

2026 工业含氟废水处理与高效脱氮技术 创新交流会

基于水质安全保障的巢湖流域 含氟废水排放标准阈值的确定 和处理工艺的优化

杨长明 研究员 博士生导师

同济大学

水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室

2026.06.27

目录

CONTENTS

1

背景介绍

2

国内外氟化物排放限值

3

巢湖流域氟化物排放标准制定方法

4

基于达标排放的含氟废水处理技术

5

典型案例分析

6

结论与展望



PART-01

背景介绍



近年来，随着我国“芯屏汽合”“集终生智”等战略性新兴产业的快速发展，含氟工业废水已成为水环境氟化物污染的重要来源。氟化工、半导体、光伏、新型显示、电镀等行业在生产过程中大量使用氢氟酸等含氟化学品，产生大量含氟废水。

合肥市的涉氟产业特点尤为突出：

- **新型显示产业**：京东方等龙头企业从事显示器制造，涉及大量清洗、蚀刻工艺；
- **集成电路产业**：晶圆清洗、蚀刻工序产生高浓度含氟废水；
- **光伏产业**：硅片切割、脱胶和清洗工序使用氢氟酸等；
- **新能源汽车**：电池材料生产涉及含氟化合物。



据估算，2022年仅光伏行业产生的含氟废水就达数亿吨，且仍在快速增长中。含氟废水约占全国工业废水总排放量的5%。

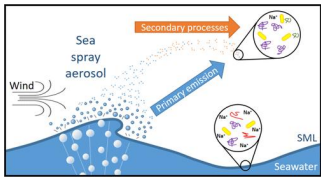
水、大气等环境中氟化物的“源”：



含氟矿物风化



火山喷发



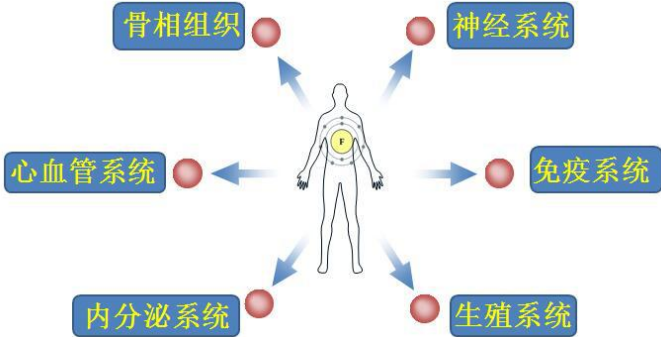
海洋气溶胶



人类活动

表 1 不同氟化物浓度下暴露风险

氟暴露浓度 mg/L	暴露风险
< 0.5	龋齿
0.5-1.5	促进牙齿、骨骼等发育
1.5-4	牙齿氟中毒
4-10	骨骼氟中毒、儿童智力下降
> 10	严重氟中毒、神经系统损伤、记忆力衰退、老年痴呆、造血系统损伤、心肝肺肾等器官损伤



人体摄入过量氟的健康风险



氟斑牙



氟骨症

含氟废水直接排入河流、湖泊后，会导致水体氟化物浓度超标，破坏水生态平衡，影响水生生物的生存繁殖，导致生物多样性下降。

巢湖作为国家重点治理的“三湖三河”之一，是长江中下游重要湖泊，其水环境质量备受关注。

2023年，巢湖水质稳定保持IV类，主要入湖河流水质改善明显，南淝河水质历史性达到III类水平。然而，随着涉氟产业规模持续扩大，向水环境中排放的氟化物总量不断增加，对巢湖水环境承载力形成冲击。

全国人大代表、安徽省生态环境科学研究所副院长陈红枫明确表示：“**从巢湖流域治理来看，围绕‘芯屏汽合’等新地标产业高质量发展，要未雨绸缪加强氟化物排放管理。**”



巢湖流域水环境概况与挑战

巢湖是中国五大淡水湖之一，流域面积广阔，承载着安徽省核心区域的经济社会发展与生态安全功能。经过多年系统的综合治理，巢湖水质得到显著改善，但随着周边工业产业的升级发展，水环境治理也迎来了从常规污染物管控向特征污染物防控转变的新阶段。

综合治理取得的主要成效：

- ❑ 水质稳步提升：2025年巢湖全湖水质稳定保持在IV类标准，东半湖更是首次达到III类标准，实现了历史性突破。
- ❑ 生态风险降低：富营养化趋势得到有效遏制，蓝藻水华的发生频次、覆盖面积和持续时间均显著减少，防控成效突出。

当前面临的新环境挑战：

- ❑ 特征污染物凸显：在总磷、氨氮等常规污染物受控的同时，以氟化物为代表的工业特征污染物逐渐成为水质安全新威胁。
- ❑ 入湖河流超标频发：二十埠河、小板桥河等多条入湖河流的国控、省控断面，多次监测出氟化物浓度超过标准限值。



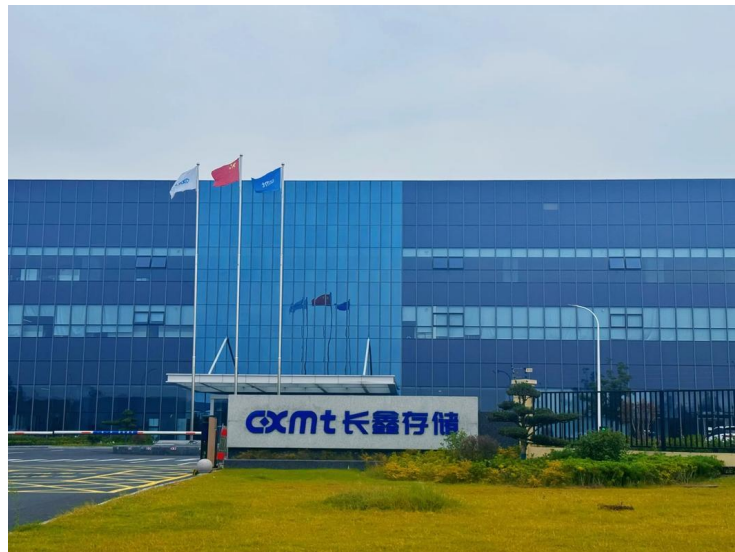
氟化物污染问题的显现，不仅关乎巢湖水质稳定达标的成果巩固，更对流域内工业绿色转型、生态环境监管能力提出了更高、更迫切的要求。

巢湖流域水环境概况与挑战

巢湖流域的氟污染主要来源于工业生产环节，尤其是近年来区域内快速崛起的电子信息、光伏新能源等战略性新兴产业，已逐步取代传统行业成为氟化物排放的主要贡献者。这些产业在核心制造工序中大量使用氢氟酸等含氟化学品，形成了持续且稳定的含氟废水排放源。

巢湖流域涉氟污染核心行业分布：

- **电子信息产业**：半导体晶圆制造、封装测试及京东方等新型显示面板企业，在湿法清洗、刻蚀核心工序中排放大量高浓度含氟废水。
- **光伏新能源产业**：太阳能电池片制造的清洗、制绒环节依赖氢氟酸进行表面处理，工艺过程伴随持续的含氟废水产出。
- **传统基础工业**：电镀、铝冶炼、氟化工及玻璃制造等传统行业，生产流程中仍长期使用氟化物助剂，是流域氟污染的重要补充来源。



关键在于：大量含氟工业废水排入城镇污水处理厂后，因污水厂普遍缺乏专门的深度除氟工艺，且现行城镇污水排放标准未对氟化物指标作出强制性限制，导致氟化物直接“穿厂而过”进入自然水体，成为流域氟污染的核心症结。

氟是人体必需的微量元素，适量摄入有助于骨骼发育，但过量摄入会引发氟中毒。水环境中的氟污染主要源于工业含氟废水排放，其在水体中具有一定的富集性，不仅威胁水生生态安全，更通过饮用水、食物链等途径直接影响人类身体健康，成为亟需重视的环境问题。

水环境氟污染带来的多重危害表现：

- **生态毒性显著：**高浓度氟化物会对鱼类、两栖动物等水生生物产生毒性，干扰其生长发育与繁殖周期，进而破坏整个水生态系统的物种平衡与物质循环。
- **人体健康隐患：**长期饮用高氟水易引发氟斑牙、氟骨症等慢性骨骼疾病。尽管巢湖饮用水源地当前氟浓度较低，但随着工业发展，潜在暴露风险不容忽视。
- **水体功能丧失：**氟化物超标会直接导致水体无法满足工农业生产用水标准，同时也会降低景观水体的使用价值，制约区域经济与生态环境的协调发展。



结论：开展巢湖流域含氟废水的专项研究，制定科学合理的排放标准并优化处理工艺，是从源头遏制氟污染、保障流域水质安全和公众健康的关键举措，具有重大的现实意义与长远价值。

PART-02

国内外氟化物排放限值



1.1 国际与国内标准

世界卫生组织（WHO）建议饮用水中氟化物指标不高于**1.5 mg/L**；
我国生活饮用水国家标准（GB 5749-2006）规定氟化物指标低于**1.0 mg/L**；
我国地表水及地下水环境质量标准也对氟化物指标也做出明确规定，具体如下表所示。

