·安全与环保·

$D296_R$ 树脂对氰化物的吸附和解吸性能研究*

何 敏[1,2] 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 为研究 $D296_R$ 大孔阴离子交换树脂对氰化物的吸附和解吸性能,分别考察了溶液浓度、流速对 $D296_R$ 树脂吸附和解吸氰化物的影响,测定了动态吸附曲线,并确定了解吸条件。结果表明,$D296_R$ 树脂对氰化物的动态饱和吸附容量为 28.02 mg/mL;用氯化钠作为代替酸解吸的中性解吸剂,解吸率可达 96% 以上。10 批次的吸附—解吸—再生稳定性试验表明,$D296_R$ 树脂用于处理自配氰化液,吸附、解吸、再生循环性能稳定。用 $D296_R$ 树脂回收氰化物具有吸附速率快、易解吸、操作简单、无潜在二次污染、试剂消耗少、成本低等优点,是很有工业应用前景的回收氰化物的树脂。

关键词 $D296_R$ 大孔阴离子交换树脂 氰化物 吸附 解吸

Study on $D296_R$ Properties of Adsorption and Elution for Cyanide

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

Abstract The adsorption and elution properties of $D296_R$ macro porous anion exchange resin for cyanide were studied. The effect of solution concentration and flow rate on the cyanide adsorption by $D296_R$ resin and cyanide elution were investigated repectively. The dynamic adsorption curve and the elution conditions for cyanide were determined. The results showed that the dynamic saturated adsorption capacity of $D296_R$ resin for cyanide was 28.02 mg/mL and the elution rate could be over 96% when sodium chloride was adopted in replace of acid as neutral eluant. The ten cycles of adsorption-elution-regeneration stability test showed that $D296_R$ resin has a stable recycle property when used to treat self-prepared cyanide solution. The application of $D296_R$ resin to recover cyanide has the advantages of rapid adsorption, easy elution, simple operation, no secondary pollution, low reagent consumption and low cost. Therefore, $D296_R$ resin has a good industrial application prospect in cyanide recovery.

Keywords $D296_R$ macro porous anion exchange resin, Cyanide, Adsorption, Elution

氰化废水是稀贵金属冶金行业的主要废水[1],由于该类废水具有浓度高、成分复杂、毒性大等特性,长期以来,其有效治理一直是环境保护工作者关注的焦点和难点。目前,针对提金氰化废水治理的研究工作主要集中于酸化法、活性炭吸附法、萃取法、树脂吸附法等方法[2],其中树脂吸附法以其能够选择性地富集某些化合物而受到广泛关注并在国外工业上得到成功的应用[3,4]。国内主要采用强碱或弱碱性树脂来提取氰化液中的金、银等贵金属,而利用树脂回收氰化物的研究不多。对负载树脂一般采用酸来解吸[5,6],如硫酸、盐酸、酸性硫脲、$H_2O_2-H_2SO_4$ 等,解吸效果较好,但操作复杂,且过程中产生的 HCN 气体容易造成二次污染;也有采用氢氧化钠等碱性试剂解吸[7],虽解吸过程安全,但解吸率较低。因此,选择对氰化物吸附效果好的树脂,并找到安全有效的解吸剂,对于氰化废水的治理具有重要的理论意义和实践意义。大孔树脂由于具有较大的孔隙和比表面积、较高的稳定性和抗有机污染能力,因而在处理具有氧化性和含有机污染物质的废水时广泛应用。笔者曾用静态法研究过 $D296_R$ 大孔树脂吸附氰化物的物理化学性能[8],但对动态吸附和负载氰化物的树脂解吸未曾探讨。本研究主要探讨动态交换过程的吸附条件和负载氰化物的树脂解吸条件,希望为工业应用提供理论依据。

* 国家 863 计划资助项目(2003AA32X090)。
何 敏(1976-),女,武汉科技大学理学院助教,西安建筑科技大学冶金工程学院硕士研究生,430081 湖北省武汉市。

1　实验仪器及试剂

实验仪器：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）、ϕ 15×350 层析柱、HL－2 型恒流泵（上海沪西分析仪器厂生产）。

实验所用树脂为南开大学化工厂生产的 $D296_R$ 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂；氰化钠溶液是将一定量氰化钠固体溶于水中后，调至所需 pH 备用；其它试剂皆为分析纯。

2　实验方法

（1）树脂的预处理。先将 $D296_R$ 树脂用去离子水浸泡，再按国标方法[9] 处理，然后用 1 mol/L NaOH 转至 OH 型后洗至 pH 近中性备用。

