

含氟废水处理新技术与应用前景

汇报人：柳建设

2026 年6月27日·合肥



目录

- 1 研究背景与污染现状
- 2 现有处理技术
- 3 技术发展趋势与改进方向

◆ 研究背景与污染现状

氟的基础属性：氟是地壳第 13 丰富元素（含量约 625mg/kg），属常见微量元素，以萤石、氟磷灰石等含氟矿物形式广泛存在，既是维持生态稳定的重要成分，也是人体必需的微量营养素，适量摄入可促进骨骼、神经及生殖系统发育。

氟污染问题的凸显与研究必要性

危害的多维度性：氟虽有重要作用，但过量时负面影响显著——干扰生物生理生化参数（如酶活性、代谢过程）；导致人体慢性氟中毒，引发**牙齿氟斑、骨骼氟骨症**等；还会破坏生态平衡，危及动植物生存，作物减产，影响整体生态稳定。

全球性挑战属性：受自然变化与人类活动加剧影响，氟污染已从局部问题升级为全球性环境与公共健康难题，“保障安全清洁饮用水”成为各国共同挑战，因此研究氟污染的来源、迁移规律、危害机制及治理技术，具有迫切的现实与科学意义。



研究背景

氟浓度管控标准的支撑作用

为规范氟污染管控、明确治理目标，国际组织与中国均制定了明确的氟浓度标准，为研究提供了核心依据

国际标准：世界卫生组织（WHO）基于全球健康风险评估，规定饮用水中氟的最佳浓度范围为**0.5-1.5mg/L**，此范围既能满足人体对氟的需求，又可避免过量危害。

中国标准：

《生活饮用水水质标准》（GB5749-2022）严格限定**饮用水**中氟浓度上限为**1.0mg/L**，保障居民饮水安全；

《污水综合排放标准》（GB8978-2002）规定普通**工业废水**氟最高允许浓度为**10mg/L**；

《无机化工污染物排放标准》（GB 31573-2015）针对高氟排放行业，要求无机化工企业**废水**氟浓度低于**6mg/L**；

表 4 特征控制项目日均排放限值

单位为毫克每升

序号	项目	排放限值	序号	项目	排放限值
1	总镍	0.05	12	氟化物	1.5
2	总铍	0.002	13	甲醛	1.0
3	总银	0.1	14	苯胺类	0.5
4	总铜	0.5	15	总硝基化合物*	2.0
5	总锌	1.0	16	有机磷农药(以 P 计)	0.3
6	总锰	2.0	17	马拉硫磷	0.25
7	总硒	0.1	18	乐果	0.1
8	苯并(a)芘	0.000 03	19	对硫磷	0.003
9	挥发酚	0.1	20	甲基对硫磷	0.009
10	总氰化物	0.2	21	五氯酚	0.5
11	硫化物	0.2	22	三氯甲烷	0.3

《“十四五”土壤污染防治规划》《重点行业水污染物排放标准（征求意见稿）》，**强调氟化物排放限值收紧趋势**（部分地区工业废水氟限值降至 5mg/L 以下。

地方层面如江苏省，在《城市污水处理厂污染物排放标准》（DB32/4440-2022）中进一步收紧，规定城市**污水处理厂出水氟限值为 1.5mg/L**，形成差异化、精细化的管控体系。

污染现状

污染源特征：

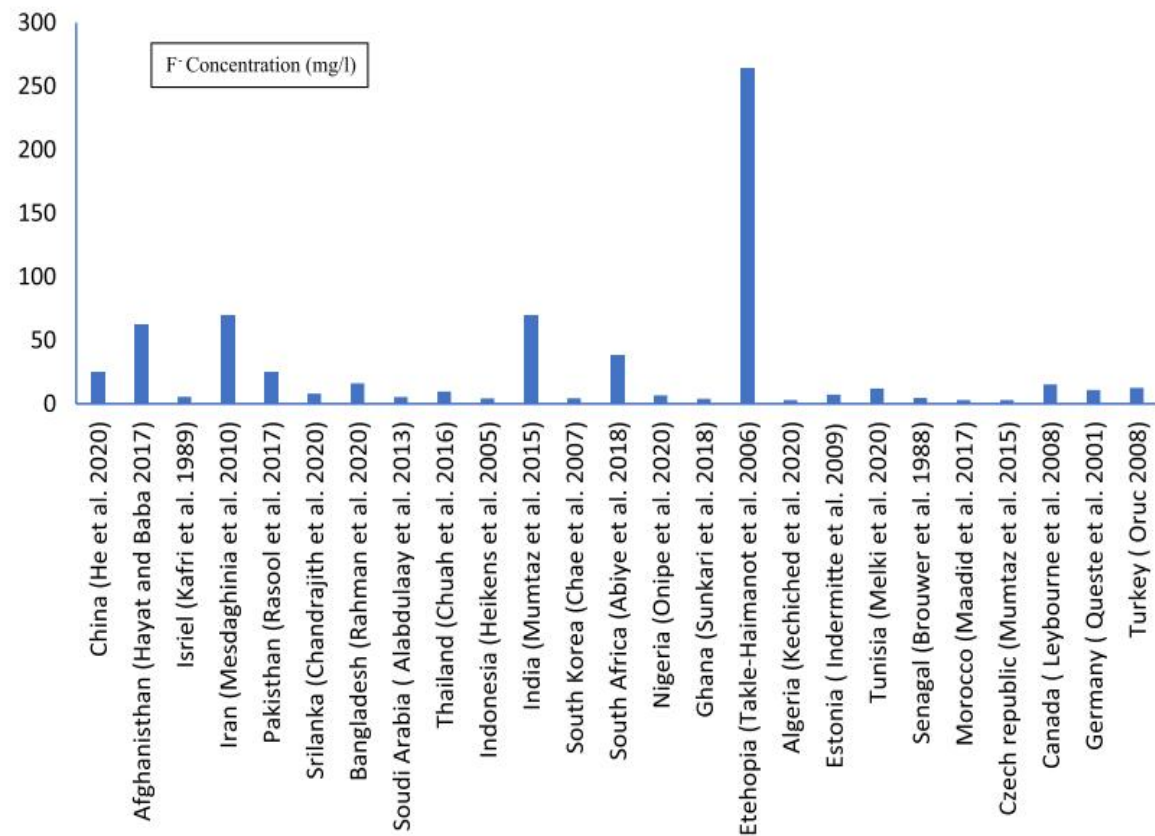
- 1.相较于地表水，地下水是氟污染的主要受影响水源，全球几乎所有地下水均含氟且**浓度差异较大**
- 2.同时，含氟岩石缓慢溶解会向地表水释放氟离子，导致**地表水氟污染**
- 3.中国因**水资源空间分布不均**，干旱半干旱地区**依赖地下水**，污染影响更突出。

