D261 大孔树脂对氰化物的吸附

何 敏[1] 兰新哲[2] 朱国才[3]
(1. 武汉科技大学;2. 西安建筑科技大学;3. 清华大学)

摘 要 以氰化物的吸附率为指标,筛选出D261大孔吸附树脂。考察了溶液流速和浓度对D261树脂吸附氰化物的影响,确定了解吸条件,并用红外光谱法初步探索了吸附的机理。结果表明,D261大孔树脂能有效地吸附简单氰化物,动态饱和吸附容量为26.64 mg/mL湿树脂。采用中性解吸剂NaCl解吸率可达99%以上。D261大孔树脂对氰化物的吸附量大,解吸率高,操作简单、无潜在二次污染,是很有工业应用前景的回收氰化物的树脂。

关键词 大孔树脂 氰化物 吸附 解吸

Adsorption of D261 Macroporous Resin for Cyanide

He Min[1] Lan Xinzhe[2] Zhu Guocai[3]
(1. *Wuhan University of Science and Technology*; 2. *Xi'an University of Architecture and Technology*; 3. *Tsinghua University*)

Abstract D261 macroporous adsorption resin is screened out with the cyanide absorption rate as the index. The effect of solution flowrate and concentration on the cyanide adsorption of D26 resin is investigated, the stripping conditions are determined and the adsorption mechanism is preliminarily explored by infra-red spectrometry. The results show that D261 macroporous adsorption resin can effectively adsorb simple cyanide and its dynamic saturated adsorption capacity is 26.64 mg/mL wet resin. The adsorption rate can be over 99% when a neutral strippant is used. D261 macroporous adsorption resin has the advantages of large adsorption capacity, high stripping rate, simple operation and no potential pollution and therefore, has good industrial application prospect for recovering cyanide.

Keywords Macroporous adsorption, Cyanide, Adsorption, Stripping

黄金在矿石中的含量很低,一般情况每吨矿石只有几克至几十克,且多为氧化矿,这种矿石主要是用氰化物进行选矿富集,选矿排出的废水中含有大量的剧毒性的氰化物,如游离氰、氢氰酸和各种金属氰络合物等,这些都是以阴离子形式存在于含氰废水中,必须对这种废水处理后才能排放。据国内外已有的文献显示[1-2]阴离子交换树脂能很好的与比其亲和力强的溶液中的阴离子进行交换,树脂吸附法在工业应用中大都采用动态法吸附,但有关树脂对氰化物的动态吸附研究尚少见报道。实验采用动态法研究D261大孔强碱性阴离子交换树脂对氰化物的吸附,以期望能为工业化应用提供理论基础。

1 实验部分

(1)实验设备及原料。层析柱:ϕ 15×350HL-2型恒流泵(上海沪西分析仪器厂生产);大孔吸附树脂:D320(江苏苏青提供),D301R、D301T和D261树脂(南开大学化工厂提供),D3-1(核工业北京化工冶金研究院提供);氰化钠溶液:称取一定量氰化钠固体,溶于水中,调至pH为10.5~11备用;其它试剂皆为分析纯,由北京化学试剂厂提供。

(2)树脂的筛选。实验选用5种类型目前水处理中最常用的,也是最具有代表性的大孔阴离子交换树脂(D320,D301R,D301T,D261,D3-1),测定静态吸附率以筛选树脂。静态吸附率的测定:准确量取一定体积预处理过的湿树脂于锥形瓶中,用pH为11的缓冲溶液平衡后,加入一定体积已知浓度的氰化钠溶液,盖紧瓶塞,在298K固定转速震荡20min,取出2ml上层清液分析氰含量,按下式计算吸率E:

