D261 大孔树脂吸附氰化物的性能及机理研究

何 敏[1]，朱国才[2]，兰新哲[3]

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

摘要：研究了 D261 大孔树脂对氰化物的吸附性能及机理，考察了酸度、温度、溶液中氰化物质量浓度、时间及树脂用量对氰化物吸附的影响。试验结果表明，D261 大孔树脂能有效地吸附简单氰化物和金、银、铜、锌、铁的氰络合物。热力学试验表明，吸附等温线符合 Freundlich 方程，吸附过程属于优惠吸附。动力学研究表明，吸附在室温下是瞬时反应，静态吸附过程主控步骤为 Boyd 液膜扩散，吸附的本质为物理吸附。同时，确定 D261 树脂的静态饱和吸附量为 25.28 mg/mL$_{湿树脂}$。

关键词：大孔树脂；氰化物；吸附性能

中图分类号：X 751 **文献标志码**：B **文章编号**：1001 - 1277(2010)09 - 0052 - 04

0 引 言

氰化物是一种剧毒化学物质，但在现代化学工业中，它又是一种优良的化学原料，尤其在稀贵金属冶金行业中，氰化物广泛用于从矿石中浸出贵金属。在金属回收过程中，尾液或尾矿浆中含有较高质量浓度的氰化物，如果外排不仅造成严重的环境污染，并可能会使人畜中毒死亡。因此，开展氰化物回收研究工作，将会产生很好的社会效益和环境效益。

目前，正在探索的氰化物回收方法[1-2]有酸化法、活性炭吸附法、离子交换树脂吸附法[3-4]、萃取法、含氰尾液直接电积法、离子沉淀浮选法、FeS 吸附法、膜分离法等。这些方法总体上讲，除酸化法外，其他方法在技术和设备方面在国内还未完全过关，仍处于半工业试验阶段。树脂法在国外有成功的应用实例[5]，且效益好；国内主要采用强碱或弱碱性树脂来提取氰化液中金、银等贵金属，而利用树脂回收氰化物的研究不多。新疆阿希金矿与安徽东溪金矿采用南开大学研制的 D350 和 NK - 884 树脂提取氰化液中的金[6]，收效较好；核工业北京化工冶金研究院也曾采用自己生产的双功能基改进型 353E 树脂从氰化矿浆中提金，也有采用螯合树脂和带有胍基的树脂从氰化液中选择性提取金[7]。这些树脂都具有一定的选择性并各有其优点，但有关树脂吸附氰化物的性能及机理报道较少[8]。笔者通过对 D261 大孔树脂吸附氰化物的性能及机理进行研究，旨在氰化废水治理方面提供一条新途径。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

D261 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂(南开大学化工厂生产)预处理：先用去离子水浸泡，再按国家标准方法[9]处理，然后用 1mol/L NaOH 转至 OH^- 型后洗至 pH 达中性，备用。

氰化钠溶液：称取一定量氰化钠固体，溶解于水中，调至所需 pH，备用。

其他试剂皆为分析纯。

SHY - 2A 水浴恒温振荡器，江苏金城国胜实验仪器厂生产；ORP 型 pH 计，HANNA 公司生产；KDM 型调温加热套，山东鄄城华鲁电热仪器公司生产。

1.2 测定方法与计算

准确量取一定体积处理过的湿树脂于锥形瓶中，加入一定体积已知质量浓度的氰化钠溶液，在 25 ℃、固定转速下，振荡 10 min，取出 2 mL 交换液于锥形瓶中，用双指示剂银量法测定[10]氰的质量浓度。利用下列公式计算吸附量(Q)、分配比(D)、吸附率(E)。

$$Q = (\rho_0 - \rho_e)\ V_{水相体积}/V_R \quad (1)$$

$$D = Q/\rho_e \quad (2)$$

$$E/\% = (\rho_0 - \rho_e) \times 100/\rho_0 \quad (3)$$

式中：ρ_0——水相中 CN^- 的起始质量浓度(mg/L)；

ρ_e——水相中 CN^- 的平衡质量浓度(mg/L)；

Q——平衡状态单位树脂的吸附量(mg/mL$_{湿树脂}$)；

收稿日期：2010 - 07 - 23

基金项目：国家 863 资助项目(2003AA32X090)；武汉科技大学青年科技骨干培训项目(250089)

