

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.06.002

## 诱导结晶法去除水中氟化物的研究进展

倪玉玲<sup>1,2</sup>, 田识琪<sup>1,2</sup>, 王 瑜<sup>3</sup>, 胡瑞柱<sup>1,2</sup>, 程 亚<sup>1,2</sup>, 黄廷林<sup>1,2</sup>,  
文 刚<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院 陕西省环境工程重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 陕西水务发展科技集团有限公司, 陕西 西安 710000)

**摘 要:** 水环境中氟长期超标会对人体健康构成严重威胁,因此近年来除氟技术得到广泛研究。总结了目前几种主要除氟技术的优缺点,其中诱导结晶法运维成本低,适应宽泛的氟化物浓度,成为除氟技术的热点。诱导结晶法通过人工投加适当晶种来加速结晶过程,采用的主要晶种包括天然矿物晶种(如萤石、氟磷灰石、石英砂、方解石等),以及一些通过人工合成或微生物生成的晶种,但后两者在实际工程中并不常用。在该方法中,晶种结晶生长过程十分复杂,但大多符合两步增长模型,即先进行分子扩散,而后分子进入晶格。重点综述了诱导结晶除氟技术的原理、影响因素,以及诱导结晶反应器尤其是流化床的发展,并展望了诱导结晶除氟技术的未来发展方向。

**关键词:** 氟化物; 诱导结晶法; 结晶原理; 影响因素; 流化床反应器

**中图分类号:** TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)06-0009-10

## Research Progress of Fluoride Removal from Water via Induced Crystallization

NI Yu-ling<sup>1,2</sup>, TIAN Shi-qi<sup>1,2</sup>, WANG Yu<sup>3</sup>, HU Rui-zhu<sup>1,2</sup>, CHENG Ya<sup>1,2</sup>,  
HUANG Ting-lin<sup>1,2</sup>, WEN Gang<sup>1,2</sup>

(1. Northwest China Key Laboratory of Water Resources and Environment Ecology, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 3. Shaanxi Water Affair Group Co. Ltd., Xi'an 710000, China)

**Abstract:** The long-term presence of excess fluoride in the water environment poses a serious threat to human health, which has made fluoride removal technology a subject of widespread concern in recent years. This article summarizes the advantages and disadvantages of several major defluorination technologies. Among them, the induced crystallization method has become a research hotspot due to its advantages of low operating costs and suitability for treating raw water with a wide range of fluoride concentrations. The induced crystallization method accelerates the crystallization by manually adding appropriate seeds to remove fluoride. The induced crystallization method mainly uses natural mineral seeds such as fluorite, fluorapatite, quartz sand, and calcite. There are also some seeds that can be

基金项目: 陕西省重点产业创新链项目(2020ZDLSF06-05)

通信作者: 文刚 E-mail: hitwengang@163.com

produced by artificial synthesis or microorganisms, but there have not yet been applied in practical engineering. In this process, the seed crystal growth process is very complicated, but it mostly conforms to the two-step growth model, which involves molecular diffusion first and then molecules entering the lattice. The principle, selection of seed crystals, influencing factors of induced crystallization defluorination technology were summarized in detail. The development of the induced crystallization defluorination reactors was also introduced, especially fluidized bed reactor has enabled the practical application of the induced crystallization method. Finally, the future development direction of induced crystallization defluorination technology is proposed.

**Key words:** fluoride; induced crystallization; crystallization principle; influencing factor; fluidized bed reactor

## 1 氟的来源与危害

氟是饮用水源中频繁检出的非金属元素之一,通常以氟化物的形态存在。氟化物通过自然排放或人工排放进入水环境,自然排放指富氟矿物溶解过程中将超过自净能力的氟排放到自然界中,最终进入动植物体内,人工排放指含有高浓度氟化物的工业废水未经完全处理就排放至水源,这是导致水中氟含量较高的主要原因<sup>[1]</sup>。

氟是人体生长发育所必需的元素,人体每日需氟量为1.0~1.5 mg。氟元素大部分被转移至牙齿和骨骼中以维持其正常生长发育<sup>[2]</sup>,小部分被细胞吸收以保证酶系统的正常活动。然而,过量的氟摄入后会在体内积累,造成慢性氟中毒现象<sup>[2]</sup>,如氟骨症、氟斑牙等,而骤然吸入大量含氟气体则会导致急性氟中毒,严重时会引起反射性窒息。

目前,饮用水氟过量问题已对人体健康造成潜在威胁。日常饮用水中氟含量一般控制在0.4~0.6 mg/L,而氟超标的饮用水中其浓度超过1 mg/L。全球50多个国家都曾报道过饮用水中氟超标导致的中毒事件,美国环境保护署(U. S. EPA)、世界卫生组织(WHO)和我国生活饮用水卫生标准中将氟含量最低标准分别定为4.0、1.5和1.0 mg/L。

## 2 常用除氟技术的对比

### 2.1 离子交换法

离子交换法主要通过树脂对水中氟离子进行交换或络合,从而达到除氟的目的。目前,多采用氨基磷酸树脂和阴离子交换树脂除氟<sup>[3]</sup>。该方法操作简便,对氟离子有较高的交换容量,但树脂进水要求严格,运行成本高,采用氨基磷酸树脂除氟时会引入胺类物质,不适合处理饮用水源,而阴离子

交换树脂在硝酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐等阴离子存在时其吸附柱易达到饱和,只适合处理小水量、低浓度的含氟水。

### 2.2 膜分离法

去除水中氟化物的膜分离技术主要包括反渗透法和电渗析法。其中,反渗透法通过施加比渗透压更高的压力将溶剂压向稀溶液侧从而去除氟离子,而电渗析法是在离子交换膜两端施加直流电流使氟离子与阳离子通过阴阳离子交换膜发生定向迁移。两种方法可以同时除氟并降低盐浓度,在较宽的pH范围内对氟具有较好的去除效果,且不产生污泥和有毒物质。然而,膜分离法处理高盐度或颗粒物质完全溶解的废水时容易导致膜污染,此外工业生产过程中产生的浓水富含有机污染物、氯离子、氟离子、硫酸根离子等杂质,处理较困难,因此,对于复杂水质水体,膜分离法很难将其处理至出水排放标准。综合来说,膜分离法适用于处理低浓度、小水量的含氟水。

