

D301 树脂对铁氰溶液中 Fe(III)及 CN⁻ 的吸附行为及机理

宋永辉, 兰新哲, 李秀玲

(西安建筑科技大学 贵金属工程研究所, 西安 710055)

摘 要: 研究铁氰溶液中 D301 树脂对 Fe(III)及 CN⁻ 的吸附性能及过程的动力学和热力学参数。结果表明: 25 °C 时, D301 树脂(湿树脂)对 Fe(III)及 CN⁻ 的饱和吸附量分别为 2.173 49 mg/mL 和 28.963 2 mg/mL。吸附过程符合 Lagergren 二级速度方程, 以液膜扩散为主控步骤。树脂对 Fe(III)及 CN⁻ 的吸附速率方程分别为: $t/Q_t=0.057\ 1\ t+2.415$ 和 $t/Q_t=0.427\ 9\ t+4.572\ 1$, 吸附速率常数分别为 $k_2=1.35\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 和 $k_2=39.9\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。热力学研究表明, 吸附过程的焓变分别为: $\Delta H_{\text{CN}^-}^\ominus=16.78\ \text{J/mol}$, $\Delta H_{\text{Fe}^{3+}}^\ominus=11.07\ \text{J/mol}$, 表明吸附过程是吸热过程。

关键词: 树脂; 吸附; 动力学; 热力学

中图分类号: T 831; X 751

文献标识码: A

Adsorption behavior and mechanism of D301 resin for Fe(III) and CN⁻ in iron-cyanide solution

SONG Yong-hui, LAN Xin-zhe, LI Xiu-ling

(Institute of Precious Metal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The sorption properties of D301 resin for Fe(III) and CN⁻ were studied as well as dynamic parameter and thermodynamic parameter in the process. The static saturated adsorptive capacity of D301 resin on Fe(III) and CN⁻ is 2.173 49 mg/mL and 28.963 2 mg/mL, respectively, at 25 °C. The sorption process accords with Lagergren-equation and the liquid film diffusion is the predominating step of the sorption process. The adsorption rate equations for CN⁻ and Fe(III) are $t/Q_t=0.057\ 1\ t+2.415$ and $t/Q_t=0.427\ 9\ t+4.572\ 1$, respectively. The adsorption rate constants for CN⁻ and Fe(III) are $k_2=1.35\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$ and $k_2=39.9\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$. The thermodynamic result indicates $\Delta H_{\text{CN}^-}^\ominus=16.78\ \text{J/mol}$ and $\Delta H_{\text{Fe}^{3+}}^\ominus=11.07\ \text{J/mol}$. The sorption process is an endothermic process.

Key words: resin; adsorption; dynamics; thermodynamics

提金尾液中含有大量的氰化物和有价金属离子, 如果直接外排不仅会给我们的生存环境和人类健康造成严重危害, 而且会造成资源的浪费, 因此提金尾液的综合治理与回收是黄金行业发展的一件大事。国内外对提金氰化物污染控制与治理一直都很重视, 也开发了一系列治理技术^[1]。就目前研究情况来看, 离子交换法处理含氰废水^[2-6]是一种很有发展前景的技术。

在国外, 加拿大 Cyanide-technology 公司^[7]用离子

交换法处理含氰废水并达到了工业应用水平。VIRNIG^[8]使用阴离子交换树脂回收碱性氰化滤液中的金, 用 1~500 mmol/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^[9]对某矿山含氰废水进行过氧化物的回收实验, 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, 洗涤后就可回收。LUKEY 等^[10-11]采用高浓度

的盐溶液从含不同季铵官能团的离子交换树脂上选择性淋洗铜和铁的氰化配合物。我国用树脂法回收含氰废水中氰化物较为成功地处理电镀废水。徐克贤^[12]对河北华尖金矿含氰废水提出了离子交换-贫液循环工艺。高大明^[13]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、银及贱金属氰化物。

西安建筑科技大学贵金属工程研究所^[2, 3, 14-15]采用离子交换树脂综合回收氰化物及铜和锌等金属离子, 在进行基础动力学和热力学研究的基础上, 进行了现场实验, 取得了良好的效果。研究中发现, 吸附过程中溶液中的铁、铜和锌等离子相互作用, 在树脂表面形成一种复合物的沉淀, 使树脂表面钝化, 不能有效再生返回循环利用, 这对资源综合利用、循环经济是非常不利的, 且大大提高了处理成本。因此, 如何有效地解决铁的问题是离子交换法在治理提金尾液领域推广应用的一个关键。

