

成核方式对诱导结晶工艺处理含铜废水的影响

熊娅¹, 阎中¹, 张国臣², 郑明霞², 王凯军^{2*}

(1. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037; 2. 清华大学环境学院, 北京 100084)

摘要: 研究了诱导结晶过程中成核方式对诱导结晶工艺处理含铜废水的影响. 在 2 组严格控制的实验条件下, 分别考察均相成核和非均相成核下诱导结晶工艺运行效果, 并利用扫描电镜 (SEM)、X 射线能谱分析 (EDS) 等手段考察了 2 种成核方式下回收的结晶产物的生长状态以及纯度. 结果表明, 当废水中铜的浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 均相成核条件下, 结晶反应器对铜的去除率为 26.3%, 而非均相成核条件下, 去除率高达 98.0%; 均相成核条件下形成的结晶颗粒产物结构松散、易破碎, 且含有钙、镁等杂质; 而非均相成核条件下形成的结晶颗粒产物生长致密, 纯度高, 利于回收. 可见, 均相成核的发生不利于诱导结晶工艺的运行. 根据实验结果进一步分析了均相成核和非均相成核 2 种方式下结晶颗粒物的生长过程, 探讨了成核方式对诱导结晶工艺的影响机制.

关键词: 诱导结晶; 重金属; 含铜废水; 均相成核; 非均相成核

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-2961-05

Effect of Nucleation Modes on the Induced Crystallization Process for Copper Contained Wastewater Treatment

XIONG Ya¹, YAN Zhong¹, ZHANG Guo-chen², ZHENG Ming-xia², WANG Kai-jun²

(1. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China; 2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of nucleation modes on the induced crystallization process for copper contained wastewater treatment was studied. Tests were undertaken to observe the difference of copper removal efficiency and the crystal growth with homogeneous and heterogeneous nucleation. When the influent copper concentration was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, copper removal efficiency could achieve 98.0% with the heterogeneous and 26.3% with homogeneous nucleation. And the SEM-EDS showed that the growth of crystals with heterogeneous nucleation was better and the purity of the crystals was higher than that with homogeneous nucleation. It is obvious that the homogeneous nucleation was an unfavorable condition on the induced crystallization process. Then the research devoted to discuss the process of induced crystallization with the two different nucleation mode and analysis the influencing mechanism of the homogeneous nucleation on the induced crystallization.

Key words: induced crystallization; heavy metals; copper-contained wastewater; homogeneous nucleation; heterogeneous nucleation

随着现代工业的发展, 印刷线路板、电镀、制革、化学品制造等过程均会产生大量的含铜废水, 若不妥善处理将污染环境, 危害人类健康. 同时含铜废水也是一种价值不菲的复合资源, 其回收和再生利用的潜力较大. 传统的含铜废水处理主要利用化学沉淀工艺, 处理过程中会产生大量难以处理的含铜沉淀污泥, 易形成二次污染, 同时造成铜资源的浪费^[1, 2]. 因此, 无论从杜绝环境污染, 还是从资源的合理利用角度, 迫切需要一种既能高效、低耗地去除废水中的铜, 又能实现铜回收的水处理工艺. 一些研究者提出采用诱导结晶工艺处理含铜废水, 它具有反应快、占地面积小、可实现废水中重金属的去除与回收, 同时减少污泥形成等特点^[3, 4].

目前, 国内对于诱导结晶工艺处理重金属废水的研究较少, 多为综述性文献^[5, 6]; 而国外对于重金属诱导结晶工艺的报道还主要集中在对去除对象脱

除结果的描述, 且多为专利技术, 尚缺乏重金属结晶机制以及结晶过程的研究成果^[7-9]. 本研究以配制含铜废水为处理对象, 对比考察均相成核和非均相成核方式下结晶反应器的去除效果、结晶产物生长状态以及纯度的差异, 全面分析成核方式对诱导结晶工艺处理含铜废水的影响并探讨其影响机制. 本研究旨在为重金属诱导结晶工艺的优化控制提供参考, 并期望推广应用于废水中其他有价物质的去除与回收.