污染来源：

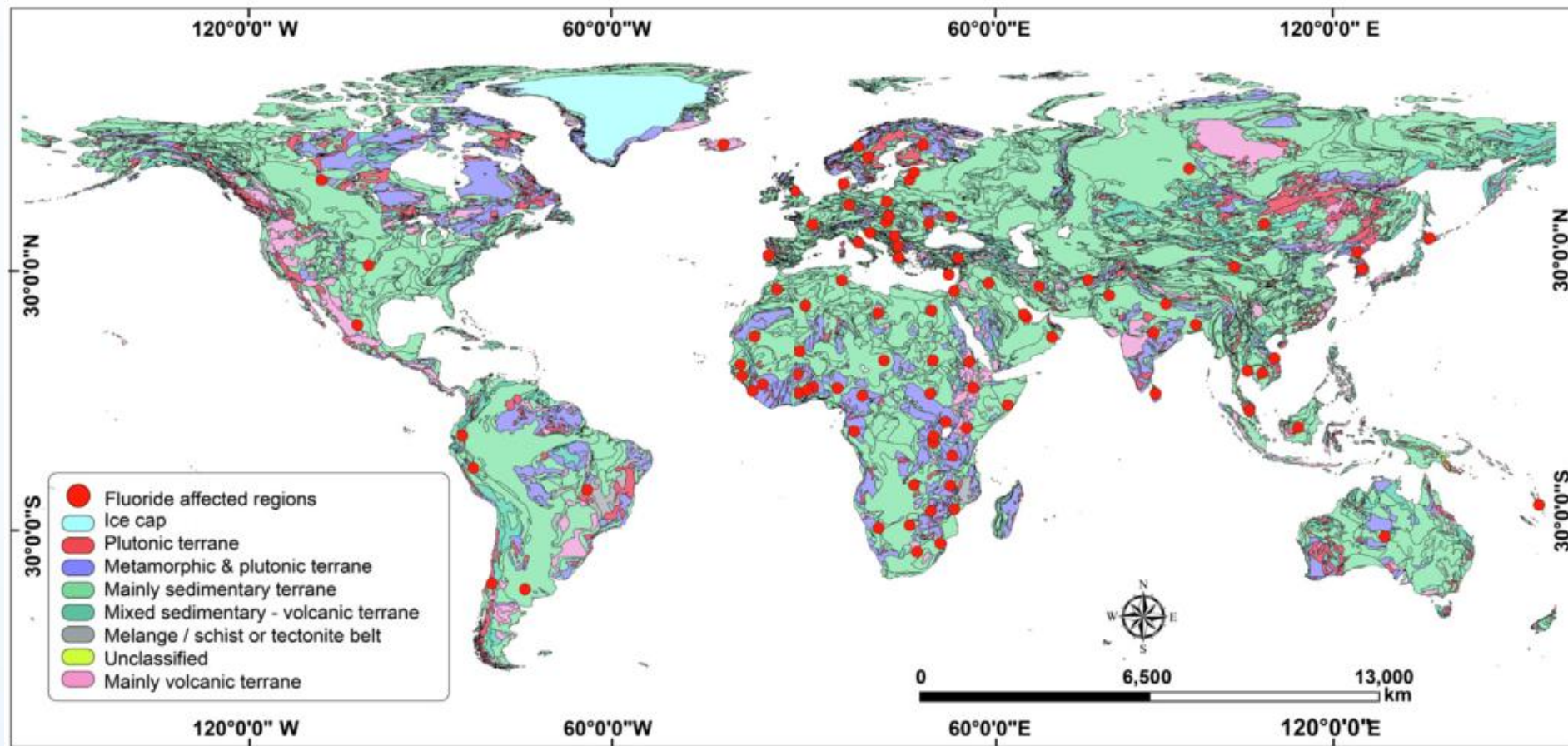
自然来源：包括含氟矿物风化溶解、岩石 - 水相互作用，及地热泉、火山活动等，且受地下水 pH 值、径流条件（径流弱、交换差会增加氟含量）影响；

人为来源：主要是铝、半导体、钢铁等工业排放的含氟废水，以及农药、磷肥（含氟）的不当施用，中国快速城市化与工业化进一步加剧了地下水氟污染。

污染影响范围：全球 30 多个国家受氟污染影响，其中中国、印度是污染最严重的国家，部分地区地下水氟浓度高达 48mg/L；全球 25 个国家中，约 2 亿人患有与氟相关的轻、重度疾病，污染覆盖范围广、危害人群多



氟污染的世界分布情况



非洲，亚洲，欧洲氟污染最为严重。非洲和亚洲确实是氟污染（尤其是自然源性）最严重、受影响人口最多的地区，这主要与地质条件和经济发展阶段有关。值得一提：**欧洲曾经历过严重的工业氟污染阶段**，但目前已通过技术和法规手段不再是主要问题。因此，全球氟污染的防治重点和挑战主要集中在亚洲和非洲的发展中国家。

◆ 现有处理技术

□ 化学沉淀法（高浓度预处理核心技术）

化学沉淀法是除氟工艺中应用**最广泛的方法**是化学沉淀法，该方法一般适用于大规模、高浓度含氟废水的处理。

原理：向高浓度含氟废水（ $F^- > 100\text{mg/L}$ ）中投加药剂（如石灰、氯化钙），让药剂中的阳离子（如 Ca^{2+} ）与 F^- 反应，生成难溶于水的氟化钙沉淀，再过滤掉沉淀，实现除氟。

核心反应：钙+ 氟→ 氟化钙沉淀

优化方向：“钙盐 + 镁盐” 复配（镁盐提升沉淀密实度）、“多级沉淀”（两级沉淀除氟率从 70% 提升至 85%）

Insoluble compound	CaF_2	MgF_2	PbF_2	BaF_2	MnF_2
K_{sp}	2.7×10^{-11}	6.5×10^{-9}	2.7×10^{-8}	1.7×10^{-6}	1.3×10^{-3}
$\text{p}K_{sp}$	10.57	8.19	7.57	5.77	2.87

氟化钙的溶度积常数(PK_{sp})为 2.7×10^{-11} ，表明钙盐具有较好的降氟效果。

优势	劣势
• 成本低	• 出水难低于10mg/L
• 处理量大	• 污泥量大(10-15kg/吨水)
• 药剂易得	

◆ 现有处理技术

□ 混凝沉淀法（中低浓度衔接处理）

种类：无机混凝剂（常用铁盐、铝盐，铝盐应用最普遍，其中聚合氯化铝 PACl 因絮体大、投量少等特点，在高氟废水处理中优势突出）、有机混凝剂（以丙烯酰胺 PAM 为主）、微生物混凝剂。

优缺点

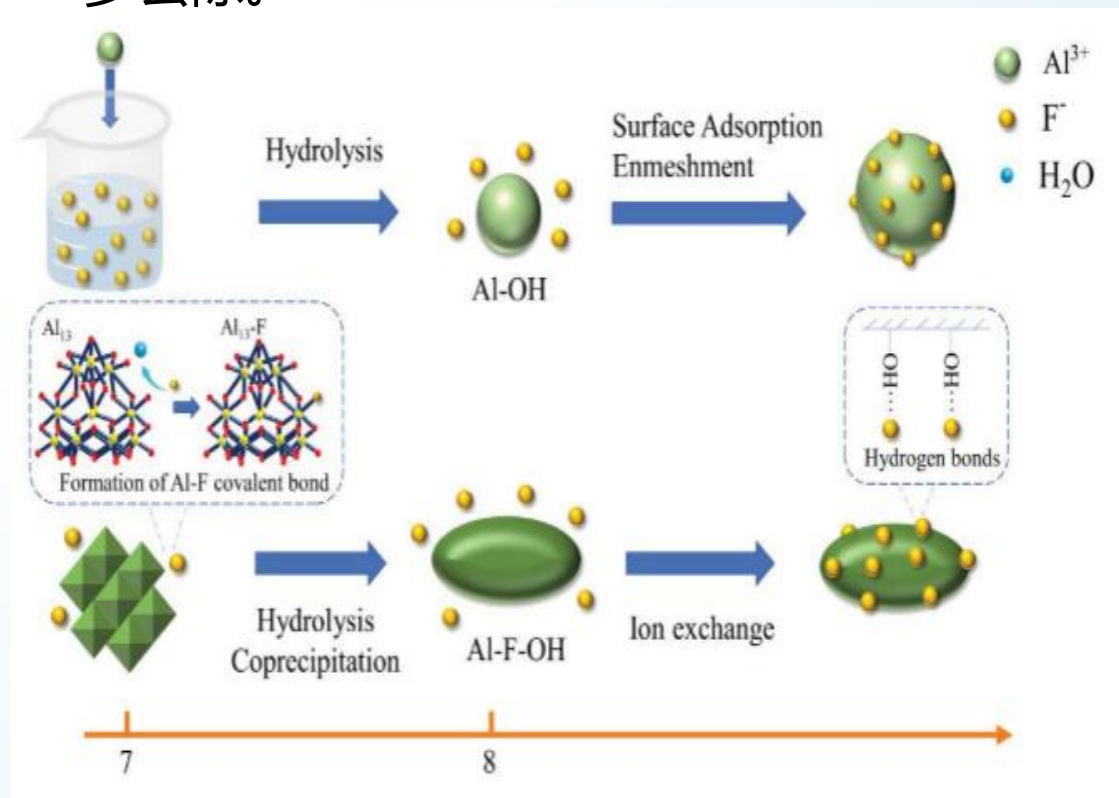
优点

1. 铝盐（尤其 PACl）处理效率高，单次处理常可达标，且 PACl 残留铝低；
2. 可通过联用物质或强化工艺优化，除氟率提升明显。

缺点

1. 絮凝剂成本高，效果受操作条件及水中阴离子影响大；
2. 含氟沉淀物易覆盖混凝剂，降低除氟效率。

原理：铝盐溶解释放 Al^{3+} ，先与氟离子络合；再通过配体交换（替换铝基表面基团）、物理吸附（固定氟离子）作用除氟，同时铝盐水解产物（含氢氧化铝明矾）会通过淋洗裹挟氟离子，进一步去除。