表 2 地表水、地下水环境质量标准 单位：mg/L

标准名称	标准编号	I 类水	II 类水	III 类水	IV 类水	V 类水
地表水环境质量标准	GB 3838-2002	≤1	≤1	≤1	≤1.5	≤1.5
地下水环境质量标准	GB/T 14848-2017	≤1	≤1	≤1	≤2	>2

1.2 国际与国内标准

我国城镇污水处理厂污染物排放**国家标准**暂未将氟化物纳入**基本控制项目**或**选择性控制项目**。但重要流域以及部分地方因为产业发展导致环境背景值逐渐上升的区域在制定**地标**的过程中逐渐将氟化物纳入基本控制项目或选择性控制项目，**对氟化物的排放总量及浓度作出明确要求**，部分地标要求如下表所示。

表 3 地方标准关于氟化物出水要求情况（单位：mg/L）

省/直辖市	城镇污水处理厂	企业直排	参考标准
北京	≤ 1.5	≤ 1.5	《水污染物综合排放标准》DB11/37-2013
河南	≤ 2	≤ 5	《河南省黄河流域水污染物排放标准》DB41/2087-2021
陕西		≤ 8	《陕西省黄河流域污水综合排放标准》DB61/224-2018
山东	≤ 2	≤ 3	《流域水污染物综合排放标准》DB37_3416-2018
江苏	≤ 1.5	≤ 10	《江苏省城镇污水处理厂污染物排放标准》DB32/4440-2022
上海	≤ 8	≤ 8	《上海市污水综合排放标准》DB31/199-2018
湖北	≤ 1.5	≤ 6	《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》DB42/1318-2017

目前相关标准现状分析

(I) 国内外相关水质与排放标准梳理及差异分析

氟化物污染治理的前提是建立完善的标准体系。当前我国已构建了“国家质量标准-行业排放标准-地方流域标准”三级框架，但在实际应用中，不同层级、不同行业的氟化物限值差异巨大，且部分重点流域存在指标缺失，导致环境监管与治理目标衔接不畅。

现行水质与排放标准体系的核心构成：

- **地表水环境质量基准：**依据GB 3838-2002，III类水体氟化物限值为1.0 mg/L，IV类为1.5 mg/L，这是水体保护的最终生态与健康目标，要求极为严格。
- **工业污水排放管控：**国家层面标准差异显著，综合污水一级标准为10 mg/L，而电子工业(GB 39731)宽松至20 mg/L，电池工业(GB 30484)则严控为8 mg/L，行业管控力度不均衡。
- **地方流域补充规范：**部分地方标准如天津市将排放限值收紧至1.5 mg/L，体现了地方从严管控的趋势，但仍有流域存在标准缺失问题。

⚠️ **关键问题：流域标准空白与监管真空**

在重点流域监管中发现，巢湖流域现行地标(DB34/2710-2016)未对氟化物指标作出明确规定，形成了监管上的“真空地带”。

这种“环境质量标准严、行业排放标准松、地方流域标准缺”的矛盾，导致含氟废水排放管控缺乏统一标尺，易造成流域水体氟化物累积性污染，亟需填补地方标准空白并统一管控要求。

总结来看，排放标准的宽严失衡与地方标准的缺失，是当前氟化物水污染防治面临的主要制度瓶颈，亟需针对性完善地方流域排放标准，实现与水环境质量目标的有效衔接。

目前相关标准现状分析

（2）当前标准体系存在的核心问题剖析

氟化物污染治理的有效性高度依赖标准体系的科学性与适配性。当前针对巢湖流域的标准供给不足、层级错位，使得企业合规排放与水体环境质量改善之间形成了明显的“剪刀差”，亟需重构适应流域特征的氟化物管控标准体系。

现行氟化物排放标准体系在巢湖流域应用中面临多重结构性矛盾：

- **标准“倒挂”效应显著：**企业排放限值（如电子行业20mg/L）远高于地表水环境质量标准（1.0-1.5mg/L），达标排放的叠加效应直接导致受纳水体氟化物超标，是巢湖支流污染的根源。
- **流域针对性规范缺失：**巢湖作为特殊水生态系统，尚无专属的氟化物排放标准，现有通用标准无法适配流域特征，难以落实“一湖一策”的精准化治理要求。
- **末端治理监管空白：**GB 18918-2002未对氟化物设控，城镇污水处理厂接收含氟工业废水后缺乏处理依据与监管抓手，成为污染转移的“隐性通道”。

这些标准体系的结构性缺陷，不仅削弱了环境监管的效能，也制约了巢湖流域水生态环境的系统修复，是当前氟化物污染治理必须突破的关键瓶颈。

同舟共济



标准错位剖析

国内外相关排放标准对比：“标准错位”的核心矛盾

当前我国氟化物排放管理面临一个核心制度悖论：企业严格遵循国家或行业规定的排放标准完成“合法”排污，但其排放的废水一旦汇入自然河流，却极易造成受纳水体氟化物浓度超出环境质量标准，形成“守法排污，违法入河”的治理困局。

现行氟化物排放标准体系的显著差异：

- **行业排放宽松：**《电子工业水污染物排放标准》中氟化物限值为20mg/L，这是企业合规排放的红线，但数值本身偏高。
- **地方标准收紧：**《安徽省半导体行业标准》（征求意见稿）将特别排放限值设定为8mg/L，虽严于国标，但与水质标准仍有差距。
- **水质标准严苛：**《地表水环境质量标准》（IV类）要求氟化物浓度 $\leq 1.5\text{mg/L}$ ，这是保障水体生态安全的底线，与行业排放标准差距悬殊。

20 vs 1.5

行业标准(mg/L) / 地表水环境质量标准(mg/L)
这一悬殊的数值差意味着，企业即使“达标”排放，其废水氟浓度仍远超河水承载能力。这种标准体系的错位，让环境执法陷入两难，也使得单纯依靠企业自律的末端治理难以从根本上解决流域氟污染问题。

这种“源头排放标准”与“末端质量标准”的严重脱节，是导致氟化物污染屡禁不止的制度根源，也倒逼我们必须重新审视和重构现有的氟化物排放管控体系。

PART-03

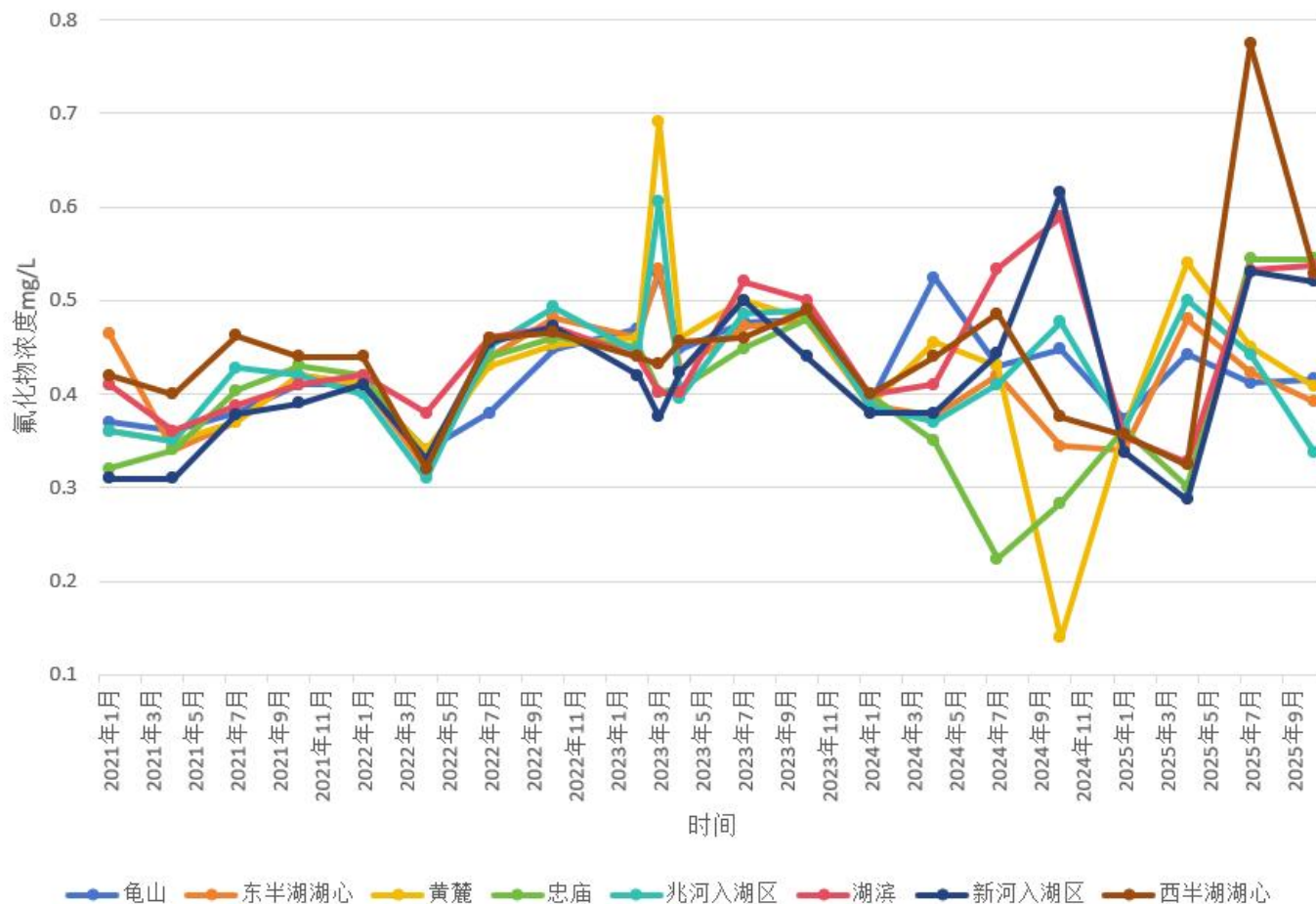
巢湖流域氟化物排放 标准制定方法



2021-2025 年，巢湖湖体氟化物整体均值为0.424mg/L，略高于入湖河流整体均值0.406mg/L，入湖河流是湖体氟化物的核心输入源，两者含量均呈现显著的季节性波动特征。