本文作者采用 D301 树脂主要对铁氰溶液中 Fe(III) 及 CN⁻的吸附性能及过程的动力学和热力学参数进行了研究, 主要目的是解决树脂综合回收提金尾液中有价金属和氰化物过程中铁富集导致树脂失活的问题, 为该工艺的完善奠定了基础。

1 实验

1.1 原料

实验用铁氰溶液由氰化钠(西安化学试剂厂, AR)和铁氰化钾(天津市博迪化工有限公司, AR)自行配制, CN⁻的浓度约为 1 000 mg/L, 铁浓度约为 80 mg/L。D301 树脂(西安蓝晓科技有限公司)为大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂, 功能基为—N(CH₃)₂, 粒度为 0.6~1.6。

1.2 研究方法

静态饱和吸附量的测定是在 25 ℃时, 量取 10 mL 预处理过的树脂置于烧杯中, 加入 150 mL 铁氰溶液, 在磁力搅拌器上匀速搅拌, 每 30 min 取样, 同时将树脂与溶液分离后加入新液, 如此反复多次, 直至吸附后溶液中 CN⁻的浓度不再发生明显变化, 此时可认为树脂吸附达到平衡状态。

吸附速率常数的测定是在 25 ℃时, 取处理过的树脂 10 mL 置于烧杯中, 加入 300 mL 铁氰溶液在磁力搅

拌器上匀速搅拌, 定时取样分析溶液中总氰和 Fe(III) 的浓度, 直至吸附达到平衡。由式(1)和(2)计算总氰和 Fe(III) 的吸附量 Q (mg/mL) 及吸附率 A (%):

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{V_r} \quad (1)$$

$$A = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 ρ_0 为溶液中离子的起始浓度, mg/L; ρ_e 为溶液中离子的平衡浓度, mg/L; V 为溶液的体积, L; V_r 为树脂的体积, mL。

离子交换平衡等温线在 25 ℃时, 量取预处理过的树脂 10 mL, 分别量取不同体积的模拟溶液 100、125、150、175 及 200 mL 在磁力搅拌器上匀速搅拌, 吸附 120 min 后取样, 分析吸附后溶液中总氰和 Fe(III) 的浓度, 并分别由公式(1)计算总氰和 Fe(III) 的吸附量 Q 。

温度的影响实验分别取 20、25、30、35 和 40 ℃, 将 10 mL 预处理过的树脂与 125 mL 铁氰溶液混合, 吸附 120 min, 取样分析溶液中总氰和 Fe(III) 的浓度, 计算吸附率。

溶液中铁含量的分析采用原子吸收法, 总氰含量的分析采用银量法(GB7486—87)。

2 结果与讨论

2.1 静态饱和吸附量测定

表 1 所列为 D301 树脂对铁氰溶液中 CN⁻ 和 Fe(III) 的静态吸附量的测定结果。由表 1 可算出 D301 树脂(湿树脂)对氰的饱和吸附量为 28.963 2 mg/mL; 对 Fe(III) 的饱和吸附量为 2.173 49 mg/mL, 说明 D301 树脂对溶液中的总氰离子具有很大的吸附容量。

表 1 树脂饱和吸附量的测定结果

Table 1 Determination of static saturated adsorptive capacity (mg/mL)

Experiment No.	CN ⁻	Fe(III)
1	324.37	0
2	455.20	27.625
3	583.49	65.512
4	699.36	60.217
5	799.02	71.128
6	857.65	72.610
7	914.35	72.782
8	936.80	72.693

2.2 吸附速率常数的测定

表 2 所列不同时间树脂对铁氰溶液中 CN⁻和 Fe(III)吸附量的测定结果。由 Lagergren 二级速度方程式^[16]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \tag{3}$$

式中 t 为交换反应时间, min; Q_t 为交换反应时间 t 时的吸附量, mg/mL; Q_e 为交换反应达到平衡时的吸附量, mg/mL; k 为吸附速率常数, mL/(mg · min)。

表 2 不同时间树脂的吸附量 Q

Table 2 Adsorptive capacity Q with different time

t/min	Adsorptive capacity/(mg·mL ⁻¹)	
	CN ⁻	Fe(III)
2	1.005	0.591
5	1.706	0.813
10	2.647	0.950
15	4.338	1.208
20	6.032	1.386
30	7.73	1.609
60	9.964	2.144
90	12.421	2.170
120	13.585	2.173
150	13.729	2.172
180	13.707	2.173