### 2.3 吸附法

吸附法通过离子交换作用、氢键作用或静电作用将水中的氟离子固定于吸附剂表面从而达到去除的目的<sup>[4]</sup>。常用的吸附剂包括活性氧化铝、层状双氢氧化物、金属有机框架、碳基材料、生物质等,这些吸附剂均具有再生能力强、吸附容量大的优点。其中,活性氧化铝是目前饮用水处理中最常用的吸附剂,吸附容量约为0.8~2.0 mg/g。但吸附法在实际应用中的平衡吸附容量值低于实验室结果,且频繁再生后吸附能力降低。吸附法常用于处理低浓度、小水量的含氟废水,可使氟浓度从15~30 mg/L降至1 mg/L。

2.4 电凝聚法

电凝聚法<sup>[2]</sup>多采用铝电极和镁电极,在直流电场作用下电极表面溶出  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  水解后形成不同形态的氢氧化物中间产物,通过吸附作用或絮凝沉淀作用去除水中的氟离子。电凝聚法可保持水质基本不变,且可以通过调节电流控制出水氟浓度。但是该方法影响因素较多,如滞留时间、电流密度、原水 pH 等,且存在电极钝化问题,在工业应用中并不成熟。电凝聚法适用于低浓度、小水量水的除氟,可将饮用水中的氟离子降至 1 mg/L。

2.5 沉淀法

沉淀法分为化学沉淀法和混凝沉淀法两种,工业上采用较多的是化学沉淀法<sup>[5]</sup>。化学沉淀法以石灰作为沉淀剂生成氟化钙沉淀后对氟化物进行分离去除,其使用成本较低,但沉淀物会附着于氢氧

化钙表面从而导致沉淀剂不能被充分利用,因此实际投加量往往是理论投加量的 150%~200%,且处理过程中排放的泥渣量较多。该方法适合处理高氟工业废水,处理后的废水含氟量一般为 10~20 mg/L。混凝沉淀法指通过加入混凝剂或助凝剂来有效吸附氟离子从而加快沉淀速度,具有用量少且不会额外引入杂质离子的优势。混凝沉淀法适用于处理含氟量 <4 mg/L 的水体,通常使用铝盐混凝剂。

2.6 诱导结晶法

诱导结晶法是对传统沉淀法的改进,通过投加晶种解决饱和度不足的问题,结晶物在晶体表面生长代替了在水环境中的大量分布,晶种还可以回收进行二次使用。该方法占地小,成本低,且不产生污泥,可以处理浓度较高的工业含氟废水以及较低浓度的含氟地下水。常见的除氟技术<sup>[2,4-6]</sup>如表 1 所示。

表 1 常见的除氟方法

Tab.1 Overview of common defluorination methods

除氟方法	机理	具体应用	达到标准	适用氟浓度	应用现状
离子交换法	利用树脂进行吸附、络合和交换	氨基磷酸树脂;强碱性阴离子交换树脂	饮用水标准	低	实验室研究
膜分离法	半透膜对不同粒径的物质进行选择性地通过	反渗透膜处理;阴阳离子交换膜进行电渗析	饮用水标准	低	实验室研究
吸附法	氟离子迁移至吸附剂表面与活性离子发生吸附或置换	活性氧化铝吸附;生物炭吸附;沸石吸附	饮用水标准	低	实际应用广泛
电凝聚法	电化学方法溶解金属电极后生成小絮体,然后进行静电吸附和离子交换	双极铝电极电凝聚法	饮用水标准	低	实验室研究
沉淀法	投加化学剂和混凝剂生成难溶性沉淀后进行固液分离	石灰沉淀法;铁盐、铝盐混凝剂絮凝	污水排放标准	高	实际应用广泛
诱导结晶法	投加合适的晶种在其表面进行结晶	氟化钙结晶;氟磷酸钙结晶;冰晶石结晶	饮用水标准	较宽范围	实际应用较少

3 结晶法除氟原理

3.1 结晶原理

溶质在溶液中发生结晶分为两个过程:先生成微观晶粒作为晶核,其次晶核长大黏附聚集成为宏观的晶体<sup>[7]</sup>。晶体初级成核机理见图 1。

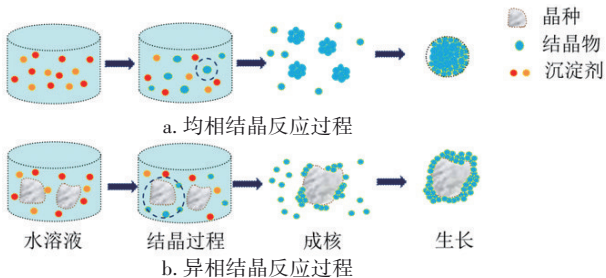


图 1 晶体初级成核机理

Fig.1 Mechanism of primary nucleation for crystals

3.2 诱导结晶法除氟原理

诱导结晶技术除氟是利用异相成核原理,将投入的载体晶种作为晶核,采用较低的过饱和度并迅速发生结晶。结晶物质分为三种:①投加钙盐形成不溶性氟化钙<sup>[6]</sup>,通常用于处理高浓度含氟工业废水,处理后出水氟浓度一般为 10 mg/L,可以达到我国污水综合排放标准;②投加钙盐和磷酸盐形成难溶性氟磷酸钙<sup>[8]</sup>,处理后水中氟浓度可低于 1 mg/L,通常用于处理超标的低氟水;③投加铝盐和钠盐形成冰晶石<sup>[9]</sup>,适用于含有高浓度铝离子的高氟水处理。