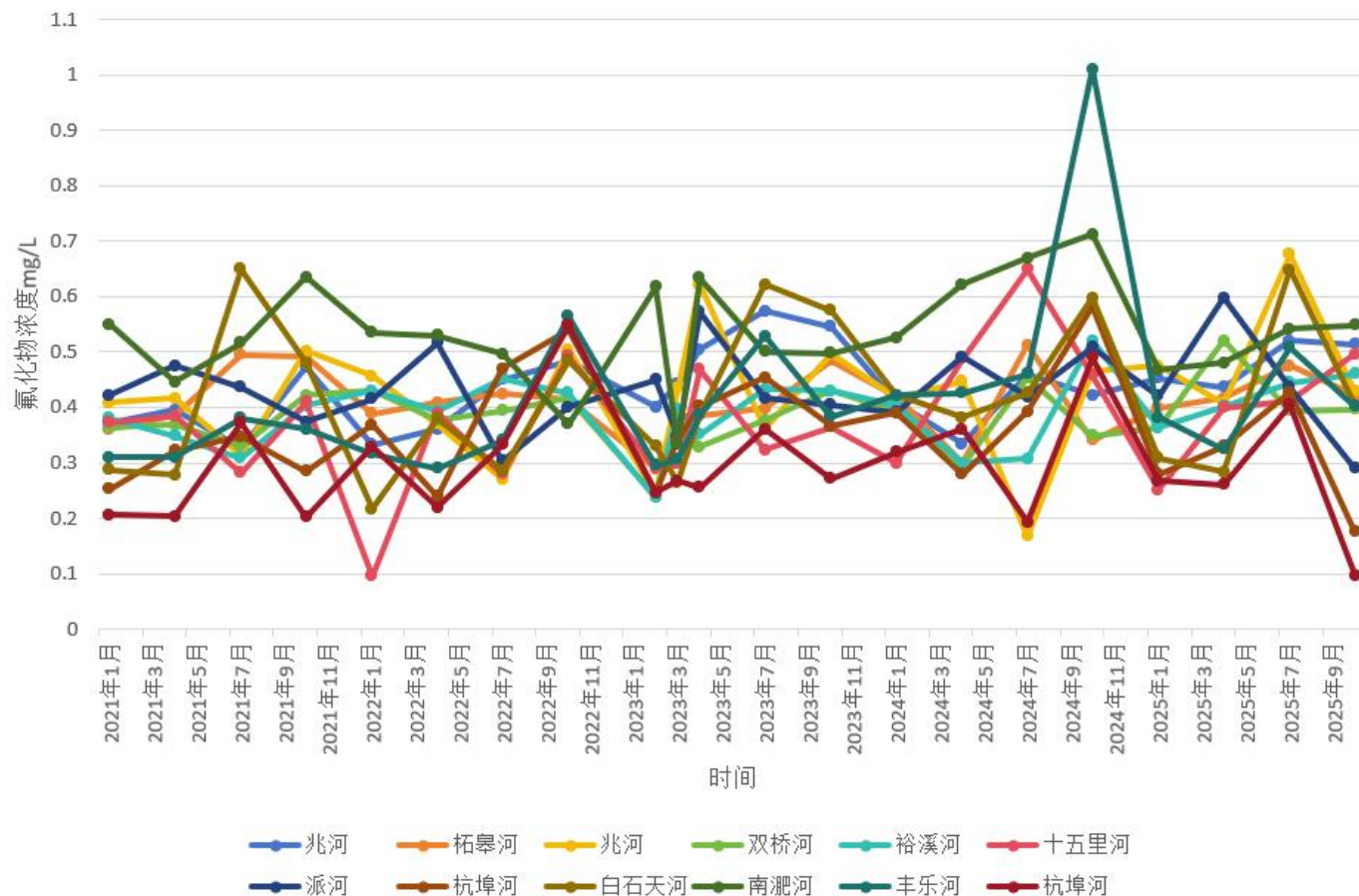
- 湖体 2025 年平均浓度较 2021 年上升 0.046mg/L，涨幅约 12.2%；
- 湖体空间差异：湖体各断面平均含量排名前 3 的是西半湖湖心、湖滨、兆河入湖区，整体呈现西半湖、入湖区含量高于东半湖、湖心区的特征。

2021-2025年巢湖湖体氟化物的含量及变化趋势



- 南淝河 2021-2025 年平均氟化物浓度达 0.535mg/L ，在所有入湖河流中排名第 1，其上游涉氟企业（如京东方等显示制造企业）、新站水质净化工程尾水排放，是南淝河氟化物含量持续偏高的核心影响因素；
- 河流排名：入湖河流平均含量排名前 3 的是南淝河、丰乐河、派河，均为流经合肥主城区及周边工业区的河流；
- 入湖河流 2025 年平均浓度较 2021 年上升 0.029mg/L ，涨幅约 7.7%。

2021-2025年巢湖入湖河流氟化物的含量及变化趋势



巢湖是国家重点治理的三大淡水湖泊之一（太湖、巢湖、滇池），是长江中下游重要的生态屏障，也是合肥市核心饮用水源地，属于国家重点保护的敏感水体。

- ❑ 饮用水标准要求氟化物 $\leq 1.0\text{mg/L}$ ，若排放废水执行 2mg/L 甚至 10mg/L 的标准，会直接导致巢湖水体氟化物浓度上升，威胁百万市民的饮用水安全；
- ❑ 巢湖是国家重点治理的富营养化湖泊，氟化物的持续输入会加剧水体生态压力，破坏水生生态系统的稳定性，与湖泊富营养化治理形成叠加效应；
- ❑ 合肥涉氟产业规模持续扩大，排放量快速增长，宽松的标准会导致企业治理动力不足，造成氟化物的累积性污染，给巢湖生态治理带来长期隐患。



2.2 巢湖流域排放标准阈值的确定

为解决现有行业排放标准宽松与巢湖流域环境容量不足、生态敏感性高之间的核心矛盾，必须突破国标约束，制定并实施契合流域水环境承载力的地方级特别排放限值，通过源头严控氟化物排放强度，保障巢湖水体生态安全与饮用水水源地质量。

核心建议：强制执行8 mg/L特别排放限值

依据安徽省正在制定的《半导体行业水污染物排放标准（征求意见稿）》，针对氟化物指标明确设立“特别排放限值”为8 mg/L。该限值的适用场景精准指向“国土开发密度较高、环境容量较小、生态环境脆弱”的重点管控区域，而巢湖流域作为长三角重要生态屏障，完全契合这一严苛管控的适用条件。

相较于国家现行的20 mg/L排放标准，8 mg/L的限值要求更为严格，能够从产业源头大幅削减氟化物排放总量，直接降低流域水环境的纳污负荷，为巢湖水质持续改善提供硬性标准支撑。



合理性分析：一是8 mg/L限值可直接衔接巢湖最终1.5 mg/L的水质目标，大幅减轻环境压力；二是当前主流深度处理技术已能稳定实现该指标，具备技术可行性；三是为污水处理厂的混合稀释与末端调控预留了充足的环境容量空间，兼顾治理实效与系统稳定性。

巢湖流域氟的水环境容量估算

水环境容量是指在满足既定水质目标的前提下，水体所能容纳的最大污染物负荷量，是实施水污染物总量控制、合理分配排污权的核心科学依据。对于氟化物污染治理而言，精准核算巢湖流域水体的氟环境容量，是平衡区域涉氟产业发展与水生态环境保护的关键环节。

一、核心计算公式与参数定义

水环境容量(W) = 稀释容量 + 自净容量 = $Q \times (C_s - C_b) + K \times Q \times C_s$ 。
其中Q为水体流量； C_s 为水质目标浓度（氟化物限值1.5 mg/L）； C_b 为水体背景浓度（巢湖流域约0.3 mg/L）；K为综合自净系数（氟化物化学性质稳定，水体自净作用极弱，K值近似为0）。

二、典型场景量化估算示例

假设某入湖支流流量Q为10 m³/s，因 $K \approx 0$ ，自净容量可忽略。经计算：
稀释容量 = $10 \times (1.5 - 0.3) = 12$ g/s，换算后日均容量约为1.0368吨/天。
这意味着该河道每天可接纳的氟化物总量阈值约为1吨，超过此值将导致入湖口水质超标。

