是,主要利用混合床对含有 NaCN、KCN 或 Na、K 与 Cu、Ni、Zn、Ag、Au 及 Ca 的氰化络合物中的氰进行回收。其优点是净化水的水质好,水质稳定,可以回用,同时能回收氰化物和重金属化合物。实际运行表明,采用本方法

处理电镀含氰废水时,CN^-、Cu^{2+}、Ni^{2+}的净化率,均在95%以上,符合排放标准[11]。表1.2总结了目前各种含氰废水处理方法的基本原理及优缺点。

表1.2 各种含氰废水处理方法的基本原理及优缺点[12, 13]

Table1.2 Characteristics and rationale of different disposal methods of cyanide effluents [12, 13]

方法	主要原理	优缺点
碱氯法	在pH值为10～11条件下,使用液态氯或次氯酸钙产生次氯酸盐离子破坏氰化物。	氰化物浓度可降到0.1mg/L以下,还可除去大部的络合氰,但不能分解铁氰络合物。缺点是药剂费用高,易产生余氯。
酸化法	在酸性条件下,产生氰化氢挥发,用碱液吸收,使之得到回收,以便再利用。	单一使用该法很难使排放的废水达标,而且腐蚀性又强,设备投资高。
SO_2/空气法	利用SO_2/O_2混合气体作为氧化剂,在可溶解铜存在下分解氰化物。	不但能使氰化物除去,还能降低水中的重金属浓度。缺点是工艺控制严格,且SCN^-不能迅速氧化。原料来源困难。
电化学法	把氰化物的电解-氧化和金属的电解-还原结合起来,分为电还原、电氧化、电氯化。	适合高浓度含氰废水处理,操作简单,同时能除去金属离子,但能耗大、成本高。
活性炭吸附氧化法	活性炭吸附氧过程产生H_2O_2,在活性炭上发生了H_2O_2氧化吸附的氰化物反应。铜离子的存在使氧化物首先形成络合物,提高了炭对其吸附性。	工艺简单,投资少,易于操作与管理,同时对重金属杂质有较高去除率。缺点是只能处理澄清水,活性炭易失活,需要再生处理。
过氧化氢法	在用铜(Cu^{2+})作催化剂, pH=9.5～11的条件下, H_2O_2能使游离氰化物及其大部分氰络合物被氧化成氰酸盐。	可降低氰化物浓度达0.5mg/L以下,操作简单,但氰酸盐和硫代氰酸盐不被氧化,药剂费用高。
硫酸亚铁法	在含氰废水中加入硫酸亚铁产生亚铁氰络合物沉淀以净化水。	操作简单,处理费用低。缺点是处理效率差,淤渣多,出水不能达标。
微生物降解法	利用微生物的生物化学性质对氰化物、硫氰酸盐、铁氰化物进行分解,使之成为氨、二氧化碳和硫酸盐等。	能除去氰化物和氰络合物,但目前只能应用于处理低浓度的含氰废水,可承受的处理负荷较小。
离子交换法	用阴离子交换树脂(R_2SO_4)吸附废水中以阴离子形式存在的各种氰化物和硫氰化物阴离子。	优点是净化水水质好,同时能回收氰化物和重金属化合物。缺点是树脂再生困难,工作量大,成本高。
自然降解法	以自然方式除去氰化物,包括化学、光化学分解、共沉淀、生物作用和曝气,使氰化物浓度逐渐降低。	具有投资少,生产费用低的优点,但难达到排放标准,该方法只能作为一种辅助手段。
水解法	置含氰废水于密闭容器中,在碱性条件下加温、加压,使氰化物水解,生成无毒的有机酸盐和氨。	具有不消耗其它化学药剂、反应彻底、无二次污染和适用性广等特点,该方法缺点是水解温度高、反应停留时间长。
臭氧法	利用空气在高压高频电荷通过电晕放电产生臭氧,使氰化物、氰酸盐及硫氰酸盐氧化。	原料来源广,操作简单,但投资大,耗电高,不能破坏亚铁和铁氰化物。
液膜法	处理氰化物采用油包水型,其中油相一般是柴油或煤油,水相用NaOH,油水界面由表面活性物质等构成。	适用于规模不大、氰化物浓度低且呈游离态存在的含氰废水处理。处理成本高,投资大。

1.3 离子交换法处理含氰废水技术

1.3.1 国内外技术概况

离子交换树脂吸附法是一种充满活力而又发展迅速的“年轻”技术，一直是国际上研究的热点。早在 1953 年 Walker and Zabban 开始研究从电镀废水中回收有用物质的工艺。在此后不久，离子交换树脂用于处理提金后的废液，Goldbatt 一直致力于氰化废水溶液循环利用的研究，并提出了用强碱性离子交换树脂从氰化废水中回收氰、金的方法。几年后，Tallwadge 报道了用几种离子交换树脂处理含氰电解废水的比较，从那以后，关于离子交换处理电解和工业含氰废水的报道多起来了[14]。

80 年代南非 Jubilee 树脂矿浆厂试运转，离子交换树脂在金矿工业中应用的基础研究受到该领域的支持，通过对不同树脂吸附性能的研究，寻找到了合适的提金吸附剂，另外关于吸附特征的吸附模型也建立起来。同时，离子交换回收氰化物的工艺也得到了发展，CYNOSAVE 工艺即是一例（Elvish 和 Huber,1988）。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[13]，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[15]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试验，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[16]。

美国也有专利[17]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.[18]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 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 型强碱型阴离子交换树脂床[19]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。

有报道用 IRA-958 阴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，考察了 IRA-958 阴离子交换树脂对金属的氰络合物的吸附能力，并考察了由高浓度硫酸盐存在时对 IRA-958 树脂吸附动力过程和平衡值得影响，IRA 的三——乙基氨基对一价和二价离子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、钴等具有很高的吸附选择性[20]。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。

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[21]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。

1996 年，我国的高大明[22]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、银及有色金属氰化物[23]。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。

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[24]。

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。可试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。

西安建筑科技大学黄金部贵金属工程研究所从 90 年代以来，一直致力于氰化

物回收的研究。先后完成了用离子交换纤维及树脂回收含氰废水和矿浆中氰化物及伴生金属的国家“863”项目和省科技厅课题，从十几种树脂中选择出了最适合回收氰化物的一类，通过自行配制的氰化物溶液做了基础动力学和热力学的研究[25,26,27]，为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,如研制的 D301 树脂[28]；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 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。在先前的研究基础上，目前根据以前的理论研究该研究所自主开发了含氰废水自动化系统，和黄金冶炼厂合作进行半工业化实验，和树脂研究中心合作研制新的回收氰化物专用的多功能性树脂材料，并致力于离子交换纤维和无纺布的研制与基础应用研究[29]。

参考大量国外文献，纵观离子交换树脂法回收氰化物所用到的树脂总结如表 1.3。

表 1.3 离子交换树脂种类总结[20, 30-35]

Table1.3 Summary of ion exchange resin[20, 30-35]

树脂名称	功能团	骨架	生产厂家	特点
ImacHp555s	季胺	聚苯乙烯	Rohm&Hass Co-USA	强碱性大孔型，H_2SO_4,Thio
AmberliteIRA-420		聚丙烯酸	Rohm&Hass Co-Brazil	强碱性三甲胺交换基团
AmberliteIRA-958	三甲胺		Rohm&Hass Co-USA	强碱性
LewatitMP62	季胺	聚苯乙烯		弱碱性大孔型，三甲胺交换基团
IONACASP-1P			Purolite International	NaSCN 为有效的解吸剂
MP500				H_2SO_4,Thio 为有效的解吸剂
Amberjet4400	三甲胺	聚苯乙烯	Rohm&Hass Co-France	Cl 型
LewatitMP-500	季胺	聚苯乙烯	Bayer	强碱 I 型
D2780	季胺	苯乙烯	Purolite.UK	大孔型

1.3.2 离子交换树脂的解吸研究

离子交换法处理含氰废水技术一直受限于它的困难复杂的解吸工艺，一直是研究的热点，尽管已经找出许多解吸剂，但它们随着树脂结构和溶液成分的变化，也有很大的变化。因此要实现工业化必须进一步提高解吸效率，寻找更廉价和高效的解吸剂。

D.Bachiller 等[20]的研究比较了用 NaCN、$NaNO_3$ 和 NaSCN 作为解吸剂解吸 LewatitMP-500 上负载的氰化物，他们的研究结果表明 1.25M 的 NaSCN 能够有效

地将铜解吸下来（解吸率 90%以上），同时他还比较了在矿浆和过滤后的提金尾液中，发现在过滤后的提金尾液中氰的回收更有利，而且通过电子扫描电镜观察，树脂在矿浆中的磨损十分严重，树脂的机械耐磨度成为主要的考核标准。解吸后的树脂上面负载 SCN 离子，从经济和树脂再循环吸附的角度还有必要对硫氰根进行解吸，Fleming 等[30,31]的研究表明用硫酸亚铁可以回收硫氰根。Gupta 等的研究[32]则是采用 IRA-400，Ionac A-651 树脂处理含锌、铬和铜的氰化物废水，他们的研究也表明采用 NaSCN 溶液解吸效果明显好于 NaCN 溶液，采用 6 倍树脂床体积即可将铜等淋洗完，NaSCN 溶液不光能解吸铜，还能解吸锌、铬，他们的研究中也提到采用亚铁盐能使 SCN 离子转化为 $Fe(SCN)_2^+$从而达到树脂再生目的。

G.C.Lukey等[33]的研究结果表明，采用高浓度的盐溶液可从含不同季铵官能团的各种离子交换树脂上（如大孔氯甲基化苯乙烯树脂D2780）选择性淋洗铜和铁的氰化配合物。对大多数树脂来说，用12BV的游离氰化物质量浓度为200mg/L、C_{KCl}=2mol/L或C_{MgCl2}=3mol/L的盐溶液作淋洗剂，铜的淋洗率>80%，铁的淋洗率>99%，而金氰化物和锌氰化物几乎不被淋洗。用C_{MgSO4}=3mol/L的淋洗剂淋洗时得到的是金属氰化配合物的稀淋洗液。

由此可见，氯阴离子可与铜和铁的氰化配合物竞争树脂上的活性基团，而SO_4^{2-}则不能，因为这些金属配合物的结构（四面体$[Cu(CN_4]^{3-}$和八面体$[Fe(CN_6]^{4-}$）及水合作用有利于浓盐（氯化物）溶液的选择性淋洗。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的方法（即两步淋洗法），特别是在地面水盐度达200g/L的澳大利亚部分地区，采用此法，试剂成本将大幅度下降。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，为了提高树脂吸附金氰配合物的容量，吸附时可采用浓盐水，因为树脂在浓盐溶液中更易于负载金氰配合物。

美国有专利[34]表明采用弱碱性离子交换树脂也可以从溶液中吸附氰化物，用$Ca(OH)_2$能够将氰化物解吸，浓缩后的氰化物再用硫酸酸化回收金属和氰，研究还发现酸化时加入硫脲可以使酸液中金属浓度更高。另有专利[35]采用强碱II型离子交换树脂处理含氰废水，首先用弱碱解吸去游离的氰，然后再用强碱解吸氰合物。他们采用石灰溶液 $Ca(OH)_2$ 解吸游离的氰，用苛性钠等解吸络合氰并且前者溶液浓度低，后者浓度高是通过高浓度的碱破坏氰化物的化学结构从而达到解吸的目的。

硫酸酸化解吸是传统 AVR 法的进展，Silva 等[36]曾经做过研究向树脂相中加入硫酸后，参照溶液的化学反应：

$$2NaCN+H_2SO_4 \rightarrow 2HCN\uparrow+Na_2SO_4 \quad (1\text{-}1)$$

$$Zn(CN)_4^{2-}+H_2SO_4 \rightarrow 2HCN\uparrow+ZnSO_4 \quad (1\text{-}2)$$

与此同时，氰铜络盐分解生成氰化亚铜沉淀并放出 HCN：

$$Na_2Cu（CN）_3+H_2SO_4\rightarrow CuCN\downarrow+2HCN\uparrow+Na_2SO_4 \quad (1\text{-}3)$$

氰化锌和氰化镍在酸化时可放出全部 CN^-，或者在水解生成沉淀时放出部分 CN^-，这取决于溶液中的酸化程度，如果树脂上含有金银等，则它们在酸性环境中不能直接分解，向酸液中加入硫脲则能有效地回收金银等贵金属（回收率达 96%）。溶液中的氰以硫氰化物（CNS^-）或铁氰络合物$[Fe(CN)_6]^{4-}$存在时,会导致树脂中毒，树脂会变为黑色，加入硫脲也不能解吸铁，这时的酸化会发生许多副反应，其中包 CuCNS 和 $Cu_4Fe(CN)_6$. 因此当溶液中含有铁时该方法具有很大的危险性，含铜高时也不是用于本法。

针对硫酸解吸中对铜的解吸率低的问题，K. Fernando等[37]作了进一步的研究。他们推导出铜在树脂用酸解吸后铜以CuCN的形式存在，那么适当的氧化剂的出现能否将它们氧化从而分解呢？在理论上铜氰合物氧化分解为Cu(Ⅱ)，不能生成共价结构，从而以阳离子形式存在于溶液中。

$$2(NR_3^+)_{x-1}(CN)_x^{(x-1)-}+2xH_2SO_4+1/2O_2=(x-1)(NR_3^+)HSO_4^-+H_2O+CuSO_4+2xHCN \quad (1\text{-}4)$$

在酸性条件下：

$$2\,Cu(CN)+2\,H_2SO_4+1/2\,O_2=H_2O+2\,CuSO_4+2HCN \quad (1\text{-}5)$$

根据这个思路，他们对多种氧化剂进行了尝试。解吸液的氧化还原电位在+350到+550mv之间，饱和甘汞电极是合适的，对于商业应用来说，要考虑到试剂的价格、安全性、可操作性及环境因素等，在矿业过程中可以选择的氧化剂有Cl_2、O_2、Fe^{3+}和H_2O_2等。气体不行因为其体会在空气中氧化HCN，Fe^{3+}会生成铜铁氰合物造成树脂中毒。因此选用H_2O_2。

他们的研究结果表明，首先采用硫酸解吸使树脂上的Zn^{2+}解吸下来，间隔一段时间后，加入H_2O_2这时铜开始解吸下来，从而达到铜锌分离的目的。试验的工艺流程图见图1.1.

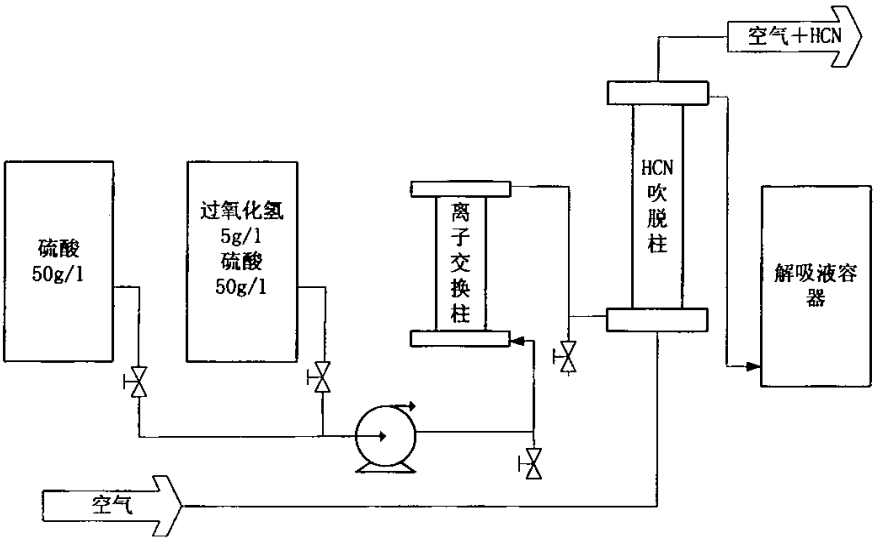


图 1.1 选择性解吸树脂上重金属实验流程示意图

Fig1.1 Schematic diagram of the ion exchange resin test of selective base metal elution.