收稿日期: 2010-12-04; 修订日期: 2011-02-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2007AA06Z345); 中国博士后科学基金项目 (20090460307)

作者简介: 熊娅 (1983~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水污染控制与资源回收, E-mail: xiongya2008@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wjk@tsinghua.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 实验设计

根据结晶学基本理论, 构晶离子在过饱和溶液中聚集、自发析出形成晶核的过程, 称为均相成核; 溶液在外来物(如微尘)的诱导下形成晶核的过程, 称为非均相成核^[10]. 本研究设计 2 组实验进行对比, 以模拟含铜废水为处理对象, 沉淀剂为碳酸钠, 考察均相成核和非均相成核方式下结晶反应器的去除效果、结晶产物生长状态以及纯度的差异.

一组模拟反应器内完全发生均相成核反应时的

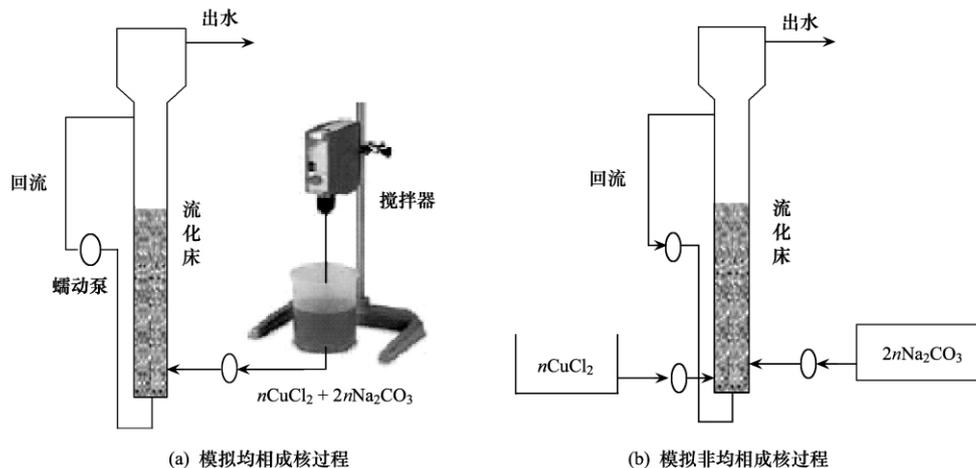


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

2 组实验所用结晶反应器尺寸、构型、运行参数一致. 结晶反应器下部内径 3 cm, 高 50 cm; 上部内径 9 cm, 高 10 cm. 反应器内填充粒径为 0.18 ~ 0.25 mm 白云石作为诱晶载体, 载体填充量为 200 g. 运行条件为^[11, 12]: 进水 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 上升流速为 $13 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; 停留时间 30 min; 沉淀剂投加比为 $c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{Cu}^{2+}) = 2:1$. 由于进水流量远远大于进药流量, 可忽略进药对铜离子的稀释作用. 模拟废水和外加药剂分别采用自来水添加分析纯的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2CO_3 配制而成. 回流液通过底部布水器均匀进入结晶反应器, 使柱内诱晶载体呈流化状态. 实验共运行 15 d, 每 24 h 取样一次, 测定出水含铜量. 在实验结束后取出部分结晶颗粒物观察产物颜色以及生长状态, 并检测组成成分.

1.2 水样测定

出水经滤纸过滤, 并立即酸化至 $\text{pH} < 2$, 测定其过滤后含铜量; 出水直接酸化至 $\text{pH} < 2$, 测定出水总含铜量. 铜的测定采用原子吸收分光光度法

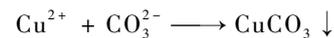
结晶实验; 另一组模拟反应器内完全发生非均相成核反应时的结晶实验. 具体方法是配制 2 份同样的含铜废水与沉淀剂 Na_2CO_3 溶液, 均相成核组实验中先往含铜废水中加入沉淀剂 Na_2CO_3 , 搅拌, 再将混合液注入结晶反应器, 此条件下诱晶载体不参与晶体的成核过程, 且溶液过饱和度大, 将发生均相成核反应[图 1(a)]. 非均相成核组实验中将含铜废水和 Na_2CO_3 溶液分别从反应器下端两侧入口以蠕动泵定量注入, 通过回流稀释降低构晶离子浓度, 控制溶液过饱和度, 使其发生非均相成核反应[图 1(b)].

(WFX-100 原子吸收分光光度计). 结晶颗粒物取出后在室温下自然风干, 采用 SEM-EDS(日立 S4800 冷场发射扫描电镜) 表征其形态和成分.