（2）树脂的再生。将吸附并解吸过的树脂加入 4 倍量的再生剂（再生剂采用 1 mol/L 的 NaOH 溶液）在 298 K 的温度下振荡 1 h，即可再生完全。再用去离子水洗至加酚酞为无色备用。

（3）树脂对氰化物的静态吸附。准确量取一定体积处理过的湿树脂于锥性瓶中，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，在 25 ℃固定转速震荡 20 min，取出 2 mL 上层清液分析氰含量。利用下列公式计算吸附量 Q、分配比 D、吸附率 E：

$$Q = (C_0 - C_e)\ V_{水相}/V_R, \quad (1)$$

$$D = Q/C_e, \quad (2)$$

$$E = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\%, \quad (3)$$

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；Q 为单位树脂的吸附量，mg/mL；$V_{水相}$ 和 V_R 分别为水相和湿树脂的体积，mL。

（4）树脂对氰化物的静态解吸。吸附过的树脂弃掉残余溶液，用去离子水洗至中性，加入一定量 NaCl 溶液，于恒温摇床上振荡至 2 倍平衡时间后，取样 2 mL 分析氰化物浓度。

（5）树脂对氰化物的动态吸附。取预处理好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。

（6）树脂对氰化物的动态解吸。在室温条件下，吸附过的柱床用少量与料液同酸度的水溶液置换颗粒间的料液，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。

（7）氰化物的测定。溶液中氰化物采用双指示剂银量法测定[10]。

3　实验结果与讨论

3.1　$D296_R$ 树脂对氰化物的吸附性能

3.1.1　吸附过程的流出曲线及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 $D296_R$ 树脂柱，测定连续流出溶液的体积和氰浓度 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 的关系曲线（见图 1），累计计算可得 $D296_R$ 树脂动态交换过程的饱和吸附容量为 28.02 mg/mL，吸附达饱和时处理氰化液 1 800 mL。

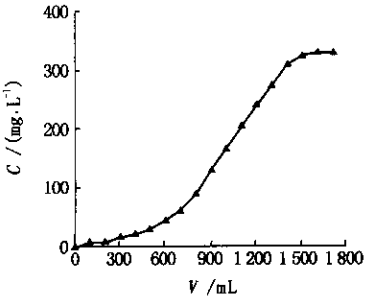


图 1　$D296_R$ 大孔树脂吸附氰化物的流出曲线

3.1.2　流速对流出曲线的影响

保持柱高、温度、料液体积和浓度恒定，分别以 4 mL/min、6 mL/min 和 8 mL/min 的流速使氰化钠溶液通过层析柱固定床，通过对流出液中氰浓度的分析考察流速对 $D296_R$ 树脂吸附性能的影响。图 2 绘制出了各流速下的流出曲线。

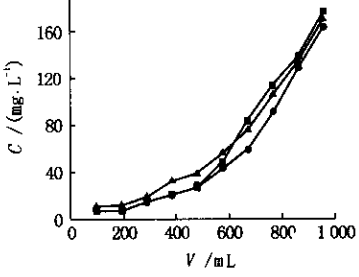


图 2　流速对流出曲线的影响

■－4 mL/min；●－6 mL/min；▲－8 mL/min

由图 2 可知，当其它条件不变时，流速对 $D296_R$ 树脂的吸附性能有一定的影响。由图中曲线可推断出，当流速较小（如 4 mL/min）时，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[11]。考虑到实际的吸附效果，选择 6 mL/min 作为吸附流速。

3.1.3　氰化钠浓度对流出曲线的影响

将 800 mL 游离氰浓度分别为 164.683 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 $D296_R$ 树脂柱，绘制流出曲线如图 3 所示。

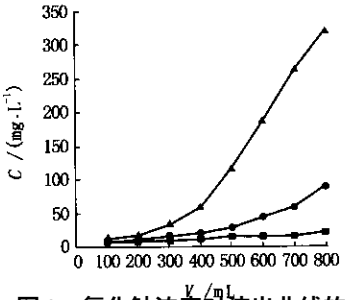


图 3　氰化钠浓度对流出曲线的影响

■ – 164.683 mL/min ;● – 329.367 mL/min ;▲ – 500 mL/min

由图 3 可知，氰化钠浓度变化对 $D296_R$ 树脂的吸附效果影响较大：溶液的浓度越高，树脂的吸附量越大；并且随着溶液浓度增高，穿透时间提前，完全穿透的时间也发生变化。