从所查阅的文献中看出，氰化物的解吸剂也多种多样，而且有的解吸剂可以解吸多种树脂，而有的解吸剂只能解吸一种树脂。根据所查文献，对氰化物的解吸剂进行总结，见表 1.4

表 1.4 氰化物的解吸剂总结[20, 30-36]

Table 1.4 Summary of cyanide eluants[20, 30-36]

解吸剂	解吸金属	备注
NaCN	Cu	
NaSCN	Cu	相同条件下效果好于 NaCN
NaCl	CN, Cu	高浓度
NH_4NO_3	Fe, Co	
$NaNO_3$	Fe， Cu	
Na_2CO_3	CN ,Cu	解吸率不高
H_2SO_4,Thio	CN, Zn, Au, Ni	适合于对金的解吸
NaOH	CN^-, Zn, Cu, Ni	更适合于强碱性树脂
$Ca(OH)_2$	CN^-	更适合于弱碱性树脂
H_2SO_4,H_2O_2	CN, Zn, Cu, Ni	
NaCN, NaOH	CN ,Cu	

1.4 离子交换树脂结构的影响

在查阅的很多文献中，相同的溶液采用不同的树脂吸附结果大相径庭，不同的树脂采用相同的解吸剂解吸效果也会截然不同。这些现象都和离子交换树脂的结构密切相关。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，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。

离子交换树脂的化学组成和结构对吸附离子的结构变化，配体浓度和结合力有很大的关系，凝胶型上的孔则相对较小 (半径小于1.8 nm) ，大孔型树脂 (半径大于17 nm)。通过加入氨基胍重碳酸盐, 配位基浓度在1–2 mmol/g 的树脂具有更好的亲水性但是由于弹性网络的出现使孔隙度降低，当加入甲苯时树脂具有可膨胀的凝胶结构。Bozena N. Kolarz 等[38]曾研究过树脂吸附二氰合物的能力同树脂结构的关系，在50 mg/l 的二氰合金钾盐，氨基胍配体和金的比例为7.7：1的条件下，氨基胍配体为1.2 mmol/g时，树脂吸附金23 mg/g ；当氨基胍配体为2.0 mmol/g时，树脂吸附金30 mg/g 。金的吸附量随着配位体含量的增加而增加。

Grant C. Lukey等[39]也曾对树脂结构对处理氰化尾液的影响作了大量研究。他们的研究表明树脂的功能基团和骨架结构会对吸附的铜和镍的形态有明显的影响，他们用自配了铜和镍的溶液（50-200 mg/L游离氰）进行了大量的实验，尽管溶液中的铜有$Cu(CN)_3^{2-}$ 和$Cu(CN)_4^{3-}$两种形态，用拉曼光谱分析树脂Imac HP555s（聚苯乙烯—而乙烯基苯骨架）上面负载的主要是$Cu(CN)_3^{2-}$；相比之下，Amberlite IRA958上面却$Cu(CN)_3^{2-}$ 和$Cu(CN)_4^{3-}$含量均等，镍的情况和此类似，并且Imac HP555s对镍的吸附能力比铜高，而丙烯酸型的树脂则对铜的吸附能力高，故Imac HP555s适合于吸附镍，而Amberlite IRA958适合于处理含铜溶液。然而，除了吸附之外，金属从树脂上的解吸也是一个需要考虑的十分重要的因素，大多数的解吸建立在类似于AVR的工艺，镍离子在酸性条件下可以分解成Ni^{2+}和氰化氢，而铜在酸性溶液中却不能分解除非加入足够量的酸和其他试剂，这是因为铜氰合物转化为稳定的沉淀CuCN，CuCN能够导致树脂的中毒，硫脲能够代替氰配位体从而生成一种不能在树脂上负载的阳离子，他们的实验表明H_2SO_4和硫脲的混合液能够从两种树脂上解吸90%的铜和镍。Grant C. Lukey等[40]用Raman光谱在高浓度溶液研

究了铜的存在状态及其吸附和解吸过程，在提金尾液中Cu(+1)主要以$Cu(CN)_2^-$、$Cu(CN)_3^{2-}$和$Cu(CN)_4^{3-}$的形式存在，在高浓度溶液中，铜的形态组成则发生了变化，Raman光谱分析表明随着盐度的提高，溶液中的铜主要以$Cu(CN)_4^{3-}$的形式存在，根据树脂结构对吸附物质的选择性，这个现象有利于选择合适的树脂和盐度，从而选择性的吸附溶液中的铜元素。

总之，树脂的结构是影响吸附和解吸的重要因素，目前这方面的研究还不是很深入，随着这方面理论的深入研究，将使离子交换法技术取得更大的进步。

1.5 氰的分析方法

氰的分析方法已有许多报告[29]。比色分析虽是主要的方法，但最近还有一些报告，如：加热使氰变成无机氰的显色反应，把双氰胺作成脲基眯的毗咯啉酸盐的重量分析；和与 Lancy 氏的氰化物无毒处理有关的分析试验法；异氰化物的微量化学检测法等。

关于氰的定量已有许多方法介绍[41]。把含有氰离子的试样，在适当的 pH 中把氰离子蒸馏为氰化氢，添加硝酸汞、碘化钾的混合溶液和二苯卡巴踪的乙醇溶液，再用苯提取。用 562 毫微米波长测定苯相的吸光度，就能间接测定氰离子。此外，除了由氯仿提取的间接定量法之外，也可把氰酸盐用钴进行直接光度滴定。使用红外光谱等方法也在进行研究。现场测定的重要方法，即比色定量法也在进行研究，Motorola 公司系用自动分析仪不断地观察流出液体；还有用电流滴定法测定混合试样中的氰酸盐、氰化物和硫代氰酸盐混合物的快速定量、以及用胼测定铁氰化钾等的电流滴定法。

关于利用阴离子交换纸定量高浓度氰化物溶液中的全氰正在进行探讨[42]。阴离子交换纸的预处理是用浸透流下法把 1×11 厘米的 Cl 型交换纸在 5%碳酸钠溶液中改变为 oAc 型，进行水洗，在 60℃以下的空气浴中干燥，在此交换纸上接上适当的滤纸，从下面吸上全部一定容量的试样进行展开后，同样把水散开，水洗后进行干燥、显色，测定离子吸附带的发色面积，用捡量线求得离子量。把氰化碱及锌、铜、镍的氰络盐溶液中的氰用黄色硫化铵溶液进行处理分解，作为试样，使氰变为硫代氰酸离子，测定发色面积。如有硫代硫酸氰离子共存，则对硫代氰酸离子的发色面积有较大的影响，故要事先除去。

刘经才等[43]研究了用气提法测定废水中总氰化物的条件的方法。实验结果表明,与蒸馏法相比,气提法简便安全,分析结果的准确度和精密度能满足监测要求。他们是借助于丘氏气提定氰器(专利号:97203908.2)将氰化物提取出来的。张冬亭等人[44]对氰化物测定和分析的机理进行了研究。针对国家标准中的酒石酸硝酸锌

法提取易释放氰化物,磷酸 EDTA 提取总氰的机理;对异烟酸吡唑啉酮光度法测定氰化物的条件作了探讨。

氰化物主要来自工业废水，并且有剧毒，检测水中氰化物的方法很多，当其含量低于 1 mg·L^{-1} 时，可以采取比色法，当其含量高于 1mg·L^{-1} 时，多用硝酸银容量法。由于硝酸银容量法溶液的终点颜色变化橙黄至酒红，目视较难判断准确，为弥补这一不足，以百里酚酞——试银灵为指示剂的银量法[45]，效果较好，取得了满意的结果。天然水中氰化物的含量甚微,样品需经蒸馏方能比色测定,操作繁琐,耗时长,效率低。为此,研究一种简捷地测定氰化物的快速分析方法具有重要的意义。利用在酸性及一定温度条件下,氧化剂(氯胺 T)直接将氰化物分解生成氯化氰,与吡啶-吡唑酮试纸迅速反应生成一种玫瑰红色染料的原理,研究了不用蒸馏、直接测定水中痕量氰化物的快速分析方法。本法作为水中氰化物的快速筛选及半定量分析,极为方便[46]。

1.6 本论文的背景、主要工作及意义

在黄金湿法工业生产中，每生产 1g 黄金，消耗氰化物为 1－1.5kg 左右，而氰化物是一种剧毒物质，因此黄金产地的生态环境污染治理及重建是急需解决的重大问题，直接影响经济的发展和水域水质，随着环境的恶化、能源的紧张和循环经济的提出。本文研究的主要目的是综合治理含氰废水，回收氰化物及有价金属，达到社会效益、经济效益和环境效益的统一。

含氰废水的处理方法很多,方法的特点各异,因废水的来源、浓度、处理的目的、规模大小及经济要求等方面的不同,这些方法各有其优缺点。特别是近年来,各国都很重视含氰废水的处理,也研制开发了许多新的处理方法。各企业也根据自身的经济条件、药剂的来源、污水的性质及特点,因地制宜的选择适合企业实际情况的处理方法。离子交换法回收氰化物, 与酸化等方法相比, 同样回收了废水中的有用物质; 同时又使废水循环利用, 不必深度处理, 故在经济效益上好于酸化回收法, 而且投资较小, 操作方便。特别是随着离子交换材料与技术的不断发展,离子交换法处理含氰废水将会有广阔的前景，故离子交换法一直是该领域研究的热点。

离子交换法回收氰化物工艺中，技术难点是氰化物的解吸。强碱性离子交换树脂能吸附提金尾液中的氰化物在实现工业化方面已经没有问题，而氰化物的解吸困难原因有二：

第一、提金尾液中的金属不止一种，而树脂吸附时也往往不只吸附了一种金属，多种金属便造成了解吸的不便；

第二、氰化物属配合物，配合物复杂的结构使得其吸附能力较强，解吸便困

难。

氰化物的解吸自然是研究热点，提出的解吸剂也多种多样，但至今仍然没有合适的、经济的解吸工艺，这已经成了该方法的工业化瓶颈。

另一个技术难点是离子交换法要采用水洗树脂，容易造成额外的废水，从而使树脂处理过程中造成二次污染，因此要解决二次污染问题，使整个流程能够达到密闭全循环。还有一个技术难点就是铁的解吸。

针对目前离子交换法回收氰化物工艺的难点及其应用前景，在前人研究的基础上本文主要做以下几点工作：

1） 首先选择出一种合适的离子交换树脂吸附提金尾液中的氰化物，研究了该树脂吸附的动力学和热力学理论；

2） 重点研究吸附后的解吸工艺，采取了硫酸和氨水分步解吸的方法，并进行了解吸的条件实验，确定了较佳的解吸工艺参数；

3） 进行动态吸附实验，并根据理论公式和实验数据初步设计了规模生产的离子交换柱设备；

4） 当氰化物溶液中出现铁元素时，对吸附和解吸后的树脂分别进行各种检测分析，初步探索铁的解吸；

5） 对本工艺进行扩大实验和技术经济估算。

我国虽然是世界黄金生产大国，约占世界黄金产量的10%，但我国氰化物回收综合利用率只有40%左右，而世界上其它主要产金国南非、美国、澳大利亚及俄罗斯等均达到70%以上，这方面我国与国际水平相差较大。

我国现行氰化尾液污染治理的普遍问题是含氰尾液、矿浆中的氰化物没有有效回收利用，多数被氧化破坏，因此导致我国黄金工业的生产成本高，一次氰化物用量居高不下，而且大量有价贵金属、有价有色金属存在于含氰尾液或尾矿浆中，造成大量资源的浪费和利用率低下。本文研究的离子交换树脂法不仅能综合回收氰化废水中各种金属元素及氰化物，而且有工艺过程简单、易操作、回收率高、污染小、基建投资小等优点，通过对离子交换树脂法回收氰化物的研究从而达到资源的综合利用并且实现环境效益、社会效益及经济效益三者的结合。

本实验的工艺流程图见图1.2。

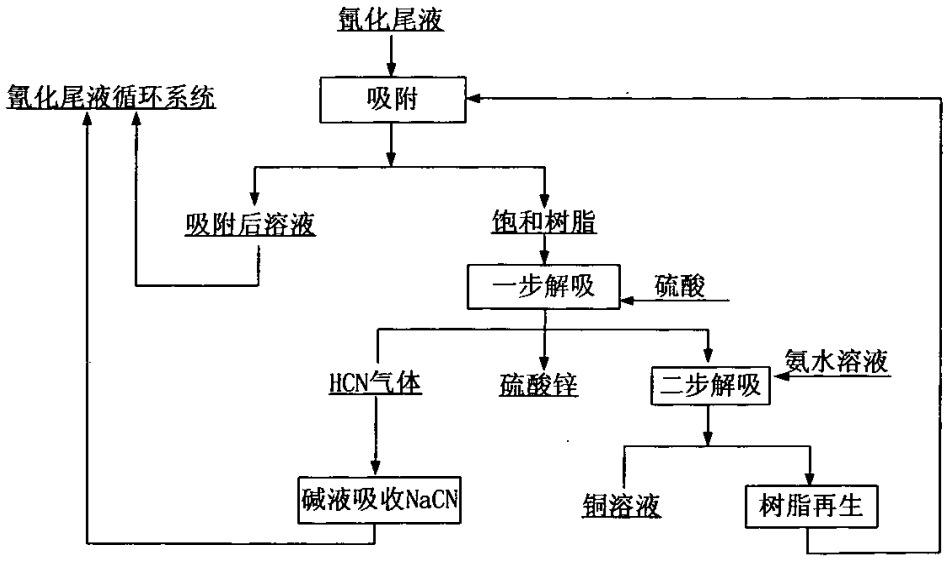


图 1.2 氰化物回收工艺流程

Fig 1.2 Flow diagram of cyanide recovery process

2 实验程序

2.1 实验主要试剂及原料

实验阶段所用主要试剂见表 2.1

表 2.1 实验所用主要试剂一览表

Table 2.1 Schedule of main experimental reagents

名称	规格	生产厂家
硫酸	AR	西安化学试剂厂
氢氧化钠	AR	天津市富禄化工试剂厂
磷酸	AR	天津津东天正精细化学试剂厂
碘化钾	AR	西安化学试剂厂
硫代硫酸钠	AR	天津市化学试剂三厂
淀粉	AR	西安化学试剂厂
硝酸	AR	西安化学试剂厂
硫氰酸钾	AR	北京五七六零一化工厂
盐酸	AR	西安厂三浦精细化工厂
溴水	AR	天津市河北区海景精细化工厂
EDTA	AR	西安化学试剂厂
氯化锌	AR	西安化学试剂厂
氯化铵	AR	天津化学试剂厂
氨水	AR	西安化学试剂厂
硫酸	AR	西安化学试剂厂
氢氧化钠	AR	天津市富禄化工试剂厂
磷酸	AR	天津津东天正精细化学试剂厂
201×7	强碱凝胶型	西安电力树脂厂
D296R	大孔强碱型	南开大学
D301	大孔弱碱型	南开大学
D261	大孔强碱型	宜宾化工厂

实验所用原料主要有离子交换树脂和氰化尾液，树脂分别由西安某树脂厂和天津某树脂厂生产，氰化尾液采用国内某黄金冶炼厂的提金尾液，氰化尾液的分析结果见表 2.2 所示。

表 2.2 .氰化尾液特征

Table 2.2 Characteristics of cyanide effluents

总氰浓度（mg/L）	2051.8
CN^-浓度（mg/L）	723.5
Cu 浓度(mg/L)	1280
Zn 浓度(mg/L)	125
pH	10

2.2 实验装置

实验室用到的主要实验装置见表 2.3：

表 2.3 主要实验设备

Table 2.3 Main experimental equipments

名称	型号	数量	生产厂家
磁力加热搅拌器	78～1	4	杭州仪表电机厂
托盘天平	HC-TP11-5	1	上海精科天平
电子天平	ALC-210-4	1	ACCULAB
超声波发生器	KQ100DB	2	昆山市超声仪器有限公司
数显恒温水浴锅	HH－4	2	国华电器有限公司
数显恒流泵	BT－100B	1	上海沪西分析仪器厂
数显酸度计	868	1	Orion Reearch, Inc
鼓风机	Boss9500	3	中山市小榄镇振华电器有限公司
离子交换柱		3	自制
电炉		1	
电鼓风干燥箱	SC1011	1	上海仪器厂
分光光度计	72 型	1	上海分析仪表厂
直流稳压器		1	上海分析仪表厂

2.3 实验研究方法

本文主要实验方法如下：

（1） 树脂预处理　取定量从厂家购回的树脂，用水冲至无混浊色后，在 1mol/L 的 HCl 溶液中搅拌 2 小时，用蒸馏水洗涤，然后在 1mol/L 的 NaOH 溶液中搅拌 2 小时，再用 HCl 溶液将树脂转为 Cl 型，最后用蒸馏水将树脂洗成中性备用。

（2） 静态吸附实验　取定量处理好的树脂沥去水分，和溶液一并放入烧杯中，放在如图 2.1 所示的磁力搅拌器进行搅拌 1-2h 后，分析测定原液和吸附后溶液中总氰和金属的浓度，采用差减法根据物质量守恒来计算单位树脂上吸附离子的容量。

（3） 静态解吸实验　取定量的吸附后的树脂（用蒸馏水除去树脂表面残留的杂质），沥去水分后加入解吸剂。第一步解吸在孟氏洗气瓶中进行（设备如图 2.2），用空气压缩泵鼓入空气，用氢氧化钠作为吸收剂；第一步解吸后的树脂用水洗至中性后再用氨水解吸，采用磁力搅拌器搅拌 2h。

（4） 动态吸附实验　动态实验在三个串联的玻璃柱中进行（装置见图 2.3），将树脂放入交换柱中，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，吸附用去溶液约为 60 BV（Bed Volumn），在不同时间从流出液中取样分析测定原液和吸附后溶液中总氰和金属的浓度，并绘出流出曲线图，求出交换区的高度。



