荷兰DHV公司的粒丸反应器及其处理含氟废水典型案例介绍

步春梅

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的影响和破坏。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。

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。上述方法均是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®）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。

粒丸反应器基本原理及特点

粒丸反应器是一种上升流式流化床反应装置（如图1所示），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物质回收。

废水通过布水系统由反应器底部送入，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)，使氟离子与钙离子发生反应，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。

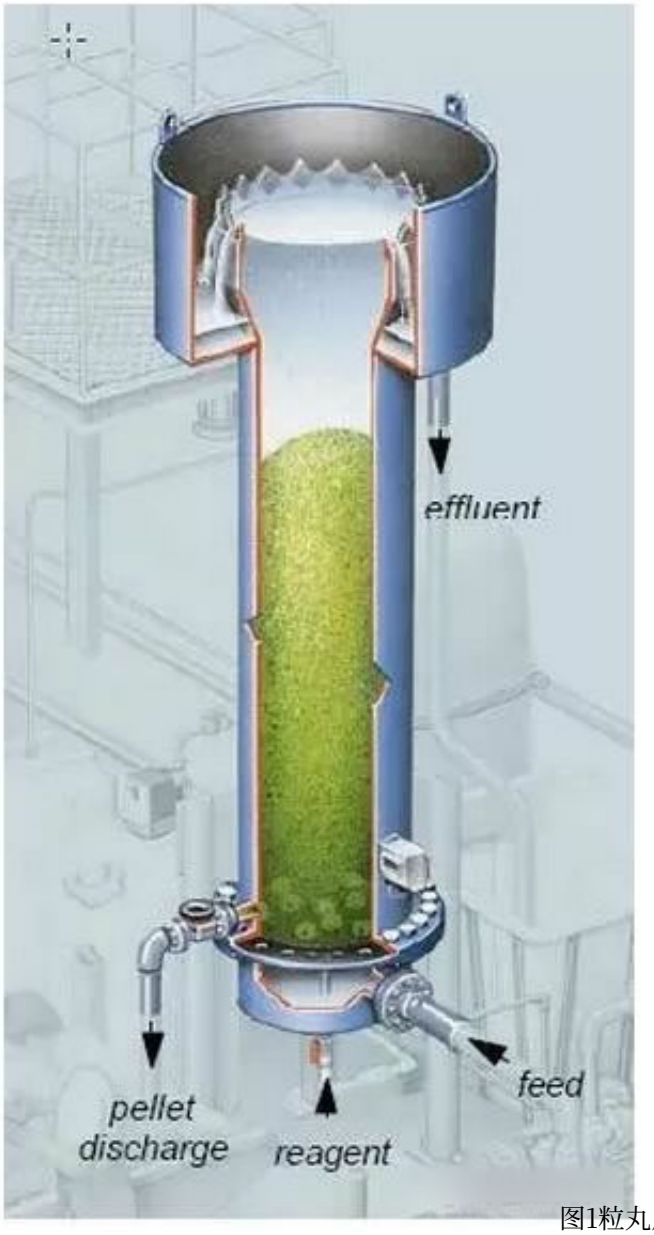

图1粒丸反应器示意

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它组分的干扰和共结晶产物的形成，以保证氟离子的去除率和得到高纯度的氟化钙结晶体（萤石）。

与其它处理工艺相比，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。可根据进水中氟离子的变化，自动调整药剂的投加量，以保证稳定的出水水质。②采用流化床形式，有效避免了反应过程结块污堵问题。

可保持上升流速在40~80m/h，设备布置结构紧凑，占地面积小。③通过结晶过程去除或回收氟离子，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(大于90%)，含水率低(小于5%)，粒丸组分构成如图2所示。

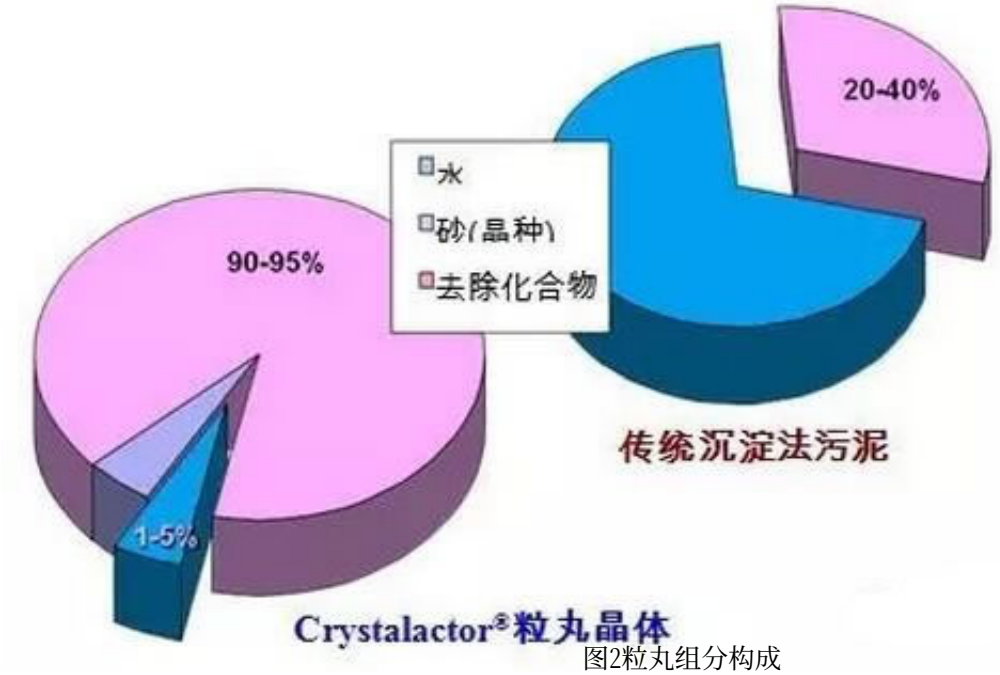

图2粒丸组分构成

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，系统运行后可望产生一定的经济效益。

某化工厂含氟废水处理实例

设计进出水水质

该化工厂为新建厂区，设计进出水水质如表1所示。

表1某化工厂含氟废水进出水水质

项 目	进水		出水
	平均值	最大值	数值
流量（m^3/h）	10	11.5	10
温度（°C）	40	45	40~45
pH值	> 8	10	8~10
氟化物（mg/L）	480	1,000	< 15