环境容量的产业发展启示

传统认知中，严格的排放标准往往被视为产业发展的“紧箍咒”，但从水环境容量视角分析，执行更严格的氟化物排放浓度标准（如从20mg/L降至8mg/L），能在不突破水体总容量的前提下，允许企业排放更多的废水量，这不仅保障了水环境安全，更为区域涉氟产业的规模化、集聚化发展释放了宝贵的环境空间。

关键结论：科学核算容量是实现“治污”与“发展”双赢的基础。

巢湖流域作为安徽省重要的生态屏障与产业集聚带，氟的水环境容量核算结果直接指导区域排污许可发放与产业布局，为实现“水清岸绿产业优”的绿色发展目标提供了量化支撑。

巢湖流域氟化物排放标准制定方法与建议

(I) 标准制定的技术路线

本研究严格遵循《流域水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.3-2020）的规范要求，结合巢湖流域生态环境特征与社会经济发展实际，构建了科学系统的标准制定技术路线，确保标准的可行性、合理性与适用性。

技术路线的核心步骤解析：

- **目标导向：**以巢湖水体生态安全保护和城乡居民饮用水安全保障为根本出发点，锚定水质改善的核心目标。
- **源解析与推演：**全面调查流域含氟污染源，明确排放量与处理现状；综合运用水质模型与稀释容量法，结合技术经济可行性推导科学限值。
- **方案优化：**设定不同情景下的排放标准方案，从环境效益、经济成本、技术可达性等维度开展多方案比选论证。



在完成限值推导与方案确定后，还需配套提出政策、技术与管理三位一体的实施保障建议，包括强化污染源监管、推广先进治理技术、建立长效监测机制等，确保氟化物排放标准落地见效，切实维护巢湖流域水环境安全。

（2）基于生态安全的水质保护目标确定

基于氟化物对水生生物的毒性毒理数据，重点参考敏感物种0.2-1.2 mg/L的安全浓度范围，并结合巢湖部分湖区作为城市饮用水源地的核心功能定位，我们科学划分保护层级，制定差异化的水质保护目标，为流域氟化物污染防治提供明确的生态红线。

核心保护区管控要求：

针对饮用水源地、重要湿地等核心敏感区域，需执行最严格的保护标准。该区域直接关系到居民饮用水安全与珍稀水生生物生存，因此氟化物浓度需严格控制在 ≤ 1.0 mg/L，对应《地表水环境质量标准》GB 3838-2002 III类水质标准，确保生态系统与人体健康双重安全。

一般保护区管控要求：

针对其他湖体及主要入湖河流等一般保护区域，结合区域生态功能与水体自净能力，将氟化物浓度控制在 ≤ 1.5 mg/L，对应GB 3838-2002 IV类水质标准。此标准既兼顾了流域生态系统的稳定性，也为区域经济发展预留了合理的环境容量空间。

0.2 - 1.2 mg/L

敏感水生生物氟化物安全浓度基准范围，是制定水质保护目标的核心科学依据。结合巢湖流域“饮用水源+生态涵养”的双重功能属性，通过分级管控实现“精准治污、科学施策”，构建从源头防控到水体保护的全链条治理体系。

分级管控的水质保护目标既保障了饮用水源的绝对安全，又兼顾了流域生态环境的承载能力，为后续巢湖流域氟化物排放标准的制定提供了清晰、可量化的核心依据。

排放标准的技术评估

(1) 污染源分析与处理技术评估

含氟废水的处理技术选择直接决定排放标准的可行性。巢湖流域涉氟产业以电子、光伏、化工为主，废水成分复杂，氟浓度波动大。通过对石灰沉淀、混凝沉淀、吸附法及膜分离法四类主流技术的处理效果、运行成本及适用性进行系统评估，为排放标准的制定提供技术支撑。

主流除氟技术工艺特性对比：

- **石灰沉淀法：**出水氟浓度8-15 mg/L，吨水成本0.3-0.6元。优势是成本极低、工艺简单；劣势是处理效果差，无法满足严格排放标准。
- **混凝沉淀法：**出水氟浓度2-5 mg/L，吨水成本0.8-1.5元。处理效果优于石灰法，但仍难以达到1.5 mg/L以下的严格限值要求。
- **吸附法：**可实现深度除氟，出水 ≤ 1.0 mg/L，吨水成本1.3-3.0元。工艺成熟稳定，适合作为深度处理单元，对进水氟浓度有一定要求。
- **膜分离法(RO)：**出水氟浓度 ≤ 0.1 mg/L，效果最优，但吨水成本2.5-4.8元且产生浓盐水，需配套浓水处理设施，运营成本较高。

技术适配性分析

不同行业的含氟废水浓度差异显著，单一技术难以兼顾效果与经济性。对于高浓度含氟废水，需先通过化学沉淀法降低氟离子浓度，再采用吸附或膜分离进行深度处理，形成“分级处理”体系。目前的技术储备已完全能够支撑 ≤ 1.0 mg/L的排放标准落地，关键在于根据企业实际情况选择合理的工艺组合，并配套相应的成本补贴与监管机制。

核心结论：要实现 ≤ 1.5 mg/L甚至 ≤ 1.0 mg/L的严格排放标准，必须摒弃单一处理模式，采用“预处理（化学沉淀）+ 深度处理（吸附/膜分离）”的组合工艺，在保障达标排放的同时兼顾技术经济可行性。

(2) 排放标准限值建议

综合考虑巢湖流域水质保护目标、区域污染源排放特征以及现有治理技术的经济可行性，建议实行“分类、分区、分阶段”的差异化管控策略，既确保水环境安全，又兼顾企业的承受能力与技术升级空间，实现环境保护与产业发展的协同共赢。

01 分类限值：按行业特性精准管控

针对高污染风险行业实施从严管控，电子、光伏、电镀工业直接排放标准设定为5 mg/L；其他工业执行国标10 mg/L，同时鼓励企业通过技术改造主动提标至5 mg/L，推动行业整体减排。

02 分区限值：按排放去向分级施策

直排湖体或主要河流的废水严格执行5 mg/L限值；排入城镇污水处理厂的废水，建议设置8 mg/L的入口浓度红线，并要求污水处理厂逐步增设深度除氟工艺，保障尾水排放安全。

03 分阶段实施：预留技术升级过渡期

近期（2027-2029年）：发布新标准，新建企业严格执行5 mg/L限值，现有企业启动技术改造与工艺升级，逐步降低排放浓度。

远期（2030年以后）：实现所有企业全面达标排放，并开展环境效益评估，根据流域水质改善需求，研究进一步将限值收紧至2 mg/L的可行性，持续提升巢湖流域水环境质量。

该差异化管控策略既解决了当前重点行业的高氟排放问题，又通过分阶段实施为企业提供了合理的技术改造周期，同时为未来水环境质量持续改善预留了管控空间，是科学、务实且具有前瞻性的标准制定路径。

PART-04

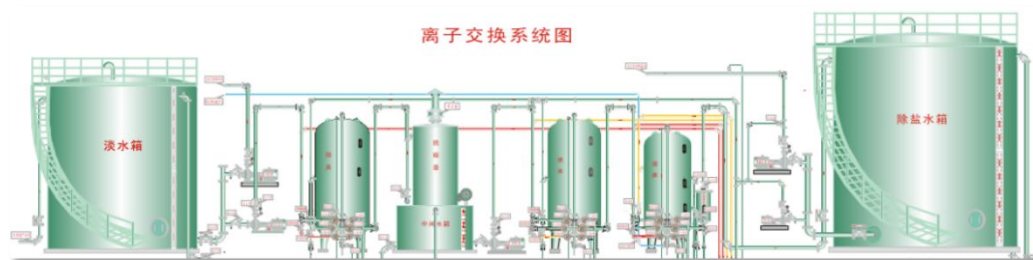
基于达标排放的含氟废水 水处理技术



目前，国内外对含氟废水常用的处理方法有沉淀法、离子交换法、电絮凝法、吸附法和膜法等。这些方法在成本、效果、工序、设备更换频率上都有着不同程度的优缺点。



混凝沉淀技术



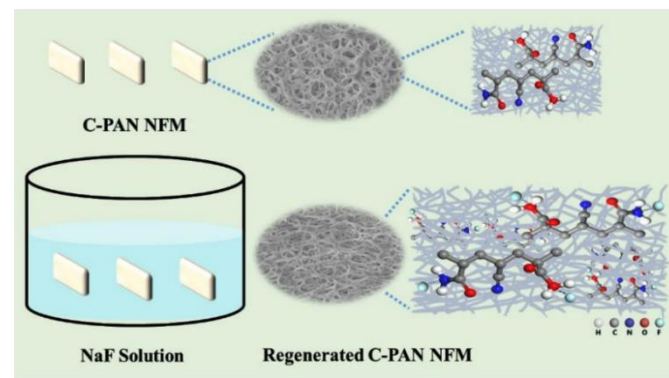
离子交换技术



电絮凝法



膜处理技术



吸附技术

4.1 沉淀法

沉淀法包括化学沉淀法和混凝沉淀法，是发展较早也较为成熟的一种除氟方法，可应用于高氟地下水的处理，但在氟含量1000 mg/L 以上的高浓度工业废水的预处理应用中更为普遍。

化学沉淀法:

通过加入石灰（CaO或Ca(OH)₂）生成CaF₂沉淀。化学式： $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