作者简介：何 敏(1976—)，女，陕西武功人，博士，讲师，从事资源综合利用和化学电源研究；湖北省武汉市，武汉科技大学黄家湖校区理学院，430065

V_R——湿树脂的体积(mL)。

2　结果与讨论

2.1　吸附条件试验

2.1.1　酸度对 D261 吸附氰化物的影响

取 1 mL 处理好的湿树脂,分别加入 50 mL 不同酸度下的试验溶液,在 25 ℃条件下,固定转速吸附至平衡后,取 2 mL 交换液测定,结果见图 1。由图 1 测定结果可知,随溶液 pH 增加,树脂对氰化物的吸附量逐渐下降,pH 在 10 ~ 11 吸附率最高。考虑到 pH 低时氰化物会水解,所以试验所用溶液的 pH 值保持在 10.5。

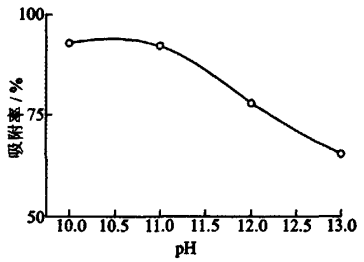


图 1　pH 对吸附率的影响

2.1.2　树脂体积对吸附率的影响

分别量取 1,1.5,2,2.5,3 mL D261 树脂于具塞锥形瓶中,加入 50 mL 已知质量浓度的氰化钠溶液,按试验方法吸附,计算吸附率,结果见图 2。从图 2 可知,树脂用量越大,吸附率越高。考虑到吸附效果和经济因素,笔者选择 2.5 mL 树脂进行试验。试验得知,要达到更高吸附率,只需二次吸附即可。

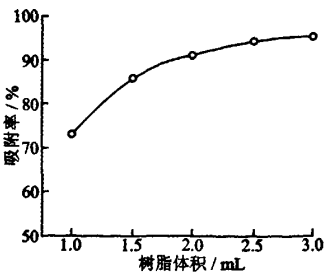


图 2　树脂体积对吸附率的影响

2.2　吸附过程动力学

准确量取 10 mL 预处理过的 D261 湿树脂于锥形瓶中,加入 200 mL 一定质量浓度的氰化钠溶液,在温度 25 ℃、一定转速下,进行吸附试验。每隔一定时间取 2 mL 上清液,分析溶液中 CN^- 的质量浓度,直至平衡。测定数据经体积校正后计算 Q_t,绘制 Q_t 与时间的曲线,结果见图 3。由图 3 可知,吸附速度很快,在 5 min 就已达到平衡。因此,试验选择吸附时间为 20 min。

将试验数据用 $-\ln(1-F)=kt$ 处理。式中:$F=Q_t/Q_\infty$。其中,Q_t 和 Q_∞ 分别表示吸附时间 t 和平衡时单位树脂的吸附量;k 为吸附速率常数。以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图,结果见图 4。

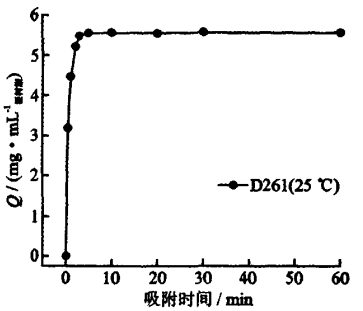


图 3　吸附量与吸附时间的关系

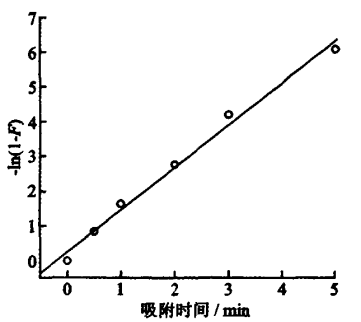


图 4　吸附 $-\ln(1-F)-t$ 曲线

由图 4 可知,图中的直线符合 Boyd 液膜扩散公式。由此推断:D261 树脂吸附氰化物是以液膜扩散为主控步骤。由直线斜率求得在 25 ℃下 D261 树脂吸附速率常数为:$k_{D261(25\,℃)}=2.02\times10^{-2}s^{-1}$,半衰期 $t_{1/2\ D261(25℃)}=34.31$ s,所以吸附速率很快。

准确量取 10 mL 预处理过的 D261 湿树脂于锥形瓶中,加入 200 mL 一定质量浓度的氰化钠溶液,分别在 25 ℃和 40 ℃、固定转速下,进行吸附试验。每隔一定时间取 2 mL 上清液,分析溶液中 CN^- 的质量浓度,直至平衡。测定数据经体积校正后计算 Q_t、Q_∞,从而绘制 25 ℃和 40 ℃的 $-\ln(1-F)-t$ 曲线,结果见图 5。由图 5 可知:$k_{25}=2.02\times10^{-2}s^{-1}$,$k_{40}=2.45\times10^{-2}s^{-1}$。由阿伦尼乌斯公式:$\lg\frac{k_{40}}{k_{25}}=\frac{E}{2.030R}\left(\frac{T_{40}-T_{25}}{T_{40}T_{25}}\right)$,求得

