维普资讯 http://www.cqvip.com

诱导沉淀结晶技术在水处理中的应用

陈 平， 金奇庭
（西安建筑科技大学 环境与市政工程学院，陕西 西安 710055）

摘 要： 介绍了诱导沉淀结晶技术的原理，综述了该技术在水质软化及去除废水中的重金属离子、磷酸盐、氟离子方面的应用情况。实践表明，该技术结晶速度快、反应器容积小、固液分离快，具有较好的应用前景。

关键词： 诱导沉淀结晶； 水质软化； 重金属； 磷酸盐
中图分类号： TU991.2 **文献标识码：** B **文章编号：** 1000－4602(2004)09－0024－03

Application of Induced Precipitation Crystallization in Water Treatment

CHEN Ping， JIN Qi-ting
(*School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an* 710055, *China*)

Abstract: The principle of induced precipitation crystallization technology was introduced, and application of the technology in water softening, and removal of heavy metal ion, phosphate, fluorine from wastewater was summarized. The practice shows that the technology has advantages of rapid crystallization rate, small reactor volume, and rapid solid-liquid separation. It shows a broad prospect for application.

Key words: induced precipitation crystallization; water softening; heavy metal; phosphate

目前在水处理领域，成功开发了一些新型的化学沉淀技术，其共同特点是在沉淀反应体系中加入粒状固体物质以促进沉淀结晶、沉降迅速进行，使工艺时间大大缩短，从而克服了传统化学沉淀法的缺陷。因固相杂质加速晶核出现的作用实际上为诱导作用，故将这种新型的化学沉淀技术称为诱导沉淀结晶技术，将所用的固相物质统称为诱晶材料。该技术已在水质软化及废水处理等领域得到应用。

1 水质软化

诱导沉淀结晶技术的主要方式有流化床结晶、诱垢载体沉积式除垢和结晶沉淀—膜滤技术。

流化床结晶技术使用的反应器有流化床结晶器（Fluidized bed crystallizers，简称 FBC_S 或 FBC）、粒丸反应器（Pellet reactor）、流化床反应器（Fluidized bed reactor，简称 FBR），其技术核心是在反应器底部填充适当的粒状诱晶材料（一般为 0.3～1.0 mm 砂粒），将水或废水泵入反应器底部以使诱晶材料处于流化态，通过加入化学试剂使目标组分在诱晶材料上沉淀结晶，随着沉淀结晶诱晶材料不断增长、变重，逐渐沉到反应器底部，定期放出一定大颗粒的诱晶材料，其含水率低，不需脱水、干化处理。到目前为止，已出现四种类型流化床结晶反应器：Spiractor、Blackpool、Amsterdam、Woerden[1]。粒丸反应器将传统化学沉淀中的凝结、絮凝、泥水分离、污泥脱水四步合为一步完成，所得粒丸纯度较高，同时可回收沉淀物质。

基金项目：新疆自治区科研院所改革与发展专项基金项目（GF2002－21）

维普资讯 http://www.cqvip.com

反应器上部一般均为圆柱形，其结构应满足以下原则：推流水、水和试剂均匀混合、粒子按粒径分级、反应器底部的密度和比面积大。

诱晶材料的选择原则为：密度大、无磁性、无腐蚀性，石英砂、银砂、石榴石、大理石渣、精矿等均可作为诱晶材料。分析认为，诱晶材料粒径、形状、密度、强度的选择原则与生物流化床载体相同。

地下水的流化床结晶软化技术流程有三种：流化床结晶软化、曝气、过滤；曝气、流化床结晶软化、过滤；曝气、过滤、流化床结晶软化、后过滤。第三种流程应用最为广泛。对于地表水，软化步骤最好放在沉降之后、过滤之前，特别适用于 Fe、PO_4^{3-} 含量高的情况。流化床结晶技术不能去除镁硬度。

诱垢载体沉积式除垢技术已用于防止地热水系统的 $CaCO_3$ 结垢，其特征是在一个容器内放置条状物质作为诱晶材料，当有结垢趋势的地热水流经该装置时，所含成垢物大部分沉积在诱垢载体材料上，出水不再结垢或只是少许结垢[2]。

结晶沉淀—膜滤技术使用 0.1 ~ 50 μm 的诱晶材料，通过搅拌混合物料使目标物沉淀结晶，然后通过孔径为 30 nm ~ 25 μm 的膜滤装置实现固液分离，诱晶材料为膨润土、石英砂、硅酸盐、硅藻。结晶沉淀—膜滤技术也称为膜支持结晶器（Membrane - Assisted Crystallizer，简称 MAC），为试验室技术[3]。