图 2.1　磁力搅拌器

Fig 2.1 Magnetic stirring apparatus

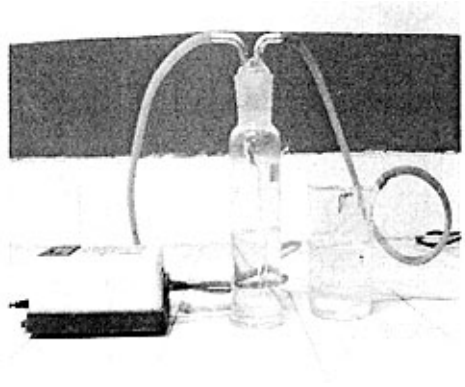


图 2.2 硫酸解吸设备

Fig 2.2 Equipment of elution with H_2SO_4

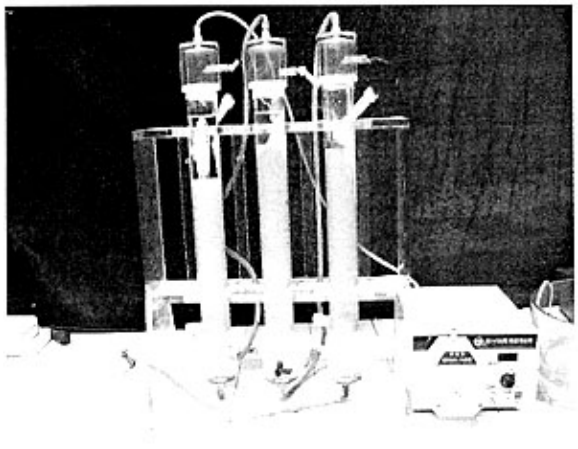


图 2.3　离子交换柱

Fig 2.3 Ion exchange resin

（5） 动态解吸实验 饱和树脂柱的再生分为顺流再生和逆流再生，为了去除交换后树脂柱内残留的交换液和松动交换过程中压实的树脂层，在再生前用去离子水冲洗树脂柱，总冲水量为树脂体积的 2-3 倍，冲洗速度基本上等于交换流速。本试验采用分步再生工艺，首先用流化床方式再生，并回收氰化氢。然后用顺流再生回收金属铜。在不同时间点取样，分析再生液中氰和金属离子的含量。

2.4 分析方法

2.4.1 总氰的分析方法

本实验采用的分析方法是在国标 GB7486-87 的方法上改进的，国标法采用 200mL 原液蒸馏，经过多次试验数据表明，采用 20-50mL 原液，稀释至 100mL，蒸馏至流出液约为 50mL。取定量流出液用 0.01064mol/l 标准 $AgNO_3$ 溶液滴定，加入 4 滴试银灵，溶液颜色由黄色变为砖红色为止。

表 2.4 多个不同样品测定比较

Table 2.4 Comparation of different samples measuration

蒸馏体积	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100mL	1980.2	1985.4	1981.3	1986.6	1980.7	1985.6	1987.3	1989.2	1983.8
200mL	1982.3	1986.9	1980.7	1985.2	1982.0	1986.4	1986.1	1987.9	1984.4

计算公式：

$$c_2 = \frac{c \times (V_a - V_0) \times 52.04 \times (V_1 / V_2) \times 1000}{V} \qquad (2\text{-}1)$$

c----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_1---试样（馏出液）的体积，mL；

V_2---试样（测定试样时，所取馏出液）的体积，mL；

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

从分析结果看出采用 100 mL 和 200mL 误差范围很小，在 9 次试验中，最大误差在 3%左右,本实验采用 100mL 作为原液标准体积,这样大大缩减了蒸馏时间，减少了试剂用量。

2.4.2 金属离子的分析方法

铜离子的含量主要通过溶液的预处理，除去锌等杂质的干扰后，采用碘量滴定法分析。

锌离子和铁离子的分析采用原子吸收法。

2.5 计算方法

（1） 交换容量 Q（g/l-R）$=\frac{\text{树脂吸附的被去除离子的量（mg）}}{\text{树脂的体积（mL）}}$

（2） 吸附率 E(%)$=\frac{\text{溶液中离子的起始浓度（mg/L）-吸附后的浓度（mg/L）}}{\text{溶液中离子的起始浓度（mg/L）}}\times 100\%$

（3） 解吸效率（%）$=\frac{\text{再生剂从饱和树脂上洗脱的被去除离子的量（g）}}{\text{饱和树脂吸附被去除离子的总量（g）}}\times 100\%$

3 离子交换法的应用基础研究

3.1 离子交换原理及主要化学反应

离子交换反应通常是指固相的离子交换树脂与液相中离子间发生的离子互换反应。离子交换树脂为一带有极性基团的高分子化合物，它不溶于水、酸、碱及任何溶剂。其结构可分为三部分：(1)不溶性高分子骨架；(2)骨架上有极性基团；(3)极性基因可以电离的离子。连于母体上的离子叫固定离子，与固定离子电荷相反的离子叫反离子(也叫可交换离子或可扩散离子)。

反离子能与溶液中的同性离子发生交换。例如，用 HR 代表阳离子交换树脂，它在水中能电离出 H^+离子(即反离子)，可与溶液中的正离子(如 Na^+离子)发生如下交换反应：

$$\overline{H^+R^-} + Na^+ \Leftrightarrow \overline{2Na^+R^-} + H^+ \qquad (3\text{-}1)$$

(式中“——”代表树脂相)

从反应式(3-1)中看出，离子交换反应是可逆的，并且是等量进行的离子互换反应。离子交换的理论（学说）有晶格理论、双电层理论、道南膜理论和多相化学反应等[47]，总之，离子交换反应可以看作液相中的反应来处理。由于提金含氰废水中成分复杂，因此交换过程涉及的反应也很多，本文主要给出该实验涉及的重要的化学反应。

3.1.1 吸附过程

吸附过程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。

氰化尾液中主要有铜、锌和部分游离的氰根，有时还有少量镍、铁。这些金属氰化络合物对阴离子交换树脂有较强的亲和力，吸附过程涉及的主要反应为：

$$R\text{-}Cl + CN^- \rightarrow RCN + Cl^- \qquad (3\text{-}2)$$

$$2R\text{-}Cl + Zn(CN)_4^{2-} \rightarrow R_2Zn(CN)_4 + 2\,Cl^- \qquad (3\text{-}3)$$

$$3R\text{-}Cl + Cu(CN)_4^{3-} \rightarrow R_3Cu(CN)_4 + 2\,Cl^- \qquad (3\text{-}4)$$

$$R\text{-}Cl + Au(CN)_2^- \rightarrow RAu(CN)_2 + Cl^- \qquad (3\text{-}5)$$

$$4R\text{-}Cl + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow R_4Fe(CN)_6 + 4\,Cl^- \qquad (3\text{-}6)$$

3.1.2 解吸过程

解吸就是吸附的逆过程，依据的主要原理是树脂对离子的亲和力的不同即离子交换势，通过亲和力更强的离子将树脂上的氰化物交换下来。离子交换势的影

响因素很复杂，主要有静电效应、溶胀压作用、共价键和极化效应等。另外根据渗透压交换理论，溶液的浓度是交换反应的主要动力，因此选择的解吸液浓度一般较高。根据离子交换的选择顺序，本实验选择了 NaCl、NaCN、 NaSCN 等做解吸剂进行探索性实验。

另外一种解吸原理是将树脂上负载的离子通过化学反应转变成反离子从而使离子从树脂上洗脱下来，根据这个原理，本实验选取了 H_2SO_4 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 作为解吸剂，在选用硫酸作为解吸剂时，需要考虑金属氰化物在酸中的溶解性，根据它们在酸中的稳定性分为三类[48]：

游离：HCN, CN^-

弱稳定性氰化物:log K≦30

强稳定性氰化物: log K>30

主要金属络合物的稳定常数见表 3.1, 从表中看出铜、金和铁氰合物在酸溶液中均表现出很好的稳定性，被归为强稳定性氰合物；而锌和氰化铜属于稳定性较差的氰化物。

表 3.1 部分金属氰化物稳定常数

Table 3.1 Equilibrium constants for some metal cyanide complexes

金属氰化物	log K
$Cu(CN)_3^{2-}$	39.2
$Au(CN)_2^-$	38.9
$Fe(CN)_6^{4-}$	35.4
$Cu(CN)_4^{3-}$	30.7
$Zn(CN)_4^{2-}$	19.6
CuCN	19.5
HCN	9.2

稳定性差的络合物在酸中能够分解，从而解吸下来，由此 CuCN 能够分解，但由于 CuCN 生成固体沉淀到树脂空隙，因此实验表明硫酸不能将铜解吸下来。当溶液中出现铁的时候，将是一件麻烦的事情，从下列反应式中看出铁氰合物不但不能分解，还是一种广泛的沉淀剂，容易和 Zn^{2+} 、Cu^{2+} 、Fe^{3+} 生成沉淀。硫酸解吸后的树脂上负载的 CuCN 可以通过氨水溶解从而解吸。

解吸过程所涉及的主要反应如下：

$$R_2Cu(CN)_4 + Cl^- \rightarrow 2R\text{-}Cl + Cu(CN)_4^{2-} \quad (3\text{-}7)$$

$$R_4Fe(CN)_6 + Cl^- \rightarrow 4R\text{-}Cl + Fe(CN)_6^{4-} \quad (3\text{-}8)$$

$$R_2Zn(CN)_4 + H_2SO_4 \rightarrow R_2SO_4 + Zn^{2+} + HCN\uparrow \quad (3\text{-}9)$$

$$R_2Ni(CN)_4 + H_2SO_4 \rightarrow R_2SO_4 + Ni^{2+} + HCN\uparrow \quad (3\text{-}10)$$

$$R_2Cu(CN)_4 + H_2SO_4 \rightarrow R_2SO_4\text{-}CuCN + HCN\uparrow \quad (3\text{-}11)$$

$$R_2SO_4\text{-}CuCN + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Cu(NH_3)_2^+ + R_2SO_4 + RCN + H_2O \quad (3\text{-}12)$$

$Zn^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Zn_2[Fe(CN)_6] \downarrow$（白） （3-13）

$Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$（红棕色） （3-14）

$Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6] \downarrow$（蓝色） （3-15）

3.2 离子交换动力学研究

在早期的离子交换反应动力学研究中，通常都是将离子交换反应看成一般的化学反应，认为反应速度仅仅与离子的浓度、反应速度常数和反应级数有关。后来的研究工作证明决定交换反应速度的步骤决不是交换反应本身而是进行交换反应的离子的扩散。电场的作用被引入了描述离子扩散的方程。这在离子交换反应动力学的研究中可以认为是前进了一大步，后来又提出了离子交换反应的层进机理，或称动边界模型。不过到目前为止，还只能说仅仅对同位素离子交换反应速度建立了完善的定量理论。相比之下，二元及三元离子交换体系以及特种离子交换剂的交换反应动力学的研究尚欠成熟，所提出的理论模型有待于进一步完善，这自然就成为目前最迫切也是最活跃的研究领域[49]。

在充分搅拌下，认为整个溶液的浓度是均匀的，则在树脂表面有一层薄的液体膜，而此膜中离子的浓度则不受搅拌的影响。这种膜叫做奈斯特(w. Nernst)膜，通常称为液膜。膜的厚度是一个假想的量，无法直接测定，但从测定交换速度的实验证明，这种液膜确实是存在的。膜的厚度与搅拌的程度有关，搅拌速度增加，液膜厚度减小。如果实验是在柱内进行，则当溶液的流速增加，膜厚同样也将减小，液膜的厚度一般为 15^{-5}—10^{-4}m。

动力学的最原始模型为推动力模型——唯象方程。研究离子交换（传递）的推动力有哪些，如：基于浓度差（Δc）的扩散过程，基于化学势差（$\Delta\mu$）的化学反应过程，基于压力差（Δp）的渗透过程，基于电势差（$\Delta\varphi$）的电荷运动过程，基于温度差（ΔT）的热流运动过程等。传递过程中，物流通量 J(mol/m·h)的普遍表达式，可用下列数学模型描述：

$$J = -(m_1\nabla c + m_2\nabla\mu + m_3\nabla p + m_4\nabla\varphi + m_5\nabla T) \quad (3\text{-}16)$$

m_1,m_2……代表系数，∇表示梯度。离子交换过程中$\Delta\mu$，Δp 和ΔT 都不予考虑，只是基于Δc 和$\Delta\varphi$ 的传递过程。

离子交换过程的控制机理可分为膜扩散控制（FDC）和颗粒扩散控制(PDC)。首先根据经验（表 3.2）从离子交换速率的影响因素估计出本实验交换过程的控制机理为液膜控制（FDC），然后再用实验数据验证。

表 3.2 交换速率与影响因素的关系

Table 3.2 Relation of exchanging rate and influence factors

	FDC	PDC
树脂容量 Q	无影响	~1/Q
液相离子浓度 c	无影响	~c
液相体积 V	V 大时，速度变慢	V 大时，速度变慢
操作温度 T	升高 1℃，提高 4-8%	升高 1℃，提高 3-5%
液相流速 u	无影响	u 增大，速度增快
树脂颗粒半径 r	~$1/r^2$	~1/r

3.2.1 吸附动力学研究

本实验取 10 树脂，200mL 于常温下吸附直到平衡，在不同的时间点取样，分析氰和铜的浓度，根据测定数值计算吸附速率。根据液膜扩散公式[50,51]：

$$-\ln(1-F)=kt \tag{3-17}$$

$$F=Q_t/Q_\infty \tag{3-18}$$

其中：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}。

分别以吸附量 Q 和 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图。

由图 3.1 的曲线图可以看到，201×7 树脂对氰化物的吸附速度较快，对于总氰和铜分别在 90 分钟和 60 分钟就基本就达到平衡了。图 3.2 中的线性关系符合 Body 液膜扩散公式。由此可知，201×7 树脂吸附氰化物是以液膜扩散为主控步骤的。由直线斜率可求得 201×7 树脂对总氰的吸附速率常数为 $2.18\times10^{-3}s^{-1}$，对铜的吸附速率常数为 $1.29\times10^{-3}s^{-1}$。

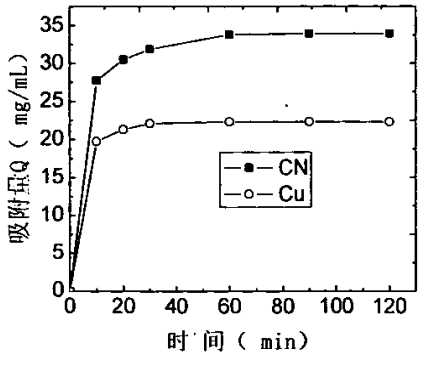


图 3.1 吸附量和吸附时间的关系

Fig 3.1 Relation of adsorption quantity and time

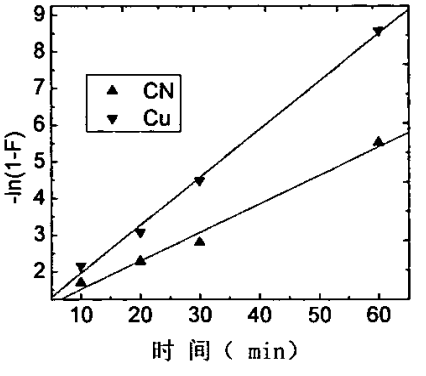


图 3.2 吸附过程 $-\ln(1-F)$-t 曲线图

Fig 3.2 Adsorptive curve of $-\ln(1-F)$-t

3.2.2 解吸动力学研究

解吸是吸附的逆过程。取 20mL 吸附后的树脂，首先用硫酸解吸，用 NaOH 溶液吸收 HCN,在不同时间点分析吸收液中氰根的浓度，结果见图 3.3，从图中看出氰根的浓度和时间成直线关系，从表观上看可将氰的解吸看作 0 级反应，得出速率常数 $k=6.92\times10^{-2}(mg/L\cdot s^{-1})$。

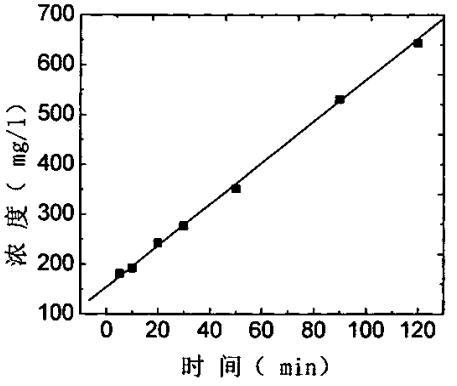


图 3.3 氰的解吸曲线图

Fig 3.3 Elution curve of free cyanide

将酸解吸后的树脂用水洗至中性，在室温 25℃下与 200mL 氨水在磁力搅拌器中匀速搅拌，并随时取样 3mL，分析解吸液中铜的浓度，直至铜的浓度基本不变为止，此时可认为解吸达到平衡，并计算每个时间点上的解吸率。根据实验数据和液膜扩散公式计算结果绘图，得到图 3.4。