E_{D261} = 9.989 kJ/mol，所以，该吸附在室温下是瞬时反应。

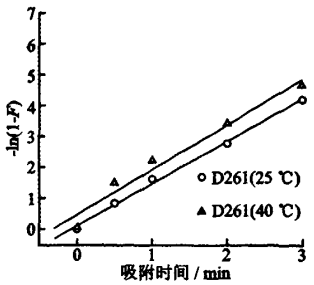


图5 反应活化能的测定

2.3 吸附过程热力学参数的测定

准确量取2.50 mL D261树脂，加入50 mL已知质量浓度的氰化钠溶液，在改变温度、固定转速下，吸附至平衡后取2 mL交换液测定。由公式(2)计算分配比D，再转化成lg$D$，以lg$D$对$1/T$作图，结果见图6。用温度系数公式：$\lg D = -\Delta H/(2.303RT) + \Delta S/R$，由直线斜率及截距求得$\Delta H = -3.832$ kJ/mol，$\Delta S = 14.57$ J/mol·K，再结合热力学公式：$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$，求得25 ℃时$\Delta G = -8.221$ kJ/mol。ΔH、ΔG均为负值且<10 kJ/mol，说明此吸附是放热反应，并可能是物理吸附。

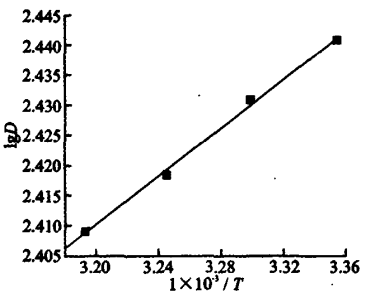


图6 吸附温度与分配比的关系

准确量取2.5 mL树脂5份置于5个具塞锥形瓶中，分别加入50 mL游离氰为5.671，11.343，17.014，22.686，28.357 mg的氰化钠溶液，按试验方法吸附，测定平衡时交换液质量浓度ρ_e。分别以ρ_e对吸附量Q和lg$Q$ - lgρ_e作图，见图7。由图7可知，随水相质量平衡氰质量浓度的增加，树脂吸附量增加。在试验质量浓度范围内符合Freundlich吸附等温方程式(lg$Q$ = 1/n lg ρ_e + lg$K$)(n、K为特征常数)，从直线斜率和截距求得n = 1.881、K = 0.697，可知，此吸附反应很容易进行，吸附过程属于优惠吸附。

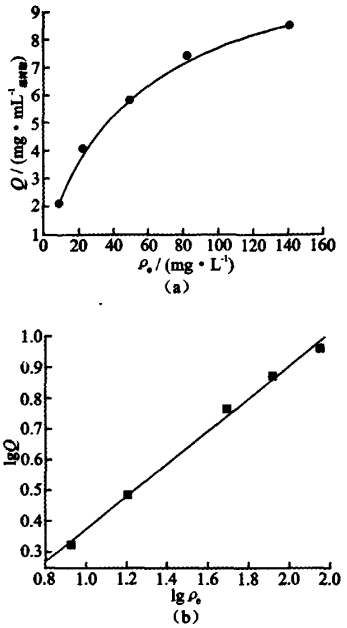


图7 吸附等温线

2.4 树脂饱和吸附量的测定

准确量取D261树脂2.5 mL，分次加入已知质量浓度的氰化钠溶液，在25 ℃、固定转速下，吸附至平衡后取2 mL测定平衡液中氰的质量浓度，直至与加入质量浓度相等。经累计计算测得D261树脂的饱和吸附量为25.28 mg/mL$_{湿树脂}$。

2.5 大孔树脂对含氰废水中主要金属离子的选择性

含氰废水中含有的主要金属氰络合物有铜氰络合物、铁氰络合物、锌氰络合物，还含有少量金、银氰络合物。因此，在50 mL不同质量浓度的氰化钠溶液中，分别加入10 mg Zn^{2+}、10 mg Cu^{2+}、0.5 mg Fe^{3+}、0.1 mg Au^{3+}、0.1 mg Ag^{+}以模拟含氰废水，保持吸附温度298 K，pH为10.5～11，液固比为20∶1，按试验方法对D261树脂进行试验并计算吸附率，结果见图8。