笔者采用 80 ~ 100 目的石英砂为诱晶材料，通过搅拌试验证明，碳酸钙诱导沉淀结晶反应符合二级反应动力学，反应速度与钙离子浓度、碳酸根离子浓度成正比，与石英砂加入量、搅拌速度、温度呈正相关，但碳酸钙难于沉积在石英砂上，与无石英砂时相比反应速度增大，反应启动时的离子积减小，说明石英砂从反应热力学、动力学上有利于沉淀反应，搅拌不能改变碳酸钙沉淀的沉降速度。用内装 60 ~ 100 目圆柱状流化床处理自来水、配水、反渗透浓水，证明沉淀产物主要为碳酸钙，镁离子的脱除效果不明显，碳酸钙沉积在石英砂上，其含水率 <20%，出水浊度与原水相比没有变化，与无石英砂时相比反应速度增大，与搅拌时相比流化床内石英砂浓度较高，反应达到平衡需要的时间较少，在装有石英砂的圆柱状流化床内，碳酸钙沉淀反应速度和沉降速度均增大，按稳定指数判定，经过处理的水是稳定的，与流化床相比，搅拌时碳酸钙不能沉积在石英砂上是因为剪切力较大所致。

2 废水处理

2.1 去除重金属

Alison 等[4]报道了废水中铜离子的脱除，诱晶材料采用 250 ~ 500 μm 的石英砂，铜去除率最高为 92%，控制进水点的过饱和度是防止细小粒子形成的关键。Wilms 等[5]报道了废水中银离子的脱除，诱晶材料为 0.2 ~ 0.3 mm 的纯石英砂，沉淀剂为 Na_2CO_3，结晶产物是 Ag_2CO_3，结晶的最佳条件为进水 $C_T/[Ag] = 3$ mol/mol。周平等[6,7]报道了废水中 Cu、Zn、Ni 离子的脱除，诱晶材料为普通黄砂，粒径为 0.15 ~ 0.30 mm，最佳 pH 为 9.0 ~ 9.1，当进水重金属离子浓度分别为 10、20 mg/L 时，去除率分别为 92% 和 95%，当 pH > 8.7 时金属沉淀物为氢氧化物。Chen 等[8]报道了废水中铜离子的脱除，晶种材料是直径为 0.2 ~ 0.3 mm 的石英砂，沉淀剂为 Na_2CO_3，铅离子以碳酸盐形式沉淀在石英砂表面，对含铅量为 40 mg/L 的进水，99% 的铅能被去除，最佳操作参数：pH 为 8 ~ 9，进水 $C_T/[Pb^{2+}]$ 为 3 mol/mol。

有专利介绍，水、废水中的 Ni、Zn、Cu、Fe、Ag、Pb、Cb、Hg 可以用柱状流化床反应器结晶沉淀去除，以砂粒为诱晶材料、Na_2CO_3 作沉淀剂，对于含 Zn 为 45 mg/L 的废水，当 pH 值为 7.5 ~ 8、总碳酸盐浓度为 100 mmol/L 时 Zn 的去除率为 90% ~ 95%；对于含 Ni 为 50 mg/L 的废水，当 pH 值为 9、总碳酸盐浓度为 50 mmol/L 时 Ni 的去除率为 90%；对于含 Pb 为 50 mg/L 的废水，当 pH 值为 7.5、总碳酸盐浓度为 20 mmol/L 时 Pb 的去除率为 98%[9]。

2.2 去除磷酸盐

磷酸盐的结晶产物有 $Ca_5(PO_4)_3OH$（HAP）、NH_4MgPO_4（MAP）和 $Ca_3(PO_4)_2$（CP）。P. Piekema 等[10]介绍了采用 Crystalactor 结晶器回收废水中磷酸盐的情况，1988 年第一套工业装置在荷兰的 Westerbork 运行，使城市污水厂处理出水中的磷从 10 mg/L 降至 0.5 mg/L，粒丸被磷酸盐工业回收利用。1993 年在 Geestmerambacht 和 Heemstde 分别建了两个工业示范厂处理厌氧上清液，磷以 CP 形式回收，诱晶材料是石英砂，沉淀剂是 $Ca(OH)_2$，磷去除率为 70% ~ 80%，为防止结晶器内形成碳酸钙垢，加硫酸调节进水 pH 值为 5，在吹脱塔吹脱去除 CO_2。对于土豆加工厂的厌氧废水，当沉淀剂为 $MgCl_2$、结晶产物为 MAP 时，出水中磷从 120 mg/L 降到 10 mg/L。对于含 150 mgP/L 的食品工业厌氧废水，用 MAP 作为结晶产物时磷含量可降至 10 mg/L。

维普资讯 http://www.cqvip.com

Trentelman 等[11]用圆柱状流化床反应器处理含磷为 20 mg/L 的水，当用 NaOH 调节 pH 值、以 Ca^{2+} 作沉淀剂、以 0.2 ~0.6 mm 的水洗滤砂作为诱晶材料时出水磷可降至 0.5 mg/L。P. Battistoni 等[12]以 0.21 ~0.35 mm 的石英砂为诱晶材料，用小型圆柱状流化床反应器脱除城市污水厂厌氧上清液中的磷，结晶产物为 HAP 和 MAP，通过曝气调节流入液 pH 达 8.0 ~8.5，不加沉淀剂即可使磷酸盐结晶脱除，总脱除率为 61.7% ~89.6%。

