

用 201×7 强碱性阴离子交换树脂回收氰化物

廖赞^{1,2}, 朱国才¹, 兰新哲², 王文忠²

(1. 清华大学核能与新能源研究院, 北京 102201; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 研究了 201×7 树脂对氰化物的吸附解吸性能, 考察了 pH 值、温度、氰化物浓度等对吸附的影响, 确定了最佳吸附条件为: pH 10~11, 室温, 静态吸附振荡 15 min, 并选择中性 NaCl 作为解吸剂, 取得了良好的解吸效果. 确定了湿树脂对氰化物的静态饱和和吸附容量为 25.39 mg/mL, 动态饱和和吸附容量为 27.43 mg/mL. 探讨了 201×7 树脂对氰化物吸附的热力学及动力学规律, 确定了吸附和解吸的速率常数分别为 1.01×10^{-2} 和 $2.12 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. 吸附过程符合 Freundlich 经验等温式. 通过实验初步确定该树脂可用于氰化物回收及处理.

关键词: 阴离子交换树脂; 氰化物; 吸附; 解吸

中图分类号: TQ425.23; X756

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2005)05-0499-05

1 前言

稀贵金属如黄金、白银等主要采用氰化物湿法冶炼的方式回收, 在生产过程中产生大量的含氰废水, 若排放到自然界会破坏生态平衡, 严重污染环境, 造成农业减产, 并有可能引起人畜中毒死亡. 国家已制定了严格的氰化物排放标准(0.5 mg/L)^[1], 因此, 采取有效的治理和回收措施, 以防治危害、回收资源, 十分必要^[2].

处理含氰化物废水的方法较多^[3-7], 离子交换法回收氰化物废水中的有价金属元素在国内外也有研究. 1960 年前苏联开始研究并用离子交换工艺处理了杰良诺夫斯科浮选厂的含氰废水并回收了金, 1970 年投入工业应用并取得了良好的效果^[4-8]. 1985 年加拿大 Cy-Tech 公司也用离子交换法从含氰废水中回收金并达到了工业应用水平^[9]. 澳大利亚 Gabanintha 金矿采用法国地质研究所生产的 Vetrokele912(简称 V912)吸附树脂对该矿选厂尾液进行了两组半工业实验^[10], 结果表明, V912 具有提金、回收氰化物以及回收有价金属多种功能, 具有工业应用前景, 但实际上没有得到工业应用. 另有报道^[5]用 IRA-958 强碱性离子交换树脂回收冶炼厂外排水中的金属氰化物, 用树脂流化床进行离子交换来回收金属氰化物. 也有报道^[11]用含硫氮螯合型树脂处理回收含氰废水中金、银及碱金属氰化物. 这些树脂都具有一定的选择性并各有优点, 但国内有关树脂吸附回收氰化物及树脂的吸附机理方面的研究尚未见报道.

本实验选择价廉易得的 201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 在研究其吸附水溶液中氰化物过程中

pH 值、氰化物浓度、温度等影响因素的基础上, 探讨了吸附的热力学及动力学规律, 并确定了一种良好的中性解吸剂 NaCl, 避免了以往用酸解吸过程中产生的剧毒氢氰酸, 使氰化物的回收更安全有效, 为实际工业生产回收利用含氰废水氰化物奠定了理论及实验基础.

2 实验

2.1 仪器、试剂及树脂预处理

SHY-2A 恒温振荡器, pH5-3c 型酸度计, 201×7 强碱型苯乙烯系阴离子交换树脂(南开大学化工厂提供), 其他试剂均为分析纯.

取适量树脂于烧杯中, 加入 4 倍量去离子水浸泡 18~20 h 后冲洗至澄清, 再加入 4 倍量 1 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 8 h 后倒出酸液, 用去离子水洗至中性; 再加入 4 倍量 1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 8 h 后倒出碱液, 用去离子水洗至中性, 将树脂转为 OH⁻型备用.

2.2 实验及分析方法

静态吸附实验: 取一定量已转型树脂于锥形瓶中, 加入一定量 NaCN 溶液, 于恒温摇床上振荡 20 min(预实验证明 15 min 时已吸附平衡). 取样 2 mL 分析氰化物浓度, 并用下式计算吸附量(Q)和吸附率(E):

$$Q=(C_0-C)V/V_r \quad (1)$$

$$E=[(C_0-C)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中 C_0 , C 分别为溶液中氰化物的起始浓度和平衡浓度(mg/L), V 为溶液的体积(mL), V_r 为树脂的体积(mL).