$$E\% = (C_0 - C_e) \times 100/C_0,$$

式中,C_0,C_e分别为水相中CN^-的起始浓度和平衡浓度,mg/L。

(3)实验方法。①动态吸附实验。取预处理好

何 敏(1976—),女,武汉科技大学理学院,讲师,430065 湖北省武汉市。

的树脂湿法装入层析柱,保持柱高为 12.5 cm,加少许玻璃纤维压紧,在室温条件下,用与料液同酸度的水溶液平衡,然后将一定浓度 C_0 的氰化钠溶液以一定的流量由恒流泵顺流打入交换柱进行交换,在交换柱的出口处连续分批接收流出液,分析氰浓度 C。②动态解吸实验。在室温条件下,吸附过的柱床用少量与氰化钠溶液同酸度的水溶液置换颗粒间的氰化钠溶液,然后用解吸剂解吸树脂所吸附的氰,分批接收流出液,分析氰含量,计算解吸率。

(4)分析方法。试验采用双指示剂银量法测定水中氰化物[4]。

2　结果与讨论

2.1　大孔树脂的筛选

大孔阴离子交换树脂(D320,D301R,D301T,D261,D3 - 1)进行静态吸附实验,测定静态吸附率,结果见表 1。

表 1　各型号树脂的吸附率

树脂型号	D320	D301R	D301T	D261	D3 - 1
吸附率/%	82.96	38.10	58.59	92.59	25.13

由表 1 可见,树脂 D261 的吸附率明显地高于 D320、D301R、D301T 和 D3 - 1。因此,选择 D261 型大孔树脂进行后面的实验研究,D261 树脂的性能指标见表 2。

表 2　D261 树脂的性能指标

树脂型号	树脂名称	功能基	骨　架	粒　度/mm	最高使用温度/℃
D261	大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	$-N(CH_3)_3$	苯乙烯系,大孔	0.315 ~ 1.25	OH 型,40

2.2　影响动态吸附过程流出曲线的因素

2.2.1　流速对树脂吸附的影响

保持柱高、温度、料液体积(750 mL)和浓度(329.367 mg/L)恒定,分别以 4 mL/min,6 mL/min 和 8 mL/min 的流速通过层析柱固定床,通过对流出液中氰浓度的分析考察流速对 D261 树脂吸附效果的影响。图 1 绘制出了 D261 树脂处理氰化钠的过程中流速对吸附的影响曲线。

由图 1 可知,当其它条件不变时,流速对树脂的吸附效果有一定的影响,当流速较小时,如本实验流速为 4 mL/min,离子交换过程不仅受液膜扩散的影响,而且受粒内扩散的影响。当流速较大时,离子交换过程受粒内的影响增加[5]。考虑到实际的交换效果,本实验 D261 树脂选择 6 mL/min 作为实验流速。

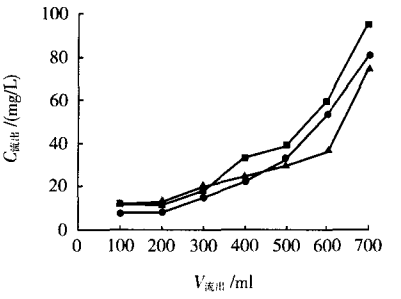


图 1　流速对 D261 树脂吸附氰化物流出的影响曲线

■ - 8 mL/min;● - 6 mL/min;▲ - 4 mL/min

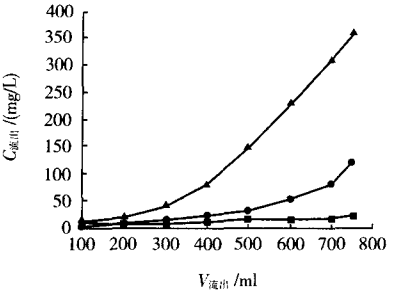


图 2　氰化钠浓度对 D261 树脂吸附氰化物流出的影响曲线

■ - C(CN) = 164.68 mg/L;● - C(CN) = 329.367 mg/L;▲ - C(CN) = 500 mg/L

2.2.2　氰化钠浓度对树脂吸附的影响

柱高和流速恒定时,将 800 mL 游离氰浓度分别为 164.68 mg/L、329.367 mg/L 和 500 mg/L 的氰化钠溶液,均以 6 mL/min 的流速通过预处理好的 D261 树脂柱,绘制流出曲线,如图 2 所示。由图 2 可以得出,溶液的浓度越低,同样量树脂所能处理的氰化液体积越多。

