

# 粒丸反应器及其在含氟废水处理中的应用

步春梅<sup>1</sup>, 张刚<sup>2</sup>

(1. 德和威<北京>环境工程有限公司, 北京 100023; 2. 阿斯旺<北京>环保科技有限公司, 北京 100094)

**摘要:** 工业生产中产生的含氟废水若直接排放会对环境造成极大影响和破坏。针对传统处理方法在处理高浓度含氟废水中存在的弊端, DHV公司设计研发了粒丸反应器。介绍了该工艺的反应机理、工艺特点, 并结合某化工厂废水处理项目, 详细阐述了其设计特点, 分析了运行过程中的影响因素、存在的问题及解决方法。

**关键词:** 含氟废水; 粒丸反应器; 反应机理

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)12-0101-04

## Application of Pellet Reactor in the Treatment of Wastewater Containing Fluoride

BU Chun-mei<sup>1</sup>, ZHANG Gang<sup>2</sup>

(1. DHV Beijing Environmental Engineering Co. Ltd., Beijing 100023, China; 2. ASW <Beijing> Environmental Protection Co. Ltd., Beijing 100094, China)

**Abstract:** The discharge of wastewater containing fluoride in industrial production may cause severe impact on the environment. With regard to the disadvantages of conventional treatment process in the treatment of high concentration fluoride wastewater, DHV developed the pellet reactor. The reaction mechanism and process characteristics were introduced based on the wastewater treatment project in a chemical plant. The design characteristics and the influence factors during operation, the problems and solutions were also described.

**Key words:** wastewater containing fluoride; pellet reactor; reaction mechanism

在含氟矿石开采、金属冶炼、电子、电镀、化工等行业排放的废水中通常都含有高浓度的氟化物, 氟污染问题也日益严重。这些氟化物大多以  $F^-$  的形式存在。含氟废水若不经处理直接排放, 会严重污染人类赖以生存的环境<sup>[1]</sup>。

目前, 国内常用的含氟废水处理方法主要有: 化学沉淀法(投加石灰/石灰乳、氯化钙等)、混凝沉降法、吸附法和电渗析法等。上述方法均以污泥或废弃物的形式将废水中的氟去除, 无法达到节约资源、回收利用的目的。粒丸反应器(Crystalactor<sup>®</sup>)则是致力于去除废水中氟化物并予以回收再利用的高效诱导结晶工艺。该工艺摒除了传统处理方法产生大

量污泥、泥渣沉降缓慢、脱水困难等缺陷, 使目标污染物得以回收利用, 切合了可持续发展的环保理念<sup>[2]</sup>。

### 1 粒丸反应器基本原理及特点

粒丸反应器是一种升流式流化床反应装置(见图1), 基于诱导结晶异相成核原理。该工艺在柱状反应器内填充诱晶载体, 通过投加特定的化学药剂使废水中的目标离子以某种结晶形式在诱晶载体表面析出而实现对废水中目标污染物的去除以及资源回收<sup>[3-5]</sup>。废水通过布水系统由反应器底部进入, 并维持一定的上升流速, 使反应器内晶种、粒丸在运行过程中呈流化状态。向废水中投加化学药剂(对

除氟系统,一般投加氯化钙溶液),使  $F^-$  与钙离子发生反应,并在晶种表面以氟化钙结晶形式析出并增长,形成中心为晶种、外层包裹高纯度氟化钙结晶体的粒状物体——粒丸。

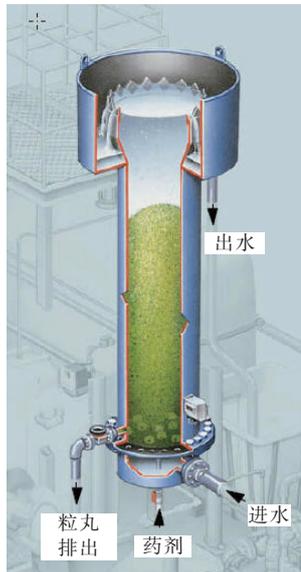


图1 粒丸反应器示意

Fig. 1 Schematic diagram of Crystalactor®

通过对各种工艺参数和反应条件的控制(如上升流速、离子强度、流化状态等),可以最大程度地防止废水中其他组分的干扰和共结晶产物的形成,以保证  $F^-$  的去除率和得到高纯度的氟化钙结晶体(萤石)。与其他处理工艺相比,粒丸反应器具有如