3.2　负载氰化物树脂的解吸性能

3.2.1　解吸剂的选择

为了避免 H_2SO_4 或 $H_2O_2 + H_2SO_4$ 洗脱氰化物造成二次污染并评价解吸剂对氰化物回收率的影响，采用静态法，固定吸附和解吸实验的液固比(50∶1)，将吸附率均达到 90% 以上的 $D296_R$ 树脂用去离子水洗涤至中性后，分别用几种碱性或中性试剂试解吸[12]，按实验方法测定平衡后解吸液的氰浓度，计算回收率，结果见表 1。

表 1　不同解吸剂对回收率的影响

解吸剂	NaCl	$Na_3C_6H_6O_7$	$Na_2C_2O_4$	NaCl + NaOH	NaOH
浓度/(mol·L⁻¹)	1	1	0.1	1	1
回收率/%	96.54	74.55	82.32	85.47	43.23

表 1 结果表明，使用 1 mol/L 的 NaCl 溶液作为解吸剂解吸负载氰化钠的 $D296_R$ 树脂，回收率在所有解吸剂中最高，可达 96.54%；而使用 1 mol/L 的 NaOH 溶液解吸，回收率仅为 43.23%。因此，选择 NaCl 作为实验的解吸剂。

3.2.2　静态法考查影响解吸效果的因素

(1) 氰化钠浓度对解吸效果的影响。按实验方法对负载氰化钠的 $D296_R$ 树脂用不同浓度的 NaCl 溶液解吸，结果如表 2 所示。可见，NaCl 溶液浓度越高，解吸效果越好。但考虑到实际的解吸效果和试剂用量，选择 1 mol/L 作为解吸剂浓度。

表 2　解吸剂浓度对回收率的影响

NaCl 浓度/(mol·L⁻¹)	0.1	0.2	0.5	1	2
回收率/%	85.23	90.82	92.15	96.54	96.97

(2) 树脂体积对解吸效果的影响。将相同体积相同浓度的氰化钠溶液分别加入到体积为 1、1.5、2、2.5、3 mL 的转型过的 $D296_R$ 树脂中(即改变液固比)，按静态法做吸附实验，然后用去离子水洗至中性，在 298 K 的温度下，用 1mol/L 的 NaCl 溶液静态解吸，结果见表 3。由表 3 可知，解吸效果随树脂量的增大而降低，即吸附同样量的氰化物，树脂量越大，越不利于解吸。实际应用过程中，可通过加大解吸剂浓度或分次解吸以提高回收率。

表 3　树脂体积对回收率的影响

V_R/mL	1	1.5	2	2.5	3
回收率/%	95.71	91.07	89.34	84.85	83.33

(3) 温度对解吸效果的影响。按静态法，对吸附过的等体积的 $D296_R$ 树脂，保持解吸过程液固比和氰化钠溶液浓度相同，改变解吸温度进行解吸，结果如表 4 所示。可见，温度越高，越利于解吸，但解吸效果变化不大。为了实验操作方便，选择解吸温度为 298 K。

表 4　温度对回收率的影响

温度/K	293	298	303	308	313
回收率/%	89.85	90.52	90.82	91.24	91.35

(4) 解吸时间对解吸效果的影响。将 10 mL 吸附了 200 mL 氰化钠的 $D296_R$ 树脂加入 1 mol/L 的氯化钠溶液 200 mL，在 25 ℃下恒定转速振荡解吸，每隔一定时间取 2 mL 清液分析溶液中 CN^- 的浓度，直至平衡，测定的数据经体积校正后计算解吸量 $Q_{解}$，绘制 $Q_{解}$ 与时间 t 的关系曲线，如图 4 所示。

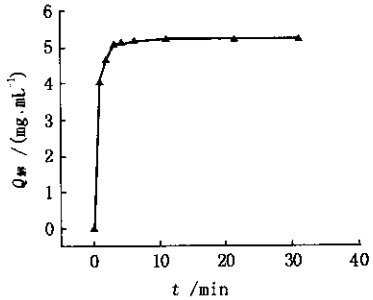


图 4　解吸量与解吸时间的关系

由图 4 可知，吸附氰化物的 $D296_R$ 树脂很容易用氯化钠解吸，且解吸速率很快，10 min 就可达到解吸平衡。确定 $D296_R$ 树脂的解吸时间为 10 min。

3.2.3　动态交换过程解吸效果的影响因素

（1）解吸剂浓度和用量对解吸效果的影响。将浓度为 500 mg/L 的 500 mL 氰化钠溶液以 6 mL/min 的流速通过恒流泵注入预处理好的 $D296_R$ 树脂柱中吸附后，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。再以 4 mL/min 的流速，用 50 或 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 5。