2.3　动态饱和吸附容量的测定

在室温条件下,将浓度为 329.367 mg/L 的氰化钠溶液以 6 mL/min 的流速顺流泵入预处理好的 D261 树脂柱,连续测定流出溶液中氰含量 C。直至流出液浓度 C 与加入液浓度 C_0 相同时停止实验,绘制流出液浓度 C 与流出液体积 V 的曲线,由图 3 可知,在柱高为 12.5 cm 时,可处理试验浓度的溶液为 1 600 mL。待流出液浓度与进口液浓度相等时,分步计算单位树脂的吸附量,累计求和可得 D261 树脂的动态饱和吸附容量为 26.64 mg/mL 湿树脂。

3　动态解吸实验及结果讨论

3.1　解吸剂浓度和用量的选择

将浓度为 500 mg/L 的 500 mL 的氰化钠溶液,以 6 mL/min 的流速通过恒流泵注入预处理好的

D261 树脂柱中吸附后，再用去离子水以同样的流速清洗树脂颗粒间的残留液直至中性。由文献[6]可知，对于吸附了氰化钠的树脂，采用氯化钠洗脱效果最好。因此，本动态试验均以 4 mL/min 的流速，分别用 100 mL 浓度分别为 1 mol/L、2 mol/L 和 3 mol/L 的 NaCl 溶液对其以顺流方式解吸，解吸效果见表 3。

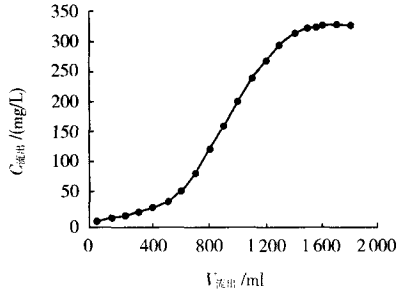


图 3　D261 树脂吸附氰化物的流出曲线

表 3　解吸剂浓度对 D261 树脂解解吸效果的影响

解吸剂 NaCl	浓　度 /(mol/L)	1.0	2.0	3.0
流出 50 mL 解吸液时	解吸率/%	94.12	94.96	48.02
	浓度/(mg/L)	4 283.76	4 268.51	2 323.35
流出 100 mL 解吸液时	解吸率/%	99.34	98.94	49.02
	浓度/(mg/L)	2 260.73	2 223.72	1 185.74

结果表明，动态解吸速率明显高于动态吸附速率，解吸剂的浓度对解吸效果有很大的影响，采用低浓度的氯化钠如 1 mol/L 和 2 mol/L 对吸附同样量氰化钠的树脂解吸，100 mL 浓度为 1 mol/L 的解吸剂就能使 D261 树脂的解吸率达 99.34%，另外，流出的解吸液越少，解吸的氰化液浓度越高，流出 50 mL 时，至少可解吸4 200 mg/L的氰化物，这个结果对于工业化解吸氰化钠具有非常重要的参考价值。另外，对吸附同样量氰化钠的树脂，解吸剂浓度越高，解吸效果越差，这可能是由于离子交换势在浓溶液与稀溶液中有所不同[7]。

综上，对于吸附量为 330 mg 左右的实验固定床 D261 树脂，采用流速为 4 mL/min，体积为 100 mL 的 1 mol/L 的氯化钠就能达到很好的解吸效果。