2 结果与分析

2.1 成核方式对结晶反应器除铜效果的影响

废水中 $\rho(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 以 Na_2CO_3 为沉淀剂, 在反应器中主要发生以下反应:



本研究以饱和指数(SI)来考察溶液的过饱和情况, SI 越大, 溶液过饱和度越大, 溶液越不稳定. 此时溶液的饱和指数(按未发生任何反应之前的饱和情况)计算公式如下^[13]:

$$\text{SI} = \lg \frac{\rho(\text{Cu}^{2+}) \cdot \rho(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{sp}}}$$

CuCO_3 的溶度积常数 K_{sp} 为 $10^{-9.9}$ ^[14], 溶液中 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.78 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 在均相成核组实验中, 结晶反应发生于

进入结晶反应器之前,溶液的过饱和指数(SI_1)为4.0;在非均相成核实验中由于存在结晶反应器的回流稀释作用,反应器底部溶液的过饱和指数(SI_2)为3.1.这2组实验中, SI_1 和 SI_2 皆远大于0,溶液处于过饱和状态,溶液不稳定而发生结晶反应.

结晶反应器运行结果如图2.均相成核组实验中,结晶反应器出水为淡蓝色,对废水中铜的去除效果较差,出水铜浓度在 $25 \sim 45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,平均去除率仅为26.3%.而非均相成核组实验中,结晶反应器出水清澈透明,反应器启动4 d后,运行基本稳定,出水铜浓度保持在 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,去除率达到98.0%.

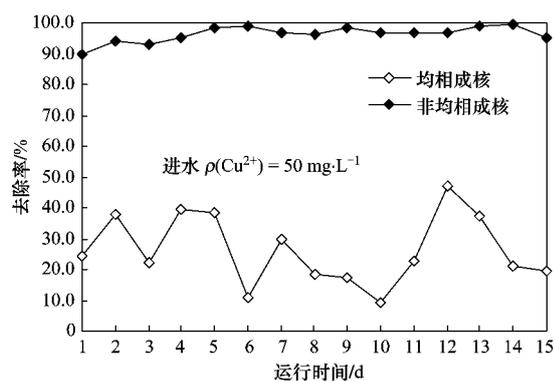


图2 不同结晶方式下结晶反应器去除效果对比

Fig. 2 Removal efficiency of induced crystallization in different nucleation modes

对2组结晶反应器出水中铜的形态进行分析发现:在均相成核组实验中,结晶反应器出水经过滤后铜浓度在 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,仅占出水总铜浓度的2%左右.可见,均相成核组实验中出水中的铜

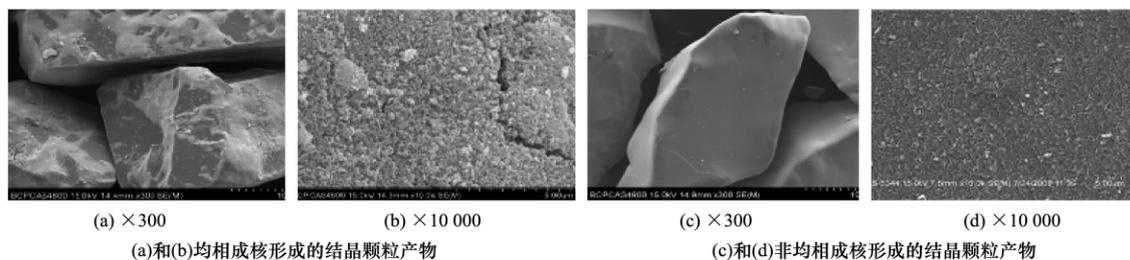


图4 结晶颗粒产物的扫描电镜图

Fig. 4 SEM of the crystal obtained from the crystallizer

在均相成核组实验中,由于溶液过饱和度大,晶核以较快速度聚集形成微晶体,部分形成絮状沉淀悬浮于溶液中,部分附着于诱晶载体表面而形成了表面结构松散的结晶颗粒物.这些絮状沉淀和结晶颗粒物在反应器中容易受水力冲击或颗粒物之间的

主要以悬浮态微粒存在.由此可推测,废水中的铜离子几乎全部形成晶核,并逐渐生长形成微晶粒,这些微晶粒由于未被载体捕捉,难以实现沉降分离而悬浮于溶液中,随水流出而导致结晶反应器对铜去除效率的下降.在非均相成核组实验中,晶核离子受载体诱导而在载体表面发生成核反应,并按照一定的晶格在载体上生长,游离晶粒少,因此出水效果好.