◆ 现有处理技术

□ 吸附法（深度处理核心技术）

吸附剂种类：

金属基吸附剂：主要包括铝基、铁基、稀土等金属(包括钙、镁、钛、锆等)。

碳基材料：常用的碳基脱氟吸附剂有活性炭、生物炭和骨炭、石墨烯等材料。

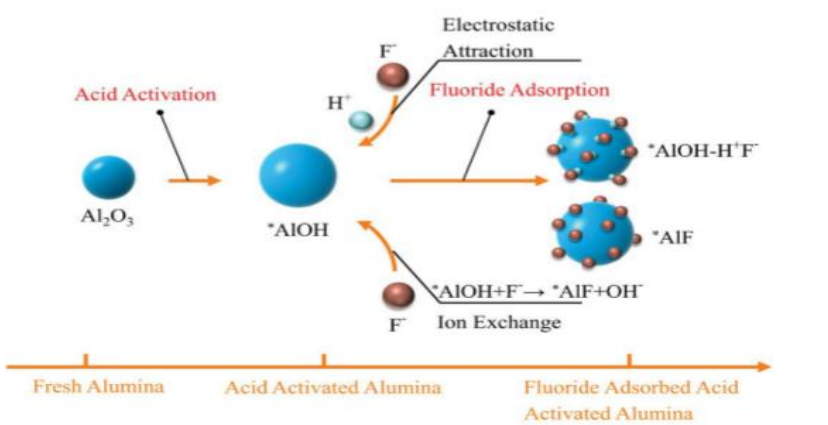
天然矿物：包括粘土、沸石、二氧化硅和其他矿物。

壳聚糖及壳聚糖改性材料：聚合物壳聚糖作为基质富含氨基和羧基，是很好的吸附部位。

原理

物理吸附：活性炭等借孔隙范德华力，捕获 F⁻于孔隙内

化学吸附：羟基磷灰石等表面 Ca²⁺/Al³⁺，与 F⁻反应生成 CaF₂等稳定化合物



酸活化氧化铝吸附氟的机理图

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Concentration range (mg/L)	Contact time
Tunisian raw clays	16.05	2	30 min
Cationic surfactant/H ₂ O ₂ modified organic matter-rich clay	53.66	20-120	60 min
MnO ₂ coated Na-bentonite	2.4	5	30 min
Al/Fe oxide-modified diatomaceous earth	7.63	10-100	50-60 min
Cerium modified mesoporous silica	17.96	-	240 min

各种矿物在不同条件下对氟的吸附性能

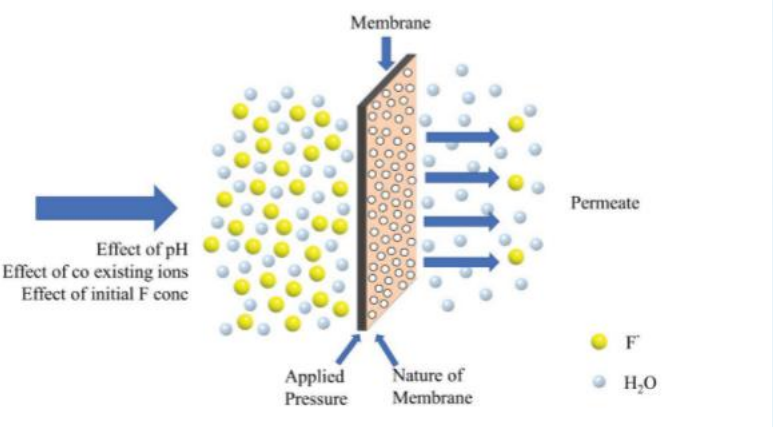
优点	1. 出水氟可降至 1mg/L 以下，满足严格排放标准； 2. 操作简单，无需复杂反应设备； 3. 吸附剂可再生（如用 NaOH 溶液洗脱），重复利用； 4. 无大量污泥产生，二次污染少。
缺点	1. 吸附剂易饱和，需定期再生 / 更换，长期运行成本高； 2. 高浓度氟水（F ⁻ >50mg/L）处理效率低，需预处理； 3. 受共存离子（如 SO ₄ ²⁻ 、Cl ⁻ ）干扰，可能降低吸附量。

◆ 现有处理技术

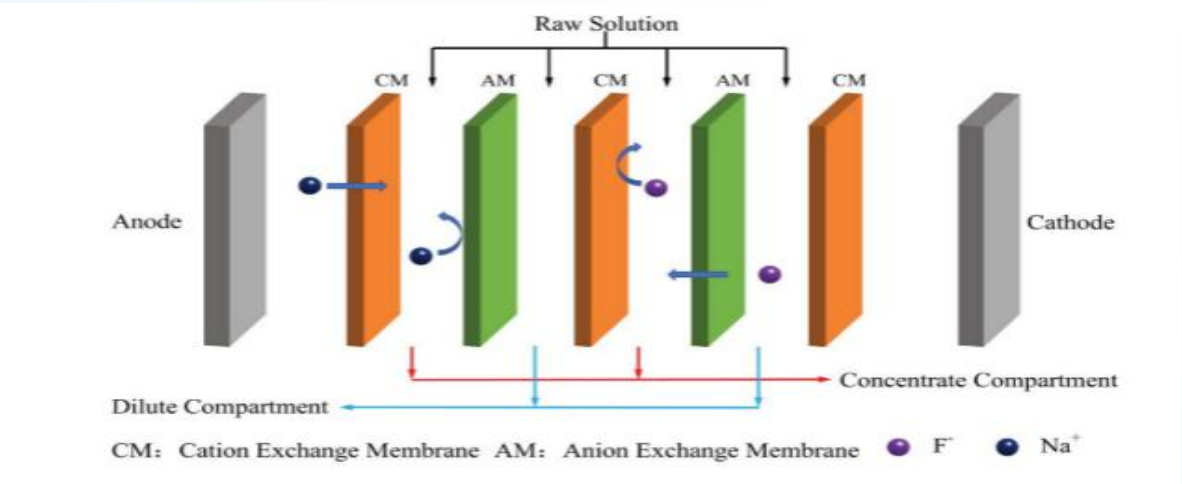
□膜分离法（高端行业深度处理）

原理详解

反渗透膜（RO）：高压驱动下，仅水分子透过膜， F^- 等离子被截留
纳滤膜（NF）：借膜孔径（1-10nm）和电荷排斥，截留 F^- 及部分高价离子
电渗析膜（ED）：电场驱动下，阴离子膜允许 F^- 通过，通过膜堆分离 F^- 与水



影响膜性能的因素(即膜的性质、其他离子、料液pH值、料液浓度和压力)



电渗析机理图

优点	1. 除氟率高 (RO/NF 可让出水 $F^- \leq 1\text{mg/L}$) 2. 无药剂、无污泥，二次污染少 3. 自动化强，占地小 4. 出水稳定，可回用
缺点	1. 膜组件贵，初期投资高 2. 需耗电，长期成本高 3. 膜易污染，需定期维护 / 更换 4. 高浓度氟水需预处理，否则伤膜