3.2　解吸流速的选择

本实验对吸附了 500 mL 浓度为 500 mg/L 的 D261 树脂，保持解吸剂体积和浓度不变(用 100 mL 2 mol/L 的氯化钠)，改变流速分别为 2 mL/min 和 4 mL/min，室温条件下顺流解吸，如表 4 所示，结果表明，流速对解吸效果影响很大，这与一般情况下，流速越低，解吸效果越好[8]的规律刚好相反，这可能与解吸过程的传质规律有关[9]。所以实验解吸流速定为 4 mL/min，另外，流出的解吸液越少，解吸的氰化液浓度越高。

表 4　解吸剂流速对 D261 树脂解吸效果的影响

解吸剂 NaCl	流　速 /(mL/min)	2.0	4.0
流出 50 mL 解吸液时	解吸率/%	43.69	94.96
	浓度/(mg/L)	2 109.93	4 268.51
流出 100 mL 解吸液时	解吸率/%	44.76	98.94
	浓度/(mg/L)	1 089.10	2 223.72

4　吸附机理的红外光谱测定

将动态吸附饱和的树脂和未吸附氰化钠的树脂分别水洗至中性，红外烘干，研细，以 KBr 压片法作红外光谱，推导其吸附机理。由 IR 谱图(图4，图5)可看出，两个谱图吸附前后都在 3 500 ~ 3 300 cm^{-1} 处有一个宽而大的特征吸收峰，这是 O—H 键和 N—H 键的特征吸收峰；在 1 640 cm^{-1}，1 410 cm^{-1}，970 ~ 960 cm^{-1}，约 690 cm^{-1} 处都有吸收，说明有二取代乙烯存在；850 ~ 870 cm^{-1} 和 850 ~ 805 cm^{-1} 处有吸收，则有 1，2，4 - 三取代苯存在；以上事实证实了树脂的预期结构。

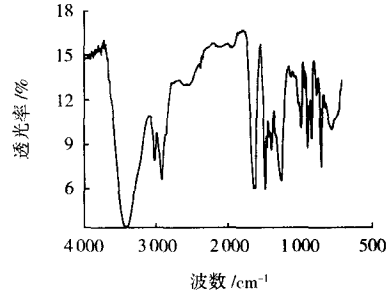


图 4　D261 树脂吸附氰化物前的 IR 谱图

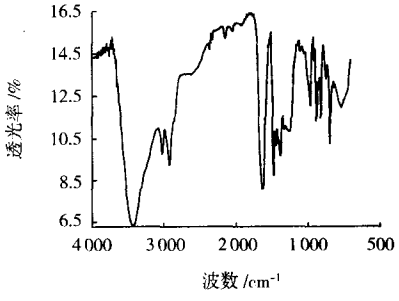


图 5　D261 树脂吸附氰化物后的 IR 谱图

从图 4 与图 5 的谱线对比可以看出，D261 树脂在吸附了氰离子前后的红外谱图基本一致，主要特征峰的峰位及峰形变化不大，以此可排除树脂基与 CN^- 发生化学反应的可能性。树脂吸附氰化物后在2 200 cm^{-1} 附近出现 2 个弱峰，为氰根(—CN)

(下转第 177 页)