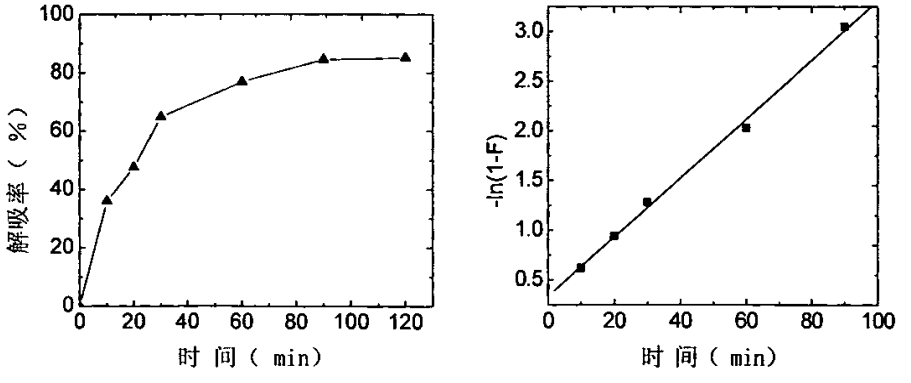


图 3.4 铜的解吸速率常数图

Fig 3.4 Elution rate constant of copper

由图 3.4 可以看到，氨水解吸铜 120 分钟基本达到平衡，$-\ln(1-F)$ 和时间 t 呈直线关系,这表明用氨水从该树脂解吸铜的行为符合 Body 液膜扩散方程,说明此解

吸过程是以液膜扩散为主要控制步骤。由直线斜率可知解吸的速率常数 $k \approx 4.93\times10^{-4}s^{-1}$，最终我们确定氨水解吸铜的时间为 120 分钟。

3.3 离子交换热力学理论

3.3.1 离子交换平衡

离子交换平衡的研究无论是从离子交换树脂的实际应用还是从理论角度来说都是非常重要的。因此，离子交换平衡已得到广泛深入的研究，有关的理论也比较完善。为了表征离子交换平衡，可以用离子交换等温线。

等温线是用作图的方法来描述在给定温度下离子交换树脂的组成随外部溶液组成而变化的关系[49]。离子交换达到平衡时，离子在树脂与水溶液两相间的分配用平衡图表示。坐标 x, y 用分子分数表示，即：

$$\begin{cases} x=c/c_0, \\ y=q/Q \end{cases}$$

离子交换平衡关系的表达式共有三种经验式[50]：

线性平衡关系： $q=mc$ （3-19）

m 相当于分配比 λ 是常数，这是一种非常简单的分配平衡关系，如同汽液平衡中的亨利定律。

双曲线型（Langmuir 模型）：

$$q=\frac{nc}{l+mc} \quad (3\text{-}20)$$

l、m、n 为常数，通过实验数据 c-q 的曲线拟合得到。

幂指数型（Freundlish 模型）：

$$Q=K\cdot c^{1/n} \text{ 或 } \lg Q=(1/n)\lg c_e+\lg K \quad (3\text{-}21)$$

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 Freundlish 常数；q—树脂相中的离子浓度。

前两种模型适用于溶液浓度较低时，考虑本实验所用溶液浓度较高，将实验数据带入 Freundlish 模型中进行拟合。

分别以吸附量 Q 对 c_e 作图，再以 $\lg Q$ 对 $\lg c_e$ 作图。

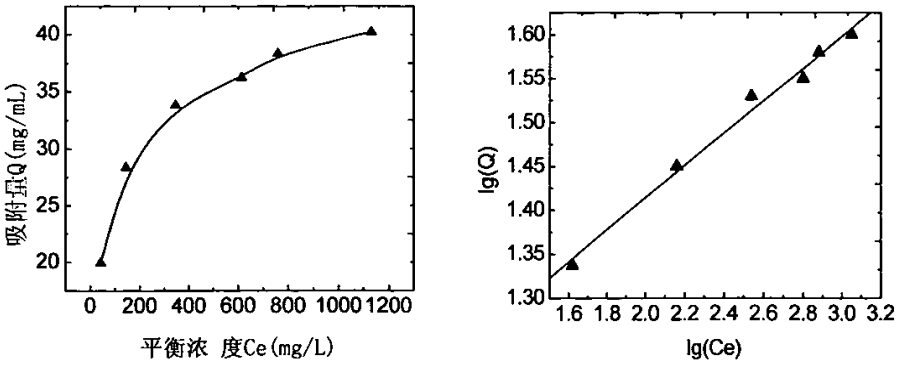


图 3.5 201×7 树脂对氰的吸附平衡等温线

Fig 3.5 Adsorptive equilibrium isothermol of cyanide for 201×7 resin

由图 3.5 可以看到，lgQ 和 lgCe 成线性关系，满足 Freundlish 模型，随着水相的平衡氰和铜浓度的增加，树脂的吸附量也增加。从树脂的平衡等温直线的斜率和截距可以求得：201×7 树脂对氰的吸附 Freundlish 常数 K 为 15.85，n 为 4.50。

3.3.2 热力学参数计算

对于离子交换热力学有关的许多问题，意见还不一致。由于离子交换过程相当复杂，随着离子交换反应的进行，交换剂的性质也在变化，如溶剂化程度、溶胀压以及孔道直径、交换剂体积的变化等。而离子交换剂性质的改变又会影响离子交换反应的进行。显然，这给用热力学函数关系描述离子交换反应增加了困难。本文只从浅显的角度计算和讨论部分热力学参数。

1）吸附焓 ΔH 的计算[52]

由 Clausius—Clapeyron 方程[53]

$$\ln c = \frac{\Delta H}{RT} + K \qquad (3\text{-}22)$$

式中 c 为吸附平衡时的平衡浓度,mg·L^{-1};T 为热力学温度,K;R 为理想气体常数; ΔH 为等量吸附焓,kJ·mol^{-1}; K 为常数。通过测定各种温度下离子交换树脂对氰化物的吸附等温线,再由吸附等温线做出不同等吸附量时的吸附等量线 lnC_e—$1/T$,如图 3.6 所示。用线性回归法求出各吸附量所对应的斜率,计算出不同吸附量时的等量吸附焓。

根据斜率计算得本实验条件下，当吸附容量为 40mg/mL 时，ΔH 为 1.473 kJ·mol^{-1}。

2）吸附自由能 ΔG 的计算

吸附自由能的值可以通过 *Gibbs* 方程从吸附等温线衍生得到[54]

$$\Delta G = -RT\int_0^x q\frac{dx}{x} \qquad (3\text{-}23)$$

式中,q 为吸附量,mol·g^{-1};x 为溶液中吸附质的摩尔分数。q 和 x 的关系符合 Freundlish 方程,即 $q=k\times 1/n$ 将式(3-21)代入式(3-23)得到的吸附自由能与 q 无关。

$$\Delta G = -nRT \qquad (3\text{-}24)$$

式中,n 为 Freundlish 方程指数。将 n 值代入可求得不同温度下的 ΔG,20℃下 ΔG 为-10.966kJ·mol^{-1}。

3)吸附熵 ΔS 的计算

吸附熵可按 Gibbs Helmholtz 方程计算[55]

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T \qquad (3\text{-}25)$$

由于吸附等温线符合 Freundlish 等温方程,所以按公式(3-22)计算吸附焓 ΔH,按公式(3-24)计算吸附自由能 ΔG,吸附熵 ΔS 按公式(3-25)计算。计算得 20℃时 ΔS 为 42.45 J·mol^{-1}·K^{-1}。

ΔH 大于 0,说明该树脂吸附氰化物的过程是一个吸热的过程,但是 ΔH 值很小,说明吸热的程度很小。

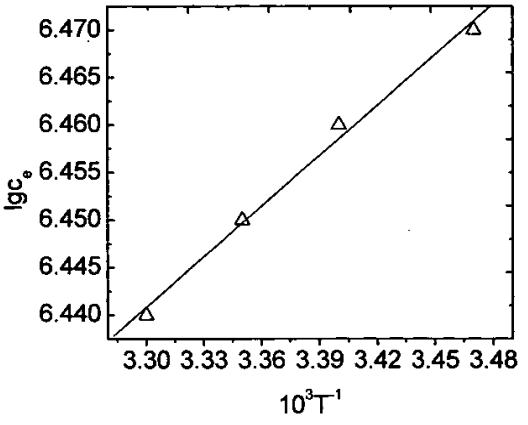


图 3.6 氰化物的等量吸附线

Fig 3.6 Adsorptive isometric curve for cyanide

吸附自由能 ΔG 是吸附驱动力和吸附优惠性的体现。吸附自由能为负值,说明离子交换树脂对氰化物的吸附过程是自发进行的,即氰化物容易被该离子交换树脂吸附。而吸附熵 ΔS 是正值,这是因为水的相对分子质量和分子体积与氰化物相比很小,离子交换树脂在吸附氰化物分子后,使氰化物分子的运动比在水溶液中更规则,即氰化物分子在树脂上的运动不如在水溶液中的运动自由,因此,对于离子交换树脂吸附氰化物分子来说应是一个熵变减少的过程,但由于在吸附氰化物的同时有大量水分子被解吸下来,由于水分子很小,对水分子来说其解吸过程由原来在

树脂上的整齐、紧密排列到解吸后的自由运动,所以这是个熵增的变化过程。

3.4 动态实验

3.4.1 离子交换带理论研究

在动态交换工艺中，离子交换带（区）高度是一个很重要的参数。离子交换带，即当原液流入离子交换柱后，离子浓度由 C_0变成 $C\approx0$ 时所需的树脂层高度。树脂在交换柱中的交换过程是一个不稳态过程，可用下述公式表述这种时间和空间的不稳态传质过程。

物料平衡式：

$$(\frac{\partial C}{\partial x})y+(\frac{\partial q}{\partial y})x=0 \tag{3-26}$$

传质速度方程式：

$$\rho_b \frac{dq}{dt}=k_f \bullet a_r(C-C') \tag{3-27}$$

k_f——液膜传质总系数（m/h）

a_r——树脂的比表面积（m^2/m^3）

C——溶液浓度（kg/m^3）

C'——平衡浓度（kg/m^3）

ρ_b——树脂的堆积密度（kg/m^3）

对此二方程求解，可以从理论上给出流出液浓度、体积和树脂层高的函数关系，对一般离子交换过程可引入离子交换带概念将不稳态传质转化为稳态传质来处理。根据本实验所得数据和离子交换带的计算方法[56]可计算本实验条件下交换柱的离子交换带高度。

首先根据流出液浓度变化数据，标绘饱和曲线图 3.7 。根据贯穿点浓度 $c=0.05c_0=0.05\times1976=98.8mg/L$,从流出曲线上查出相应的贯穿体积 $V_B=0.66L$;从对应的饱和点得到饱和体积 $V_T=2.88L$,则泄漏体积 $V_z=V_T-V_B=2.22\ L$。

树脂利用度 $f=\int_{V_B}^{V_z}(c_0-c)dV/(V_z c_0)$ (3-28)

$\int_{V_B}^{V_z}(c_0-c)dV$ 可由曲线面积求得，从而求得 f 值为 0.6145。

根据交换带高度计算公式 $H_z=\frac{H_T V_z}{V_T-(1-f)V_z}$ (3-29)

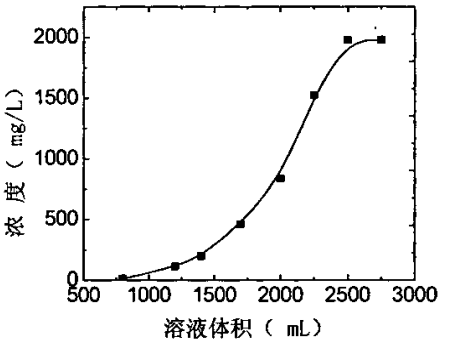


图 3.7 氰化物饱和曲线

Fig 3.7 Saturation curve of cyanide

H_T 为树脂层高度 14.0cm，带入数据，可得该实验条件下交换带的高度为：19.36 cm。对于一定的交换体系，当温度、流速保持一定时，离子交换带的高度不受树脂床层高度和树脂床直径的影响而保持定值。故交换带的高度是反映该实验条件下离子交换柱操作行为的重要特征数值。

3.4.2 离子交换柱设计理论

根据静态实验对离子交换动力学的研究和 Bollart-Adams 方法的基本原理[11,49]，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：

$$ln\left[\frac{C_0}{C_b}-1\right]=ln\left[\exp\left(\frac{Kq_0H}{v}\right)-1\right]-KC_0t \tag{3-30}$$

方程式(3-30)中 $\exp(Kq_0H/v)>>1$，将等号右边的 1 忽略不计，便可得出吸附工作时间的计算式：

$$H=\frac{v}{Kq_0}ln\left(\frac{C_0}{C_b}-1\right)+\frac{v}{q_0}C_0t \tag{3-31}$$

设工作时间为零时，便可得出保证出水中总氰浓度不超过允许浓度 C_b 的吸附剂层临界高度 H_o(亦即吸附带的高度)计算式：

$$H_0=\frac{v}{Kq_0}ln\left(\frac{C_0}{C_b}-1\right) \tag{3-32}$$

其中：

v——液流的空柱流速（m/h）

H—树脂层高度，m；

H_0——交换带长度（dm）

C_0—进水口总氰浓度，kg/m^3

C_b—出水口总氰浓度，kg/m^3，即达到穿透点的限度；

K —速率常数；

q_0—树脂饱和吸附容量，kg/m^3；

t— 工作时间，h，即吸附达到穿透点的运行时间。

根据公式(3-31)中t与H为直线关系，通过模型实验(采用3根离子交换柱，取4个速度，每个速度下选取4个不同的树脂层高)，把实验数据以t对H作图。由直线的斜率s和截距i，便可按公式（3-32）以下公式分别计算参数q_0和K及H_0：

$$q_0 = sC_0v \tag{3-33}$$

$$i = \frac{1}{KC_0} ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right) \tag{3-34}$$

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的设计计算用的参考图。

4 原液处理工艺实验

4.1 树脂的选择

从树脂的吸附容量、耐磨度、抗中毒能力和解吸的难易程度出发，本实验分别从大孔和凝胶型，强碱和弱碱型树脂中选择合适的树脂。本实验所要处理的提金尾液中，总氰的含量为 1500-2000mg/l 左右，且成分复杂因此对吸附容量和抗中毒能力要求较高。四种树脂的类型和性能见表 4.1。

通过实验结果，四种树脂对总氰的吸附效果见表 4.2，

表 4.1 树脂的种类

Table 4.1 Species of resins

树脂代号	树脂类别	功能基	粒度/mm	出厂类型
D261	大孔强碱性苯乙烯交换树脂	$-N(CH_3)_3$	0.315-1.25	Cl
D301	大孔弱碱型苯乙烯交换树脂	$-N(CH_3)_2$	0.6-1.6	OH
D296R	大孔强碱型苯乙烯交换树脂	$-N(CH_3)_2$	0.315-1.25	Cl
201×7	凝胶强碱型苯乙烯交换树脂	$-N(CH_3)_3$	0.3-1.4	Cl

表 4.2 树脂吸附结果比较

Table 4.2 comparative results of adsorption for resins

	D261	D301	D296R	201×7
总氰吸附率(%)	78.94	42.7	78.94	83.86
单位树脂吸附总氰量（mg/mL）	32.15	22.27	31.44	34.15

从表 4.2 中可以看出，从吸附率和单位树脂的容量上看都是 201×7〉D261〉D296R〉D301，前三种都是强碱性树脂吸附性能明显好于弱碱性树脂 D301，但是于弱碱性树脂 D301 解吸相对容易，在耐污染方面，大孔型树脂会更耐污染，但是大孔型树脂的耐磨性较差，树脂粒度相对小，价格比凝胶型高。综合上述分析，本实验选择 201×7 树脂作为处理氰化物的合适树脂，201×7 树脂的结构示意图见图 4.1

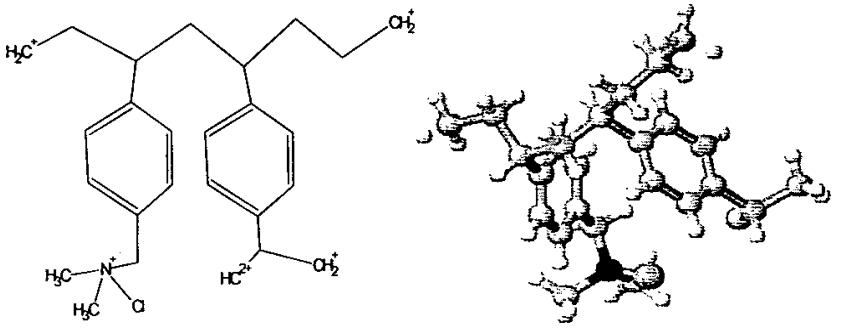


图 4.1 201×7 树脂结构示意图

Fig 4.1 Schematic of constructure for 201×7 resin

4.2 静态吸附实验

吸附实验部分主要采用了静态和动态两种吸附方式，静态吸附更适合于实验室操作，常常用于测定离子的吸附容量和确定吸附条件等；动态吸附适用于工业规模，主要在离子交换柱中操作，树脂用量较大，操作时间较长，吸附效果好于静态吸附。