基于上述三种结晶物质,诱导结晶法除氟反应机理如图 2 所示。



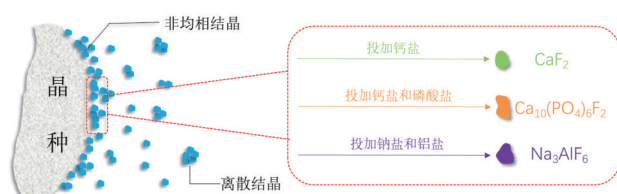


图2 诱导结晶除氟机理

Fig.2 Mechanism of induced crystallization for fluoride removal

### 3.3 晶体生长动力学模型

结晶体系是微溶系统,其晶体生长过程更符合两步增长模式。两步增长模式主要分为扩散过程和一级反应过程,其中,前者表示溶质通过分子扩散作用实现从流体相到固体相的运输,后者表示分子排列进入晶格的过程。整体的线性生长速率( $G$ )可表示为:

$$G = \frac{dL}{dt} = K_g (C_0 - C)^g \quad (1)$$

式中: $L$ 为晶种的特征尺寸; $K_g$ 为晶种的生长系数; $C_0$ 、 $C$ 分别为溶质浓度和平衡饱和浓度; $g$ 为晶体

生长级数。

考虑到表面速度、过饱和度、晶种尺寸三因素的影响,提出适合流化床内晶体生长的动力学模型,具体如下:

$$G = K_g L_0^m \alpha^n V^j \quad (2)$$

式中: $L_0$ 为晶种平均粒径; $\alpha$ 为溶液过饱和度; $V$ 为上升流速; $m$ 、 $n$ 、 $j$ 均为成核相关指数。

该模型中,晶种生长速率也受到温度、pH、添加剂、初始浓度等因素的影响。结晶物与晶种之间的匹配度对晶体生长速率也会有影响,主要表现在晶种表面电荷密度对成核密度的影响、表面结构对结晶生长的定向影响及体系界面能垒三方面。

## 4 诱导结晶法除氟晶种的选择

### 4.1 天然矿物晶种

天然矿物具有来源广泛、成本低廉、机械强度高、稳定性好等优点,常被用作诱导结晶的晶种。常用的天然矿物有萤石、氟磷灰石、方解石、石英砂等,其除氟效果<sup>[10-19]</sup>见表2。

表2 天然矿物除氟效果

Tab.2 Effect of natural ore defluorination

反应晶种	主要成分	处理水 F <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	运行条件	出水 F <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )
萤石	CaF <sub>2</sub>	500 ~ 1 000	Ca/F=0.6, pH=6~9	< 10.0
		100 ~ 10 000	Ca/2F = 1.1, pH= 9.0 ± 0.2, 粒径为0.15~0.2 mm	< 15.0
石英砂	SiO <sub>2</sub>	200 ~ 2 000	粒径为0.15 ~ 0.3 mm, 反应时间为110 h	8.2
		400	每次投加30 g, 粒径为0.5~1 mm, 30 min 更换一次	6
氟磷灰石	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	9.5	氟磷灰石/方解石=4, Ca:P:F = 10:4:1, 流速为7.41 m/h	0.4~0.9
		9.5	氟磷灰石/方解石=4, Ca:P:F =8:4:1, 反应时间为1 h	0.77
		9.5	投加10 g, Ca:P:F = 10:3:1, 反应时间为144 h	2~3
方解石	CaCO <sub>3</sub>	400	每次投加30 g, 粒径为0.5~1 mm, 30 min 更换一次	8
		9.5	P:F=3:1, 与磷酸盐反应6 h 形成氟磷酸钙包裹	<1.5
冰晶石	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	5 500	Al/F=0.8~1.6, Na/F>0.5, pH=7	9
		4 000	加入铝酸钠, pH 为5.0~5.5, 反应时间为8 h	<10

#### 4.1.1 萤石

萤石在诱导结晶技术中常用于高氟水的处理,能够使出水氟浓度降到10~20 mg/L,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级A标准。李程文<sup>[10]</sup>以氢氧化钙和10%氯化钙的混合液为钙沉淀剂,将500~1 000 mg/L的高氟水出水氟离子浓度降至10 mg/L以下,并回收纯度为98%的氟化钙固体。实际废水中铁、铝等物质的絮凝作用能够将浊度降至20 NTU,但铁、铝离子的存在影响晶种的粒径分布和均匀度,导致氟浓度和污泥含水率升高,并降

低结晶氟化钙的纯度。Lacson等<sup>[11]</sup>采用烧杯模拟流化床实验,对比评估了较宽氟浓度和pH范围内常规沉淀法和流化床诱导结晶法中氟去除率、污泥沉降体积以及氟化钙颗粒形态尺寸的变化规律。试验结果表明,两种方法均可以有效处理极端氟浓度废水,但流化床体系中迅速产生的细小颗粒可以促进晶体成核,在较低流量下细小颗粒就可在反应器内不断碰撞生长。在初始氟浓度为450 mg/L条件下,流化床体系在7 d内能够将氟浓度降至15.0 mg/L以下(F出水中值标准),去除率可达98%。

萤石作为冶金、建材、氟化工行业内重要的化工原料,其供应量远远满足不了目前的工业需求。Garea等<sup>[20]</sup>认为从工业废水中回收并重复使用氟化物是除氟工艺的优先策略,采用流化床结晶技术处理 $\text{AlF}_3$ 工业废水并对氟化钙进行了回收和再使用,发现将结晶物重复使用可以减少工业中5%的萤石消耗。