[2] WANG Yu-hua. Adsorption behavior of Pb ~ (2 +) and Cd ~ (2 +) ions on bauxite flotation tailings[J]. Journal of Central South University of Technology,2008(2):183-187.
[3] 张国斌. 铝土矿选矿及尾矿综合利用[J]. 轻金属,1998(9):3-6.
[4] 杨会智. 铝土矿尾矿微晶玻璃研制[J]. 矿业研究与开发,2007,27(6):12-16.
[5] 付凌雁,张召述. 铝土矿尾矿活化制备水泥基材料的研究[J]. 化学工程,2007,35(6):41-44.
[6] 尹荔松,黄钢明,周歧发. 氧化锑/高岭土复合阻燃微粉的湿化学法制备及特性[J]. 中国粉体技术,2001,7(1):1-4.
[7] Hu Yuehua,Zhang Huihui,Yang Huaming. Synthesis and electrical property of antimony-doped tin oxide powders with barite matrix [J]. Journal of Alloys and Compounds,2008,453:292-297.
[8] 陈　静,王向德,叶书栋. 微乳液法制备钴蓝云母珠光颜料[J]. 硅酸盐学报,2005,33(3):346-349.
[9] 唐谟堂. 氯化干馏法的研究——理论基础及实际应用[D]. 长沙:中南大学,1986.
[10] 阳卫军,金胜明,唐谟堂. 氯氧化锑与三氧化二锑的阻燃应用性能[J]. 中南工业大学学报:自然科学版,2001,32(6):597-598.
[11] 阳卫军. 阻燃用氯氧化锑的制备、应用性能及阻燃机理研究[D]. 长沙:中南大学,2001.
[12] Lee J, Takekoshi T, Gannelis E. Fire retardant polyetherimide nanocomposites[J]. Mat Res Soc Symp Proc,1997,457:513-518.
[13] Ahmadi S J,Huan Y D,Li W. Synthetic routes,properties and future applications of polymer-layered silicate nanocopposites[J]. J Mater Sci,2004,39(6):1919-1925.
[14] Hsiue G H,Liu Y L,Tsaio J. Phosphorus-containing epoxy resins for flame retardancy V: Synergistic effect of phospforus-silicon on flame retardancy[J]. J Appl Polym Sci,2000,78(1):1-7.
[15] Hussain M,Simon G P. Fabrication of phosphorus-clay polymer nanocomposites for fire performance[J]. J Mate Sci Lett,2003,22(21):1471-1475.
[16] Laoutid F,Ferry L,Lopez-Cuesta J M,et al. Red phosphorus/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly (ethylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,82:357-363.

(收稿日期　2008-12-20)

(上接第 170 页)

的吸收峰,最强峰羟基吸收峰的伸缩振动频率从 3 411.1 cm^{-1}移至3 405.97 cm^{-1},谱带变宽,强度变大,说明可能形成分子内氢键或分子间氢键。由此判断 D261 树脂吸附氰化物时形成了氢键,因此可以说明,CN^-在 D261 树脂上的吸附机理主要是氢键吸附。

5　结　论

(1)动态吸附氰化物的最佳流速为 6 mL/min。动态解吸氰化物的最佳流速为 4 mL/min。液相浓度对吸附和解吸效果有很大的影响。

(2)动态解吸吸附于树脂上的氰化钠,解吸速率快,解吸率高,试剂耗费量小。动态解吸速率明显高于动态吸附速率。

(3)D261 树脂吸附氰化物的动态饱和吸附量分别为 26.64 mg/mL 湿树脂。

(4)对吸附氰化物前后的树脂红外测定后可知,CN^-在 D261 树脂上的吸附机理主要是氢键吸附。

参　考　文　献

[1] 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.
[2] Nesbitl A B , Petersen F W . Feasibility of recovering high valency metal cyanide complexes with a fluidized bed of resin[J]. Sci. Technology, 1995,30(15): 2979-2988.
[3] 中华人民共和国化学工业部. 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,1997.
[4] 祖英春,金雅东. 双指示剂银量法测定水中氰化物[J]. 松辽学刊:自然科学版,1995(3):76-77.
[5] 邓　旭,骆有寿. 吸附法回收柠檬酸[J]. 高校化学工程学报,1994,8(3):258-263.
[6] 何　敏,兰新哲,朱国才. D296R 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.
[7] 马荣骏. 离子交换在湿法冶金中的应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1991.
[8] 刘峙嵘,刘新萍,刘健强,等. SMF－425 树脂吸附和解吸铼的研究[J]. 湿法冶金,2002,2(21):70-75.
[9] 王　方. 当代离子交换技术[M]. 1 版. 北京:化学工业出版社,1993.

(收稿日期　2008-10-06)

欢　迎　投　稿　　欢　迎　订　阅