2.2 成核方式对结晶颗粒物生长状态的影响

不同成核方式下,结晶颗粒物的生长状态存在显著差异.从图3可以看出,均相成核形成的结晶颗粒物为淡蓝色,静沉后上层液体中由于悬浮微粒的存在而浑浊不清,颗粒物上层出现大量絮状沉淀.非均相成核形成结晶颗粒物呈孔雀绿,取出反应器后,颗粒物迅速沉降于容器底部,上清液清澈透明,颗粒物之间亦无絮状沉淀存在.

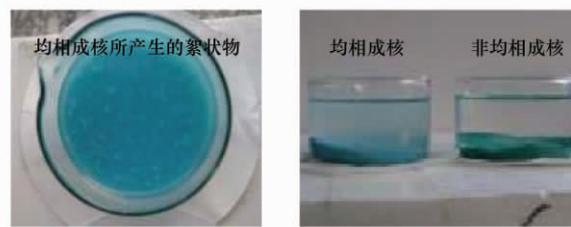


图3 均相成核和非均相成核的结晶颗粒产物

Fig. 3 Photos of crystal in different nucleation modes

通过扫描电镜(SEM)发现,结晶反应器运行15 d后,诱晶载体表面覆盖有大量晶体,但是均相成核形成的结晶颗粒物表面粗糙、结构松散,部分区域已出现裂缝[图4(a)和4(b)];而非均相成核下形成的结晶颗粒物平整光滑,晶体体生长均匀致密[图4(c)和4(d)].

碰撞而碎裂,从而造成出水含铜量的增加.这也可以解释为何均相成核组实验中,结晶反应器的运行效果明显差于非均相成核组实验.

2.3 成核方式对结晶产物成分的影响

对2种成核方式下所形成的结晶颗粒产物进

行 EDS 能谱分析,图 5 为不同成核方式下反应器内结晶产物能谱图. 结果发现: 均相成核条件下所产生的结晶产物除 C、O 和 Cu 元素以外, 还含有 Ca、Mg、Cl 等杂质元素. 杂质的出现将影响结晶产物

纯度、颜色以及晶体生长状态^[15]. 非均相成核反应所产生的结晶产物的谱峰单一, 主要由 C、O 和 Cu 元素组成, 所占质量分数分别约为 6.4%、39.6% 和 54.0% (表 1).

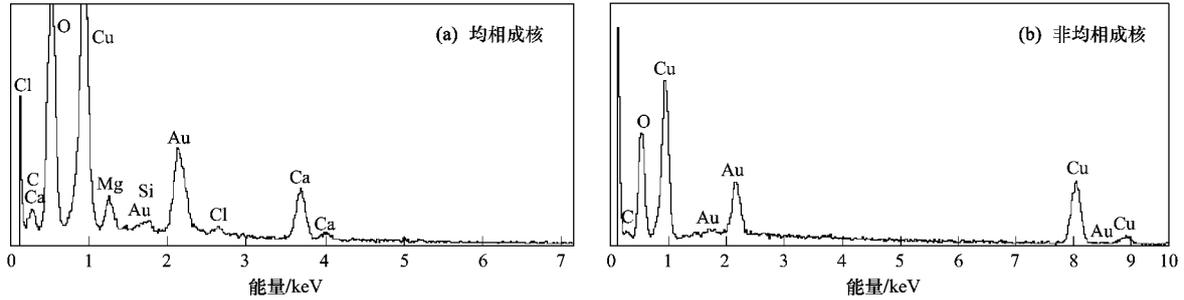


图 5 不同成核方式下反应器内结晶产物的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS of the crystal obtained from the crystallizer in different nucleation modes

表 1 不同成核方式下结晶产物的组分含量¹⁾

Table 1 Constituent content of the crystal obtained from the crystallizer in different nucleation modes

产物	组分所占质量分数 / %						总量
	C	O	Cu	Ca	Mg	其他	
均相成核结晶产物	5.7	42.4	40.1	3.2	2.3	6.3	100
非均相成核结晶产物	6.4	39.6	54.0	0	0	0	100