#### 4.1.2 石英砂

诱导结晶法采用石英砂作为晶种处理高氟水时,通常使用钙盐为沉淀剂。Aldaco等<sup>[12]</sup>使用0.15~0.3 mm的石英砂处理高氟水,并采用循环流量稀释水溶液,同时增添砂滤机过滤流化床内生成的细颗粒,连续反应110 h后球团颗粒的主要成分由 $\text{SiO}_2$ 转变成 $\text{CaF}_2$ 。Zeng等<sup>[13]</sup>对比了方解石和石英砂两种晶种对流化床结晶除氟的影响。研究发现,相较于方解石,石英砂作为晶种可使反应更快达到平衡,并能将出水氟浓度降至6 mg/L。此外,石英砂表面收集到的氟化钙颗粒也更加完整紧密,粒度大小均匀,尺寸集中分布于1.5~2.0  $\mu\text{m}$ 之间。流化床内填充石英砂晶种可将稀土冶炼废水中的氟浓度从400 mg/L降至8.2 mg/L。

#### 4.1.3 氟磷灰石

氟磷灰石是自然界中一种常见的磷矿石,可用来处理氟浓度<10 mg/L的地下水。Deng等<sup>[21]</sup>采用氟磷灰石/方解石(质量比为4)混合晶种,采用磷酸盐和钙盐为沉淀剂生成氟磷酸钙结晶物,将原水氟浓度从9.5 mg/L降至1 mg/L以下,满足饮用水卫生标准,且除氟效果不受水中碱度和无机离子的影响。虽然 $\text{Cu}^{2+}$ 的存在对除氟效果无显著影响,但降低了晶种的可循环次数。这是由于 $\text{Cu}^{2+}$ 替代部分 $\text{Ca}^{2+}$ 发生共沉淀,导致结晶物 $\text{Ca}_{10-x}(\text{Cu})_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 与晶种表面不匹配,从而阻碍了氟磷酸钙的生长。在处理碱性地下水时,方解石部分溶解析出的 $\text{Ca}^{2+}$ 不仅会造成出水钙浓度较理论值偏高,还会在原始晶种表面上生成洋葱状疏松氟磷酸钙。运行一定时间后,部分氟磷酸钙或碳氟磷灰石会从晶种上剥离,集中于晶种顶部,对细颗粒进行阻拦从而使出水浊度降低,此时流化床反应器从运行期过渡到成熟期<sup>[14]</sup>。

#### 4.1.4 方解石

Zeng等<sup>[13]</sup>以方解石为晶种、以氯化钙为沉淀剂生成氟化钙结晶进行除氟,研究表明该体系可将含

氟水的氟浓度由400 mg/L降至8 mg/L。Deng等<sup>[17]</sup>发现在酸性条件下,方解石可作为流化床内的连续 $\text{Ca}^{2+}$ 源,只需加入磷酸盐开启反应,6~24 h后方解石表面会形成玫瑰花瓣型氟磷酸钙包裹层,这为除氟提供了更多的生长位点,最终实现84.3%~99.8%的除氟率,使出水氟浓度<1.5 mg/L。

#### 4.1.5 冰晶石

铝工业对冰晶石的用量巨大,其工业成本高昂。而诱导结晶过程中生成的冰晶石晶体纯度高,含水率低,对其回收利用能够显著降低铝电解行业的成本,具有较高的应用价值。但结晶生成冰晶石过程中需要添加铝元素,因此一般适用于处理含有氟和铝的原水。Lee等<sup>[18]</sup>使用含有冰晶石的流化床结晶反应器处理含氟废水,同时加入钠试剂和铝试剂,并控制铝与氟的物质的量之比为0.8~1.6、钠与氟的物质的量之比在0.5以上,生成的冰晶石结晶于载体上并进行了回收。此外,采用碱金属的氢氧化物将水溶液的初始pH调节为7左右,絮体氢氧化铝与氟化物发生共沉淀,达到了去除氟化物的目的。Jiang等<sup>[19]</sup>采用冰晶石作为晶种,对4 000 mg/L的含氟原水进行处理,通过控制铝酸钠溶液的投加速度、保持pH为5.0~5.5,最终获得了低硅冰晶石,同时水中氟浓度降至10 mg/L。

#### 4.2 人工合成晶种

Deng等<sup>[22]</sup>在强碱性条件下利用磷酸氢钾、氯化镁和氯化钾制备出磷酸镁钾固体晶种,并在 $\text{F}^-$ 、 $\text{F}^- + \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^- + \text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{F}^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 四个体系中考察其对 $\text{F}^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的去除效能。结果发现,虽然 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 几乎能够被全部去除,但处理后水中的 $\text{F}^-$ 仍保持在1 mg/L左右,出水pH稳定在10。这种人工晶种与氟磷灰石相比,不用额外添加磷酸盐,但处理水 $\text{F}^-$ 浓度也达不到饮用水标准。

#### 4.3 生物化学结合晶种

生物化学晶种除氟是将一些在特定环境中可降解含氟化合物的细菌筛选出来并进行培养,将其应用于含氟废水处理的方法。Wang等<sup>[23]</sup>研究了微生物诱导水中钙沉淀以实现氟和其他污染物(如硝态氮、重金属等)的同步去除效果,发现假单细胞菌在含有磷酸氢钾的培养基中会发生异养反硝化并进行生物矿化,生物沉淀物沉降于细菌表面,可对氟离子进行吸附,也可诱导氟磷酸钙发生共沉淀。该晶种经过14次循环后对氟的去除率仍能保持在