4.2.1 体积比对吸附的影响

取 10mL 树脂若干份，其他条件相同，比较不同体积下树脂的吸附效果。在从图 4.2 可以看出在一定量树脂的条件下，随着溶液体积的增大，吸附率呈明显的下降趋势，这是因为溶液体积大含氰化物量多，吸附一段时间后会使树脂体积比过小，虽然吸附率很高单位树脂载氰量很低树脂的利用率大大下降，增大树脂用量和工艺成本。综合上面两个因素，静态实验确定溶液和树脂体积比为 20：1 左右。

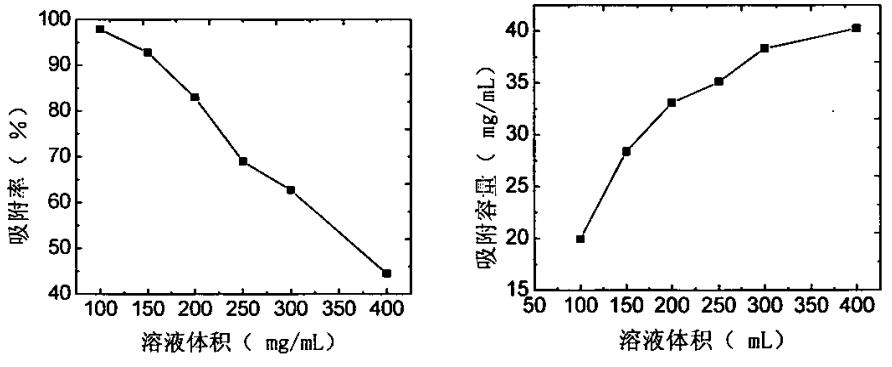


图 4.2 不同体积溶液的总氰吸附率和吸附容量

Fig 4.2 Adsorptive rate and quantities of total cyanide for different volume solution

4.2.2 吸附时间的确定

取 10mL 处理好的树脂，200mL 氰化溶液。常温下进行磁力搅拌，在不同时间点取样分析总氰和铜的含量，分析结果见图 3.1（第 3 章）。从图中看出，刚开始吸附速率很快，在 60min 以后氰和铜吸附率的变化已经趋于平缓，吸附基本达到平衡，本实验采用吸附的时间为 90min。

4.3 动态吸附实验

4.3.1 单柱吸附与串柱吸附

常温下，溶液以 5mL/min 的流速通过离子交换柱（层高 16cm），在一定时间内取样（同时记录流出液体积）分析流出液浓度，直至流出液浓度与流入液浓度一致为止，此时树脂载氰量达到饱和，记录流入液总体积，分析计算氰、铜的吸附率，实验结果见图 4.3。

图 4.3 的饱和曲线表征了离子交换柱的操作行为过程，反映了恒速条件下，不同时刻流出液中离子浓度的变化规律。该曲线由三部分组成：饱和段、部分饱和段和未交换段。从第一个点 c 点开始流出溶液浓度逐渐升高，一直到 b 点曲线趋平，c 点称为贯穿点，或漏过点，此时的流出液体积称贯穿体积（V_B），对应于 V_B 时交换柱所具有的操作容量，称贯穿容量 BTC(break through capacity). 柱内树脂所吸附的离子量可由曲线下面的面积计算求得。图中 b 点成为饱和点或耗竭点，此时的流出液体积称饱和体积，交换柱所具有的容量称为饱和容量。交换柱之利用率，即柱中树脂被利用的程度，可用贯穿容量与饱和容量之比表征。动态吸附中 c 点的确定十分重要，但由于该点浓度很低很难被及时捕捉到，因此工程上规定，流出液中交换离子浓度达到进料液浓度的 3-5%时，便认为交换柱贯穿，同样，流出液中交换离子浓度达到进料液浓度的 95—97%时，便认为树脂饱和。根据图 4.3，可计算该条件下氰化尾液的柱操作参数。

表 4.3 单柱操作参数计算结果

Table 4.3 Computational results for single column running

穿透体积	饱和体积	贯穿容量	饱和容量	交换柱利用率
1200mL	2750mL	2.40g	3.43mol	69.9%

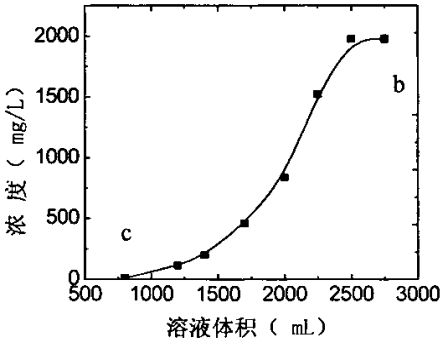


图 4.3 单柱吸附饱和曲线

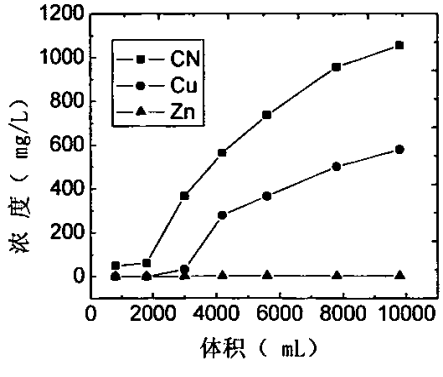


图 4.4 三柱串联吸附饱和曲线

Fig 4.3 Adsorptive saturation curve or single column

Fig 4.4 Adsorptive saturation curves for three columns

从表 4.3 可看出采用单柱交换时交换柱利用率太低，树脂的吸附能力没有充分利用，降低了单位树脂的处理废水量，增加了处理成本。为了避免这个问题，可采用串联吸附的工艺，即当末柱贯穿首柱刚好达到饱和时，将首柱从吸附系统中切换下来进行洗脱。末柱之后再串联一再生后的新柱，原来的第二柱作首柱继续吸附，这就是转圈式操作。多柱操作究竟应串联几个交换柱，这是由该操作条件下的交换区高度决定的。当首柱饱和时，第二柱至末柱的床层总高度应该正好等于一个交换区高度，即当首柱饱和时，交换区刚好移动到末柱尾端。

本实验采用三柱串联，饱和曲线见图 4.4，从图中看出锌的浓度一直很低，铜的次之，总氰最高。这是因为一方面原液中锌的浓度本身就低，另外树脂对锌的吸附效果好于铜[57]，三柱串联处理溶液体积为 10L 左右，将第一个柱子流出液取样，分析结果表明第一个柱子的利用率为 85.7%，树脂层利用率明显提高。

4.3.2 离子交换柱的设计实验

根据 3.4.2 节所述理论基础，采用四个不同层高的树脂床进行实验，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 5、15、25、35 mL/min 的流速，溶液的穿透点浓度按总氰计算，定为 0.05 C_0，实验结果见表 4.4。

表 4.4 模型实验结果

Table 4.4 Results of model experiment

流速	高度	穿透时间	穿透体积	混合液浓度		吸附率	树脂载氰量
				CN	Cu		mg/mL
5	16.44	96	600	52.10	0	96.23	18.4
	25.97	160	1200	40.23	0	97.80	21.4
	34.63	230	1400	38.52	0	98.40	23.4
	43.29	300	1900	46.53	0	97.57	23.6
15	16.44	60	650	28.43	0	98.52	20.41
	25.97	96	1200	28.52	0	98.51	25.12
	34.63	110	1600	35.31	0	98.15	25.03
	43.29	130	2000	57.49	0	96.99	24.73
25	16.44	30	750	37.17	0	98.09	23.90
	25.97	50	1300	31.97	0	98.36	21.30
	34.63	60	1600	12.64	0	99.35	25.82
	43.29	80	2000	47.13	0	97.58	25.36
35	16.44	18	750	27.43	0	98.59	23.42
	25.97	40	1300	42.53	0	98.02	23.16
	34.63	45	1600	31.94	0	98.36	25.56
	43.29	58	2000	36.45	0	98.13	25.50

以 t 为纵坐标对 H 作图得到图 4.5，从图上看出时间和高度成线性关系，且随着流速的增加斜率也在降低。这个结果和理论计算公式(3-32)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 4.5。将表 4.5 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 W，以 m^3(溶液) / [m^2(截面积) · h]，即 m / h 表示，此即液相线速度 v。为了便于计算，以下图中将体积流速换算为线速度进行运算。

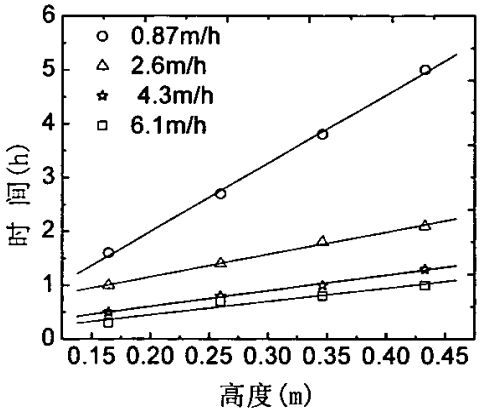


图 4.5 穿透时间和树脂层高度关系图

Fig 4.5 Relation of breakthrough time and resin bed height

从图 4.6 可以看出，随着线速度的增大，斜率 K，饱和吸附容量 q_o，树脂层穿透高度 H_o都在不同幅度的增加，这和经验结论是符合的，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。

表 4.5 交换柱设计计算结果

Table 4.5 Computational results for ion exchange column

流速（m/h）	斜率 k	吸附容量（q_0）	高 度（H_0/cm）
0.87	12.7	21.0	19.5
2.6	4.15	22.5	21.4
4.3	2.92	24.1	21.8
6.1	2.48	28.6	22.0

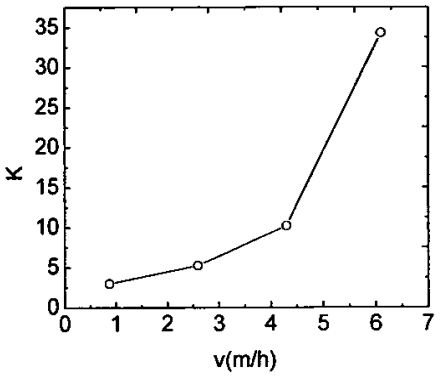


图 4.6 a. *K*、*v* 关系图

Fig 4.6 a Relation of *K*、*v*

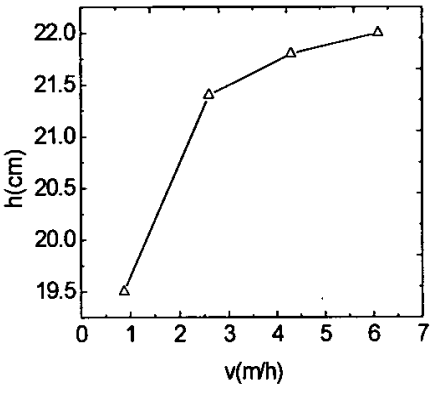


图 4.6.b *K*、*h* 关系图

Fig 4.6 b Relation of *K*、*h*

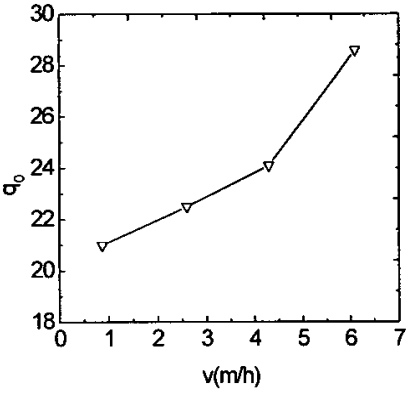


图 4.6.c *K*、 *H*。关系图

Fig 4.6 c Relation of *K*、*H*。

最后，便可根据模型实验得到的上述参数，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_o、H_0 和 K，然后按公式(3-30)计算 t。

4.4 解吸实验

碱性越强的树脂，其去除弱解离性物质的能力就越强，因此其再生效率就越低。若要实现解吸，就必须使解吸剂的极化性要高于被吸附粒子的极化性，或者使用极性有机溶剂，使树脂上的络合阴离子生成不被阴离子树脂吸附的阴离子络合物，或使负电性络合离子转化为正电性络合离子的方法。

用碱再生强碱性阴离子树脂的平衡系数很小，因此不能按常规的方法用碱再生强碱性阴离子交换树脂；另外，由于氰化尾液成分复杂，在解吸负载树脂时应根

据负载树脂上的不同物质的特点采用分步解吸。负载树脂上的活性基团基本上被 CN^-以及 Cu、Zn、Au 等金属的络合物所占据。

4.4.1 一步硫酸解吸

硫酸解吸依靠的主要是弱酸可溶性络合物（WAD）在酸性环境中的溶解特征。锌、镍属于 WAD 氰合物，它们很容易被硫酸溶解，像 $Fe(CN)_6^{4-}$ 属于强酸性络合物不能溶解在酸性溶液中并在酸处理过程中沉淀在树脂空隙内。硫酸解吸的方法和传统的 AVR 法相似，将金属氰合物用酸分解后，通过空气将酸液中的氰化氢气体吹脱并用 NaOH 溶液吸收，不同之处在于后者是直接用酸处理溶液，前者是用酸解吸富含废液中有价金属的树脂，这样不仅使硫酸的用量大大减少，而且大量的废水经过树脂的吸附后没有氰化物和重金属，不用和酸接触，可以作为循环水利用，操作十分简便；然而树脂上负载的部分金属在酸性条件下发生反应，会使树脂变得难以处理，研究表明当废液中铁的含量增加时，硫酸解吸后的树脂颜色为黑色，这种颜色看起来是由绿色的铜氰化物和蓝色的铁氰合物组成的，本文处理的含氰废液中有少部分铁的含量稍高，导致树脂中毒，因此本文对铁的解吸也作了初步的研究。

a 解吸剂的选择

根据文献[20]及选用的离子交换树脂的特点，本实验按酸、碱、盐三类选了 2MNaCl、$2MNaNO_3$、2MNaOH、$2.5\%H_2SO_4$、2MNaSCN 五种试剂做解吸剂。

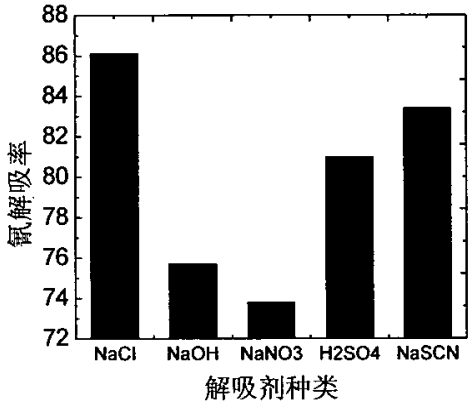


图 4.7 氰的解吸剂的选择

Fig 4.7 Selection of eluants for cyanide

从图 4.7 中看出在选择的几种解吸剂中以 2MNaCl 对氰的解吸率最高，$2.5\%H_2SO_4$ 对氰的解吸率为 81%，$2MNaNO_3$ 解吸率最低。但本实验没有选取 NaCl

做为解吸剂，这主要是考虑到高浓度的 NaCl 溶液盐度过高使树脂漂浮，对铜的解吸率不高，而且解吸后的溶液仍然需要酸化才能回收氰化氢。NaSCN 解吸后的树脂负载了更难解吸的 SCN 离子，使树脂的后续处理麻烦。综合考虑，本工艺采用分步解吸方法首先用酸处理树脂，然后再解吸酸处理后树脂上滞留的金属。

b. 解吸时间的确定

将吸附后的树脂和硫酸溶液一起放入孟氏洗瓶，用空气泵鼓入空气以使 HCN 气体挥发，并用碱液吸收。本文实验结果表明在不进行气体吹脱的情况下，基本没有 HCN 气体挥发出来。HCN 在水中显示出很高的溶解度，并且为使它挥发必须进行大量的充气，HCN 的挥发度可通过亨利定律定量表示[58]：

$$P_g = H_{Xg} \tag{4-1}$$

P_g——气体的分压

H——亨利定律常数

X_g——在水中溶解气体的平衡摩尔分数

低的 pH 值意味着气体的挥发度很低，反之亦然，HCN 气体的挥发度比 N_2、H_2、O_2 等的挥发度都要低几个数量级，酸和氰化物反应的速率很快，因此解吸的速率主要由 HCN 气体的挥发速率控制。

从图 4.8 中看出锌在 1h 以后已基本解吸完全，氰的解吸率没有锌高是因为有铜氰化物仍然在树脂上滞留，从表 4.6 看出铜基本不被解吸下来，1h 后锌、氰解吸率已基本不变，因此解吸时间确定为 1h。