现有处理技术

核心技术综合对比表

技术类型	污染现状适配性（浓度/成分）	出水氟浓度	吨水成本（元）	优势核心点	缺点核心点
化学沉淀法	高浓度（>1000mg/L）、成分简单	10-35mg/L	1-3	低成本、大处理量	难达标、污泥多
混凝沉淀法	中浓度（20-1000mg/L）、低干扰	1-5mg/L	3-8	近达标、污泥少	pH敏感、铝残留
吸附法	低浓度（<200mg/L）、高要求	0.1-0.5mg/L	8-15	深度达标、无二次污染	成本高、需再生
膜分离法	各浓度、高要求（如半导体）	<0.1mg/L	15-30	超高纯度、自动化	投资大、浓水难

◆ 其他处理技术

□ 离子交换法

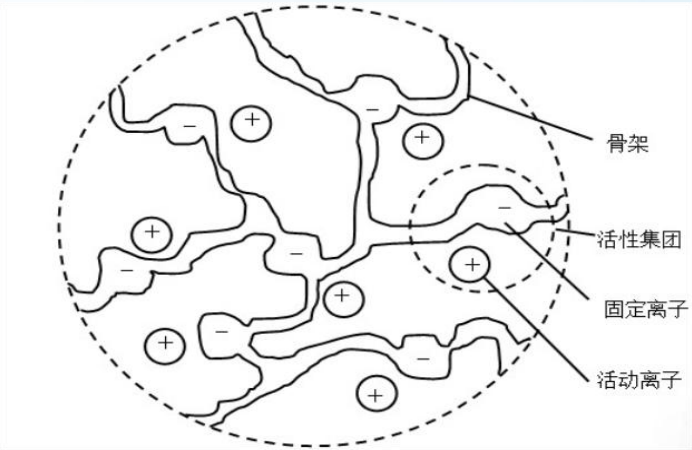
原理详解

用离子交换树脂（带可移动活性离子，如 OH^- ）处理中低浓度含氟水（ $\text{F}^- < 50\text{mg/L}$ ），让水中 F^- 与树脂上的活性离子交换—— F^- 被树脂“抓牢”，树脂释放活性离子到水中。

优点	1. 除氟好，出水 F^- 可 $< 1\text{mg/L}$ （易达标） 2. 树脂能再生复用，成本可控 3. 设备占地小
缺点	1. 树脂初期贵，易被杂质污染 2. 不适合高浓度氟水（再生频繁） 3. 再生产高氟废液，需另处理

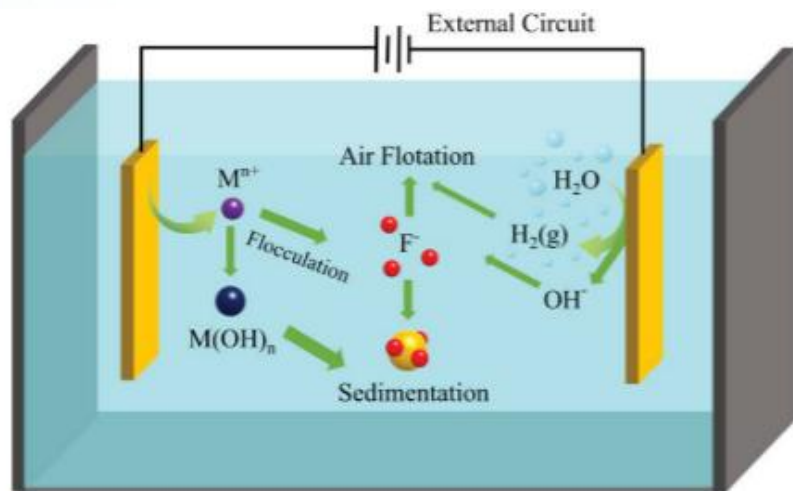
关键步骤

- 1. 交换吸附：含氟废水过树脂柱， F^- 与树脂离子交换并被截留
- 2. 树脂再生：树脂饱和后，用 NaOH 等再生液冲洗，置换 F^- 并恢复树脂能力
- 3. 后续处理：出水降氟，再生高氟废液另处理（如化学沉淀）。



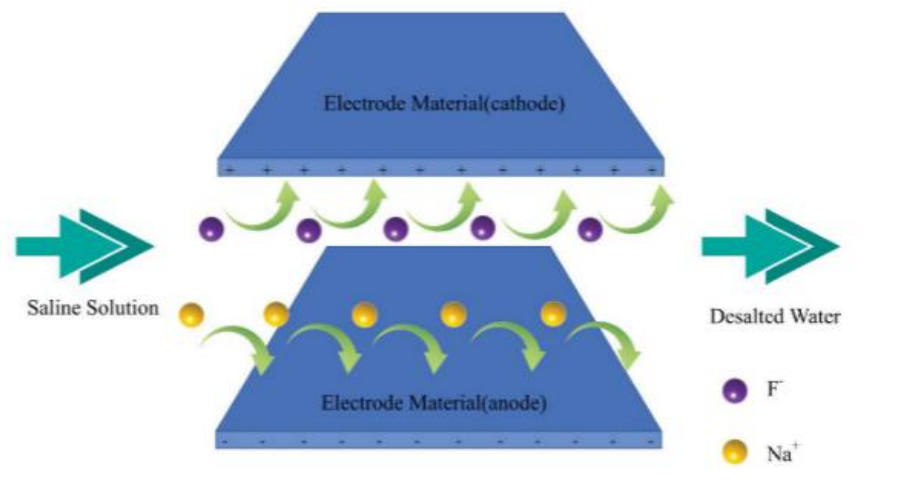
◆ 其他处理技术

□ 电化学技术



电凝聚法

通过向含氟废水中插入金属电极（常用铝、铁电极），通电后电极发生电化学溶解，生成 Al^{3+} 、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 等金属离子；这些离子水解形成氢氧化物（如 $Al(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ ）等絮凝体，通过吸附、络合、卷扫作用捕获水中 F^- ，最终形成沉淀分离。



电容去离子技术

利用多孔碳材料（如活性炭、碳纳米管）作为电极，在电极两端施加低压直流电场；水中 F^- 等阴离子受电场力作用向正极迁移，被电极表面双电层吸附截留，实现 F^- 与水的分离；再生时反向通电，可脱附 F^- 实现电极循环利用。