表 5　动态交换过程解吸剂浓度和用量对解吸效果的影响

NaCl 浓度/(mg·L^{-1})	1	2	3
50 mL 解吸剂的解吸率/%	88.95	93.73	48.79
100 mL 解吸剂的解吸率/%	96.95	96.52	49.68

表 5 结果表明，解吸剂的浓度和用量对解吸效果有很大的影响，采用低浓度如 1 mol/L 和 2 mol/L 的氯化钠对吸附同样量氰化钠的树脂解吸，100 mL 解吸剂能使解吸率达到 96.5% 以上，这一结果对于工业化回收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，这可能与浓溶液中的离子交换势与稀溶液不同有关。

（2）解吸流速的选择。对吸附了 500 mL 浓度为 500 mg/L 氰化钠溶液的 $D296_R$ 树脂，保持解吸剂体积和浓度不变（100 mL、1 mol/L），改变流速分别为 2 mL/min 和 4 mL/min，在室温条件下顺流解吸，结果见表 6，表 6 结果表明，流速对解吸效果影响很大且高流速效果优于低流速，与一般情况下流速越低解吸效果越好[13]的规律刚好相反，这可能与解吸过程的传质规律有关[14]，所以解吸流速定为 4 mL/min。

表 6　解吸剂流速对解吸效果的影响

NaCl 流速/(mL·min^{-1})	2	4
解吸率/%	45.14	96.52

3.3　吸附—解吸—再生稳定性实验

按照表 7 ~ 表 9 条件操作，每一个步骤结束后，都用去离子水洗至中性，再进入下一个步骤，依次循环。测定每一个循环的吸附率和回收率，结果见表 10。

表 7　树脂吸附条件

pH	吸附温度/K	液固比（氰化钠溶液/树脂）	吸附时间/min
10.5 ~ 11	298	20/1	20

表 8　树脂解吸条件

解吸剂	解吸剂浓度/(mol·L^{-1})	解吸温度/K	液固比（氰化钠溶液/树脂）	解吸时间/min
NaCl	1	298	20/1	20

表 9　树脂再生条件

解吸剂	再生剂浓度/(mol·L^{-1})	再生温度/K	液固比（再生液/树脂）	再生时间/min
NaOH	1	298	4/1	60

表 10　稳定性实验结果　%

循环次数	0	1	2	3	4
吸附率	94.22	94.12	94.41	93.79	94.62
回收率	90.47 ~ 96.84				
循环次数	5	6	7	8	9
吸附率	93.79	94.62	93.79	94.62	93.83
回收率	90.47 ~ 96.84				

表 10 结果表明，用 1 mol/L NaOH 溶液再生过的 $D296_R$ 树脂至少可重复使用 10 次，树脂再生后，吸附和解吸性能没有明显改变。实验现象也显示，树脂在整个循环过程中没有发生破损。所以，大孔强碱性阴离子树脂 $D296_R$ 在吸附—解吸—再生循环中是稳定的。

4　结　论

（1）大孔强碱性阴离子树脂 $D296_R$ 对氰化物动态吸附的最佳流速为 6 mL/min；溶液浓度对吸附效果有很大的影响；$D296_R$ 树脂吸附氰化物的动态饱和吸附容量为 28.02 mg/mL。

（2）筛选出了一种可以代替酸解吸的解吸剂氯化钠。静态解吸的最佳条件为 NaCl 浓度 1 mol/L、温度 298 K、解吸时间 10 min。动态解吸时解吸剂浓度、用量和流速对解吸效果影响很大，以 4 mL/min 的流速，用 100 mL 浓度为 1 mol/L 的氯化钠可使解吸率达 96% 以上。因此，用氯化钠来解吸负载氰化钠的 $D296_R$ 树脂，解吸速率快、效率高、无二次污染、试剂耗费量小，是回收氰化物的一种很好的解吸剂，值得推广。

（3）10 批次的吸附—解吸—再生稳定性实验表明，$D296_R$ 大孔强碱性阴离子交换树脂用于处理自配氰化液，吸附、解吸、再生循环性能稳定，处理效果良好，这对于 $D296_R$ 树脂的工业应用有一定的指导意义。