下的工艺特点:①出水水质稳定,耐冲击负荷能力强。可根据进水中  $F^-$  的变化,自动调整药剂的投加量,以保证出水水质稳定。②采用流化床形式,有效避免了反应过程中的结块污堵问题<sup>[6]</sup>。可保持上升流速在 40 ~ 80 m/h,设备布置紧凑,占地面积小。③通过结晶过程去除或回收  $F^-$ ,不产生污泥,只产生氟化钙结晶粒丸,无二次污染。粒丸纯度高(> 90%)、含水率低(< 5%)。

经反应器排出的粒丸可快速沥除水分,在室温下自然干燥后即可达到近似无水的状态,便于运输及后续回用;基于结晶过程产生的高纯度粒丸可回收利用,系统运行后有望产生一定的经济效益。

## 2 某化工厂含氟废水处理实例

### 2.1 设计进、出水水质

设计进、出水水质见表1。

表1 含氟废水进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项目	进水		出水
	平均值	最大值	
流量/( $m^3 \cdot h^{-1}$ )	10	11.5	10
温度/ $^{\circ}C$	40	45	40 ~ 45
pH值	> 8	10	8 ~ 10
$F^-$ /( $mg \cdot L^{-1}$ )	480	1 000	< 15

### 2.2 工艺流程

针对本项目水量小、氟化物浓度高的特点,结合中试结果及经验,采用如图2所示工艺流程。

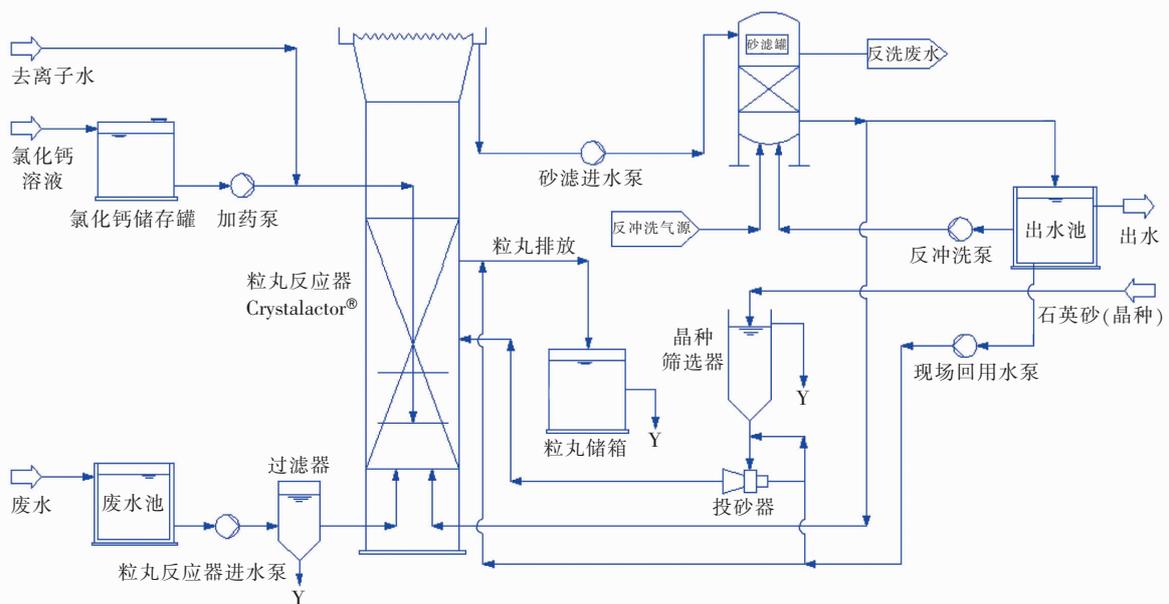


图2 粒丸反应器处理含氟废水工艺流程

Fig. 2 Flow chart of fluoride-containing wastewater treatment by Crystalactor®

含氟废水通过水泵从粒丸反应器底部送入,同时,向反应器中投加稀释后的氯化钙溶液,使之与废水充分混合反应,在流体化状态的晶种上形成氟化钙晶体析出。出水经过滤罐过滤后,一部分回流到粒丸反应器以保证足够的上升流速,使晶种和粒丸处于流化状态,另一部分作为最终出水进入后续工段。