◆ 其他处理技术

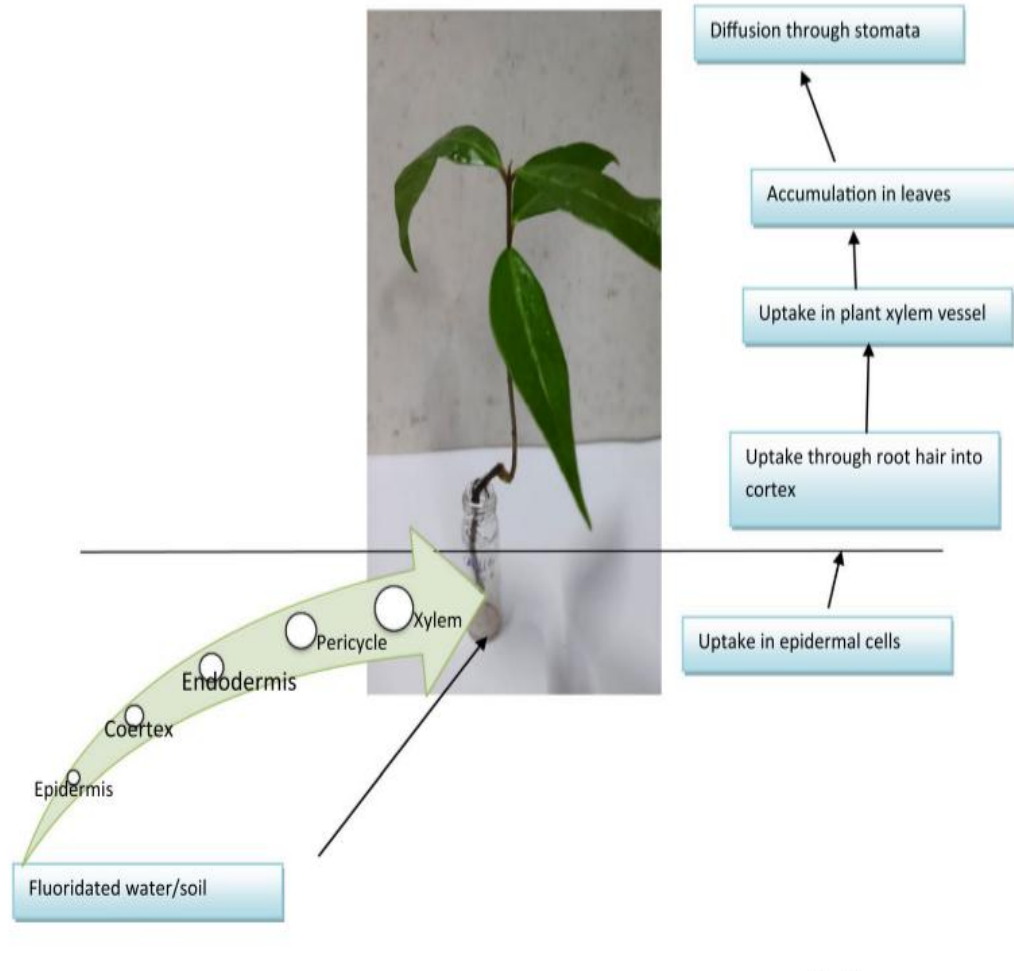
□ 植物修复法

1.定位：新兴绿色技术，借植物积累氟化物降氟，具环境友好、易实施特点；

2.成本：远低于传统方法（传统 10-1000 美元 / 立方米，此技术约 0.05 美元 / 立方米），部分应用无需专业知识（如金钱树

吸收机制：氟从土壤 / 水扩散进入植物根系（过程较慢，依赖细胞壁钙），吸收路径与氯相似，无氯或其他卤化物时吸收更快（机制未完全明确）。

步骤：经植物提取、挥发、稳定、降解移除氟



现存不足

- 1.除氟植物品种少、积累时间长；
- 2.高氟植物生物质难处理。

其他处理技术

高级氧化技术

机理：

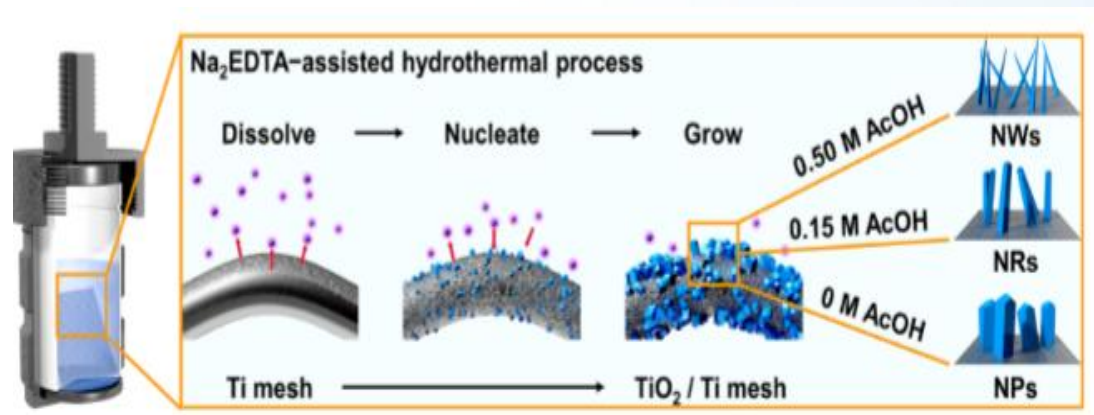
- 1.破除络合态氟：F⁻ 与 Al³⁺ 、Fe³⁺ 形成的络合物（如 [AlF₆]³⁻ ），可被 AOPs 的 ·OH 破坏，释放游离 F⁻ 。
- 2.降解干扰有机物：光刻胶、氟代烃等阻碍除氟，·OH 可破其化学键降 COD。
- 3.协同强化传统工艺：调 pH 至 6-8，氧化 Fe²⁺ 为 Fe³⁺ 生成 FeF₃ 沉淀，还能优化吸附剂、膜性能，提升沉淀、吸附、膜分离效果。

技术类型	核心原理	关键特点	适配废水类型
芬顿氧化	Fe ²⁺ +H ₂ O ₂ 产·OH，破除络合	成本低	铝 / 铁络合氟废水
类芬顿氧化	异相催化剂 + 氧化剂产自由基	pH 适用广、催化剂可回收	高盐含氟废水
光催化氧化	TiO ₂ + 光照产·OH	无二次污染	低浓度、高环保要求含氟废水
臭氧协同氧化	O ₃ 与 H ₂ O ₂ /UV 协同产·OH	反应快、无污泥	高流速含氟废水
电化学高级氧化	特殊电极产·OH	氧化能力强、可控性高	高毒性含氟废水

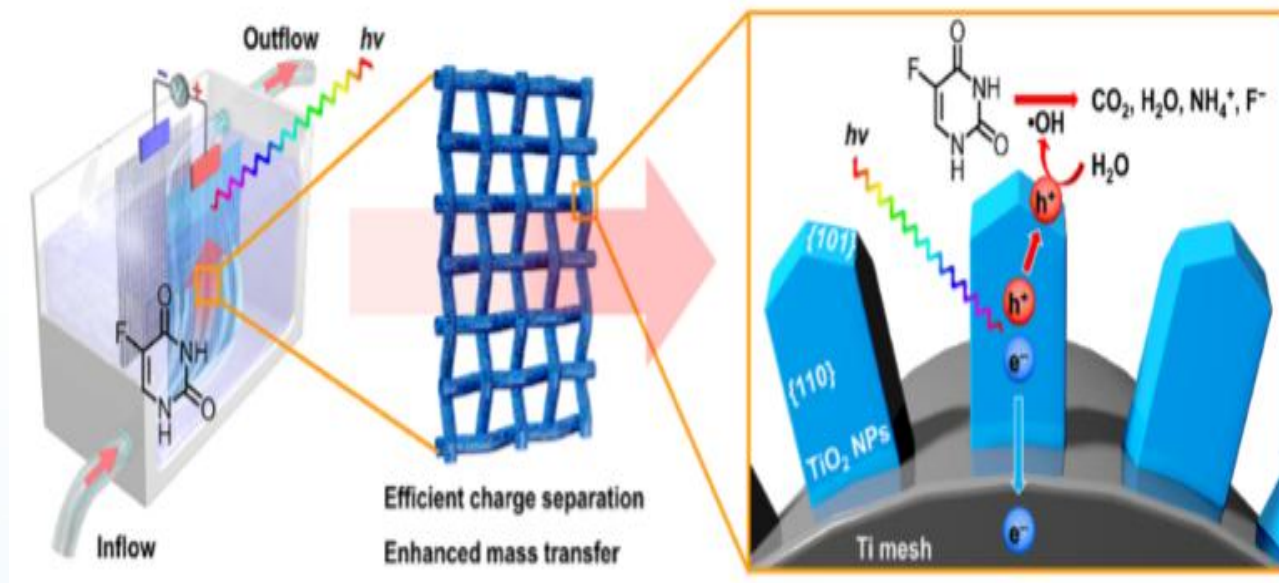
应用案例

(一) 晶面调控 TiO_2 光阳极 + 光电催化 (PEC) 系统

1. 用 Na_2EDTA 辅助水热法，在钛网基底生长不同晶面比例的 TiO_2 光阳极（调醋酸浓度控纳米结构，纳米柱 NPs 的 (101) 晶面占比最高）；
2. 构建光电催化 (PEC) 系统：以 TiO_2 为工作电极、钛网为对电极，0.1M Na_2SO_4 为电解质（pH=5.0），300W 氙灯（ $\lambda > 320\text{nm}$ ）照射，加 1.5V 偏压，流通式反应（流速 $500\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ）；
3. 规模化系统：1200 cm^2 多反应器阵列，配 365nm LED 灯，处理 100L 废水。