优点：成本低，操作简单，对高氟污水效果较好。

缺点：

- ❑ 氟残留浓度通常只能降至10-15 mg/L（和CaF₂本身的溶解度有关见右图），难以满足严格排放标准。
- ❑ 污泥量大：需处理大量含氟污泥，且污泥稳定性差，可能造成二次污染。
- ❑ pH要求高：需维持pH > 10，后续需中和处理，增加成本。

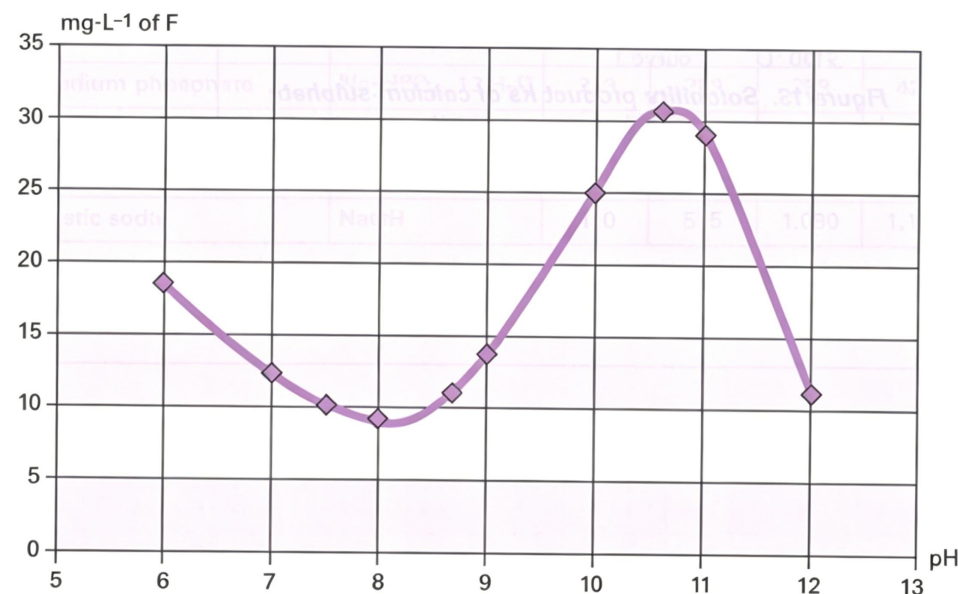
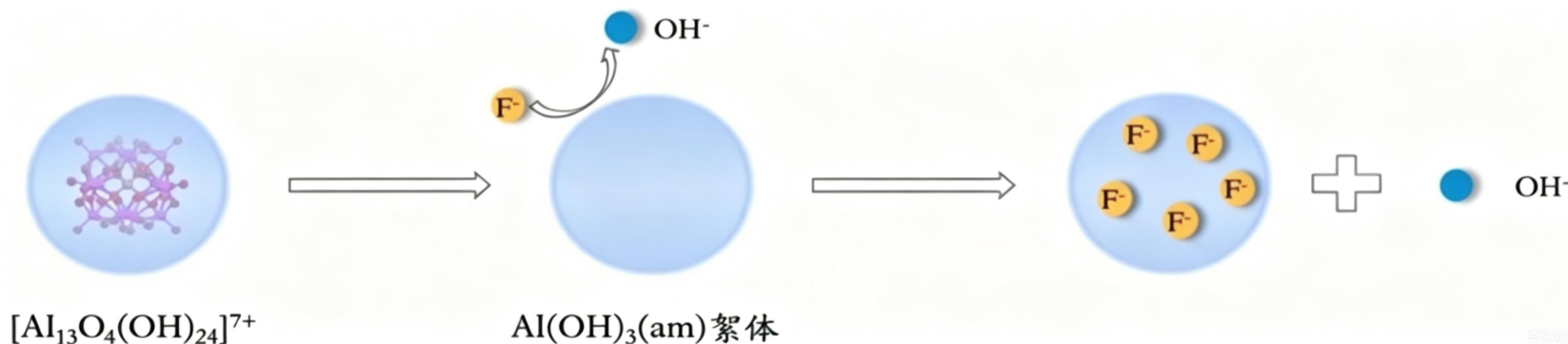


Figure 15. Solubility of CaF₂ depending on pH

4.1 沉淀法

混凝沉淀法：

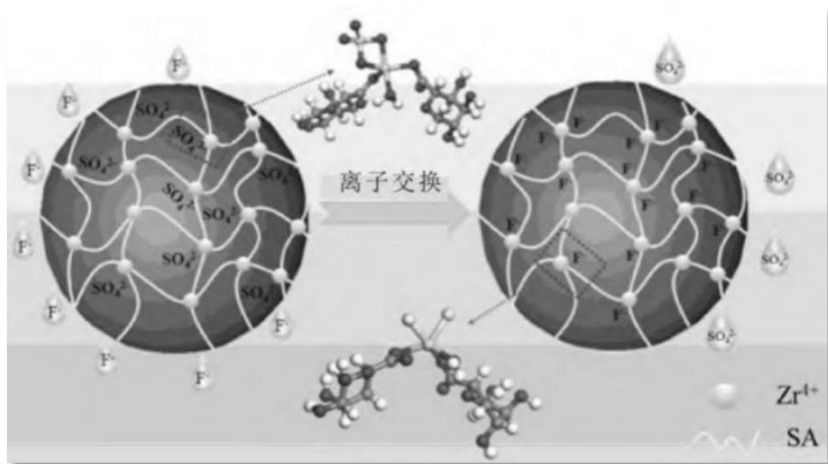
通过投加硫酸铝、聚合氯化铝（PAC）等，利用铝盐与氟离子的络合以及金属盐水解中间产物和最后生成的胶体矾花对氟离子的配体交换、物理吸附、卷扫作用去除水中的氟离子。



- ❑ 采用高密度沉淀池工艺，投加铝盐可达到较高的除氟效率，可将氟浓度降至1.0mg/L以下，适合中低浓度污水或地下水为水源的自来水厂。
- ❑ 对沉淀工艺的要求较高，自动化程度要求高对pH控制要求高，需精确控制在偏酸性条件。
- ❑ 常规高效沉淀池药剂投加量大，采用除氟专用高效沉淀池可大幅减少药剂投加量。
- ❑ 铝残留风险：过量铝可能引入二次污染（如铝离子超标）

4.2 离子交换法

离子交换法也叫离子交换树脂法，离子交换树脂是一种高聚物电解质，其结构一般呈网状，主要由三部分组成：不规则的大分子骨架，连接在骨架上的功能基团和与功能基团所带电荷相反的可交换离子（反离子）。



离子交换树脂除氟原理图

原理：

利用阴离子交换树脂上的功能基团具有的阴离子交换性能，从水中将氟离子交换到树脂中，达到除氟目的。

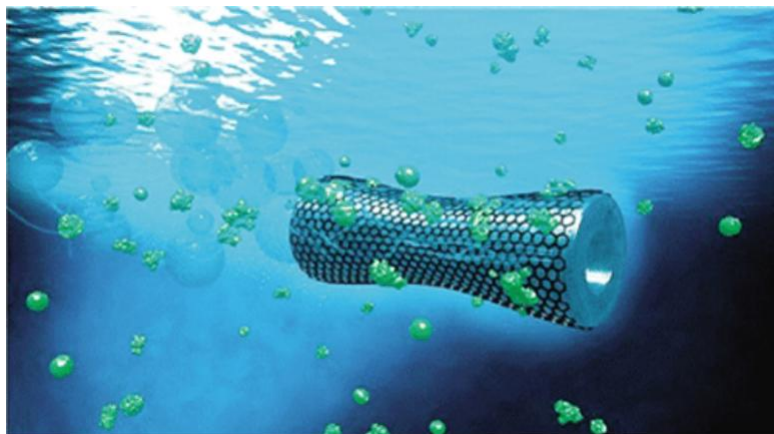
由于常规阴离子交换树脂交换容量和适用范围较差，且地下水中一般共存有氯离子、硫酸根、硝酸根等阴离子，对氟离子的去除造成很大影响，能明显降低除氟效果，因此改性离子交换树脂是提升离子交换法除氟效果的有效方法。

4.3 吸附法

纳米材料深度除氟技术

吸附法是一种在环境、水处理、地球化学等多领域有广泛应用的处理方法。

原理:利用具有较大比表面积、丰富微孔或大量表面活性官能团、活性位点的孔隙介质作为吸附剂，通过多种物理、化学作用吸附溶液中的污染物，使污染物附着于吸附剂的微孔或表面活性位点，来达到去除污染物的目的。



污染物在孔隙介质表面的吸附从理论上分三个步骤：

- ①外传质，即污染物从溶液中穿过孔隙介质周围的边界层传输或扩散到孔隙介质的外表面；
- ②污染物在孔隙介质表面吸附；
- ③通过颗粒内扩散转移到孔隙介质的内表面。