70.10%,且剩余氟离子浓度仅为0.96 mg/L。但微生物在培养过程中对环境温度、酸碱度以及水中的含盐量十分敏感,限制了其在实际工程中的大规模应用。

## 5 诱导结晶除氟的影响因素

### 5.1 工艺参数

#### 5.1.1 过饱和度

过饱和度被定义为离子活度与溶解度的比值,是晶体成核和生长的推动力,同时也是结晶物晶体粒度与分布的主要影响因素。以氟化钙体系为例。过饱和度曲线和理论溶解度曲线将 $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^{-}-\text{H}^{+}-\text{H}_2\text{O}$ 体系分成不饱和区、介稳区和过饱和区<sup>[24]</sup>。沉淀条件在介稳区时由氟化钙通过异相成核作用生成,而在过饱和区时则通过均相成核作用生成。姜科等<sup>[24]</sup>发现结晶物线性生长速率随饱和度增加呈先升高后降低的趋势,这种现象与其成核方式有关。在低过饱和度( $\sigma=7.01\sim 26.91$ )下,氟化钙在晶种表面发生异相成核,晶体生长速率与颗粒生成量成正比(见图3)。单位时间内氟浓度的增加会使颗粒生成量增大,从而加速氟化钙的生长。而在高过饱和度( $\sigma=26.91\sim 85.09$ )下,氟化钙的结晶过程以均相成核为主,迅速生成的细颗粒大部分被带出反应器,导致氟化钙的生长速度下降。

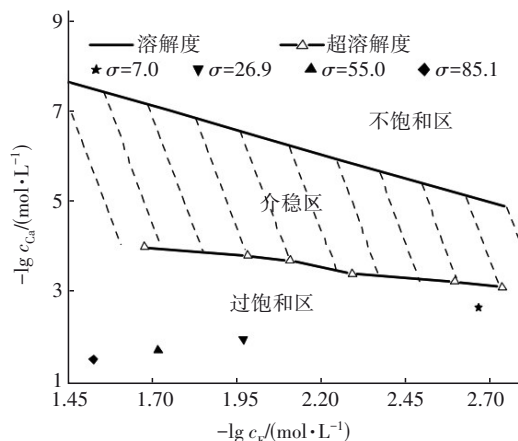


图3 氟化钙沉淀介稳区

Fig.3 Metastable zone of calcium fluoride precipitation

#### 5.1.2 温度

温度通过影响晶体的溶解度和超溶解度来改变结晶过程。温度升高时,晶体溶解度和超溶解度的下降速率不同,使得构成的介稳区变宽<sup>[25]</sup>(见图4)。此外,温度还会影响溶液重离子饱和度,导致结晶平衡反应发生移动。同时,温度升高还会使活

化分子占比增加,结晶反应速率控制步骤由温度较低时的表面反应转变为温度较高时溶质向晶种表面的扩散过程。

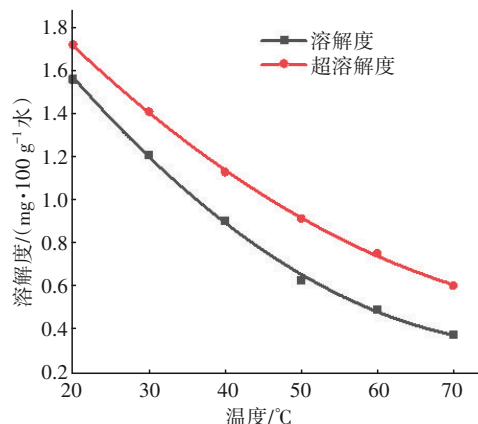


图4 氟化钙在自然条件下的介稳区

Fig.4 Metastable zone of calcium fluoride under natural conditions

#### 5.1.3 pH和碱度

当溶液pH较高时,溶质会加速沉积在晶种表面上,从而提高结晶物的生长速率,影响晶种表面Zeta电位<sup>[26]</sup>。当溶液pH为7~9且出水Zeta电位低于20 mV时,晶种与细小颗粒之间容易发生聚集,有利于结晶物的生长。当pH为6时,颗粒间的排斥力会增大,导致结晶物生长速率下降。而在溶液pH=2和pH=12的情况下 $\text{F}^{-}$ 几乎没有去除,这是由于酸性条件下氟化物发生质子化,碱性条件下 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^{-}$ 与 $\text{F}^{-}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 产生竞争作用。此外,pH还会影响晶体的溶解度,导致晶体的溶解状态发生变化。

使用Minteq软件模拟水中离子达到平衡时的存在状态,发现在极端pH和碱度条件下氟磷酸钙的除氟效果良好。然而,高碱度条件下软件模拟结果与实验结果有一定差距<sup>[16]</sup>,这是因为高碱度条件下反应速率较小,而实验室反应时间较短,使得反应不能达到平衡状态。将反应时间延长至144 h后,除氟效果得到明显提高,说明极端pH和碱度条件下结晶反应需要更长的时间才能达到平衡。

#### 5.1.4 晶种投加量和粒径

反应器投加少量晶种时,晶种表面成核位点被充分利用。单位质量晶种结晶量较大,氟总体去除率较低,结晶物无法在晶种表面完全沉淀导致出水浊度较高。当晶种投加量逐渐增加时,成核位点与结晶物和晶种碰撞的几率也随之增大,使得除氟效



率提高。当水中氟化物含量较低时,继续增加晶种投加量对氟去除率的提高作用不大,且过多晶种还会使床层过厚,导致水流流动性变差,固液接触面积缩小。晶种粒径较小会导致介稳区宽度缩小<sup>[27]</sup>,这是由于相同质量晶种的粒径越小,总面积越大,碰撞几率也越大。小粒径晶种的比表面积大,成核位点多,也更容易发生结晶。但小晶种容易被水流冲出造成晶种损失,需要随时进行补充。

### 5.1.5 晶种与结晶物的匹配度

晶种与结晶物之间的匹配度主要体现在晶种的选择上。沉淀的生成需要离子间的有效碰撞,即碰撞时每种离子恰好撞到自身晶格点位上。同时界面共格对应理论认为,异相成核过程中作为基底的晶种与结晶相总以最匹配的晶面相接触,从而形成一个界面能最低的界面。以氟磷酸钙为例,其空间结构复杂,结晶物的生成需要18个离子的有效碰撞,相对于氯化钙而言氟磷酸钙结晶速度相对较小。因此,将一个结构相似的晶种预先放置于过饱和溶液中,让沉淀剂离子在已有的晶种结构外延并按指定的晶格方向继续生长,能够缩短晶格转换时间,提高结晶速率<sup>[28]</sup>。