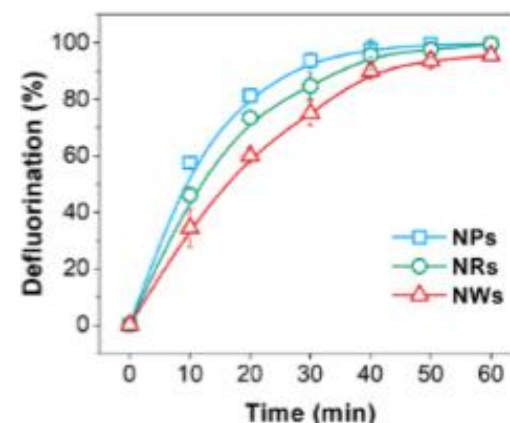
TiO_2 光阳极合成示意图



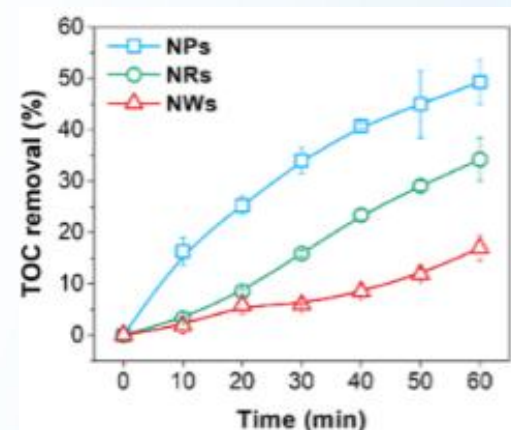
应用案例

处理效果

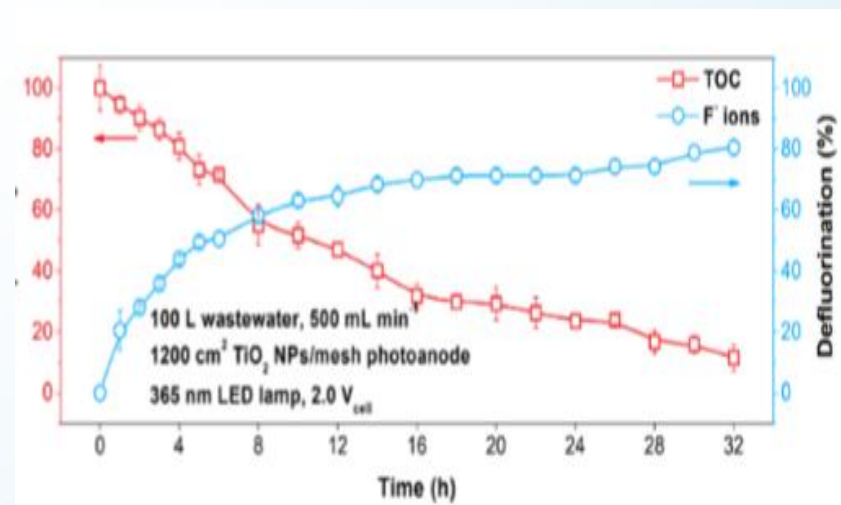
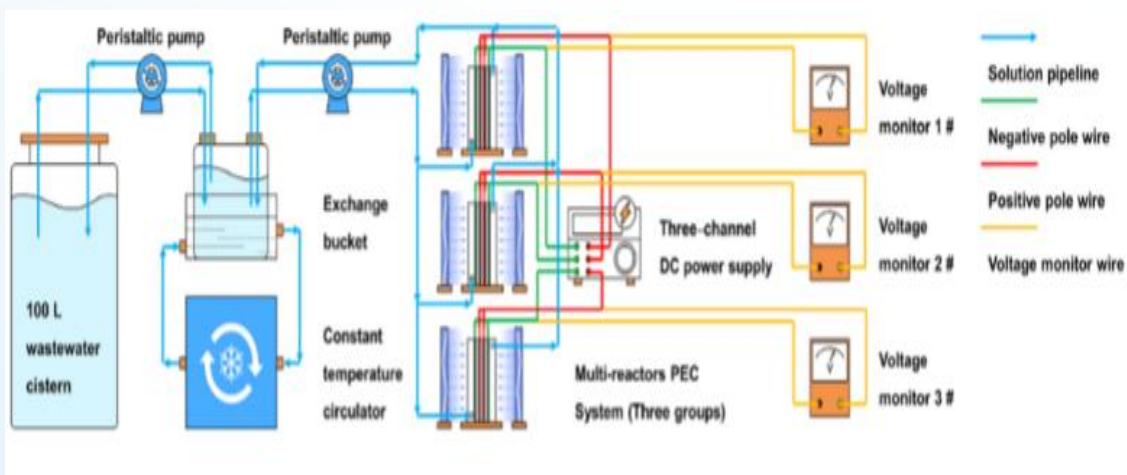
1. 10ppm 5 - 氟尿嘧啶: 60 分钟降解率 > 95%, 3 小时脱氟近 100%、TOC 去除 76.1%;
2. 多种含氟化合物: 3 小时脱氟 70%-100%、TOC 去除 60%-85%;
3. 规模化处理 100L 废水: 32 小时脱氟 80.6%、TOC 去除 89.5%。



脱氟率



极对5-FU的去除效率曲线



1200cm² 规模化 PEC 系统示意图及处理 100L 废水的脱氟 / TOC 去除曲线

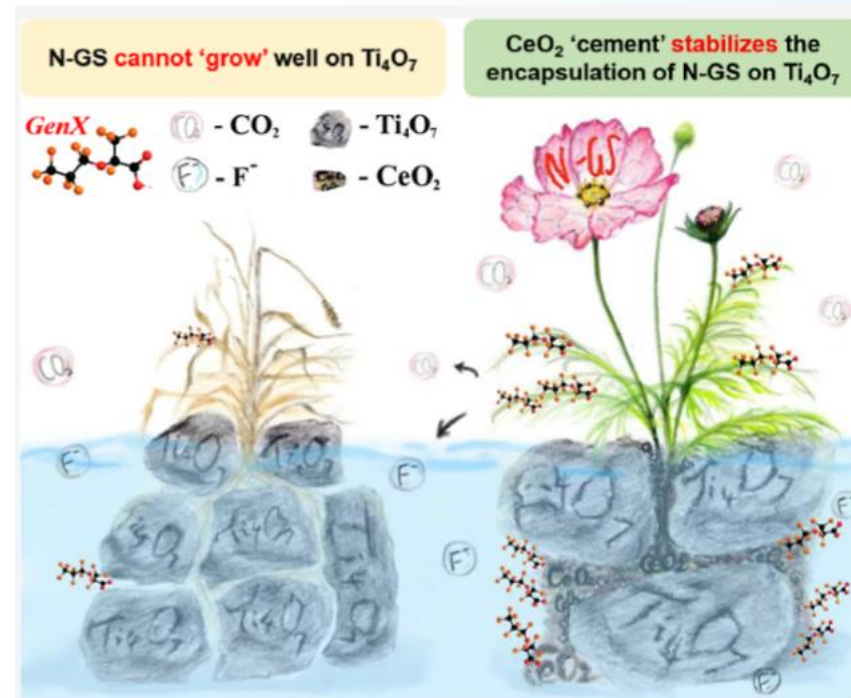
应用案例

(二) 异质结复合膜 + 流通式电氧化系统

1.制备 N-GS/CeO₂ @Ti₄ O₇ 复合膜: 用 CeO₂ 作 “水泥”, 将 N 掺杂石墨烯封装在 Ti₄ O₇ 表面, 制成 N-GS/CeO₂ @Ti₄ O₇ 异质结复合电极;