将上式两边积分得到:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + kt \tag{4}$$

将式(4)整理得到:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{5}$$

以 t/Q_t 对时间 t 作图, 如图 1 所示。

图 1 中得到的线性关系说明 D301 树脂吸附氰化物及铁离子的过程是以液膜扩散为主控步骤的。树脂对铁氰溶液中总氰和 Fe(III)的吸附速率方程式分别为 $t/Q_t=0.057\ 1\ t+2.415$ 和 $t/Q_t=0.427\ 9\ t+4.572\ 1$ 。将此两式与式(5)对比可分别求出: D301 树脂吸附总氰和 Fe(III)的速率常数分别为 $k=1.35\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 和 $k=39.9\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。由此可以看出, D301 树脂吸附铁氰溶液中总氰和 Fe(III)的吸附速率是比较快的, 但相比而言, 对铁的吸附速率要远大于对氰的吸附速率, 二者的平衡吸附量分别为 $Q_e=17.51\ \text{mg/mL}$ 和 $Q_e=2.34\ \text{mg/mL}$, 与实验测定的饱和吸附量氰 28.963 2 mg/mL 和 Fe(III)

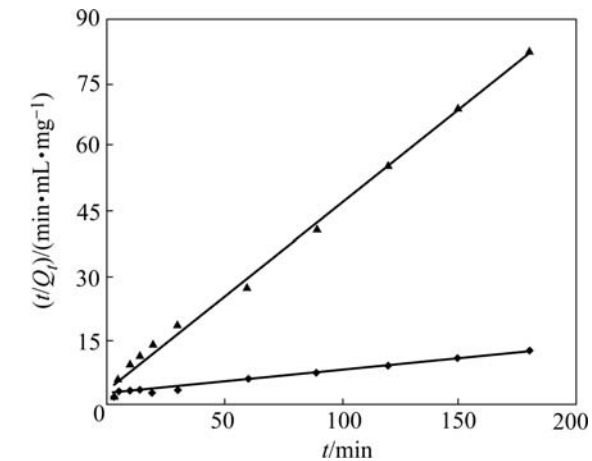


图 1 CN⁻和 Fe(III)吸附动力学曲线
Fig.1 Kinetics curves of sorption CN⁻ and Fe(III)

2.173 49 mg/mL 相比, 计算出的 D301 树脂对氰的平衡吸附量要比实验测定的饱和吸附量小, 对 Fe(III)的二者相差不大, 说明在实验条件下, D301 树脂经过 3 h 吸附, 氰仍然没有饱和。

2.3 离子交换平衡等温线

以吸附量 Q 对平衡浓度 ρ_e 及 $\lg Q-\lg \rho_e$ 作图, 如图 2、3、4 和 5 所示。

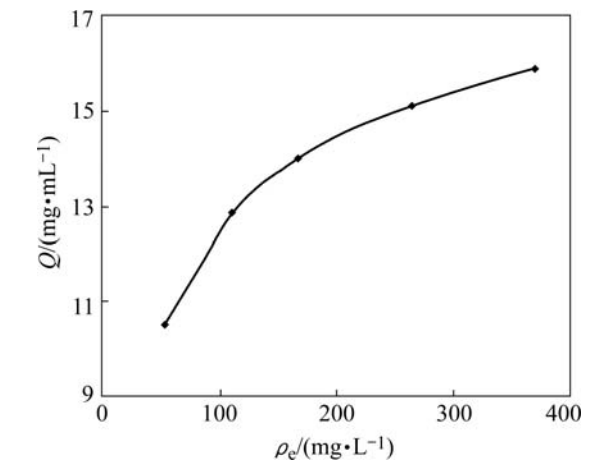


图 2 CN⁻的吸附等温线
Fig.2 Freundlich isotherm curve of sorption CN⁻

根据 Freundlich 经验等温式^[17]:

$$Q = k \cdot \rho_e^{1/n} \text{ 或 } \lg Q = \frac{1}{n} \lg \rho_e + \lg k \tag{6}$$