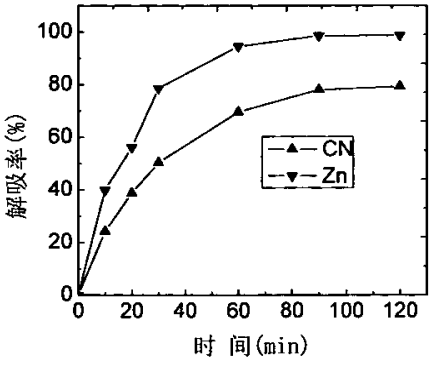


图 4.8 锌氰络合物的解吸

Fig 4.8 Elution of zinc cyanide complexes

表 4.6 H_2SO_4对 201×7 树脂的选择性解吸

Table 4.6 Selective elution for 201×7 resin with H_2SO_4

	CN	Cu	Zn
浓度(mg/L)	17550.9	25.49	362.4
解吸率(%)	82.5	3.0	95.6

c. 硫酸浓度的确定

选 7 种不同浓度的硫酸分别解吸相同量的树脂，分析碱吸收液中氰的浓度，并得到图 4.9。从图 4.9 看出当硫酸的浓度大于一定数值（20g/l）后对氰的解吸没有明显的影响，这是因为硫酸的解吸主要是靠 H^+的作用分解树脂上负载的氰化物，转变成阳离子达到脱洗的目的，而不是像 NaCl 溶液主要靠高浓度的 Cl^-和树脂中的氰化物竞争活性位置，但是当硫酸浓度过低解吸率有明显的下降，这是因为树脂上随着 HCN 气体的挥发溶液中 H^+会减少，低浓度的 H^+形成 HCN 能力有限[59]。本实验采用 2.5%（20g/l）的硫酸作为合适的浓度。

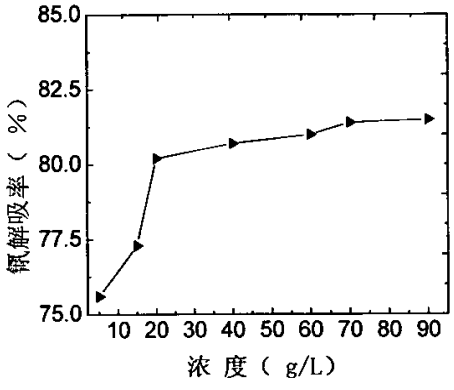


图 4.9 不同浓度的硫酸对氰的解吸曲线

Fig 4.9 Elution curve of cyanide with different concentration H_2SO_4

d. 温度的影响

分别在 25℃、30℃、35℃、40℃、45℃下，用浓度为 2.5%的 $H_2SO_4$60mL 解吸 20mL 吸附后树脂，并用 100mL、1mol/l 的 NaOH 吸收逸出的 HCN 气体，解吸时间为 1.5h。结果如图 4.10 及图 4.11 所示，从中看出随着温度的升高氰的解吸速率提高很快，在 40℃时只需 20 分钟解吸就达到平衡。

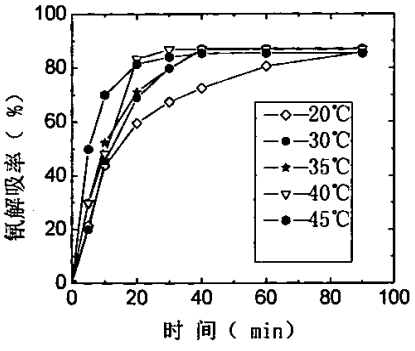


图 4.10 不同温度下氰的解吸曲线
Fig 4.10 Elution curve of cyanide on different temperatures

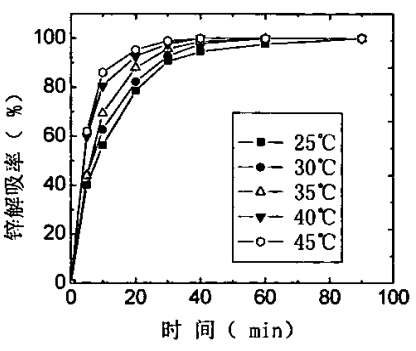


图 4.11 不同温度下锌的解吸曲线
Fig 4.11 Elution curve of zinc on different temperatures

4.4.2 二步氨水解吸

从红外分析图谱（图5.1）和X射线能谱分析（图5.2）看出，硫酸解吸后的树脂上氰的谱峰强度大大变弱但仍然存在，锌的峰已经消失，铜的峰没有变化。因为硫酸将树脂上的氰和锌解吸下来后，CuCN（固）沉积在树脂的内表面， CuCN不溶于水，醇和稀酸中，溶于氨水和氰化碱溶液中[60]，也有文献表明[61]，$Fe_2(SO_4)_3$可以溶解并解吸CuCN，但考虑到氰化碱溶液是剧毒物质，$Fe_2(SO_4)_3$溶液又引入了新的杂质铁离子并容易造成树脂的污染，故本实验采用廉价且无毒的氨水作为铜的解吸剂。

用氨水解吸铜，依据的基本原理是将固态的CuCN转化为阳离子从而达到从阴离子交换树脂上被洗脱下来的目的。解吸液颜色为深蓝色，这是因为$Cu(NH_3)_2^+$不稳定，在空气中很容易被氧化：

$$2Cu(NH_3)_2^+ + 4NH_3 \bullet H_2O + 1/2O_2 = 2Cu(NH_3)_2^+ + 2OH^- + 3H_2O \qquad (4\text{-}2)$$

然而氨水并不能将铜全部解吸下来，在碱性环境中，随着游离氰根的生成，理论上会有一部分 Cu 继续反应生成 $Cu(CN)_2^-$，因此解吸率有待提高[62-63]。

解吸液颜色为深蓝色，即铜氨络合离子的颜色。

a. 温度对氨水解吸的影响

量取硫酸解吸后的树脂若干份，分别在 25℃、30℃、35℃、40℃、45℃下用相同浓度的氨水解吸 2h，分析解吸液中铜的浓度，计算解吸率。分别以不同温度下的解吸率和-lnk 对时间 1/T 作图，如图 4.12-4.13 所示。

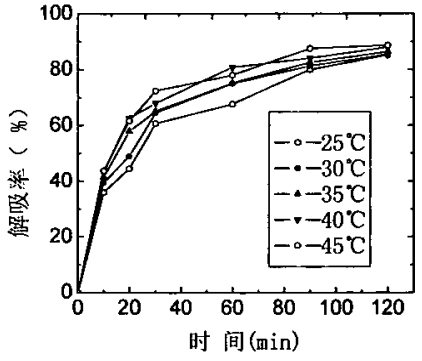


图 4.12 不同温度下氨水对铜的解吸曲线
Fig 4.12 Elution curve of copper with ammonia on different temperature

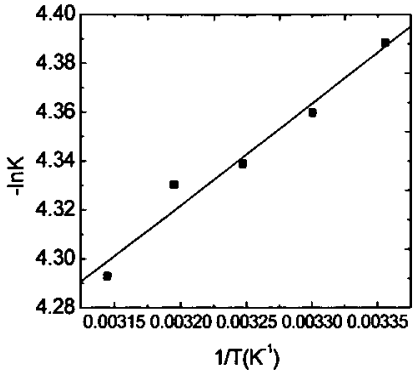


图 4.13 氨水对铜的解吸-lnK-1/T 曲线图
Fig 4.13 Relation of -lnK and 1/T for copper elution

由公式计算得到不同温度下的速率常数，见表 4.7：

表 4.7 不同温度的速率常数计算结果

Table 4.7 Results of rate constants at different temperature

	298K	303K	308K	313K	318K
速率常数	0.01242	0.01278	0.01305	0.01307	0.01394

由阿伦尼乌斯方程：

$$-\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (4\text{-}3)$$

其中 k—速率常数（s^{-1}）；E_a—活性能（$kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$）；$R$—摩尔气体常数（$8.315J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$）；$T$—温度（K）；A—指前因子，其单位与 R 相同。以 $-lnk$ 对 1/T 作图，如图 4.13 所示。由图 4.13 得到解吸表观活化能为 3.47kJ/mol，表明反应速率对温度不敏感，即温度对反应速率的影响不大。

b. 氨水浓度的确定

量取 6 份硫酸解吸过的树脂各 10mL，分别用浓度为 3%、5%、6%、7%、8%、9%等不同浓度的氨水在磁力搅拌器中搅拌 120 分钟，并在 10、20、30、60、90、120 分钟取样分析解吸液中铜的浓度，计算解吸率。

在不同的氨水浓度下，以时间对解吸率作图，如图 4.14 所示。

从图 4.14 中可以看出，随着浓度的增加，铜的解吸率有明显的提高，浓度高的氨水溶液解吸速率快，8%和 9%的氨水对铜的解吸率相差 0.5 个百分点，这说明氨水的量已经基本满足溶解 CuCN，再增加浓度已经没有明显的效果。实验确定解吸时间为 2h，氨水浓度定为 8%。

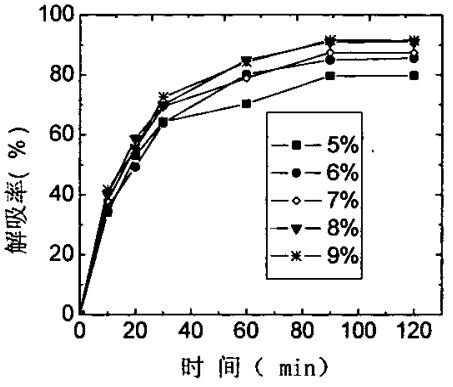


图 4.14 不同浓度的氨水对铜的解吸曲线

Fig 4.14 Elution curve of copper by different concentration ammonia

c. 超声场强化氨水解吸

近几年来，超声波在湿法冶金及化工领域的研究逐渐受到关注。超声波由于可以产生机械效应、热效应和声空化作用，加速反应或启动新的反应通道，提高化学产率或获取新的化学反应物，已经被广泛应用于化工、医药工业、工业焊接、废水处理和材料的改性等诸方面。拟将超声波强化引入离子交换树脂回收氰化物的工艺过程中，试图利用超声波的机械效应、热效应和声空化作用，用以加快树脂解吸过程的传质速率，提高吸附于树脂上的铜离子的解吸效率，同时发现了其对氰化物与金属离子解吸过程的影响规律，提高氰化物综合回收利用的效率。

在其他条件相同的情况下，一组实验不加超声波，另一组实验采用超声场强化，比较实验结果。将两组实验数据绘制图，从图 4.15-4.16 看出加入超声波后铜的解吸率和解吸速率有明显的提高。加入超声波后，1h 的解吸效果明显好于无超声波 2h 的解吸率，通过对速率常数的计算，不加超声波的解吸速率常数为 $0.967\times10^{-2}s^{-1}$，加超声波后解吸速率常数为 $2.96\times10^{-2}s^{-1}$，从中看出加超声波后速率提高了近 3 倍。

用超声波强化氨水解吸中的应用在本论文涉及到的文献中尚未见报道，因此本实验是首次探索，从实验结果看超声波的作用很显著，具有较大的应用潜力和重要的工业利用价值，有待进一步深入研究。

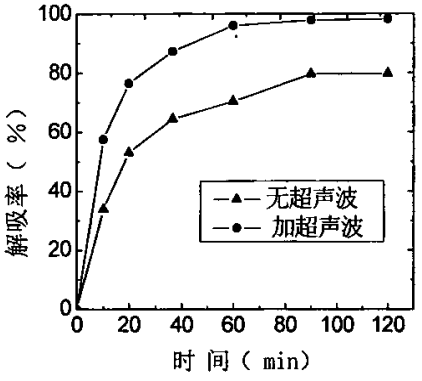


图 4.15 超声波在氨水解吸铜中作用

Fig 4.15 Effect of ultrasonic on the copper elution

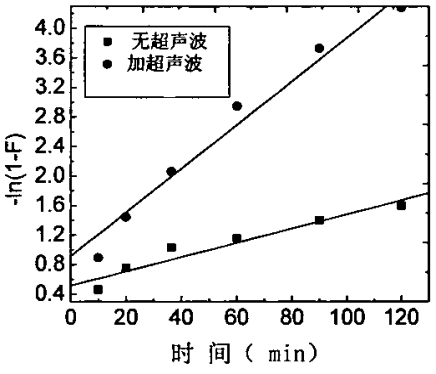


图 4.16 加超声波场前后的速率常数

Fig 4.16 Rate constants with ultrasonic

4.4.3 树脂再生循环实验

为了检验树脂的再生性能和稳定性，对一定量的树脂进行循环全流程实验。流程如图 4.17 所示

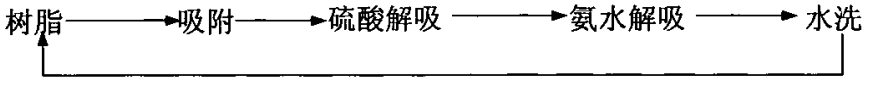


图 4.17 循环吸附/解吸工艺

Fig 4.17 Process of cycle adsorption/elution

每次全流程实验条件完全相同且均采用最优条件。取 50mL 树脂，750mL 原液，吸附后树脂先用 2.5%H_2SO_4 解吸，再用 8%的 NH_4OH 解吸，树脂用水洗至中性后返回继续吸附，重复进行。

表 4.8 树脂再生循环实验结果

Table 4.8 Experimental results of regeneration for resins

次数	吸附率（%）		解吸率（%）	
	CN	Cu	CN	Cu
1	88.4	86.4	88.6	95.3
2	77.6	73.6	82.1	91.3
3	77.2	76.8	87.4	87
4	77.3	74.8	79.2	83
5	83.6	79.7	75.02	82.7
6	81.3	79.7	69.9	80.3
7	74.3	75.1	67.6	78.9

从表 4.8 中看出总氰和铜的吸附率基本稳定在 80%左右，相对而言解吸率有下降的趋势，这可能是废水中的其他杂质富集干扰。如果吸附率降低到 60%以下，

采用两次解吸将树脂上残余的氰化物解吸下来，利用一定次数后，可用热的浓盐酸处理。

图 4.18-4.19 显示了 7 次循环吸附率和解吸率的趋势线，从图中可以很鲜明的看出它们的变化趋势。

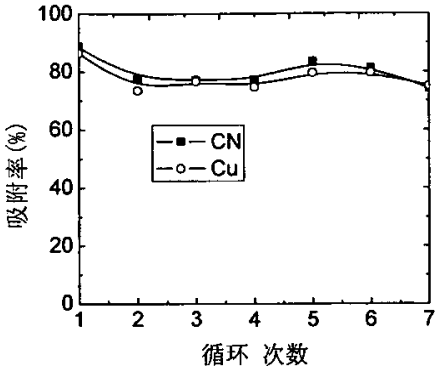


图 4.18 201×7 树脂吸附循环

Fig 4.18 Adsorptive cycle for 201×7 resin

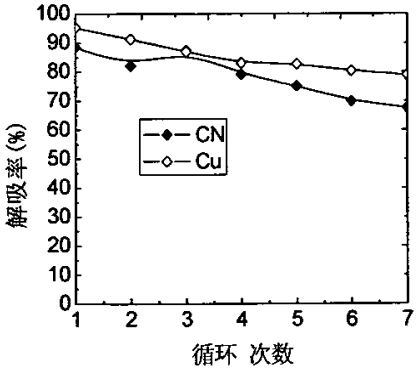


图 4.19 201×7 树脂解吸循环

Fig 4.19 Elution cycle for 201×7 resin

除了吸附率和解吸率外，树脂的机械强度也是树脂用于实际生产的重要指标，如果树脂的机械强度不够会导致树脂循环利用次数降低，成本提高，尤其是当要处理的是矿浆时树脂的强度更为重要。因此研究树脂的耐磨程度是一项十分重要的工作。

为了检测其耐磨度对吸附前和循环 7 次后的树脂分别进行了扫描电镜，图 4.20 为放大 40 倍的扫描电镜，图 4.21 为放大 100 倍。从图 4.20 上看不出变化，树脂表面基本一样，继续放大，从图 4.21 中看出， 7 次循环后的树脂表面部分地方基本没有破裂，树脂形状完好，因此该树脂的机械强度令人满意。