2.流通式电氧化系统: 复合膜为阳极、不锈钢为阴极, 0.1M NaClO₄ 为电解质, 电流密度 10-20mA · cm⁻², 对比 UV/KI-SO₃²⁻ 工艺

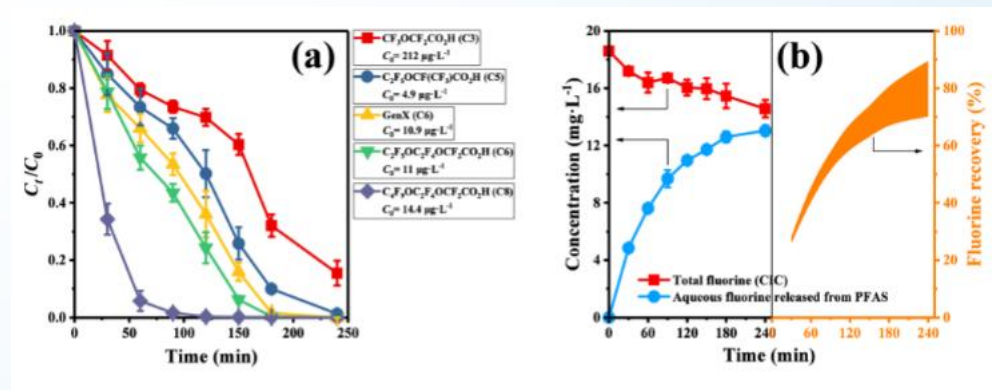
关键作用: Ti₄ O₇ 表面的缺陷型 N-GS 可显著促进界面电荷转移, 提升氧化活性。



处理效果:

1.对 GenX (六氟环氧丙烷二聚酸) 电氧化效率优异; 处理实际氟化工废水, 可矿化 35 种 PFAS, 脱氟率 70%-90%;

2.相比 UV/KI-SO₃²⁻ 工艺, PFAS 破坏性能更强、能源效率更高。



实际废水处理中 GenX 降解动力学、总氟 / 氟离子变化

应用案例

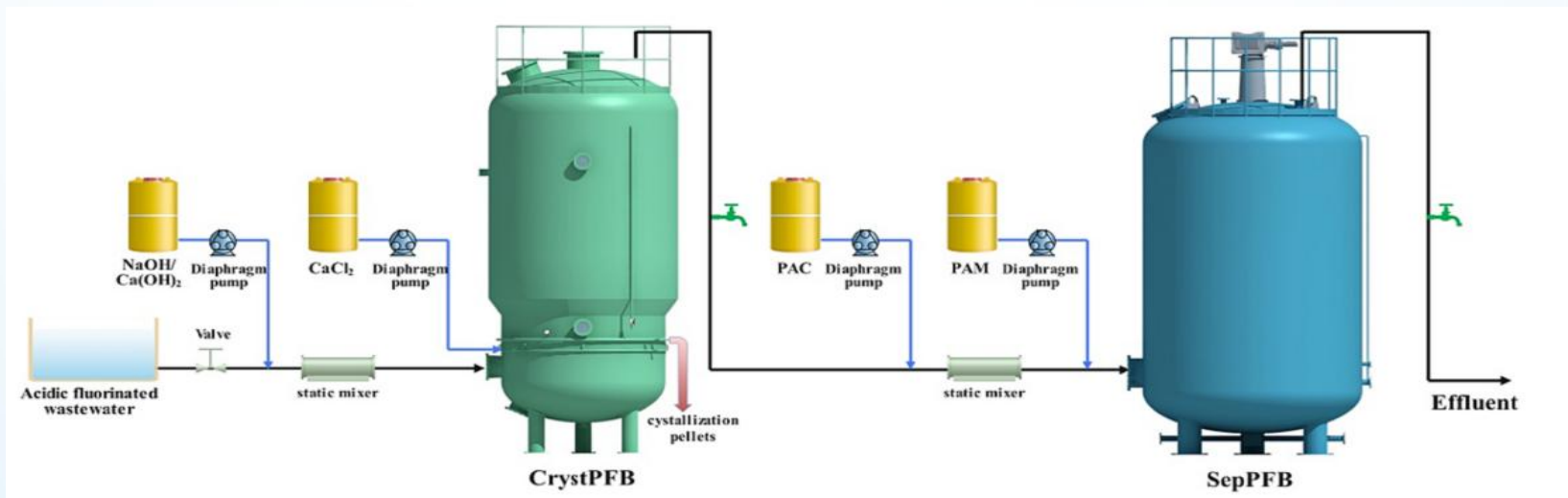
(三) CrystPFB+SepPFB 联合工艺:

针对光伏酸性含氟废水 (pH 2.23-3.20, 氟浓度 800-3000mg/L), 采用CrystPFB+SepPFB 联合工艺

设备: CrystPFB (碳钢, $\phi 600\text{mm} \times 4\text{m}$)、SepPFB (碳钢, $\phi 1300\text{mm} \times 4.5\text{m}$), 均为上行水流。

试剂与晶体: 投加 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ (总 2300-3700mg/L), 以 150-200 目 CaF_2 为种子晶体, 后续加 PAC、PAM;

控制: CrystPFB 出水 pH 6.0-7.5, Ca^{2+} 与 F^- 摩尔比 1.1-1.4。



应用案例

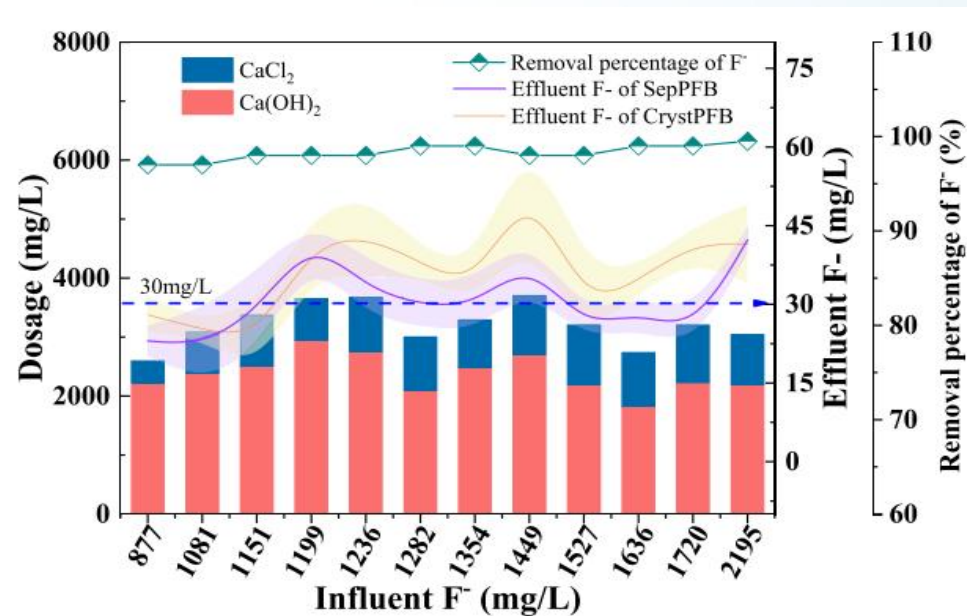
(三) CrystPFB+SepPFB 联合工艺:

处理效果

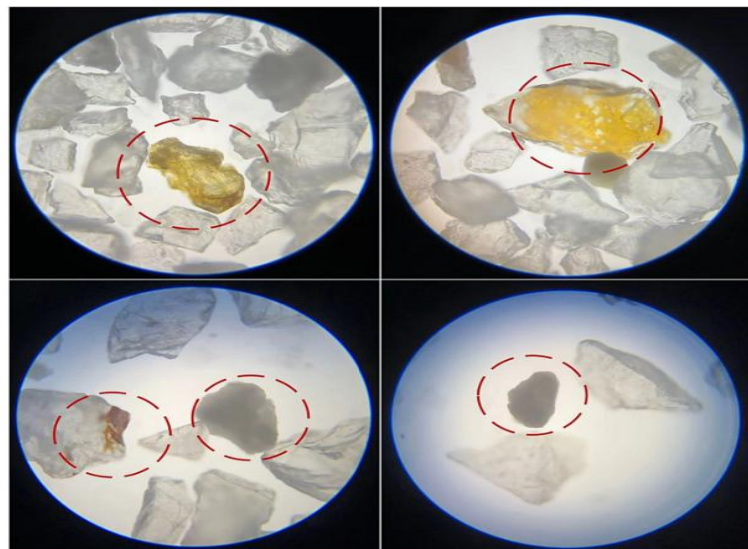
1.水质: 出水氟 20-30mg/L (去除率超 97%) , 浊度 ≤ 5 NTU。