收稿日期: 2004-07-15, 修回日期: 2004-09-20

基金项目: 国家 863 计划资助项目(编号: 2003AA32X090)

作者简介: 廖赞(1980-), 女, 四川省内江市人, 硕士研究生, 冶金物理化学专业; 朱国才, 通讯联系人, Tel: 010-89796082, E-mail: zhugc@mail.tsinghua.edu.cn.

静态解吸实验: 弃掉吸附后残液, 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 15 min 后, 取样 2 mL 分析氰化物浓度。

动态吸附实验: 准确量取一定量湿树脂装入离子交换柱中, 用少许玻璃棉压紧, NaCN 溶液以一定流速通过离子交换柱, 定容接收流出液, 测定氰化物浓度, 计算吸附容量, 绘制吸附曲线。

动态解吸实验: 对已吸附氰化物的树脂, 用 NaCl 溶液以一定流速通过交换柱, 定容接收解吸液, 测定氰化物浓度, 绘制淋洗曲线。

分析方法: 采用双指示剂银量法测定氰化物浓度^[12]。

3 结果与讨论

3.1 吸附实验

3.1.1 树脂的选择

采用南开大学化工厂生产的 D301T, D418, 201×7 树脂。D301T 是大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 功能基为—N(CH₃)₂, 粒度 0.3~1.2 mm。D418 是大孔苯乙烯系螯合树脂, 功能基为—NHCH₂PO₃Na₂, 粒度 0.3~1.2 mm。201×7 为强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 功能基为—N⁺(CH₃)₃, 粒度 0.4~1.0 mm。核工业北京化工冶金研究院提供的 D2-1 树脂为大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 功能基为—N⁺(CH₃)₃, D2-2 树脂为大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 功能基为—N(CH₃)₂, 二者粒度均为 0.3~1.2 mm。江苏苏青水处理工程集团有限公司提供的 D320 树脂为双功能基大孔苯乙烯系碱性阴离子交换树脂, 具有双功能基—N(CH₃)₂ 和—N⁺(CH₃)₃Cl⁻, 粒度 0.6~1.4 mm。取各树脂 2 mL, 加入 NaCN 溶液, 于恒温摇床固定转速吸附至平衡, 取样 2 mL 分析氰化物浓度, 由式(2)计算吸附率, 结果见表 1。根据实验结果, 选择 201×7 树脂回收氰化物。

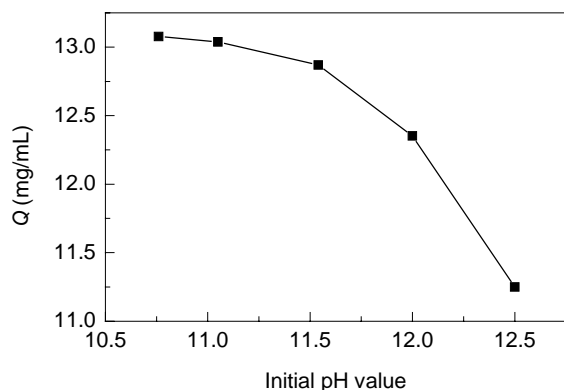


图1 pH 值对树脂吸附量的影响
Fig.1 Influence of pH on adsorption capacity

表 1 树脂的选择

Type of resin	D301T	D418	D2-1	D2-2	D320	201×7
Adsorption ratio (%)	45.45	51.10	80.80	73.46	83.02	90.71

3.1.2 NaCN 溶液 pH 值对树脂吸附性能的影响

取 201×7 树脂 5 份于锥形瓶中, 分别加入初始 pH 值不同的 NaCN 溶液各 50 mL, 将锥形瓶固定在恒温振荡床上, 调节水温为 25 °C, 振荡 20 min 后取样 2 mL, 分析氰化物浓度, 结果如图 1 所示。由图可见, 随溶液初始 pH 值增大, 树脂的吸附量减小, 但当 pH<10 时, NaCN 水解, 因此控制溶液的 pH 值为 10~11。