式中 Q 为吸附量, mg/mL; ρ_e 为平衡时溶液残余氰化物浓度, mg/L; k 为 Freundlich 常数; n 为 Freundlich 指数。

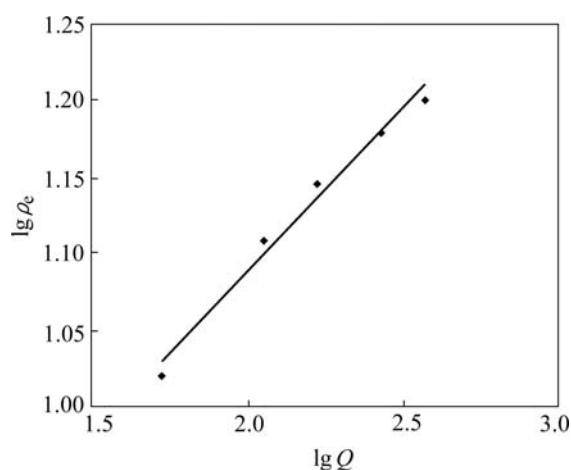
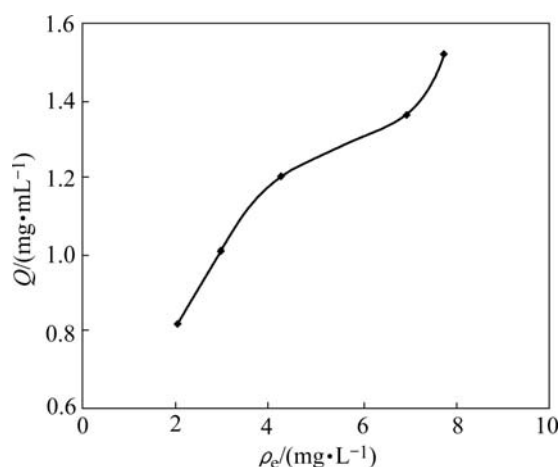
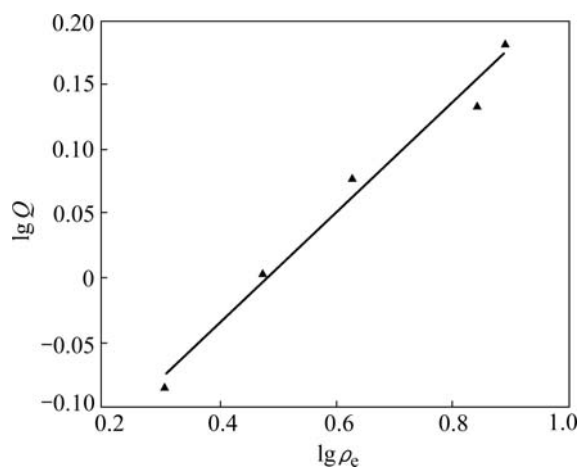
图 3 吸附 CN⁻的 $\lg \rho_e$ — $\lg Q$ 曲线Fig.3 $\lg \rho_e$ — $\lg Q$ curve for adsorption CN⁻

图 4 Fe(III)的吸附等温线

Fig.4 Freundlich isotherm curve of sorption Fe³⁺图 5 吸附 Fe(III)的 $\lg \rho_e$ — $\lg Q$ 曲线Fig.5 $\lg \rho_e$ — $\lg Q$ curve for adsorption Fe(III)

由图 2、3、4 和 5 可看出,随着水相中平衡时 CN⁻和 Fe(III)的浓度增加,树脂的吸附量也增加。由

$\lg Q$ — $\lg \rho_e$ 之间的线性关系可以看出, D301 树脂对 CN⁻和 Fe(III)的吸附符合 Freundlich 经验等温式,其中对 CN⁻的 k 为 4.543, n 为 4.65;对 Fe(III)的 k 为 0.622, n 为 2.33, n 值介于 2~10 之间,说明 D301 树脂对铁氰溶液中 Fe(III)及 CN⁻的吸附均是容易进行的。

2.4 温度对吸附的影响

图 6 所示为温度与吸附率的关系曲线。由图 6 可看出,树脂对 Fe(III)及 CN⁻的吸附率随温度的升高而增大,但变化不是很大,即温度的变化对树脂吸附过程的影响很小。