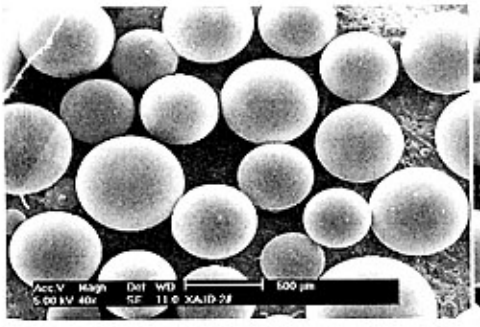


图 4.20.a 新树脂 40 倍扫描电镜

Fig 4.20 a Microphotograph×40 for fresh resins

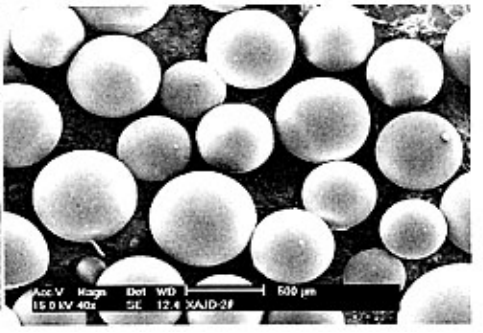


图 4.20. b 7 次循环后树脂 40 倍扫描电镜

Fig 4.20 b Microphotograph×40 for resins after seven adsorption and elution

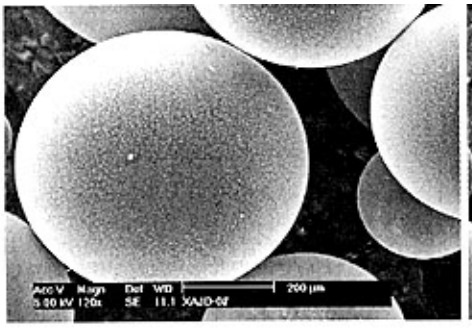


图 4.21.a 新树脂 100 倍扫描电镜

Fig 4.21 a Microphotograph×100 for fresh resins

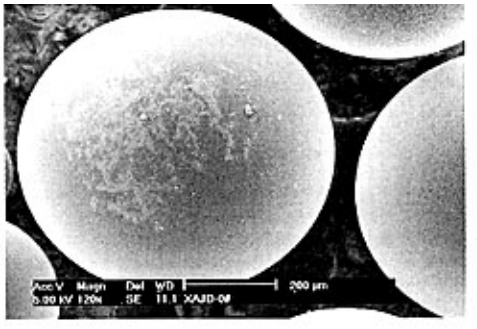


图 4.21.b 7 次循环后树脂 100 倍扫描电镜

Fig 4.21 b Microphotograph×100 for resins after seven times adsorption and elution

5 解吸铁的初步研究

当溶液中含有铁元素时，酸解吸后树脂会呈现出深蓝色，使用几个循环后树脂对氰的吸附率降低。分析氰化废液中铁元素的含量为 80mg/L 左右，尽管铁的含量不高，但是由于铁解吸起来复杂，铁的含量高时容易造成树脂中毒，同时发现吸附含铁溶液和解吸时，在不同的操作步骤，树脂在颜色上也出现不同的变化[26]。为了进一步研究铁在交换过程中的变化，首先对树脂进行了全面的检测和分析。

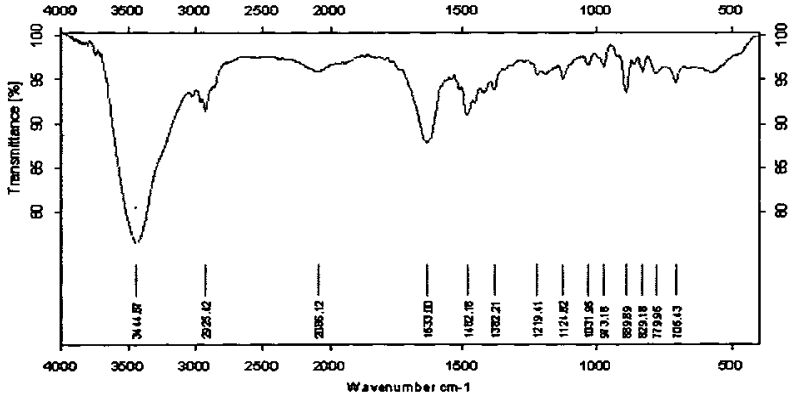
5.1 树脂的检测分析

5.1.1 树脂的红外谱图分析

将吸附前后和硫酸解吸后的树脂用水洗至中性，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 5.1a，b）可看出，两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}，1480cm^{-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 1,4-二取代苯存在[64,65]；以上事实证实了树脂的预期结构。

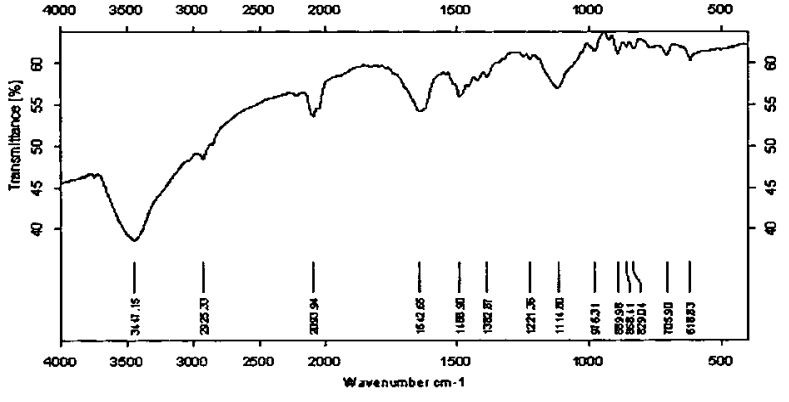
通过谱线（图 5.1a，b）对比发现，201×7 树脂吸附前后 C=C 的特征吸收峰由 1642.66 cm^{-1} 移至 1617.24 cm^{-1} 且减弱，苯环上连接的季胺基团特征吸收峰由 1482.18cm^{-1} 移至 1487.04 cm^{-1},且强度增大，1382.21cm^{-1} 处的特征吸收峰将近消失并移至 1421.01cm^{-1} 处，而在 2092.71cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰为氰根(-CN)的吸收峰,其它谱线在吸附前后基本没变。由此推测 201×7 树脂在吸附氰化物前后，氰根(-CN)和－OH 发生阴离子交换。谱线(c)表明经过硫酸解吸后，氰根(-CN)仍然存在但其强度大大减弱，这是因为硫酸解吸了大部分的氰根(-CN)。经过硫酸处理后的树脂在谱图上发生了很大的变化，指纹区的吸收峰明显减弱。

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。



(a) 吸附前树脂红外谱图

(a) IR figure of resins before adsorption



(b)吸附后树脂红外谱图

(b) IR figure of resins after adsorption

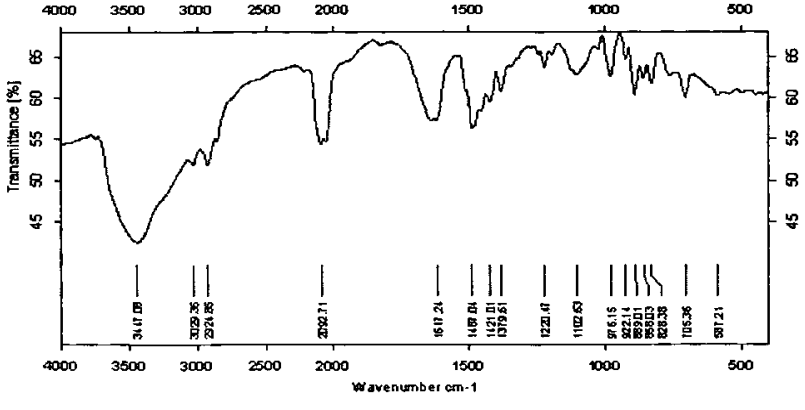
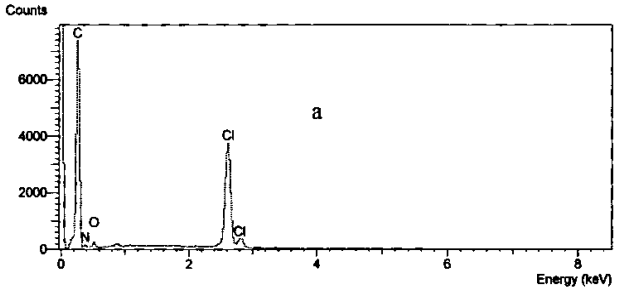


图 5.1 树脂红外光谱分析 (c)硫酸解吸后树脂红外谱图

Fig 5.1 IR analysed of resins（c）IR figure of resins eluted by H_2SO_4

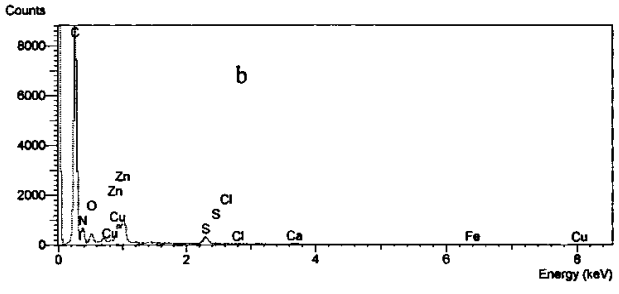
5.1.2 树脂的 X 射线能谱分析（XPS）

X 射线光电子能谱(X—ray Photoelectron Spectroscopy，简称 XPS) 是目前最广泛应用的表面分析方法之一，主要用于成分和化学状态的分析。根据测量所得的 X 射线光电子谱峰位置，可以确定表面存在哪些元素以及这些元素存在于什么化合物中，这就是定性分析。吸附前后和硫酸解吸后树脂分析结果见图 5.2。



(a)吸附前树脂 XPS 分析图

(a) XPS figure of resins before adsorption



(b) 吸附后树脂 XPS 分析图

(b) XPS figure of resins after adsorption

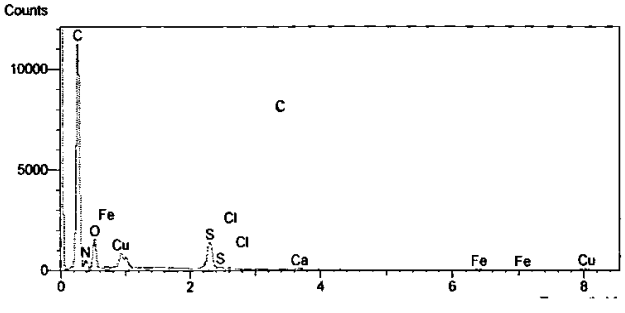


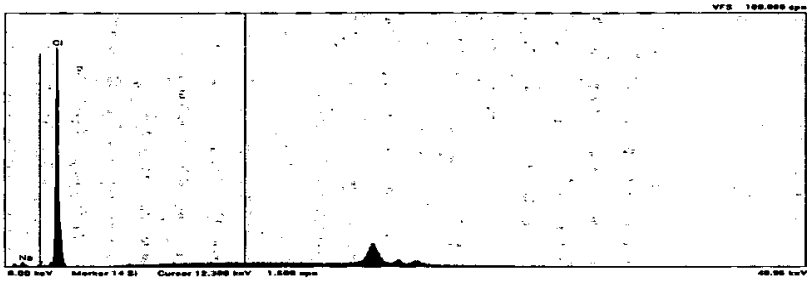
图 5.2 XPS 分析结果图 (c) 硫酸解吸后 XPS 分析图

Fig 5.2 Analysed figure by XPS （c）XPS figure of resins eluted by H_2SO_4

从图 5.2(a)中看出原树脂主要转型为 Cl 型树脂，检测出 Cl、C、N、O 元素。从(b)图中看出吸附后的树脂上检测到吸附的 Zn、Cu、Fe 等元素，根据谱峰的强度，可以看出 Zn 元素在树脂表面的含量最多，这和 Zn 的强吸附性能是一致的，从(c)图中看出，硫酸解吸后除了 Zn 元素没有外，其他元素 Cu、Fe 仍然存在，但由于它们含量不多和检测的手段针对的主要是树脂的表面等原因，他们的谱峰强度较弱，该分析结果印证了以上实验的化学分析结果并证明了实验中的合理推断。

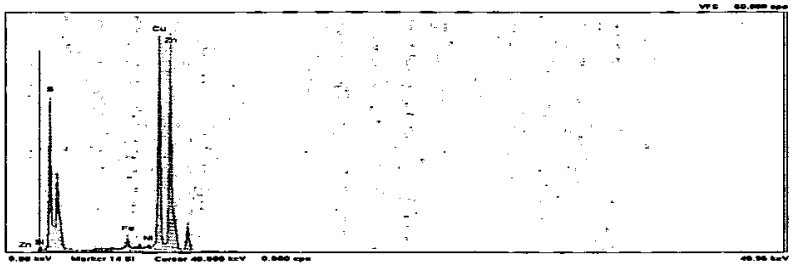
5.1.3 树脂的 X 射线荧光分析

X 射线荧光分析元素范围更广，能分析 Na 以后的所有金属，分析方法更



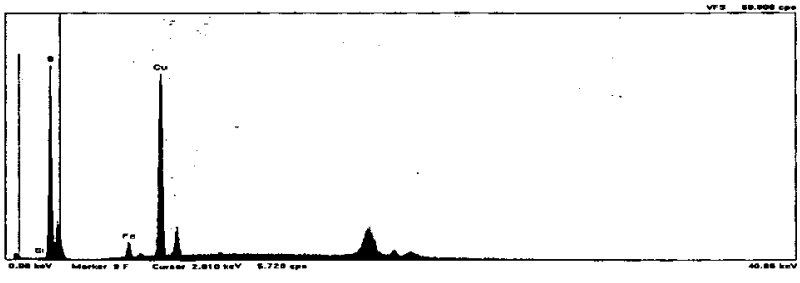
（a）吸附前树脂 X 荧光分析图

(a) X-ray fluorescence figure of resins before adsorption



(b)吸附后树脂 X 荧光分析图

(b) X-ray fluorescence figure of resins after adsorption



(c)硫酸解吸后 X 荧光分析图

（c）X-ray fluorescence figure of resins eluted by H_2SO_4

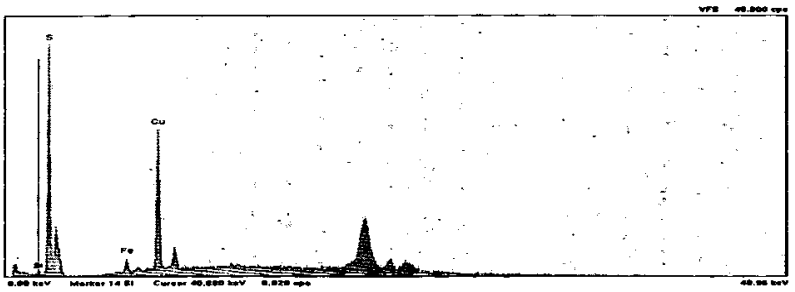


图 5.3 树脂的 X 荧光分析结果(d)氨水解吸后 X 荧光分析图

Fig 5.3 Analyse of resins by X-ray fluorescence

(d) X-ray fluorescence figure of resins eluted by ammonia

为简便。为了进一步检测树脂上所含元素，进行了 X 射线荧光分析，分析结果见图 5.3。

从图 5.3 中看出，吸附前树脂主要为 Cl 型，Cl 元素吸收峰很高，S 元素谱峰的出现表明树脂上含硫类化合物，结合红外图谱，SCN^-的吸收峰位置为 2190-2130，同 CN^-重合，从而推测出树脂上有 SCN^-。吸附后树脂由于 Cl 离子地交换作用，已经没有 Cl 元素，代替的是 Zn、Cu、Fe、S 等元素。硫酸解吸后的荧光图谱上面已经没有锌离子的谱峰，这和实验结果是一致的，硫酸将锌几乎全部解吸，而铜没有解吸下来。氨水解吸后铜仍然有一部分没有解吸下来，铁也在树脂上。实验中测得的结果是铜的解吸率是 85%左右。

5.2 树脂的灰化实验

为了对树脂上所负载金属进行量的确定，作了树脂的灰化实验，分别取吸附前、吸附后、硫酸解吸后和氨水解吸后的树脂称重，然后放入马弗炉中在 600℃进行烘烤 10 个小时，然后称重灰化后的树脂，计算失重。将灰化后的树脂用酸定溶，用原子吸收法测其中的金属元素。分析结果见表 5.1

表 5.1 树脂所载金属含量分析结果

Table 5.1 Results of metallic content on resins

	CN(mg/mg)	Cu(mg/mg)	Zn(mg/mg)	Fe(mg/mg)
吸附后	41.98	14.62	14.4	0.582
酸解吸后	7.076	14.04	0	0.58
氨水解吸后	7.328	1.24	0	0.585

从表 5.1 看出，铁的含量在树脂上基本没有变化，氨水解吸后的树脂上载少量的铜，这和溶液中的分析结果一致，CN 的结果是根据溶液中分析推出的。酸解吸后 CN 为 0.272mmol, Cu 为 0.219 mmol，Fe 为 0.010 mmol。根据正负电荷数相等及配位情况，Cu：CN=1：1，Fe：CN=1：6 的情况基本吻合。

5.3 铁的化合物分析

从图 5.1 红外分析谱图中判断硫酸解吸后负载的化合物为氰化物，从 X 射线能谱分析中看出硫酸解吸后树脂上的金属离子为 Cu、Fe，因此在树脂上形成的化合物必由这三种元素组成，分析化合价的结果 Fe 为+3，Cu 为+2 价。