吸附剂在吸附完成后，还可以通过洗脱液进行解吸，从而实现吸附剂的再生利用。

4.3 吸附法

传统普通强碱阴离子树脂缺点：氟选择性差、易受硫酸根 / 磷酸根 / 硅酸根干扰、吸附容量低、再生频繁、树脂装填量大、一次性采购成本高。

- 载锆纳米树脂**：在吸附容量和再生性能上表现出色。以南京大学团队研究的NDA-F树脂为例，在中性（pH=7）条件下吸附容量可达56.62mg/g，在酸性（pH=3）条件下甚至高达195.43mg/g；其脱附率可稳定>90%，且金属溶出少，pH适用范围广（3.0-9.0）。
- 铝型螯合树脂**：成本相对较低，但性能有一定局限。以ZGF-1树脂为例，pH=7时吸附容量约17.97mg/g，且pH≤6或≥8时易出现铝离子溶出，在pH=3时溶出率高达17.9%，因此更适用于中性环境。D406树脂经过5次循环再生，吸附性能仅下降5.1%，再生性能良好，但同样需关注铝溶出问题。

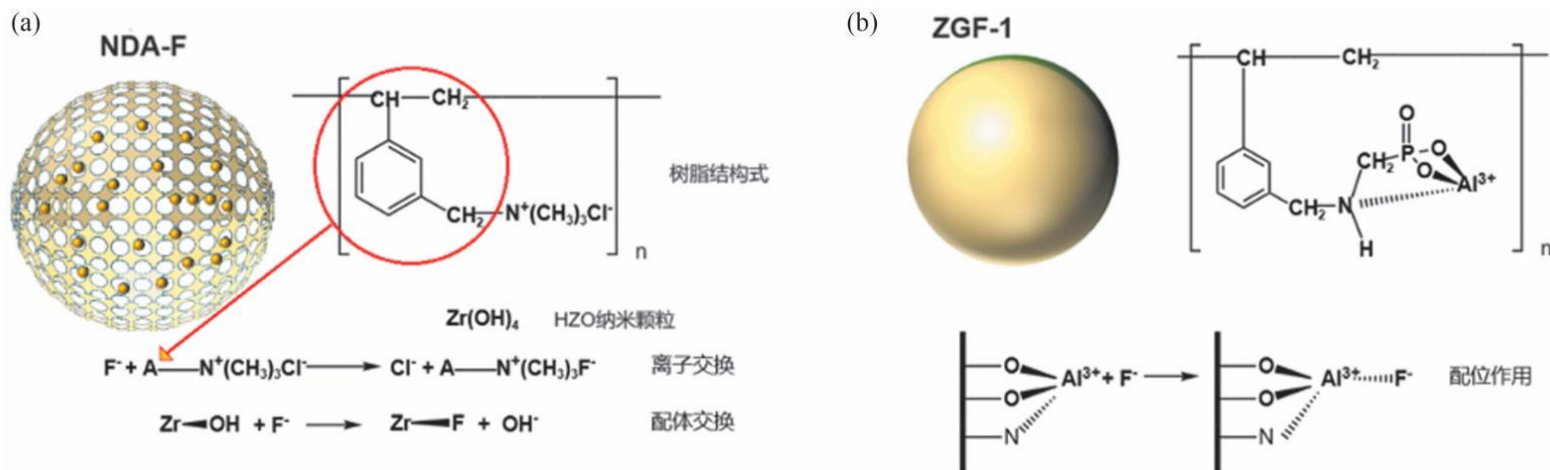


图 铝型螯合树脂 ZGF-1(a)与载锆纳米树脂NDA-F(b)的结构与除氟机理示意图



4.3 吸附法

树脂再生优化:再生效率直接决定了树脂的使用寿命和运行成本。

精准控制再生条件，延长寿命

针对特定树脂，优化再生剂用量是核心。研究表明，对于某锆基纳米吸附树脂，当再生时碱液与树脂体积比大于12时，树脂经过10次以上循环再生后，仍能保持稳定的吸附能力，有效延长了使用寿命。

采用高效脱附剂，提升再生率

不同树脂需匹配特定再生剂。例如，载锆纳米树脂（NDA-F）使用1%-2%的NaCl溶液即可高效脱附；而铝型螯合树脂（ZGF-1）需要5%的 AlCl_3 溶液。选择正确的再生剂，是保证再生率>90%的关键。

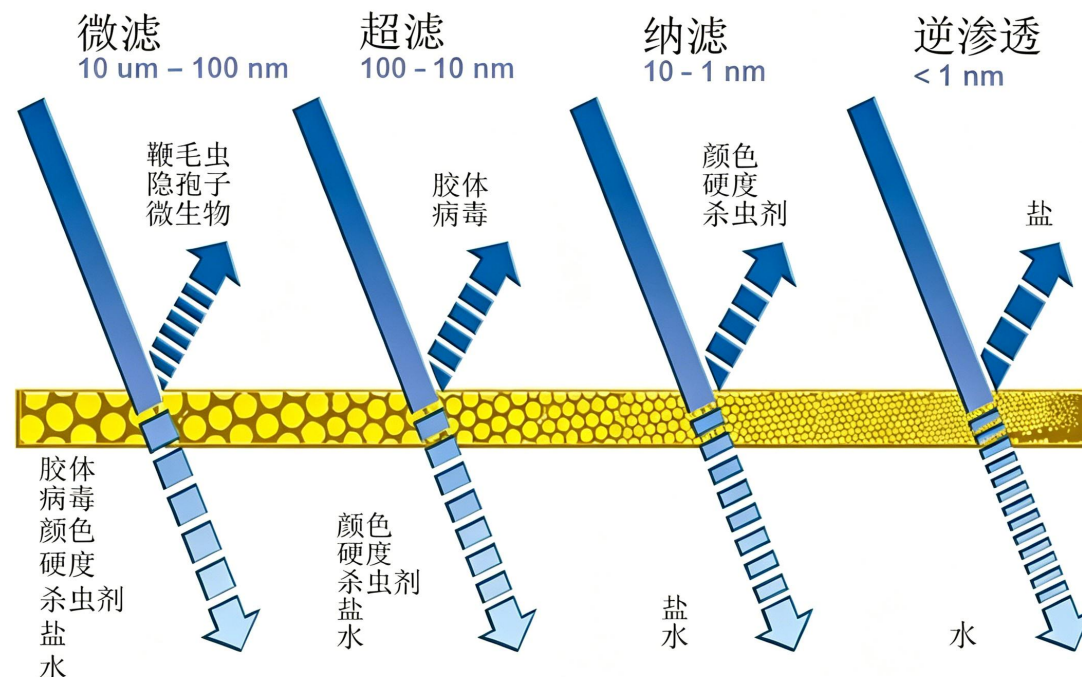
再生废液资源化，变废为宝

可以将再生废液作为絮凝剂回用到前段的混凝沉淀系统中，这样既处理了废液，又实现了氟化物的最终资源化（以污泥形式排出），实现系统内循环，降低综合成本。

4.4 膜分离技术

膜分离技术是指利用半透膜的选择透过性来分离、浓缩和纯化溶液中不同粒径的可溶性盐的方法，对悬浮固体、农药、有机污染物、无机污染物和微生物等都有较好的去除效果。

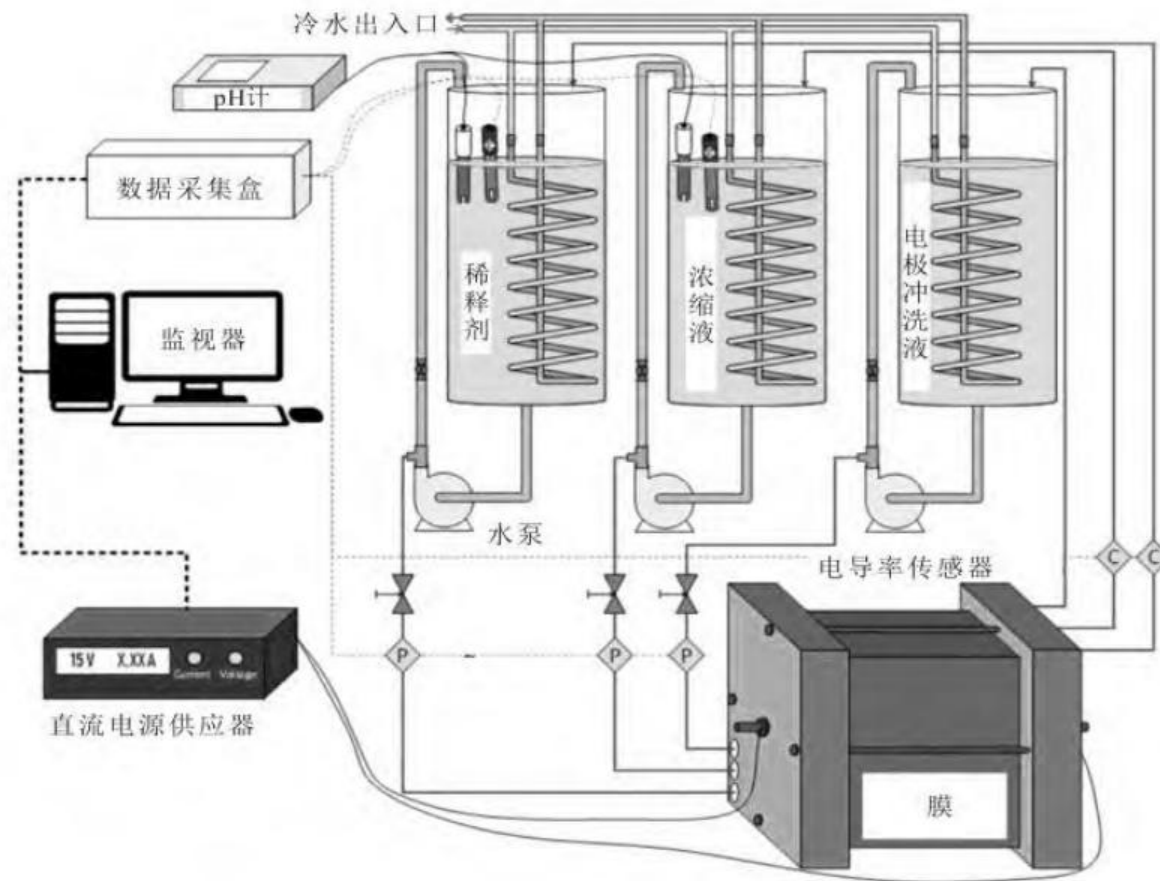
在废水除氟领域比较常用的膜分离方法包括电渗析、反渗透和纳滤，膜分离技术在除氟领域受到关注主要是因为工作环境要求低、氟去除性能优越效果可靠，跟其他技术结合有着良好的发展前景。