2.资源回收: CaF_2 回收率 45%-63%, 纯度超 90%。

3.经济性: 成本 1.68-2.46 元 / m^3 , 较单一 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 工艺降 25%+, 连续 12 天稳定。



氟化钙和 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCl}_2$ 联合作用对除氟效果的影响



氢氧化钙为除氟剂生产晶粒



场景适配决策（结合污染现状与技术优劣势）



**低浓度 + 高要求
(如饮用水)：**

吸附法 / 离子交换法（利用深度达标优势，避免膜法高成本）



**中浓度 + 低干扰
(如化工废水)：**

**混凝沉淀法（发挥近达标优势，直接处理）
→ 若需更严标准，叠加吸附法**



**低浓度 + 高要求
(如饮用水)：**

**吸附法 / 离子交换法
(利用深度达标优势，避免膜法高成本)；**



**高浓度 + 高要求 +
高预算（如半导体）：**

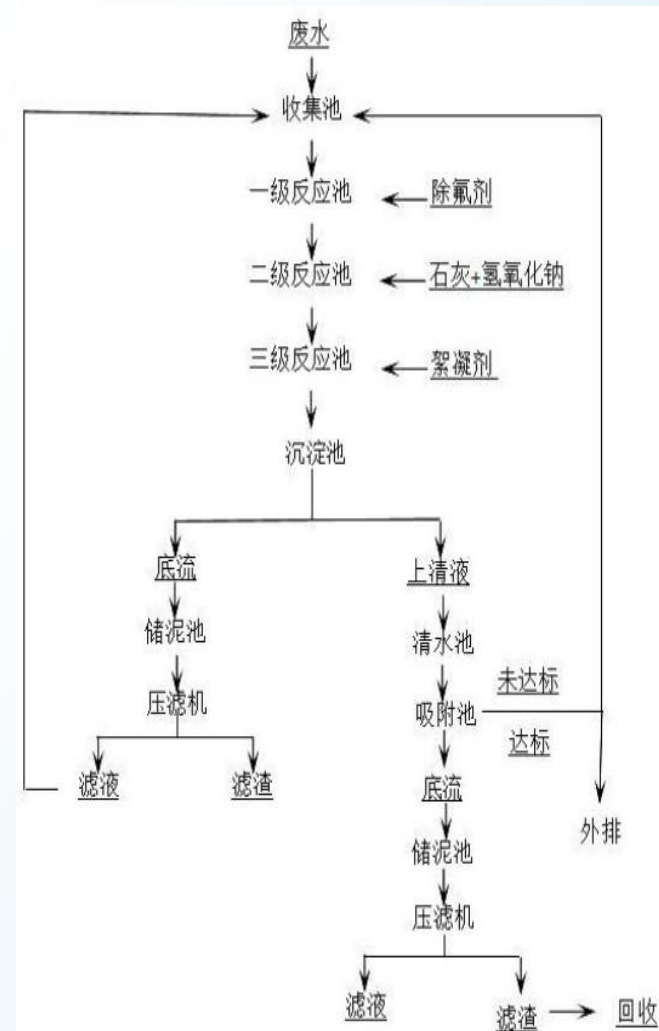
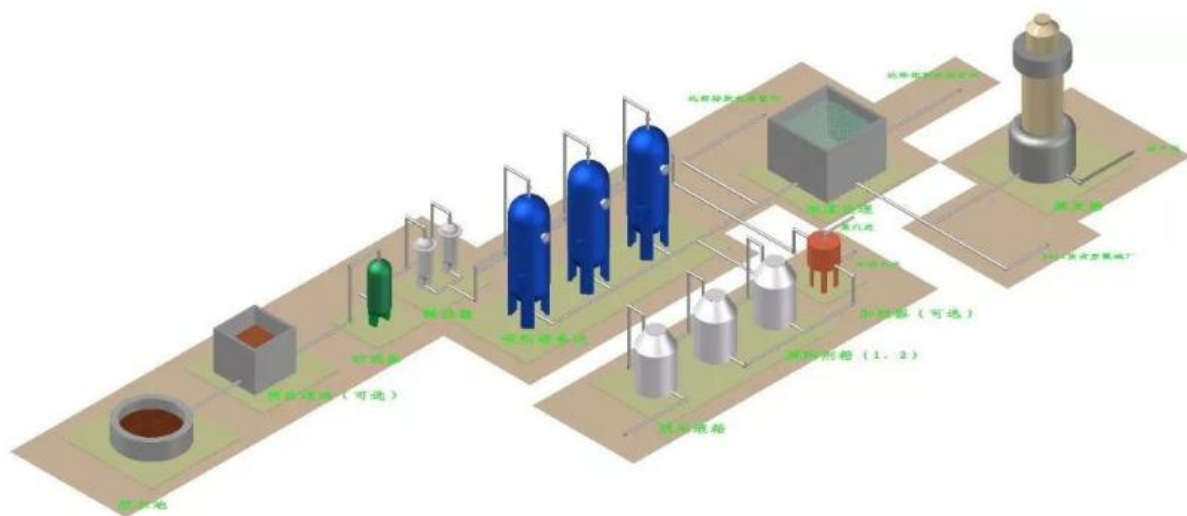
**混凝沉淀法（预处理除干扰）→ 膜分离法
(发挥超高纯度优势，满足生产需求)**

3.技术发展趋势与改进方向

发展趋势

1 工艺耦合化：突破单一局限，打造协同高效新路径

单一的处理工艺往往存在局限性，未来“优化沉淀（粗处理）+ 创新吸附（深度处理）”将成为主流技术路线。先通过优化后的沉淀法去除大部分氟并回收资源，再采用高效的吸附材料进行精处理，确保出水稳定达标。



◆ 3.技术发展趋势与改进方向

□发展趋势

2 控制智慧化：数据驱动精准调控，提升治理效能



传统含氟污水处理靠人工经验调参数，难应对水质水量波动，易导致处理效果不稳、药剂浪费、能耗增加；

如今借物联网、大数据与 AI 技术，进入智慧化时代：在处理系统关键节点装传感器，实时采集氟浓度、pH 值等数据，经大数据模型用机器学习分析后，自动调整加药、反应时间等参数。

◆ 3.技术发展趋势与改进方向

□ 发展趋势

3

资源回收：变废为宝，重塑含氟污水治理价值



过去：除氟为主，含氟污泥填埋（占地 + 污染）。

现在：循环经济下转氟资源回收，分两类：①优化沉淀提纯度，从污泥取氟化钙再用；②新吸附技术从低氟水富集氟，制高附加值产品。

关键：资源化程度定技术价值，治污又创效，助行业绿色转型。

◆ 3.技术发展趋势与改进方向

□ 改进方向

优化沉淀法

用“钙盐 + 铝盐 / 磷酸盐”复配，或加 CaF_2 晶种促沉淀，同时提升污泥纯度以便回收。

升级膜技术

研发抗污染膜，优化“预处理 + 膜分离”流程，延长膜寿命、降能耗。

创新吸附材料

研究低成本高性能材料（兼顾比表面积、吸附效率等）；优化工业废水适配性并建水质标准；探究含氟生物物质无害化与“吸附 - 回收 - 处置”一体化。

减量化污泥

用高效絮凝剂或新型沉淀设备，减少污泥产量，降低处理成本。



谢谢！