3.1.3 温度对树脂吸附氰化物的影响及热力学参数测定

在水浴恒温振荡器中分别控制温度为 25, 30, 35, 40 °C 进行吸附实验, 吸附 20 min 后取样 2 mL 测定残余氰化物浓度 C_e。由 Claeyron-Clausius 方程^[13]

$$\ln C_e = -\ln K_0 + H/(RT), \quad (3)$$

其中 R 为气体常量[8.3142 J/(mol·K)], T 为绝对温度(K), K₀ 为常量, 以 ln C_e 对 T⁻¹ 作图, 并进行线性拟合, 结果如图 2。由斜率可求得焓变 ΔH; 如果吸附符合 Freundlich 等温方程, 自由能可由 ΔG = -nRT 求得^[14]; 由熵变 ΔS = (ΔH - ΔG)/T 求得 ΔS, 结果如表 2 所示。由表可知, 该树脂对氰化物的吸附为吸热反应, 升高温度有利于吸附的进行, 但直线斜率很小, 说明温度对吸附的影响不大, 可以选择常温进行吸附。另外, 随温度的升高, ΔG 的绝对值增大, 表明吸附趋势增大, 这与温度升高吸附量增大的实验结果是一致的。又 ΔH < 40 kJ/mol, 且 ΔG 随温度变化较小, 说明吸附属物理吸附范畴, 自由能减小和熵增大是该吸附的推动力。

3.1.4 静态饱和吸附量

取 201×7 湿树脂 1 mL, 分次加入已知浓度的氰化钠溶液, 于 25 °C 固定转速吸附平衡后, 取 2 mL 测定溶液中氰化物含量, 直至与加入浓度相等。经累计计算, 测得 201×7 湿树脂的静态饱和吸附量为 25.39 mg/mL。

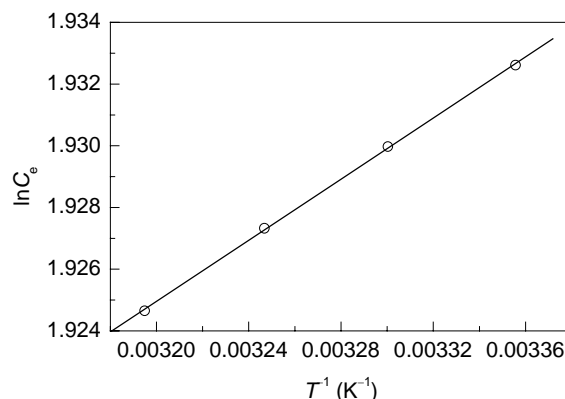


图2 吸附的 ln C_e 与 T⁻¹ 关系曲线
Fig.2 Curve of adsorption ln C_e with T⁻¹

表2 201×7树脂25~40℃的吸附热力学参数

Table 2 The adsorption thermodynamic parameters of 201×7 resin at the temperatures from 25 to 40℃

ΔH (kJ/mol)	Temperature (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔS [J/(mol·K)]
0.949	25	-4.88093	19.56354
	30	-4.96283	19.51099
	35	-5.04472	19.46014
	40	-5.12662	19.41092

3.1.5 动态饱和和吸附量

取201×7树脂10 mL, 约为柱高的1/3, 装入离子交换柱中, 柱顶端以少许玻璃棉压紧, 然后氰化液以一定的流速通过离子交换柱, 定容接收流出液, 每次取样2 mL分析氰化物浓度, 至流出浓度与流入浓度相当时, 停止实验, 绘制流出曲线, 如图3. 经累计计算, 可得湿树脂的动态饱和和吸附量为27.43 mg/mL.

3.1.6 吸附速率

取201×7树脂3 mL, 加入150 mL NaCN溶液, 按不同振荡时间取样, 测定水相中残余氰化物浓度, 由式(1)计算树脂对氰化物的吸附量, 以吸附量对振荡时间作图, 如图4所示. 由图可知, 该树脂对氰化物的吸附速度很快, 15 min基本达到平衡. 根据液膜扩散公式

$$-\ln(1-F)=kt, \tag{4}$$

其中, F 为交换度 [$F=Q_t/Q_\infty$, Q_t 为 t 时刻的吸附量 (mg/mL), Q_∞ 为平衡时的吸附量 (mg/mL)], k 为吸附速率常数 (s^{-1}). 以 $-\ln(1-F)$ 对时间 t 作图, 如图5所示.

图5中的线性关系符合Body液膜扩散公式. 由此可知, 201×7树脂吸附氰化物以液膜扩散为主控步骤. 由直线斜率可求得201×7树脂吸附氰化物的速率常数 $k=1.01 \times 10^{-2} s^{-1}$, 吸附速度很快.