1) EDS 中氦元素无法检测

2 组实验中, 废水组分相同, 因此均相成核组实验中结晶颗粒物上 Ca、Mg 等杂质的出现, 可能是由于均相成核反应快, 瞬间形成大量晶体, 表面吸附的 Ca、Mg 等离子来不及离开沉淀表面就被沉积下来的离子所覆盖, 被包藏在结晶颗粒物内部, 引起共沉淀. 而在非均相成核条件下, 构晶离子按照一定的晶格顺序排列形成晶体, 在一定程度上阻止了其

他杂质元素进入晶体内部, 从而产物纯度高, 有利于铜的回收利用.

3 讨论

从固液相平衡理论可知^[16,17], 反应体系内成核机制的变化主要取决于溶液过饱和度(常以过饱和指数表示)的大小. 当溶液过饱和度较大, 溶液处于不稳区时, 主要发生均相成核反应; 当溶液处于介稳区时, 主要发生非均相成核反应^[18,19]. 在诱导结晶除铜工艺中, 由于离子浓度和加药方式的不同, 会引起反应器内整体或局部过饱和度的变化, 从而造成成核方式的差异, 使整个结晶过程沿着不同途径发展, 最终影响诱导结晶工艺的运行效果. 根据实验结果, 本研究以图 6 直观地表现了不同成核方式下,

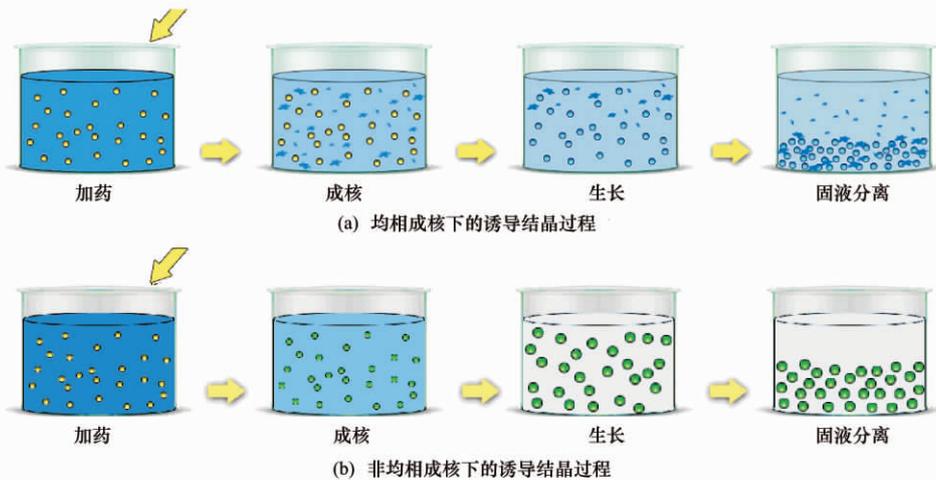


图 6 诱导结晶过程

Fig. 6 Crystal growth model in the induced crystallization

诱导结晶工艺中晶体的生长状态以及反应器运行效果的差异,并阐述其影响机制。当反应体系的过饱和度和较大发生均相成核反应时,会瞬间形成大量微晶体或絮体,部分微晶体或絮体与载体相遇而附着于诱晶载体表面;而另一部分仍存在于溶液中,上清液呈淡蓝色。同时,由于该条件下形成的结晶颗粒物表面粗糙、结构松散、容易受流体的剪应力而破裂,形成的细小颗粒物容易随水流出,从而导致出水含铜浓度偏高[图 6(a)]。

恰当地控制反应体系的过饱和度,使构晶离子在诱晶载体表面成核,并且按晶格有序排列生长,结晶颗粒物逐渐长大。此条件下形成的含铜结晶体主要集中在载体上生长,颗粒强度高、粒径大、沉降性好。整个工艺宏观表现为废水中铜的高效去除以及结晶颗粒物的快速稳定生长[图 6(b)]。

因此,诱导结晶工艺中希望利用非均相成核反应形成大而紧实的结晶颗粒物,从而实现目标污染物的去除和资源回收的目的。在实际工艺运行中,可通过改变药剂投加量、投加方式、回流稀释以及反应器内溶液流态等方式调节溶液过饱和度,将溶液过饱和度控制在介稳区范围内,防止均相成核反应的发生。