随着结晶过程的进行,氟化钙晶体不断析出并附着于晶种表面,并且体积不断增加而形成粒丸,直至粒丸达到一定数量和高度后,启动粒丸排放程序。粒丸排放到一定程度之后,需要补充新鲜的晶种,以维持反应器内足够的晶种数量。

### 2.3 主要工艺及设备参数

① 粒丸反应器。1套,直径为1.75 m,高度为9.3 m,设计上升流速为40 m/h,最大 $F^-$ 负荷为11.5 kg/h。

② 石英砂过滤器。3台(两用一备),直径为2.25 m,滤速为2~15 m/h,反冲洗强度为5~10 L/( $m^2 \cdot s$ )。

③ 晶种筛选器。1套,直径为0.5 m,高度为2.5 m,晶种用量为12~50 kg/d。

④ 氯化钙投加装置。1套,氯化钙(32%)最大投加量为100 L/h,配套加药储箱、Y型过滤器、缓冲器、背压阀等。

⑤ 出水储罐。1台,有效容积为30  $m^3$ ,材质为HDPE。

⑥ 粒丸收集装置。1套,框架+滤袋形式,粒丸产量为0.25~0.6 t/d。

### 2.4 处理效果

经过一段时间运行后,进水 $F^-$ 浓度在300~500 mg/L之间,经过粒丸反应器和后续石英砂过滤后的出水 $F^-$ 浓度稳定在5~15 mg/L,出水SS<10 mg/L,对 $F^-$ 的去除率>95%。在运行过程中,除去运行初期生产车间某工段临时几次排放高浓度含氟废水( $F^- > 1\ 100$  mg/L),导致短时出水 $F^-$ 浓度在20~30 mg/L之间波动,其他时间出水 $F^-$ 均稳定保持在15 mg/L以下(经滤罐过滤后),水质稳定,满足含氟废水排放至下游污水厂的设计要求。

## 3 设计及运行中存在的问题和解决办法

### 3.1 进水SS的影响

为了达到粒丸反应器(Crystalactor<sup>®</sup>)工艺的最佳处理效果及结晶效果,粒丸反应器(Crystalactor<sup>®</sup>)

工艺要求进水SS<50 mg/L或更低。主要是因为过多的SS存在和其成分的不确定性,会影响结晶的效率。在反应过程中,一部分氟化钙会结晶在SS颗粒上,由于相应的颗粒较小或强度不够而随水流排出反应器,造成出水浊度较高,增加了后续过滤系统的负担和反冲洗频率,在一定程度上降低了结晶效率和氯化物的回收率。本项目在设计阶段,与业主协商,充分考虑了每股废水的特点,在SS较高的分段废水出口设置初沉池,并在粒丸反应器进水侧设置了保安过滤器,以确保进入粒丸反应器的SS<50 mg/L。

### 3.2 进水中 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 的影响

由于 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 的絮凝作用,一方面会影响到氟化钙晶种的沉降,导致出水SS升高和结晶效率的降低。另一方面,氟化钙在结晶过程中裹挟进来的杂质离子和絮体,会影响粒丸的纯度和强度,使得一部分粒丸晶体在上升流的摩擦过程中从粒丸表面脱离而随出水排出。本项目废水中不含干扰离子。

### 3.3 碳酸盐和磷酸盐的影响

由于碳酸盐和磷酸盐两种离子存在,会与 $F^-$ 争夺 $Ca^{2+}$ 而生成难溶于水的磷酸钙和碳酸钙,严重影响氟化钙晶体的生长、粒丸的纯度和氯化钙的投加量。本项目废水中不含上述物质,所以可保持较高的粒丸纯度。