4.4 膜分离技术

电渗析

电渗析技术研究始于20世纪初期的德国，除氟的原理是以直流电源为动力，通过在半透膜两端施加直流电场，使溶液中阴、阳离子作定向迁移，带正电的其他离子流向阴极，带负电的氟离子流向阳极，最终浓室的含氟水成为浓缩水，淡室的含氟水逐渐变成淡化水，从而达到除氟的目的。



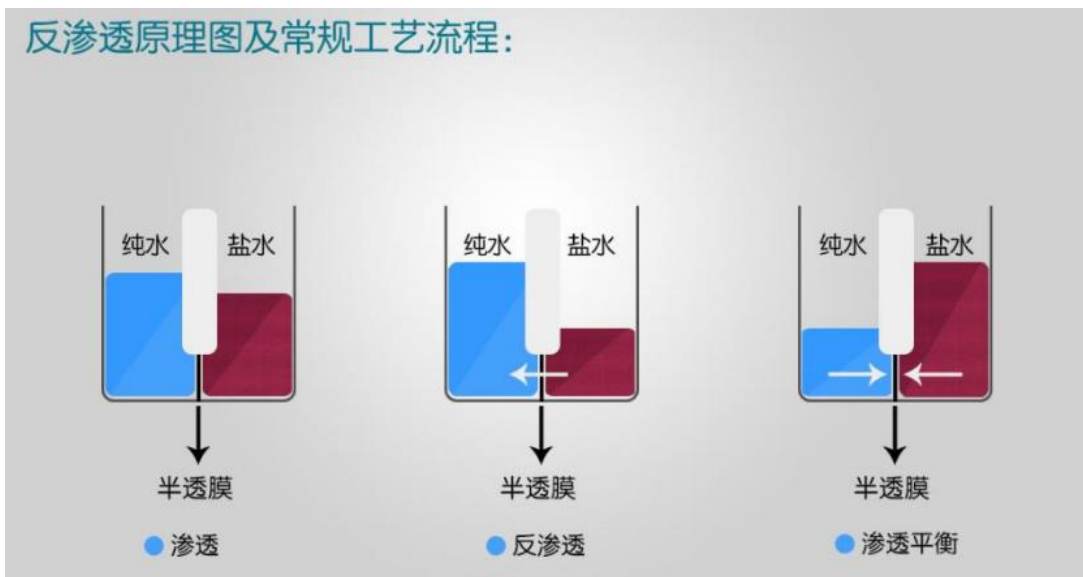
电渗析

4.4 膜分离技术

反渗透：

指自然渗透的反过程，该技术仅需要将足够的压力施加在半透膜液体浓度较高的一端，利用膜的选择透过性，克服渗透压使溶剂流向低浓度一侧以实现分离的目的。

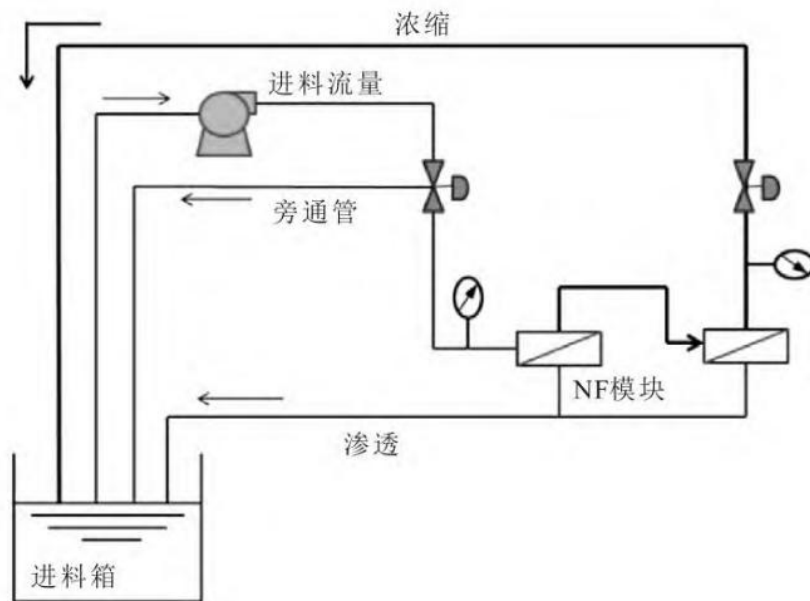
反渗透原理图及常规工艺流程：



反渗透

纳滤：

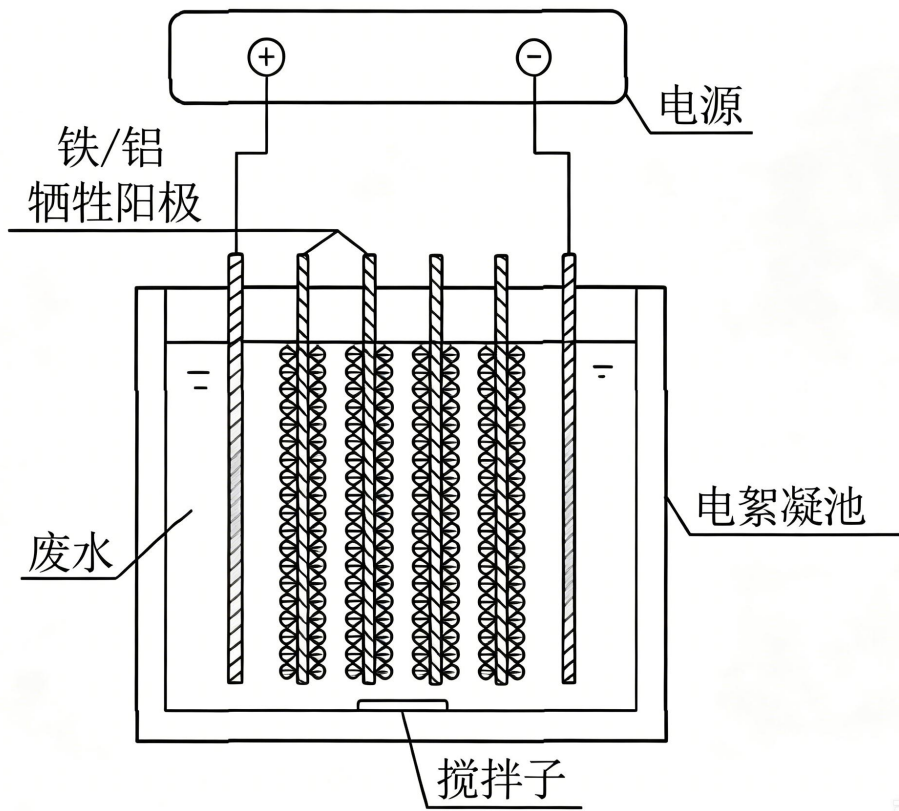
与反渗透技术相比，纳滤是一种较新的膜处理技术，具有水通量大、水回收率高、操作压力低等特点。



纳滤

4.5 电絮凝法

电絮凝法（Electro coagulation, EC）最早在20世纪初应用于处理轮船舱底的污水，但由于能耗问题，直到1946年才开始大规模应用于饮用水的处理。



原理:在外加电场的作用下，可溶解金属阳极产生大量金属阳离子，而阴极则通过电解水产生氢氧根离子和氢气。

阳离子通过一系列水解、聚合作用等得到的水解产物遇氢氧根离子生成一系列氢氧化物和多核羟基络合物，这些络合物作为絮凝剂对水中氟离子发生吸附、网捕等作用。

含氟废水处理工艺对比

含氟废水处理工艺	适用条件	工艺优势	存在问题	应用现状	发展方向
化学沉淀法	高浓度含氟废水	工艺简单、成本低	难以达标排放、产物难以沉降	工业化多	资源化回收方向发展
物理吸附法	低浓度含氟废水	工艺简单、除氟效果好	成本较高、产物回收困难	工业化少	吸附剂多样化、高效化发展
化学沉淀-物理吸附法	适用性广	适用性广、除氟效果好	产物回收困难	工业化多	资源化回收方向发展
电凝聚技术	对除氟后液要求高	杂质离子引入少	成本高，电极清理困难	工业化少	高效化发展
膜分离技术	复杂含氟废水	不引入杂质离子、除氟效果好	成本极高	工业化少	降低成本方向发展
离子交换技术	低浓度含氟废水	净化效果好	树脂再生带来氟二次污染	工业化少	资源化回收方向发展
微生物处理技术	有机含氟废水	解决有机含氟废水难处理难题	生产效率低、工作条件严苛	工业化少	新型菌株培养方向发展