4 结论

(1) 诱导结晶工艺处理含铜废水,非均相成核方式明显优于均相成核。

发生均相成核反应时,诱导结晶工艺对废水中铜的去除率仅为 26.3%;发生非均相成核反应时,反应器的去除率高达 98.0%。

(2) 均相成核反应条件下形成的结晶颗粒物呈淡蓝色,表面粗糙,晶体呈多孔疏松状分布于载体表面,易破碎;非均相成核反应形成的结晶颗粒产物呈孔雀绿,表面光滑,晶体生长均匀致密。

(3) 均相成核反应形成的结晶产物中含有 Ca、Mg、Cl 等杂质;非均相成核反应形成的结晶产物仅含 C、O、Cu 这 3 种元素,纯度高,利于回收。

(4) 均相成核方式下由离子聚集速度快,瞬间形成大量微晶体或絮体,难以团聚在诱晶载体表面而导致工艺运行效果以及结晶产物生长性能变差。因此,在诱导结晶工艺中必须严格控制溶液的局部和整体过饱和度,使构晶离子以非均相成核方式成核、生长,从而实现废水中铜的高效去除以及结晶物质的有效回收。

参考文献:

[1] 李博,刘述平.含铜废水处理技术及研究进展[J].矿产综合

利用,2008,(5):33-37.

- [2] 张微微,谢国建.含铜废水的治理技术综述[J].现代冶金,2009,37(3):8-9.
- [3] Doyle J D,Parsons S A. Struvite formation, control and recovery [J]. Water Research,2002,36(16):3925-3940.
- [4] Fattah K P, Mavinic D S, Koch F A, et al. Determining the feasibility of phosphorus recovery as struvite from filter press concentrate in a secondary wastewater treatment plant [J]. Journal of Environmental Science and Health,2008,43(7):56-64.
- [5] 王凯军,熊娅,阎中.结晶工艺在废水处理领域的应用与发展[J].环境工程学报,2010,4(1):49-55.
- [6] 赵晖,孙杰,张帆.流态化诱导结晶沉积法处理无机废水的研究进展[J].应用化工,2007,36(10):1021-1023.
- [7] Chen J P, Yu H. Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A,2000,35(6):817-835.
- [8] Reyes S A, Hollingsworth J, Zhou M S. Removal of copper in an integrated sulfate reducing bioreactor-crystallization reactor system [J]. Environmental Science & Technology,2007,41(4):1426-1431.
- [9] Willen J C. Process for removing heavy metals from waste water [P]. US 4764284,1999-02-12.
- [10] Asencio I, Dorado F, Sanchez P, et al. Calculation of kinetic parameters for crystallization process [J]. Chemistry Educator,2002,7:19-22.
- [11] 王凯军,熊娅,阎中,等.诱导结晶工艺处理含铜废水的实验研究[J].化工学报,2009,40(10):2603-2608.
- [12] Lee C I, Yang W F, Hsieh C I. Removal of Cu(II) from aqueous solution in a fluidized-bed reactor [J]. Chemosphere,2004,57(9):1173-1180.
- [13] Van den Broeck K, Van Hoornick N, Van Hoeymissen J, et al. Sustainable treatment of HF wastewaters from semiconductor industry with a fluidized bed reactor [J]. IEEE Transformation on Semicond Manufacturing,2003,16(3):423-428.
- [14] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. 13th edition. New York: McGraw Hill Book Co.,1985.
- [15] 张克从,张乐浦.晶体生长[M].北京:科学出版社,1981.51-89.
- [16] Miyazaki S, Nakano M, Arita T. Effect of crystal forms on the dissolution behavior and bioavailability of tetracycline, chlortetracycline, and oxytetracycline [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin,1975,23(3):552-558.
- [17] Van der Leeden M C, Kashchiev D, Van Rosmalen G M. Effect of additives on nucleation rate, crystal growth rate and induction time in precipitation [J]. Journal Crystal Growth,1993,130(1-2):221-232.
- [18] Mersmann A, Bartosch K. How to predict the metastable zone width [J]. Journal Crystal Growth,1998,183(1-2):240-250.
- [19] 丁绪怀,谈遵.工业结晶[M].北京:化学工业出版社,1985.12-14.