### 3.4 晶种的选择

粒丸反应器所使用的晶种可采用普通市售石英砂,但需要具有特定规格和粒径分布,根据相似废水中试结果,选用了0.1~0.3 mm粒径的石英砂作为诱导结晶的晶种。为保证所加入的晶种满足工艺要求,加入前设置晶种筛选器对晶种进行洗涤和水力筛选,以去除砂中的污物和过于细小的颗粒。

### 3.5 pH的影响

本项目的进水pH值在8~10之间,经过一段时间运行,出水pH值与进水相比变化不大。氟化钙晶体稳定性强,对pH值不是很敏感,所以本项目并未对pH值进行调节。如果采用其他药剂或去除其他污染物离子,就需要注意pH值的调节,以保证在最有利的pH值情况下较高的反应效率。

### 3.6 氟离子的影响

由于本项目采用氯化钙作为结晶的药剂,在生成氟化钙晶体的同时,出水中 $F^-$ 的含量在2 600 mg/L左右。在设计过程中,充分考虑了设备、管道、

仪表、阀门等的防腐问题,主体管道采用了 HDPE 材质,在很大程度上增加了总投资成本和管道布置、支架设置等方面的设计难度。可在今后的项目中考虑采用衬塑管道,以减少氯离子的影响。

#### 4 结语

① 采用粒丸反应器诱导结晶工艺处理高浓度含氟废水在实际工程中是切实有效的。在进水稳定的情况下,过滤出水中游离态  $F^-$  可以达到 15 mg/L 甚至更低,满足废水排放标准。

② 粒丸反应器利用定向结晶原理,有效避免了大量污泥的产生,在反应过程中生成了高纯度的氟化钙晶体(萤石,粒丸),其纯度高达 90% 以上,可以进行回收利用,为用户创造一定的经济效益。

③ 对于化工、冶金等行业产生的污泥,因其成分复杂,多被定义为危废而需进一步的处理,费用昂贵。而粒丸反应器通过控制运行参数和水力条件,可有目的地去除目标污染物,避免了大量危废的产生,对生态保护和可持续发展有益。

④ 在实际工程中,由于粒丸反应器需要较高的工艺控制水平以保证结晶过程的顺利完成,与传统工艺相比,该工艺一次性投资较高。同时,为降低药剂成本,条件允许的话,应充分考虑利用工厂中间产物和废弃药液的可能性。

⑤ 原则上,粒丸反应器有能力(潜力)将所有能够以结晶盐形式析出的污染物从废水中去除。DHV 公司在世界各地已经设计建造并成功运行了几十座粒丸反应器,主要应用在氟化物去除、水质的软化、磷酸盐的去除(DNCC 南京帝斯曼东方化工有限公司磷回收工程,处理水量为 150  $m^3/h$ ) 和其他重金属离子(Zn、Ni、Cu、Co 等)的去除。因此,在废水条件和经济条件允许的情况下,粒丸反应器在相

关污染物去除方面有较好的发展和推广前景。

#### 参考文献:

- [1] 雷绍民,郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山,2012,(4):152-155.
- [2] 姜科,周康根,李程文,等. 流化床结晶技术处理含氟废水研究进展[J]. 污染防治技术,2010,23(3):68-70.
- [3] 孙杰,赵晖,邓南圣. 无害化诱导结晶新工艺处理重金属废水[J]. 水处理技术,2006,32(9):63-65.
- [4] 李程文. 流化床结晶法处理高浓度含氟废水[D]. 长沙:中南大学,2011.
- [5] Ton Joha,吕斌. Crystalactor™ 粒丸反应器[J]. 中国给水排水,1999,15(12):58-59.
- [6] 熊娅,闫中,陈坚,等. 诱导结晶反应器运行性能研究[J]. 环境工程,2013,31(2):46-48.



作者简介:步春梅(1978-),女,北京人,本科,工程师,主要从事废水处理设计工作。

E-mail:bjbcm@163.com

收稿日期:2017-03-06

## 依法治水,加强水资源统一管理