## 5.2 水质参数

### 5.2.1 添加剂

结晶体系中加入添加剂可以改变沉淀物的粒径分布和晶体结构形态,常用的无机金属离子添加剂包括 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 。Jiang等<sup>[29]</sup>发现溶液中 $\text{F}^-$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 共存时,反应pH在7.2~10.5范围内铝离子会生成对氟化物具有吸附作用的不溶性铝。而pH<4.9时生成的氟铝配合物与pH>10.5时生成的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 均会导致吸附的氟离子从沉淀中释放出来。Sasaki等<sup>[30]</sup>通过测定反应过程中晶种表面Zeta电位和结晶物形态的变化,发现氢氧化钙表面形成氟磷酸钙的过程存在一个停滞期,阻碍了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解。而加入 $\text{Al}^{3+}$ 添加剂能够消除停滞期,生成的 $\text{AlF}_6^{3-}$ 配合物也更易与磷灰石结合。流化床反应器中加入 $\text{Al}^{3+}$ 还能促进细颗粒团聚,有利于降低水体浊度。无机阴离子添加剂 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 会影响结晶物的超溶解度,这是由于氯、溴与氟元素的化学性质相似,两种粒子的存在相当于提高了F浓度,增大了与 $\text{Ca}^{2+}$ 的接触面积,从而使氯化钙的超溶解度降低,更有利于氯化钙结晶。 $\text{NH}_4^+$ 离子在水中会发生水解使溶液呈弱酸性,当结晶物的诱导期和超溶解度与溶液pH

相关时,该类物质的存在会对结晶率产生一定影响。一些有机添加剂如EDTA二钠、乙醇,也会对结晶诱导期与超溶解度造成影响,从而影响氟的去除效率。

### 5.2.2 水体背景物质

实际水体中存在各种离子,当有些离子与晶体结构相似时会被优先吸附至晶种表面,从而影响晶体的结构与纯度。同时特定离子还可能改变晶体表面能,导致结晶体各个面的生长速率不同,对晶体生长可能起到抑制作用<sup>[27]</sup>。例如,加入 $\text{Mg}^{2+}$ 会取代晶体表面的 $\text{Ca}^{2+}$ ,使 $\text{Ca}^{2+}$ 无法进行有序排列,造成晶体缺陷,并阻碍其进一步结晶生长,最终导致生成的晶体表面粗糙。此外,晶种表面角、棱、面之间的差异性会导致 $\text{Mg}^{2+}$ 在各个位置生长的优势位点不同,从而使其在每个位置晶面生长速率不一致,造成晶体发生畸变。但在特定条件下某些离子也会促进晶体表面生长,因此可以通过人为加入这些离子来提高晶体最优面的生长利用率。

## 6 诱导结晶反应器的发展

诱导结晶除氟技术主要使用流化床反应器,其从固定床反应器发展而来,发展过程如图5所示。

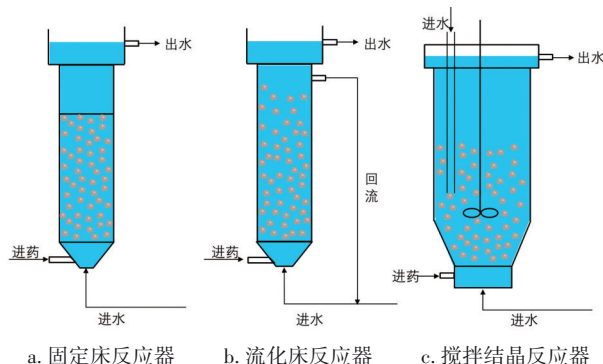


图5 诱导结晶除氟反应器型式

Fig.5 Type of induced crystallization defluorination reactor

当流体自上而下通过固体颗粒或者设置挡板固定晶种体积时,水流冲击时晶种不发生运动,此时被称为固定床阶段。当流体自下而上经过固体颗粒时,颗粒随流速增加彼此分离,这种床层发生膨胀的状态被称为流化态。与固定床相比,流化床可以实现固体物料的连续输入和输出,颗粒比较细小,增加了固液两相的接触面积,碰撞系数提高,大大减少了晶种投加量。水流给物料向上的冲击力,不易受异物堵塞,且流态化颗粒与水流接触面不断

变化,使床层具有很好的传热性能。但是床体内复杂的流体力学、传递现象,难以由统一规律解释。

流化床反应器内水力条件的稳定性较难控制,不适于结晶物易于聚集的体系,因此提出了搅拌和水力条件相结合的方法来实现药剂混合<sup>[31]</sup>。搅拌结晶反应器可以从顶部进水,搅拌混合的范围扩大到整个反应器,实现湍流混合。但叶轮的搅拌也会导致局部剪切力过强或局部混合,从而引起晶种破碎以及颗粒沉降等问题。该反应器一般用于研究流体及结晶动力学<sup>[7]</sup>,通常应用于腐蚀、生物反应、制药等行业,在水处理行业中仅限于去除水中的氮、磷,在除氟领域尚未有相关应用。