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3所示工艺流程。

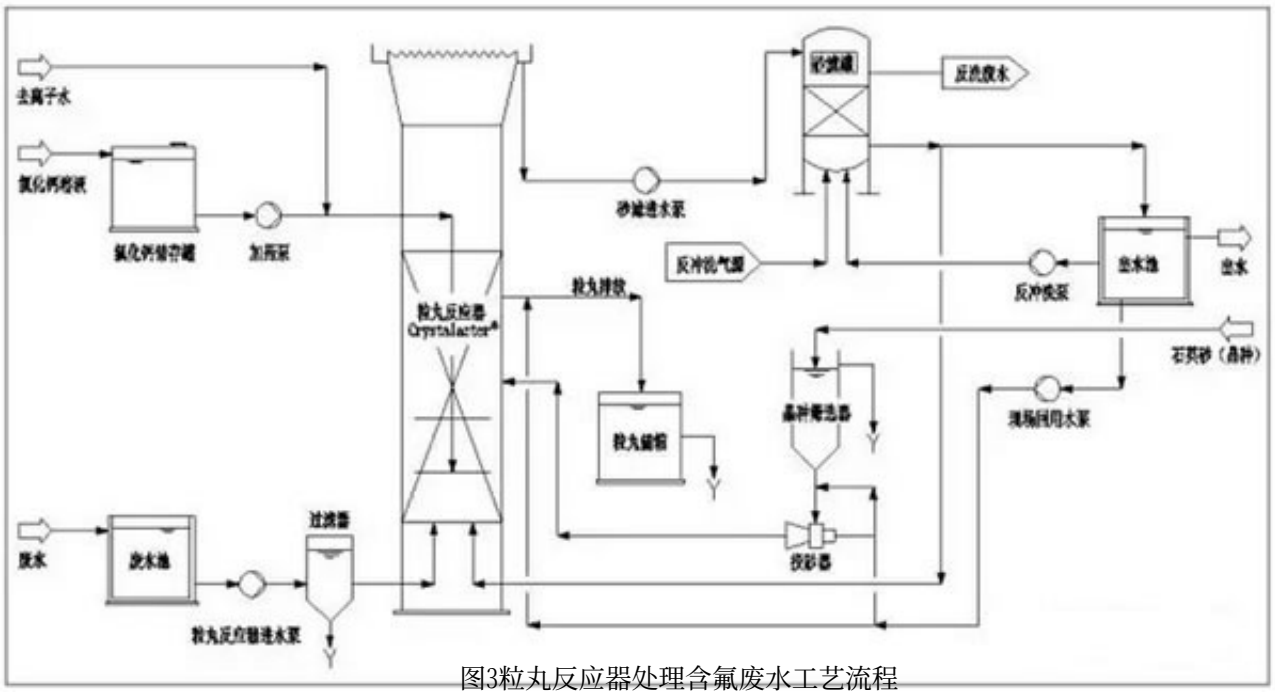

图3粒丸反应器处理含氟废水工艺流程

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/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。

主要工艺及设备参数

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

（2）石英砂过滤器。3台（两用一备），直径为2.25m，滤速为2~15m/h，反冲洗强度为5~10L/（m2・s）.

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

（4）氯化钙投加装置。1套，氯化钙(32%)最大投加量为100L/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套，有效容积为30m3，材质为HDPE。

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

处理效果

经过一段时间运行后，进水氟离子浓度在300~500mg/L之间，经过粒丸反应器和后续石英砂过滤后的出水氟离子浓度稳定在5~15mg/L之间，出水SS<10mg/L，氟离子去除率>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->1100mg/L），导致短时出水氟离子浓度在20~30mg/L之间波动，其他时间均稳定保持在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。

设计及运行中存在的问题及解决办法

SS的影响

为了达到粒丸反应器工艺的最佳处理效果及结晶效果，要求进水SS<50mg/L或更低。在反应的过程中，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氟化物的回收率。

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，以确保进入反应器的SS<50mg/L。

进水中Al3+、Fe3+的影响

由于Al3+，Fe3+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。

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，会与氟离子争夺Ca2+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，所以保持了较高的粒丸纯度。

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，本项目根据相似废水中试结果，选用了0.1~0.3mm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。

pH值的影响

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不是很敏感，所以本项目并未对pH值进行调节。如果采用其它药剂或去除其它污染物离子，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。

氯离子的影响

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，出水中氯离子的含量在2600mg/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在管道布置、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。

结语

（1）采用粒丸反应器诱导结晶工艺，去除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，经过过滤的出水中F-可以达到15mg/l甚至更低，满足废水排放标准要求。

（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，为用户创造了一定的经济效益。

（3）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，如氟化物、磷酸盐、其他重金属离子(Zn、Ni、Cu、Co等)的去除去除以及水质软化。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。

根据发表于《中国给水排水》2017年6月第12期“粒丸反应器及其在含氟废水处理中的应用”一文整理，作者为德和威<北京>环境工程有限公司步春梅，阿斯旺<北京>环保科技有限公司张刚。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/110785.html