3.1.7 树脂对氰化物的吸附等温线

取该树脂5份, 分别加入浓度102.24, 179.82, 317.86, 422.95, 490.42 mg/L的NaCN溶液50 mL, 于恒温摇床吸附20 min后, 取样2 mL测定氰化物浓度. 由式(1)计算树脂对氰化物的吸附量 Q . 根据Freundlich经验等温式

$$Q = KC^n \text{ 或 } \ln Q = n^{-1} \ln C_e + \ln K. \tag{5}$$

n 和 K 为Freundlich常数. 分别以 Q 对 C_e 作图, 再以 $\ln Q$ 对 $\ln C_e$ 作图, 结果见图6.

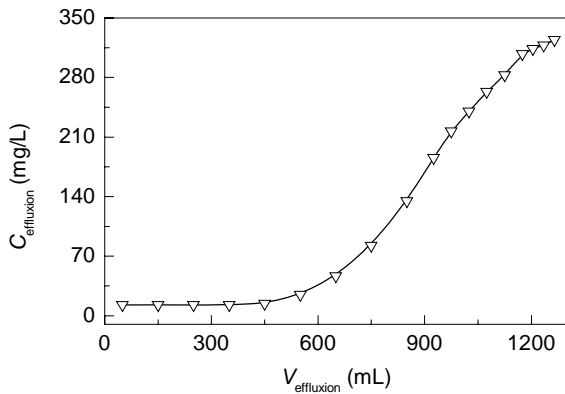


图3 吸附的流出曲线
Fig.3 Curve of adsorptive effluxion

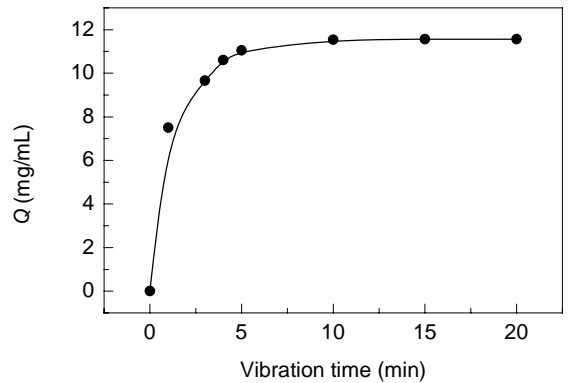


图4 吸附量与振荡时间的关系
Fig.4 Relation between adsorption and vibration time

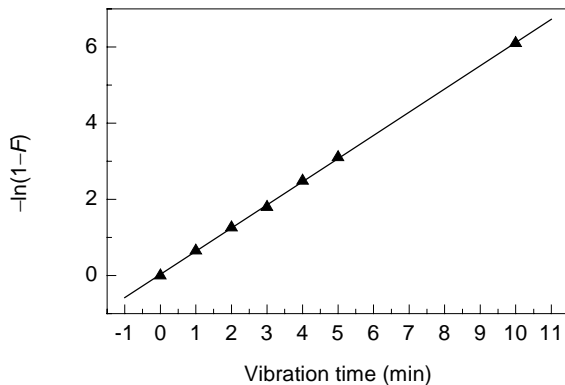


图5 吸附的 $-\ln(1-F)$ 与 t 关系曲线
Fig.5 Curve of adsorption $-\ln(1-F)$ with t

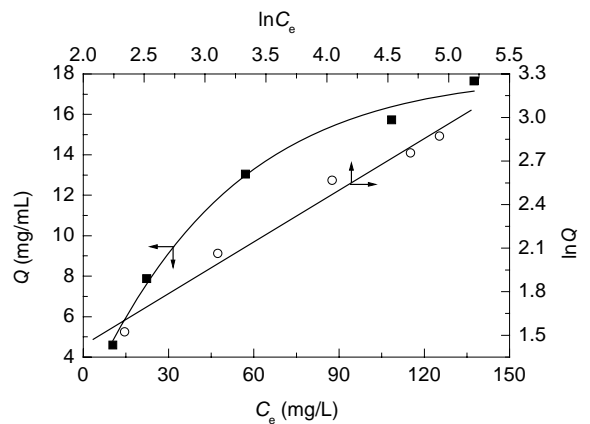


图6 吸附等温线
Fig.6 Isothermal curve of adsorption

由图可知,随着水相平衡 CN^- 的增加,树脂的吸附量也增加. 由直线斜率和截距可求得 201×7 树脂的 $K=1.52$, $n=1.97$. $n>1$, 则由文献^[13,14]可知,该吸附属优惠吸附.