废水中磷酸盐的结晶装置可分为以下几种：① Crystalactor 结晶器；②南非 CSIR 的 G. A. Momberg 等开发的小型 CSIR 流化床结晶柱；③日本 Kurita 水工业公司开发的固定床结晶柱；④日本 Unitika 公司开发的 Phosnix 结晶装置，装置上部为柱状，下部为圆锥状，MAP 粒子为诱晶物质，利用空气使 MAP 粒子处于流化态。

2.3 去除氟离子

有专利介绍了柱状流化床结晶器脱除废水中氟的方法[13]。Krisrel Van den Broeck 等[14]利用 Crystalactor 流化床反应器处理半导体工业的含 HF 废水，CaF_2 结晶在反应器内的砂粒上，为了避免局部过饱和，含钙溶液宜采用多点进入，单点进入时氟的最大负荷为 3.5 kg/(m^2 · h)，而多点进入时氟负荷可达 7 kg/(m^2 · h)。Min Yang[15]认为，在用沉淀法处理低浓度(50 mg/L)含 F^- 废水时，加入 4 mg/L 新形成的 CaF_2 沉淀作为晶种可大大增强对 F^- 的去除效果。

3 结语

诱导沉淀结晶技术是一种新型的化学沉淀技术，其中的流化床结晶技术已用于水质软化及废水中重金属离子、磷酸盐、氟离子的脱除，该技术将传统化学沉淀中的凝结、絮凝、泥水分离、污泥脱水四步合为一步完成，克服了传统的化学沉淀法沉淀结晶速度慢、固液分离慢、污泥含水率高、需要复杂的污泥脱水处理的缺点。

参考文献：

[1] Willard D Harms Jr, Robinson R Brace. Softening by fluidized bed crystallizers [J]. J Environ Eng, 1992, 118 (4): 513 - 529.

[2] 齐金生，孟宪级，白丽萍. 诱导载体沉积式除垢技术的研究[J]. 工业水处理，1998，18(1)：12 - 13.

[3] Sluys J T M, Verdoes D, Hanemaai jer J H. Water treatment in a Membrane-Assisted Crystallizer (MAC) [J]. Desalination, 1996, 104(1 - 2): 135 - 139.

[4] Alison Lewis, Karen Peteren, Stella Lacour. Copper removal from mine drainage using a pellet reactor[EB/OL]. http://www. aidic. it/ISIC15/isicwebpapers/278% 20Lewis. pdf, 2002 - 10 - 15.

[5] Wilms D, Vercaemst K, Van Duk J C. Recovery of silver by crystallization of silver carbonate in a fluidized-bed reactor[J]. Wat Res, 1992, 36(2): 235 - 239.

[6] 周平，黄汝常，李永辉，等. 去除废水中重金属离子的新工艺[J]. 中国给水排水，1998，14(4)：17 - 20.

[7] Zhou P, Huang J-C, Wei S. Heavy metal removal from wastewater in fluidized reactor [J]. Wat Res, 1999, 33 (8): 1918 - 1924.

[8] Chen J Paul, Yu H. Lead removal from synthetic wastewater by crystallization in a fluidized-bed reactor [J]. J Environ Sci Health, 2000, A35(6): 817 - 835.

[9] Jassen Cornelis W. Process for removing of heavy metals from water in particular from wastewater [P]. US: 4764284, 1988 - 08 - 16.

[10] Piekema P, Giesen A. Phosphate recovery by the crystallization process: experience and developments[A]. Second International Conference on Recovery of Phosphate from Sewage and Animal Wastes[C]. Holland, 2001.

[11] Trentelman Christiaan C M, Van Di jk Johannis C, Comen Johannes H C M. Process for chemical reduction of the phosphate content of water [P]. US: 4389317, 1983 - 06 - 21.

[12] Battistoni P, Pavan P, Cechi F. Struvite crytallization: a feasible and realiable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants[J]. Wat Res, 2000, 34(11): 3033 - 3041.

[13] Horng Ren-yang, Lee Mao-sung, Liao Chi-chuang. Crystallization process for removing fluoride from wastewater [P]. US: 6235203, 2001 - 05 - 22.

[14] Krisrel Van den Broeck, Nausikaä Van Hoornick, Jan Van Hoeymissen, *et al*. Sustainable treatment of HF containing wastewater by crystallization in a fluidized bed reactor[A]. 11th International Symposium on Semiconductor Manufactoring[C]. Japan, 2002.

[15] Min Yang. Precipitative removal of fluoride from electronics wastewater[J]. Environ Eng, 2001, 127 (10): 902 - 907.

电话：(0991) 3845048

E - mail：chpbox@ xj. cninfo. net

收稿日期：2004 - 04 - 10