用硫酸解吸后，树脂上原来的 $Fe(CN)_6^{4-}$和 H^+发生反应：

$$Fe(CN)_6^{4-} + H^+ = H_4[Fe(CN)_6] \quad (5\text{-}1)$$

$H_4[Fe(CN)_6]$是白色结晶物质，其溶液呈强酸性，在空气中它逐渐被分解

$$H_4[Fe(CN)_6] = Fe(CN)_2 \cdot 4HCN \quad (5\text{-}2)$$

$Fe(CN)_2$氧化成 $Fe(CN)_3$，为黑蓝色。将酸解吸后的树脂放于空气中，不久颜色变为深蓝色，或者向稀硫酸中加入 H_2O_2,树脂也立即变为深蓝色。这都表明了这一过程的变化是由 Fe^{2+}氧化成 Fe^{3+}所致。

除此之外 $Fe(CN)_6^{4-}$还是一个很强的沉淀剂，与一系列金属阳离子反应生成难溶物，溶度积在 10^{-13}-10^{-17}之间，还能同 Fe^{3+}生成难溶的普鲁士蓝沉淀，见反应式（3-13、3-14、3-15）。那么树脂上会不会出现这样的沉淀呢，理论上会有。但是从图 5.2 看出，树脂上没有锌元素。这说明尽管在解吸过程中 Zn^{2+}和 $Fe(CN)_6^{4-}$同时出现在树脂内部，它们并没有在树脂内部生成难溶的沉淀，为什么会出现这种现象呢，考虑到 $Fe(CN)_6^{4-}$的特殊结构已经在树脂内部占用了 4 个活性基团。其原因与离子交换树脂的内部结构有关，具体原因需借助仪器进行更深一步的研究。$Cu(CN)_4^{3-}$在酸性条件下发生反应（3-11）生成 CuCN 负载在树脂上，暴露在空气中易氧化为 $Cu(CN)_2$。

结合仪器分析、化学分析与灰化实验，得出如下推测结果：

1）树脂上的铁在酸性解吸过程发生变化较大，铁为+3 价，存在形式可能为：$H_4[Fe(CN)_6]$（在溶液中不与空气接触），$Fe(CN)_3$（暴露在空气中）。

2）树脂上没有 $Zn_2[Fe(CN)_6]$生成，详细原因有待进一步研究。

3）树脂上的铜以 $Cu(CN)_2$ 的形式存在。

5.4 解吸铁的探索性实验

当溶液中出现铁氰络合物时，采用酸的解吸工艺便会有一定的冒险，因为铁氰合物在酸性条件下容易生成沉淀。因此，较合适的方法是在酸处理之前清除铁的影响。根据文献资料，本实验选择了 $NaNO_3$ 作为第一步解吸。先采用 2M $NaNO_3$ 解吸，然后用硫酸和氨水解吸[66,67]，实验结果见表 5.2。

表 5.2 含铁氰化物溶液的解吸过程

Table 5.2 Elution process of solution containing ferro-cyanide

试剂	解吸率（%）			
	氰	铜	锌	铁
$NaNO_3$	18.3	22.4	0.9	61.5
H_2SO_4	62.6	0.4	86.5	0
$NH_3 \cdot H_2O$	0	64.5	0	0

从表 5.2 中可以看出 $NaNO_3$ 从树脂上解吸铁的同时，解吸了部分铜，而且解吸液中氰的含量为 1500mg/L 左右，这说明 $NaNO_3$ 的解吸主要是靠高浓度的 NO_3^- 的竞争作用从树脂上竞争 $Fe(CN)_6^{4-}$和 $Cu(CN)_4^{3-}$的位置，解吸不够彻底。

另一条可行的途径是用 $Zn(CN)_4^{2-}$作为解吸剂，解吸铁。这是因为 $Zn(CN)_4^{2-}$ 的吸附效果最好，与树脂的亲和力大于 $Fe(CN)_6^{4-}$，实验用适当浓度的 $Zn(CN)_4^{2-}$ 亦可得到一定的效果。

本文的研究重点不是铁的解吸，在这里只做了少量的探索实验，需要进一步深入研究。

6 结论与建议

6.1 结论

1. 在选取的 D261、D301、D296R 和 201×7 四种离子交换树脂中，实验结果表明 201×7 树脂在吸附率、耐磨性和价格方面均有明显的优势，是一种适合用于回收提金尾液中氰化物的树脂。

2. 动力学研究表明 201×7 树脂吸附过程符合液膜扩散机理，201×7 树脂对总氰的吸附速率常数为 $2.18\times10^{-3}s^{-1}$，铜的吸附速率常数为 $1.29\times10^{-3}s^{-1}$。

3. 通过离子交换平衡的研究画制离子交换等温线，其结果表明吸附平衡符合 Freundlish 模型，随着水相的平衡，氰和铜浓度的增加，树脂的吸附量也增加。从树脂的平衡等温直线的斜率和截距可以求得：201×7 树脂对吸附总氰的 Freundlish 常数 K 为 15.85，n 为 4.50。

4. 计算出本实验条件下 201×7 树脂常温吸附过程的热力学参数：ΔH =1.473 kJ·mol^{-1}，ΔG =-10.966kJ • mol^{-1}，ΔS =42.45 J·mol^{-1}·K^{-1}。

5. 静态吸附实验结果确定的吸附较佳条件为：溶液与树脂体积比=20：1，吸附时间 1.5h 左右，吸附温度常温。

6. 从五种解吸剂中选择了硫酸作为最佳的解吸剂，并确定了两步解吸的工艺路线。硫酸解吸实验结果确定了较好工艺条件：氰的解吸时间为 1h,硫酸浓度为 2.5%，操作温度为常温。

7. 硫酸解吸后的树脂上负载了铜，铜的解吸实验结果表明，铜的解吸时间为 2h，温度为常温，氨水浓度为 2%-8%时效果较好，超声波对解吸效率有显著提高，速率常数从 0.967×10^{-2} s^{-1} 提高到 2.96×10^{-2} s^{-1}。

8. 树脂再生循环实验表明树脂吸附解吸循环时性能稳定，吸附率均在 80%左右，电子扫描电镜结果表明树脂的机械强度足够，在 7 次循环后树脂循环性良好。

9. 扩大实验表明树脂吸附并解吸氰化物工艺能够稳定运行，经济和环境效益良好，为工业设计提供了重要的技术支撑。

10. 本文参考配置氰化物溶液的研究方法首次对工厂实际废氰化原液的树脂吸附表观动力学和热力学做了研究，结果表明树脂对原液的吸附速率仍然遵循液膜扩散理论，但是所测吸附速率常数降低很多。

6.2 建议

1. 在解吸工艺中，氨水的用量过大造成工艺成本增加，同时氨水有易挥发和刺激性气味等缺点，建议向氨水中加入一些其他试剂如氯化铵等继续研究。

2. 研究过程发现，塑料桶内废液的成分随时间会发生变化。建议对氰化厂废液进行静放实验，分时段分析溶液中相关离子的变化情况。

3. 对吸附和解吸后的树脂进行深度检测分析。

4. 铁的解吸有待进一步研究，一种方法是选择出不吸附铁的树脂；另外就是解吸法，建议在酸化树脂前解吸铁。

参考文献

[1] 仲崇波,王成功, 陈炳辰. 氰化物的危害及其处理方法综述. 金属矿山, 2001, 29 (5): 44.

[2] 格鲁什科Я M著. 工业废水中有害无机化合物, 北京:化学工业出版社,1984.

[3] 国外含氰废水处理技术选编. 上海：上海科学技术情报研究所. 1973.

[4] 顾桂松,胡湖生. 含氰废水的处理技术最近进展. 环境保护, 2000, 2: 16-19.

[5] 兰新哲,张聪惠等. 提金氰化物回收循环再用技术新进展. 黄金科学技术, 1999, 13 (7):40-45.

[6] 兰新哲,宋永辉,廖赞.含氰尾液综合回收研究. 稀有金属, 2005,29(4):493-496

[7] 任钦,张秀芝,仉琦. 离子交换——气态膜法回收氰化物.膜科学与技术, 1993,4.

[8] 梁达文. 含氰废水处理方法评价. 玉林师范学院学报，2004, 25(3)：48-52.

[9] 刘想之. 液膜法回收农药废水中氰化物的研究. 化工矿物与加工, 1995,6.

[10] 金美芳, 温铁军等. 液膜法从金矿贫液中除氰及回收氰化钠的小型工业化试验. 膜科学与技术, 1994, 4：42-46.

[11] 何敏，兰新哲，朱国才. 强碱性阴离子交换树脂对氰化物的吸附性能及机理研究.西安建筑科技大学硕士研究生论文，2005,6.

[12] 高大明. 含氰废水治理技术 20 年回顾. 黄　金，2000, 21(1): 46-50

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

[14] K. Fernando, T. Tran, etal. 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.

[15] 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.

[16] A.B.Nesbitl, F.W.Petersen. Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin. Sci.Technology, 1995, 30 (5): 2979-2988.

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

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

[19] 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.

[20] D. Bachiller, M. Torre, M. Rendueles. Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper. Minerals Engineering, 2004 (17): 767–774.

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

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

[23] 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.

[24] 廖赞，兰新哲，朱国才.用强碱性阴离子交换树脂回收氰化物的研究.西安建

筑科技大学硕士研究生论文，2005,6.
[25] 宋永辉,兰新哲.收缩核模型在树脂回收氰化物中的应用.有色金属，2006，58(1).
[26] 何敏，朱国才，兰新哲. D296R 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(12)：62-65
[27] 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, 26(3)：37-42.
[28] 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.
[29] 党晓娥，宋永辉，兰新哲，周军. 黄金冶炼厂含氰废水中氰化物分析方法的研究. 西安建筑科技大学学报，2004.6, 36(2)：156-159
[30] D·巴西勒尔等. 用离子交换法回收含铜金矿石污水中的氰化物. 国外金属矿选矿. 2005，3：39-43.
[31]Fleming, Cromberge.C. The elution of aurocyanide from strong and weak-base resins.Mine.Metal.1984,84(9):269-280.
[32] A.Gupta, E.F.Johnson et al. Investigation into the ion exchange of the cyanide complexes of Zinc (2+), Cadmium (2+), and Copper (1+) ions. Ind.Eng.Chem.Res. 1987, 26: 588-594.
[33] G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, D.C. Shallcross. Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions. Hydrometallurgy, 2000 (56): 217–236.
[34] Coltrinari; Enzo L. Method for recovery of cyanide from waste streams. USA: 750419, 1986.
[35] Crits; George J. Cyanide recovery. USA: 176355, 1981.
[36] A.L. Silva, R.A. Costa, A.H. Martins. Cyanide regeneration by AVR process using ion exchange polymeric resins. Minerals Engineering, 2003 (16): 555–557.
[37] Versiane A. Lea˜o, Grant C. Lukey. The dependence of sorbed copper and nickel cyanide speciation on ion exchange resin type. Hydrometallurgy, 2001(61) :105–119.
[38] Bozena N. Kolarz，Dorota Jermakowicz-Bartkowiak.Influence of the structure of chelating resins with guanidyl groups on gold sorption. Reactive & Functional Polymers 1999, 42: 213–222.
[39] Versiane A. Lea˜o, Grant C.Lucky. The effect of resin structure on the loading of copper and iron cyano complexes. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2001, 19 (3):507-530.
[40] G.C. Lukey. Raman study on the speciation of copper cyanide complexes in highly saline solutions. Hydrometallurgy, 1999(53): 233–244.
[41] 姜雪英，李文，孙国栋. 用无水乙醇作溶剂测定水和废水中的氰化物. 中国环境监测，1997，13(1)：22-24.
[42] 张文德，赵文芬.一种快速测定水中痕量氰化物的试纸比色法. 环境与健康杂志，1996，13(6)：265-266.
[43] 刘经才,丘山,丘星初. 废水中总氰化物测定的新方法.中国环境监测，2000,16(5):35.

[44] 张冬亭. 氰化物测定机理的研究. 工业安全与环保, 2002, 28 (9): 39.
[45] 祖英春. 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: 76-79.
[46] 张文德,赵文芬.一种快速测定水中痕量氰化物的试纸比色法. 1996,13(6): 265.
[47] 马荣骏. 离子交换在湿法冶金中的应用. 北京：冶金工业出版社，1991.
[48] G.L. Miltzar $Zn(CN)_4^{2-}$eka. C.H.Sampaio.Cyanide recovery in hydrometallurgical palnts:use of synthetic solutions constituted by metallic cyanide complexes. Minerals Engineering, 2002 (15): 5–82.
[49] 姜志新等. 离子交换分离工程. 天津:天津大学出版社. 1992:429-430.
[50] 刘峙嵘,刘欣萍,彭雪娇. 阴离子交换树脂 F3 吸附铼的研究. 稀有金属, 2002, 26 (3)：221-224.
[51] 董彦杰. 707 阴离子交换树脂吸附钽的性能及动力学研究. 湿法冶金. 1997, 61 (1)：31-33.
[52] 李明愉,曾庆轩. 离子交换纤维吸附儿茶素的热力学. 化工学报，2005, 56 (7):121.
[53] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学. 北京：高等教育出版社,1990.
[54] Garcla DelgadoR A, Cotouelo MinguezLM, RodfiguezJJ. Equllibrum study of single solute adsorption of anion surfactants with polymeric XAD resins. Sep.Sci.Technol. 1992, 27 (7):975—987.
[55] 李爱民,张全兴,刘福强,费正皓.酚类化合物在酚式羟基聚苯乙烯树脂上吸附的热力学研究. 离子交换与吸附,2001,17(6):515—525.
[56] 李春华. 离子交换法处理电镀废水. 北京：轻工业出版社. 1989：31-38.
[57] Nasiman Saparia, Azni Idris, Noor Hisham Ab. HamidC. Total removal of heavy metal from mixed plating rinse wastewater. Desalination 1996(106): 419-422.
[58] 刘新锦. 无机元素化学. 北京：科学出版社. 2005.1.
[59] 刘协桂，沈士德. D301 树脂吸附金的机理研究. 黄金，1991, 12 (9): 29-31.
[60] R.A.尼维罗斯 等. 从选金厂的高铜废液中回收氰化物. 国外金属矿选矿,1999.6.
[61] Jom, Versiane Albis leao et al. Cyanide recycling using strong ion-exchange resins. Minerals, Metals & Materials Society, 1998(50): 71-80.
[62] L. Whittle, in: H. von Michaelis Ed. , The Piloting of Vitrokele for the Cyanide Recovery and Waste Management at Two Canadian Gold Mines, Randol Gold Forum '92, Vancouver, Canada. Randol International Ltd., Golden, CO, USA, 1992, pp. 379–384.
[63]Grant C. Lukey, Jannie S.J. van Deventer. The speciation of gold and copper cyanide complexes on ion-exchange resins containing different functional groups. Reactive & Functional Polymers, 2000(44): 121–143.
[64] 鲁勇泉，邓振华等. 实用红外光谱解析. 北京：电子工业出版社，1989.
[65] 中西香尔，P. H. 索罗曼. 红外光谱分析 100 例. 北京：科学出版社，1984.
[66] 梁 轶. 离子交换树脂铁中毒的处理. 现代化工. 2001, 21 (10):42-43.
[67] 崔焕芳，吴 文等. 离子交换树脂铁含量的测定及铁污染的研究.热力发电, 1999, 4: 3-6

致 谢

在硕士学位论文即将完成之际，深深地感谢我的导师兰新哲教授，在硕士学习期间得到了导师无微不至的关心和爱护。导师的严谨治学态度和奋斗精神使我受益匪浅，导师无私敬业、孜孜以求的作风及对我的谆谆教导让我铭记在心。是我今后学习、做人的榜样，在此，向兰老师表示深深的谢意。

感谢宋永辉老师，感谢他在实验过程给予的指导和生活中给予的帮助，同时感谢张秋利、党晓娥、郭莹娟、郑双珍、周桂香和刘江老师等在实验过程中给予的指导和帮助。

感谢李秀玲师妹、降升平师兄等在实验过程中给予的帮助。除此之外，我感谢实验过程给予过指导和生活中给予帮助的所有老师和同学！

感谢中原黄金冶炼厂在扩大实验中给予的热情帮助和支持。谨以此文献给我含辛茹苦的父母，没有他们的支持和理解，我无法完成学业！

附 录

撰写（发表）论文情况

1. 梁帅表，兰新哲，宋永辉. 高浓度盐对铜氰络合物的解吸. 《黄金》（已录）.
2. Lan Xinzhe, Liang Shuaibiao, Song Yonghui. Rhenium recovery from calcination fume of molybdenum glances with resin in pulp. Hydrometallurgy(已经收录)
3. 兰新哲，梁帅表，宋永辉. 离子交换树脂负载氰化铜的解吸研究. 《有色金属（冶炼部分）》（已录）.
4. Wang Zhengmin, He Xiubin, Liang Shuaibiao. Effect of Managanese Ion on Electrodeposition Zinc. Journal of Rare Earths. Vol.23 Spec.Issue.
5. 兰新哲，宋永辉，张秋利，梁帅表. 201×7 树脂吸附回收提金尾液中氰化物及铜的研究，《黄金》.