3.2 解吸实验

3.2.1 解吸剂的选择

取已吸附 201×7 树脂各 1 mL, 分别加入 1.25 mol/L NaOH 溶液, 1 mol/L NaCl 溶液, 1 mol/L NaOH+1.71 mol/L NaCl 溶液, 2.05 mol/L NaCl+1.12 mol/L NH_4Cl 溶液各 50 mL, 于恒温摇床上解吸 15 min 后取样 2 mL, 测定氰化物浓度, 计算解吸率. 由表 3 可知, NaCl 对 201×7 树脂的解吸率最高, 故选择 NaCl 作为解吸剂.

表 3 不同解吸剂对解吸率的影响

NaOH	NaCl	NaOH+NaCl	NaCl+ NH_4Cl
52.09	95.83	75.90	62.76

3.2.2 解吸剂浓度的影响

取已吸附 201×7 树脂 5 份, 分别加入不同浓度的 NaCl 溶液, 于恒温摇床上解吸 15 min 后取样 2 mL, 测定氰化物浓度, 计算解吸率, 结果见表 4. 由表可知, NaCl 浓度越高, 解吸率越大, 到 2 mol/L 后增加很小, 因此可选择 NaCl 浓度为 2 mol/L.

表 4 NaCl 浓度对解吸率的影响

Concentration (mol/L)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Elution rate (%)	89.06	95.83	96.01	96.28	96.32

3.2.3 解吸速率

用 2 mol/L 的 NaCl 溶液对已吸附树脂进行解吸, 按不同振荡时间取样, 测定解吸液中氰化物浓度, 由式 (1) 计算不同时间的解吸量. 根据式 (3), 以 $-\ln(1-F)$ 对 t 作图, 如图 7 所示. 由图可知, 解吸也符合 Body 液膜扩散公式, 解吸速度很快, 与吸附为物理吸附吻合, 由直线斜率可知, 解吸速率常数 $k=2.12 \times 10^{-2} s^{-1}$.

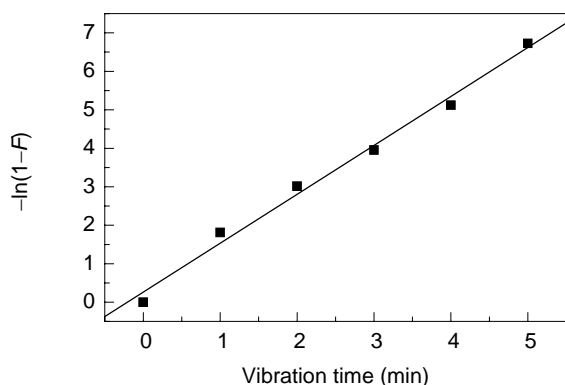


图 7 解吸的 $-\ln(1-F)$ 与 t 关系曲线

Fig.7 Curve of desorption $-\ln(1-F)$ with t

3.2.4 淋洗曲线

对已吸附过的饱和树脂柱, 用 2 mol/L NaCl 溶液进行淋洗, 定容接收解吸液, 分析氰化物浓度, 绘制淋洗曲线, 如图 8 所示. 由图可知, 解吸速度非常快, 经累计算, 解吸率达 97.45%.

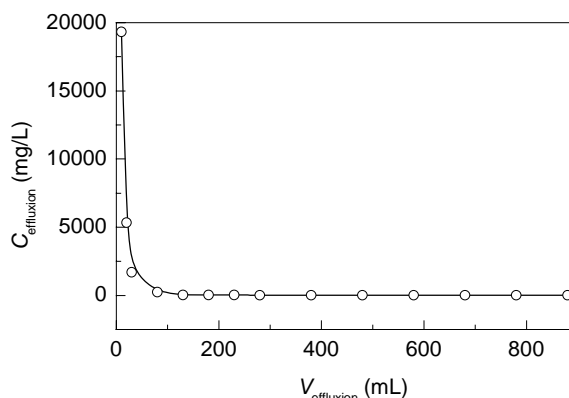


图 8 淋洗曲线

Fig.8 Elution curve

4 结论

(1) 201×7 树脂对氰化物的最佳吸附条件为: pH 10~11, 室温, 静态吸附振荡 15 min 即达到平衡. 湿树脂对氰化物的静态饱和吸附量为 25.39 mg/mL, 动态饱和吸附量为 27.43 mg/mL, 吸附速率常数 $k=1.01 \times 10^{-2} s^{-1}$, 吸附速度很快.