（下转第 64 页）

中的应用研究。环境污染治理技术与设备,2003,4(4):27 ~ 30
2. 吴大清,刁桂仪,彭金莲. 矿物对金属离子的竞争吸附研究. 地球化学,1997,26(6):25 ~ 32
3. 吴大清,彭金莲,刁桂仪,等. 沉积 $CaCO_3$ 与金属离子界面反应动力学研究. 地球化学,2000,29(1):56 ~ 61
4. 吴宏海,吴大清,彭金莲. 重金属离子与石英表面反应的实验研究. 地球化学,1998,27(6):523 ~ 531
5. 吴宏海,吴大清,彭金莲,等. 溶液介质条件对重金属离子与石英表面反应的影响. 地球化学,2000,29(1):62 ~ 66
6. 印万忠,韩跃新,魏新超,等. 一水硬铝石和高岭石可浮性的晶体化学分析. 金属矿山,2001,(6):29 ~33
7. 张红萍,唐爱东. 用高岭土制备施胶沉淀剂聚合氯化铝的研究. 金属矿山,2004,(12):66 ~69
8. Parkman R H, Charnock J M, Livens F R, et al. A study of the interaction of strontium ions in aqueous solution with the surface of calcite and kaolinite . Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(9):1 481 ~ 1 492
9. 陈湘清,胡岳华,王毓华. 氟化钠在硅铝酸盐矿物浮选中的作用. 金属矿山,2004,(10):32 ~35
10. Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge . Colloid Interface Sci, 1996, 183(2):356 ~ 364
11. Huertas F J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure . Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(3):417 ~ 431

(收稿日期　2005-08-25)

(上接第 55 页)

2003 年,公司设计由 -200 m 水平向下 4 个盲竖井和 2 斜下山分别到 -320 m 和 -280 m 水平。经开拓揭露,发现与物探资料和原地质资料均有较大出入。分析产生开拓揭露地质情况与物探资料产生出入的原因主要有:由地表对 -200 ~ 320 m 水平的矿体进行勘探,勘探深度达 300 ~ 420 m,深度太深;第四系覆盖层近 100 m 厚,且有 2 层承压水,影响物探勘探的各种参数;-200 m 和 -160 m 水平工程较多,干扰因素多;原钻孔资料缺少测斜资料,可靠性差。为解决地质资料不能满足生产需要的问题,公司购买了国内最先进的 Z46210 型全液压坑内钻机由 -200 m 水平向下钻探,以钻探控制 -200 m 水平以下的矿体,指导生产。

5　结　语

赵案庄铁矿床矿体赋存形态、构造复杂,闪长岩岩破坏矿体严重,只有加强以钻探为主,同时采用先进的综合物探和坑探等多种勘探方法揭露矿体赋存规律,才能满足采矿生产的需要。

(收稿日期　2005-08-12)

(上接第 59 页)

参　考　文　献

1　邱小平,雒昆利. 我国金矿生产中的氰化物与环境保护. 西安矿业学院学报,1997,17(4):345 ~ 348
2　邱廷省,郝志伟,成先雄. 含氰废水处理技术与展望. 江西冶金,2002,22(3):25 ~ 29
3　D′Agostino, Vincent F, Lee, et al. Gold Recovery Process. United States Patent,4543169,1985 - 09 - 24
4　Versiane Albis Leao, Virginia S T Ciminelli, Renato de Souza Costa. Cyanide recycling using strong-base ion-exchange resins. Metals & Materials Society, 1998,50 71 ~ 84
5　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
6　高大明. 氰化物污染及治理技术(续完). 黄金,1998,19(12):53 ~ 55
7　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:[硕士学位论文]. 西安:西安建筑科技大学,2001
8　何　敏,朱国才,兰新哲. $D296_R$ 阴离子交换树脂吸附氰化物的物理化学研究. 金属矿山,2004(12):62 ~ 65
9　GB/T5476—1996. 离子交换树脂预处理方法
10　祖英春,金雅东. 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 ~ 77
11　邓　旭,骆有寿. 吸附法回收柠檬酸. 高校化学工程学报,1994,8(3):258 ~ 263
12　He Min, Lan Xinzhe, Zhu Guocai, et al. The physical and chemical behavior of $D296_R$ strong basic anion exchange resin to recovering cyanide. The 2004′s International Conference on Hydrometallurgy, Xi′an,2004
13　刘峙嵘,刘新萍,刘健强,等. SMF - 425 树脂吸附和解吸铼的研究. 湿法冶金,2002,2(21):70 ~ 75
14　王　方编译. 当代离子交换技术. 北京:化学工业出版社,1993

(收稿日期　2005-08-18)

欢　迎　投　稿　　欢　迎　订　阅