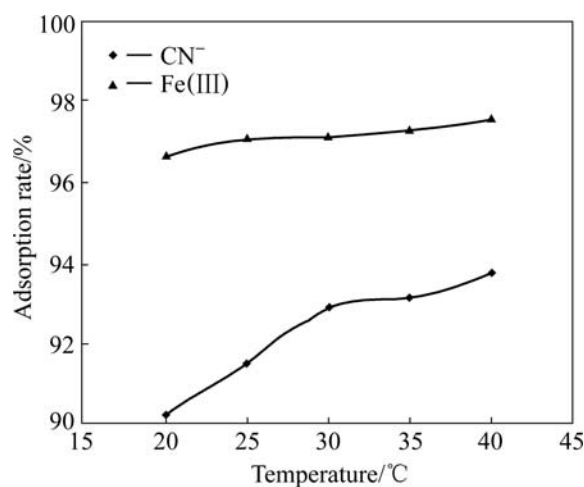


图 6 温度对吸附率的影响

Fig.6 Effects of temperature on adsorption rate

由 Claeyron-Clausius 方程^[18] $\ln \rho_e = -\ln k_0 + \Delta H/(RT)$, 其中, ρ_e 为吸附平衡时的平衡浓度, mg/L; T 为热力学温度, K; R 为理想气体常数, J/(mol·K); ΔH 为吸附焓, J/mol。以 $\ln \rho_e$ 对 $1/T$ 作图,并进行线性拟合(见图 7),由直线的斜率可求得 D301 树脂吸附铁氰溶液中 Fe(III)及 CN⁻的焓变 $\Delta H^\ominus$; 吸附符合 Freundlich 等温方程,自由能可由 $\Delta G = -nRT$ 求得。又可由 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求得 ΔS , 计算结果如表 3 所列。

$\Delta H^\ominus$ 大于 0, 说明该树脂吸附氰化物及 Fe(III)离子的过程是一个吸热的过程,但是 $\Delta H^\ominus$ 值很小,说明吸热的程度很小。吸附自由能 $\Delta G^\ominus$ 是吸附驱动力和吸附优惠性的体现,吸附自由能为负值,说明吸附过程是可以自发进行的,而吸附熵 $\Delta S^\ominus$ 是正值,是个熵增的变化过程。随着温度的变化可以发现,吸附过程的焓变 $\Delta H^\ominus$ 和自由能 $\Delta G^\ominus$ 变化极小,这也充分说明 D301 树脂吸附 CN⁻和 Fe(III)的过程对温度很不敏感,实验可在 25 °C 左右进行。

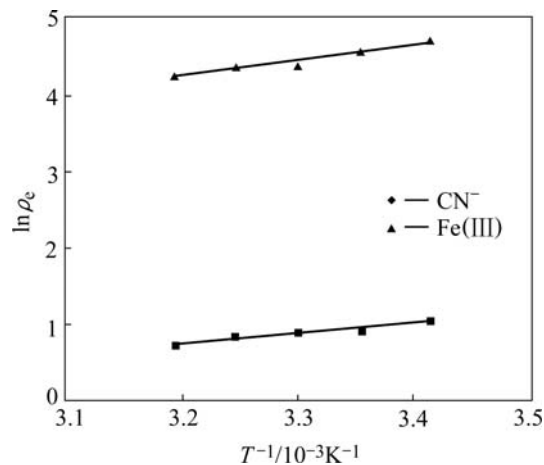


图 7 $\ln \rho_e-T^{-1}$ 曲线

Fig.7 Curves of $\ln \rho_e-T^{-1}$

表 3 298~313 K 吸附热力学参数

Table 3 Adsorption thermodynamic parameters at 298~313 K

Ion	$\Delta H^{\ominus}/$ (kJ·mol ⁻¹)	Temperature/ K	$\Delta G^{\ominus}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^{\ominus}/$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CN ⁻	16.78×10^{-3}	295	-11.401	38.590
		298	-11.520	38.601
		303	-11.711	38.594
		308	-11.910	38.614
		313	-12.100	38.604
Fe(III)	11.07×10^{-3}	295	-5.710	19.319
		298	-5.770	19.326
		303	-5.870	19.337
		308	-5.971	19.351
		313	-6.060	19.326

3 结论

1) D301 树脂可有效吸附铁氰溶液中的 Fe(III)及 CN⁻。在 25 ℃时, D301 树脂对 Fe(III)和 CN⁻的饱和吸附量分别为 2.173 49 mg/mL 和 28.963 2 mg/mL。

2) 动力学研究表明, 吸附过程符合 Lagergren 二级速度方程, 是以液膜扩散为主控步骤的。热力学研究表明, D301 树脂对 Fe(III)和氰离子的吸附可以自发进行, 是一个吸热过程。温度对吸附过程影响很小, 实验可在 25 ℃左右进行。

3) 采用 D301 树脂有望解决提金尾液综合治理工艺中存在的树脂铁中毒问题。

REFERENCES

[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.
QIU Ting-sheng, HAO Zhi-wei, CHENG Xian-xiong. Review and prospect for the containing cyanide wastewater treatment technology [J]. Jiangxi Metallurgy, 2002, 22(3): 25-29.