(2) 该树脂吸附氰化物的过程符合 Freundlich 经验等温式, 且 $n>1$, 属优惠吸附. 树脂对氰化物吸附的 $\Delta H < 40 kJ/mol$, 且 ΔG 随温度变化较小, 说明吸附属物理吸附范畴, 自由能减小和熵增大是该吸附的推动力.

(3) 确定了中性解吸剂为 NaCl, 解吸剂浓度 2 mol/L, 静态解吸振荡 10 min 即可达到平衡, 解吸率可达 96% 以上, 解吸速率常数 $k=2.12 \times 10^{-2} s^{-1}$, 解吸速度也很快.

综上所述, 201×7 树脂对氰化物的吸附解吸效果较好, 操作较简便, 选择中性解吸剂 NaCl 避免了以往用酸解吸而产生的剧毒氢氰酸, 使氰化物的回收更安全有效, 具有工业应用前景.

参考文献:

- [1] 周国秦. 危险化学品安全技术全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 969-976.
- [2] 兰新哲, 张聪惠, 党晓娥, 等. 提金氰化物回收循环再用技术新发展 [J]. 黄金科学技术, 1999, 7(3): 40-45.
- [3] 刘俊良, 张志刚, 霍跃江, 等. 含氰废水处理与回收技术 [J]. 河北科技图苑, 1998, (2): 29-31.
- [4] Riveros P A. 离子交换树脂从氰化物溶液中提取金的选择性 [J].

- 湿法冶金, 1994, (1): 37-44.
- [5] 侯雨风, 林桓. 试论国内黄金矿山含氰废水的处理 [J]. 黄金, 1994, 15(9): 46-51.
- [6] 邱显扬, 杨永斌, 戴子林. 氰化提金工艺的新进展 [J]. 矿冶工程, 1999, 19(3): 7-9.
- [7] 冯孝庭, 陶鹏万, 古共伟, 等. 吸附分离技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 111-117.
- [8] 张剑波, 冯金敏. 离子吸附技术在废水处理中的应用与发展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2000, 1(1): 47-51.
- [9] Ciminelli S T. Ion Exchange Resins in the Gold Industry [J]. Met. Mater. Soc., 2002, 54(10): 35-36.
- [10] 张兴仁. 从选金厂废液中回收氰化物的一种新方法—Vitrokele 氰化物回收工艺 [J]. 黄金, 1992, 13(8): 34-36.
- [11] 刘怀志, 徐羽悟, 江祖成. 含硫氮螯合树脂对金、银及某些碱金属氰化物吸附性能研究 [J]. 分析科学学报, 2000, 16(4): 286-290.
- [12] 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.
- [13] 谢祖芳, 何星存, 夏金虹, 等. 苦味酸在聚酰胺树脂上的吸附热力学及动力学 [J]. 化学研究, 2003, 14(4): 53-56.
- [14] 李爱民, 张全兴, 刘福强, 等. 一种亲水的酚羟基修饰聚苯乙烯树脂对酚类化合物的吸附热力学 [J]. 离子交换与吸附, 2001, 17(6): 515-525.

Recovery of Cyanide with 201×7 Strongly Basic Anion Exchange Resin

LIAO Zan^{1,2}, ZHU Guo-cai¹, LAN Xin-zhe², WANG Wen-zhong²

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;

2. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China)

Abstract: The adsorption and elution performances of 201×7 strongly basic anion exchange resin for cyanide were studied, and the influences of pH value, temperature and concentration were also examined. The optimum conditions for cyanide adsorption were determined under pH value between 10 to 11, room temperature and batch-wise operation for 15 min. A neutral strippant NaCl was selected for NaCN elution. The results show that the capacity of batch saturated adsorption for cyanide is 25.39 mg/mL, and the dynamic saturation is 27.43 mg/mL. The thermodynamics and kinetics of 201×7 basic anion exchange resin for adsorption of cyanide were investigated. The rate constants of adsorption and elution are $k=1.01\times 10^{-2}$ and $k=2.12\times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ respectively. And the adsorption process is consistent with the Freundli equation. The results illustrate that 201×7 basic anion exchange resin can be used for recovery and disposal of cyanide in waste water.

Key words: anion exchange resin; cyanide; adsorption; elution