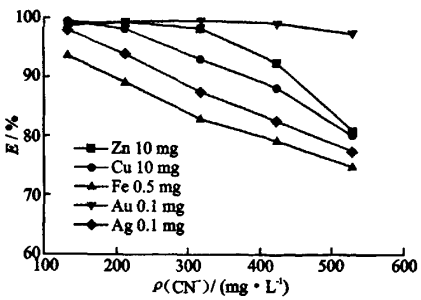


图8 D261大孔树脂对金属氰化物的选择性

由图 8 可知，D261 大孔阴离子交换树脂对氰化物和金属氰化物都具有很好的吸附性能，与文献“由于极化作用，大孔阴离子树脂能吸附所有的氰络合物”[11]一致。当树脂量固定时，不论是否加入以上金属离子，其吸附率都随溶液中氰质量浓度的增加而降低。另外，还可由图 8 看出，对不同质量浓度金属氰络合物中的氰化物回收来说，D261 树脂回收效果可达 75 % 以上。这些规律为工业上从含氰废水中回收氰化物和有价金属，即实现含氰废水的“资源化”利用，奠定了很好的试验与理论基础。

3　结　语

1）D261 大孔树脂对于本试验用溶液中的氰化钠、铜氰络合物、锌氰络合物、铁氰络合物、金氰络合物和银氰络合物均表现出良好的吸附效果，是回收金矿含氰废水很有前景的树脂。

2）通过试验确定的最佳条件为：吸附酸度 pH = 11、室温振荡 5 min，即可达吸附平衡。

3）D261 大孔树脂的静态饱和吸附量为 25.28 $mg/mL_{湿树脂}$。吸附氰化物的过程符合 Boyd 液膜扩散方程，即以液膜扩散为主要控制步骤。吸附速率常数为 $2.02\times10^{-2}s^{-1}$，吸附速率很快，吸附在室温下是瞬时反应。

4）吸附焓变 $\Delta H = -3.832$ kJ/mol，吸附自由能变 $\Delta G = -8.221$ kJ/mol，均为负值，说明此吸附是放热反应。吸附等温线符合 Freundlich 方程，吸附过程属于优惠吸附。

5）由吸附速率、吸附热、吸附温度和时间对吸附量的影响，以及吸附的可逆性和吸附活化能，可判断该吸附是物理吸附。

[参 考 文 献]

[1] 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.

[2] 高大明. 含氰废水处理技术 20 年回顾[J]. 黄金，2000，21(1)：46－49.

[3] 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.

[4] 何敏，兰新哲，朱国才，等. 离子交换树脂处理含氰废水进展[J]. 黄金，2006，27(1)：45－48.

[5] Versiane Albis Leao, Virginia S T Ciminelli, Renato de Souza Costa. Cyanide recycling using strong-base ion-exchange resins [J]. Metals & Materials Society，1998，50(10)：71－74.

[6] 高大明. 离子交换法处理含氰废水工艺：中国，96106396.3[P]. 1997－02－05.

[7] 刘怀志，徐羽梧，江祖成. 含氮硫螯合树脂对金、银及某些贱金属氰化物吸附性能的研究[J]. 分析科学学报，2000，16(4)：286－290.

[8] 何敏，兰新哲，朱国才. $D296_R$ 树脂对氰化物的吸附和解吸性能研究[J]. 金属矿山，2005，10：56－59.

[9] 国家技术监督局. GB/T 5476—1996 离子交换树脂预处理方法[S]. 北京：中国标准出版社，1996.

[10] 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，1995，20(3)：76－77.

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

Study on the adsorption properties and principles of D261 macroporous resin for cyanide

He Min[1], Zhu Guocai[2], Lan Xinzhe[3]

(1. *College of Science, Wuhan University of Science and Technology*;
2. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University*;
3. *College of Metallurgy, Xi'an University of Architecture and Technology*)

Abstract: In this paper, the adsorption properties and principles of D261 macroporous resin for cyanide have been investigated. The influences of pH, temperature, concentration of cyanide, time and volume of resin on the adsorption of cyanide were tested by static method. The test results show that simple cyanide, metallic cyanide complexes such as zinc cyanide, copper cyanide, iron cyanide, gold and silver cyanide can be well adsorbed by D261 macroporous resin. The adsorption behavior obeys the Freundlich isotherm and the adsorption process is a favorable adsorption. Dynamic data from the static experiments indicate that this adsorption is an instantaneous reaction under the room temperature, and the main control step of D261 resin adsorbing cyanide is Boyd liquid membrane diffusion. The adsorption principle is physical adsorption. The static saturated adsorption capacity of D261 resin is 25.28 mg/mL wet resin.

Keywords: macroporous resin; cyanide; adsorption property　　(编辑：赵玉娥)

欢迎订阅　欢迎投稿