流化床反应器发展过程中有四种典型形态:Spiractor反应器、Blackpool反应器、Amsterdam反应器、Woerden反应器,其结构型式如图6所示。

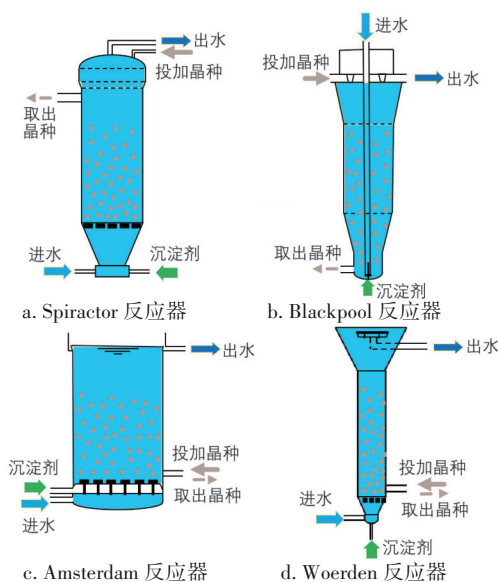


图6 经典流化床反应器型式

Fig.6 Form of classic fluidized bed reactor

Spiractor反应器发展最早,其中原水和沉淀剂以切线方向从底下注入,在反应器下部获得螺旋水流,流化床内含物被完全混合,但晶种粒径不能实现分级。该反应器不能处理规模超过 $300\text{ m}^3/\text{h}$ 的水体。Blackpool反应器的原水从顶部注入,其内部再循环模式没有Spiractor反应器强烈,但仍以湍流为主,粒径分级较差。Amsterdam反应器中原水与沉淀剂单独注入达到合适的初始混合状态,湍流程度较小,反应器内活塞流型可达到较好的颗粒分级。Amsterdam反应器被广泛应用于水质软化以及氟化物、磷酸盐和重金属的去除和回收。Woerden

反应器水流从锥形底板中部的钻孔注入,钻孔表面覆盖有防止颗粒回流的橡胶瓣,但注水点数量较少,导致获得的颗粒分级相对较差。

近年流化床形式发展呈现多样化,出现了鼓泡流化床、湍流流化床、循环流化床等形式(见图7),并与加压<sup>[32]</sup>、反渗透<sup>[33]</sup>、电流<sup>[34]</sup>等技术相结合,使其能够更好地应用于复杂水体的处理工艺。

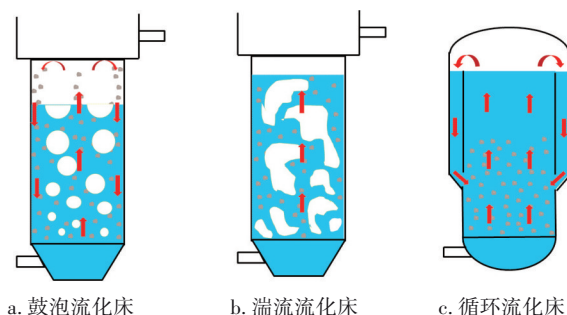


图7 流化床反应器的发展

Fig.7 Development of fluidized bed reactor

## 7 展望

流化床诱导结晶法能够处理氟浓度范围较大的水体,氟化钙体系理论上可处理氟浓度高于 $100\text{ mg/L}$ 的水体,但处理后出水氟浓度最低也只能达到 $8\text{ mg/L}$ ;而氟磷酸钙体系能够将水中的氟浓度从 $10\text{ mg/L}$ 降至 $1\text{ mg/L}$ 及以下,达到饮用水氟离子含量标准,但该体系需要考虑晶种与结晶物之间匹配度的问题,导致晶种选择范围较小,并且氟磷酸钙体系需要投加相应沉淀剂,还会额外引入磷酸盐和钙离子,从而引发出水磷含量过高、硬度过大等问题。由于诱导结晶法在低氟水中结晶速率较慢,需要通过增加反应器高度来延长接触时间,使处理水达到饮用水标准,因此该方法工业化应用较少。综上所述,未来诱导结晶法应考虑新型材料复配和结晶速率问题,以及对磷酸盐含量较高的出水进行二次处理,如将磷酸盐转化成鸟粪石、羟基磷酸钙、磷酸镁等沉淀物。

流化床反应器在工程应用中会出现多相流动问题,如常规流化床反应器内存在固液两相流动,而鼓泡流化床中存在固液气三相流动。针对这一问题,可以采用多相流模拟方法确定流动参数随时间变化的规律或流动瞬态特性,并计算得到颗粒体积填充量、流域、粒子载荷等特征参数。计算流体力学(CFD)能够通过计算机的数值计算和图像显示,对包含流体流动和热传导等物理现象的系统进