[2] 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, 352(10): 54-59.
HE Min, LAN Xin-zhe, ZHU Guo-cai. Study on D296R properties of adsorption and elution for cyanide [J]. Metal Mine, 2004, 352(10): 54-59.

[3] SONG Yong-hui, LAN Xin-zhe, ZHANG Qiu-li. Study on resin adsorption of cyanide solution [J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(10): 159-162.

[4] MILTZAREK G L, SAMPAIO C H, CORTINA J L. Cyanide recovery in hydrometallurgical plants: Use of synthetic solutions constituted by metallic cyanide complexes [J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 75-82.

[5] GOMES G P, ALMEIDA M F, LOUREIRO J M. Gold recovery with ion exchange used resins [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24: 35-57.

[6] CORTINA J L, WARSHAWSKY A, KAHANA N, KAMPEL V, SAMPAIO C H, KAUTZMANN R M. Kinetics of gold cyanide extraction using ion-exchange resins containing piperazine functionality [J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 54: 25-35.

[7] FERNANDO K, TRAN T, LAING S, KIM M J. The use of ion exchange resins for cyanidation tailings (part 1): Process development of selective base metal elution [J]. Minerals Engineering, 2002, 15: 1163-1171.

[8] VIRNIG M J. Process for the recovery of gold. 5885327 [P]. 1999.

[9] BACHILLER D, TORRE M, RENDUELES M, DIAZ M. Cyanide recovery by ion exchange from gold ore waste effluents containing copper [J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 767-774.

[10] LUKEY G C, VAN DEVENTER J S J, SHALLCROSS D C. Selective elution of copper and iron cyanide complexes from ion exchange resins using saline solutions [J]. Hydrometallurgy, 2000, 56: 217-236.

[11] LUKEY G C, VAN DEVENTER J S J, SHALLCROSS D C. Equilibrium model for the sorption of gold cyanide and copper cyanide on trimethylamine ion exchange resin in saline solutions [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 101-113.

[12] 徐克贤. 离子交换-贫液循环法处理华尖金矿含氰废水试验[J]. 黄金, 1995, 16(12): 46-49.
XU Ke-xian. Ion exchange-experimentation on adopting the method of recycling the poor fluid to deal with huajian gold

- mine wastewater containing cyanide [J]. Gold, 1995, 16(12): 46-49.
- [13] 高大明. 离子交换法处理含氰废水工艺. 中国: ZL1141886 [P]. 1997.
- GAO Da-ming. The process to deal with wastewater containing cyanide by the method of ion exchange. CN ZL1141886 [P]. 1997.
- [14] 王碧侠, 兰新哲, 宋永辉. 用离子交换树脂从含氰溶液中回收有价值成分研究[J]. 有色金属, 2002, 54(S): 124-128.
- WANG Bi-xia, LAN Xin-zhe, SONG Yong-hui. The study on the valuable metallic ions recovery from the solution containing cyanide using ion exchange resin [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(S): 124-128.
- [15] 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[J]. 黄金, 2005, 26(3): 37-42.
- LIAO Zan, ZHU Guo-cai, LAN Xin-zhe. Recovery of cyanide with strongly basic anion exchange resin [J]. Gold, 2005, 26(3): 37-42.
- [16] 党晓娥, 兰新哲, 董 缘, 郭莹娟. 离子交换纤维对金属氰络离子的吸附性能研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(8): 40-43.
- DANG Xiao-e, LAN Xin-zhe, DONG Yuan, GUO Ying-juan. Adsorption properties of ion exchange fiber to metal cyanide complex [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2006, 7(8): 40-43.
- [17] 谢祖芳, 何星存, 夏金虹, 晏 全. 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.
- XIE Zu-fang, HE Xing-cun, XIA Jin-hong, YAN Quan. Adsorption thermodynamics and dynamic of polyamide to picric acid [J]. Chemical Research, 2003, 14(4): 53-56.
- [18] TSOUH S, GRAHAM E E. Prediction of adsorption and desorption of protein on dextran based ion-exchange resin [J]. AIChE J, 1985, 31: 1959-1966.

(编辑 李艳红)