行分析。其中,基于颗粒动力学的欧拉多相流模型解决实际问题时更加省钱省时,可以模拟出特殊尺寸、高温易燃等条件下的结果,具有更好的灵活性。

#### 参考文献:

- [1] WANG Z, GU X Y, ZHANG Y F, *et al.* Activated nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  loaded on polyurethane foam as a potential carrier for fluorine removal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102444.
- [2] CASTANEDA L F, CORENO O, NAVA J L, *et al.* Removal of fluoride and hydrated silica from underground water by electrocoagulation in a flow channel reactor[J]. *Chemosphere*, 2020, 244: 125417.
- [3] DONG H, TANG H, SHI X X, *et al.* Enhanced fluoride removal from water by nanosized cerium oxides impregnated porous polystyrene anion exchanger [J]. *Chemosphere*, 2022, 287(Part 1): 131932.
- [4] 田追, 张震, 卢嫚, 等. 新型除氟吸附材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(6): 3051-3062.  
TIAN Zhui, ZHANG Zhen, LU Man, *et al.* New adsorption materials for removing fluoride from wastewater: a review [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41 (6) : 3051-3062 (in Chinese).
- [5] HUANG H M, LIU J H, ZHANG P, *et al.* Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 696-706.
- [6] 郑利祥, 高杰, 杨建超. 氟化钙诱导结晶处理除氟再生废液试验研究 [J]. *环境科学与技术*, 2021, 44 (S1): 61-65.  
ZHENG Lixiang, GAO Jie, YANG Jianchao. Experimental study on the treatment of defluorinated regenerated waste liquid by induced crystallization with calcium fluoride [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(S1): 61-65(in Chinese).
- [7] ANISI F, KRAMER H J M. Crystallization kinetics in an airlift and a stirred draft tube crystallizer; Secondary nucleation models revisited [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 138: 200-211.
- [8] DENG L Y, ZHANG X, HUANG T L, *et al.* Investigation of fluorapatite crystallization in a fluidized bed reactor for the removal of fluoride from groundwater [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(2): 569-581.
- [9] 田凌霄. 含氟废酸处理及氟的开发利用实验研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.  
TIAN Lingxiao. Treatment of Acidic Fluoride-containing Waste Water and Utilization of Fluorine [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017(in Chinese).
- [10] 李程文. 流化床结晶法处理高浓度含氟废水 [D]. 武汉: 中南大学, 2011.  
LI Chengwen. Treatment of High-concentration Fluoride Wastewater by Fluidized Bed Crystallization Method [D]. Wuhan: Central South University, 2011 (in Chinese).
- [11] LACSON C F Z, LU M C, HUANG Y H. Chemical precipitation at extreme fluoride concentration and potential recovery of  $\text{CaF}_2$  particles by fluidized-bed homogenous crystallization process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128917.
- [12] ALDACO R, IRABIEN A, LUIS P. Fluidized bed reactor for fluoride removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 107(1/3): 113-117.
- [13] ZENG G S, LING B, LI Z J, *et al.* Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 313-320.
- [14] DENG L Y, WANG Y, ZHANG X, *et al.* Defluoridation by fluorapatite crystallization in a fluidized bed reactor under alkaline groundwater condition [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122805.
- [15] DENG L Y, LIU Y W, HUANG T L, *et al.* Fluoride removal by induced crystallization using fluorapatite/calcite seed crystals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 83-91.
- [16] DENG L Y, WANG Y, ZHOU J Q, *et al.* Impact of acid-base conditions on defluoridation by induced crystallization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83: 35-45.
- [17] DENG L Y, OU J L, YANG H L, *et al.* The surface regulation of calcite for defluoridation by fluorapatite-induced crystallization [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 41: 102082.
- [18] LEE M S, LIAO C C, HORNG R Y. Crystallization Process for Removing Fluoride from Wastewater: US6235203B1[P]. 2001-05-22.
- [19] JIANG K, ZHOU K G. Recovery and removal of

- fluoride from fluorine industrial wastewater by crystallization process: a pilot study [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2017, 19(9): 2335–2340.
- [20] GAREA A, ALDACO R, FERNANDEZ I, *et al.* Integration along the lifecycle of calcium fluoride in the fluorine industry [J]. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2006, 21: 811–816.
- [21] DENG L Y, WANG Y, ZHOU J Q, *et al.* Investigation of simultaneous removal of fluoride and copper by induced crystallization using phosphate rock as a seed crystal [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 180: 254–264.
- [22] DENG L Y, WANG Y, HUANG T L. Impact of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  on the removal of  $\text{F}^-$  by magnesium potassium phosphate [J]. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2019, 47: 1900173.
- [23] WANG Z, SU J F, ALI A, *et al.* Synergistic removal of fluoride from groundwater by seed crystals and bacteria based on microbially induced calcium precipitation [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806(Part 1): 150341.
- [24] 姜科, 周康根. 溶液过饱和度对流化床结晶除氟的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2018, 34(2): 160–164.
- JIANG Ke, ZHOU Kanggen. Effect of solution supersaturation on fluoride removal from fluidized bed crystallization [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2018, 34(2): 160–164 (in Chinese).
- [25] 隋幸桢. 高氟废水中氟化钙的结晶沉积特性及流化床结晶除氟研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018.
- SUI Xingzhen. Study on Crystalline Deposition of Calcium Fluoride in High Fluoride Wastewater and Fluoride Removal by Fluidized Bed Crystallization [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018 (in Chinese).
- [26] 姜科. 诱导结晶法回收和去除氟化盐工业废水中的氟 [D]. 武汉: 中南大学, 2014.
- JIANG Ke. Recovery and Removal of Fluoride from Fluorine Industrial Wastewater by Crystallization Process [D]. Wuhan: Central South University, 2014 (in Chinese).
- [27] 上官平. 氟化钙反应结晶热力学和动力学研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2017.
- SHANGGUAN Ping. Thermodynamics and Dynamics Research of Calcium Fluoride Reaction Crystallization [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2017 (in Chinese).
- [28] 韦力铤. 接触沉淀除氟滤料设计及性能研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016.
- WEI Liyi. Design and Performance Research of Filtration Media for the Contact Precipitation Defluorination Process [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016 (in Chinese).
- [29] JIANG K, ZHOU K G. Removal and recovery of fluoride from wastewater by crystallization: effect of aluminum [J]. *Separation Science and Technology*, 2018, 54(7): 1241–1246.
- [30] SASAKI K, NAGATO S, IDETA K, *et al.* Enhancement of fluoride immobilization in apatite by  $\text{Al}^{3+}$  additives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 311: 284–292.
- [31] LIU Y C, DUNN D, LIPARI M, *et al.* A comparative study of continuous operation between a dynamic baffle crystallizer and a stirred tank crystallizer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 367: 278–294.
- [32] XU H B, WANG W Y, ZHONG W Q, *et al.* Experimental study of fluidization characteristics of Geldart-D particles in pressurized bubbling fluidized bed [J]. *Advanced Powder Technology*, 2022, 33(3): 103453.
- [33] CHOI J Y, KAUFMANN F, RAHARDIANTO A, *et al.* Desupersaturation of RO concentrate and gypsum removal via seeded precipitation in a fluidized bed crystallizer [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116766.
- [34] ZHANG C Y, CHENG X, WANG M, *et al.* Phosphate recovery as vivianite using a flow-electrode capacitive desalination (FCDI) and fluidized bed crystallization (FBC) coupled system [J]. *Water Research*, 2021, 194: 116939.
- 
- 作者简介:** 倪玉玲(1998–), 女, 浙江金华人, 硕士研究生, 研究方向为饮用水中氟、硬度、氨氮及重金属高效去除技术与工程示范。
- E-mail:** niyuling3601@163.com
- 收稿日期:** 2022-08-11
- 修回日期:** 2022-09-24

(编辑: 丁彩娟)