目前，氟化物去除方法主要有吸附法、膜法、离子交换法、化学药剂法等，主要优劣势对比如下表所示。从设备投资成本、运营管理水平、吨水成本等角度考虑，业主单位更加倾向于化学药剂法。**化学药剂法**可利用现场现有系统，无需新建设备设施，节省大量投资，系统管理运行简便。

表 4 氟化物主要去除方法优劣势

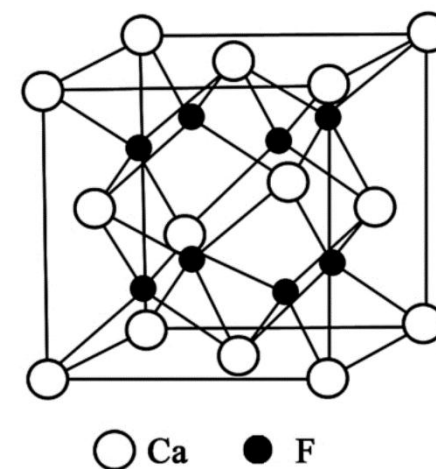
除氟方法	产品	优势	劣势
吸附法	活性氧化铝、羟基磷灰石、改性硅凝胶、骨碳等	循环利用、低浓度小水量适用	设备投资高、吸附容量小、用量大、吸附剂价格高、二次污染、浓水问题
膜法	反渗透、电渗析等	超低排放	投资大、能耗高、运营管理要求高、进水水质要求高、污堵、浓水问题
离子交换法	树脂	超低排放、低浓度小水量适用	投资大、进水水质要求高、结垢污堵、浓水问题
化学药剂法	石灰、氯化钙、铝盐、铁盐、深度除氟剂	简便快捷、无需投资、达标排放、高/低浓度大水量均适用	污泥量相对较大

钙盐沉积方法:

去除机理：氟化钙溶度积 $K_{sp}=5.3 \times 10^{-9}$ 比较小

水溶解性0.015g每100g水室温下可溶解的浓度即：
150mg/L, 氟离子控制在20ppm比较有效

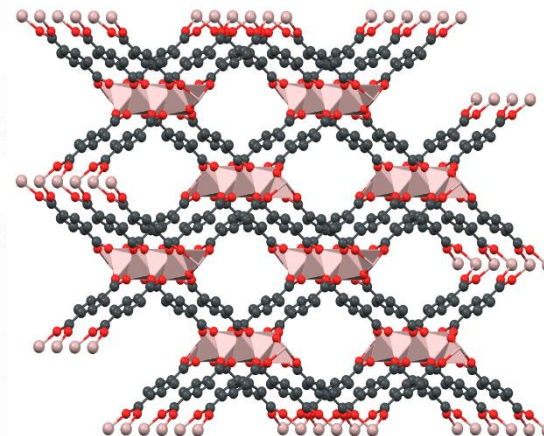
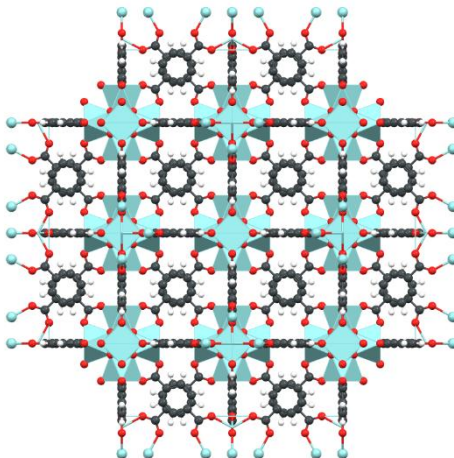
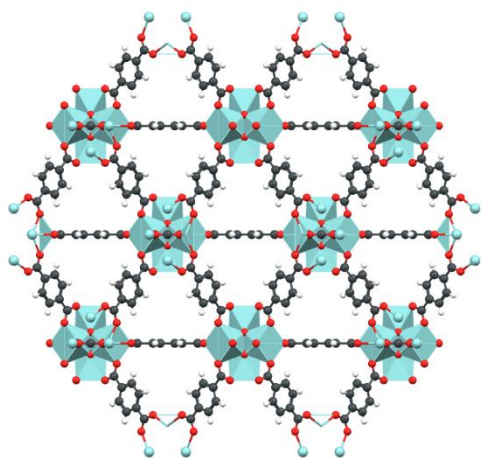
缺陷：泥量大





MOF新材料吸附法：

ZIF系列MOF结构材料机理：晶体缺陷配位氟离子，实现吸附水中氟离子的功能



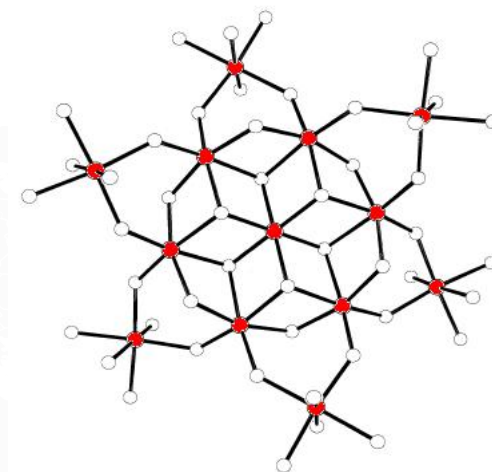
MOF材料氟离子吸附剂（已经获得中国和美国专利）



多位点聚合多种类铝盐：

氟去除机理：氟离子替代羟基，形成晶体结构氟化铝

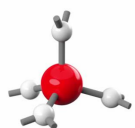
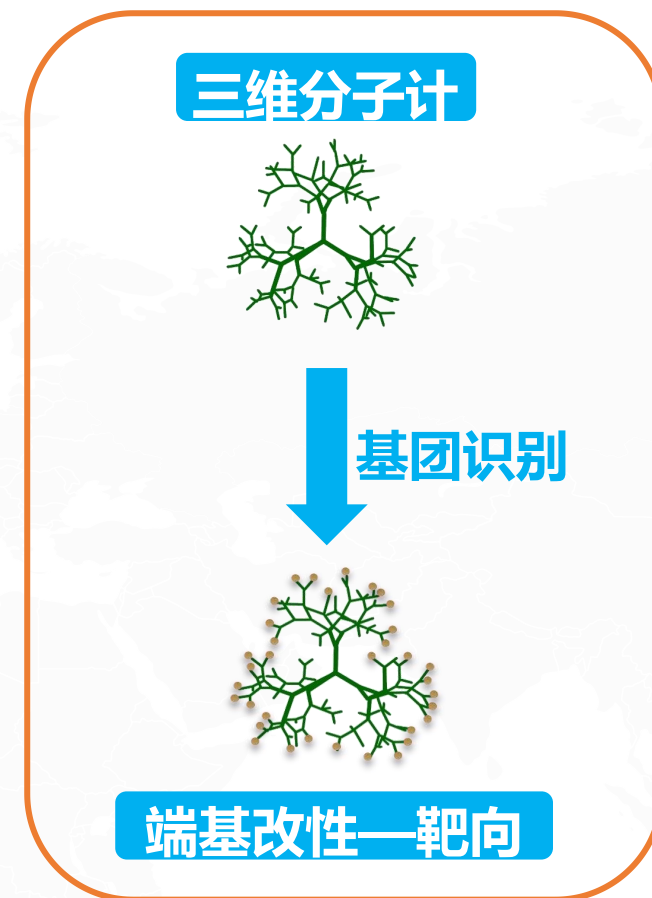
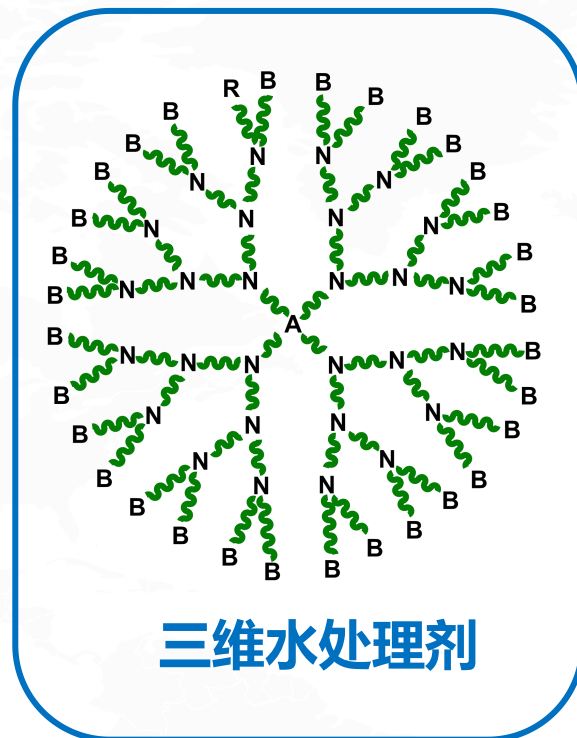
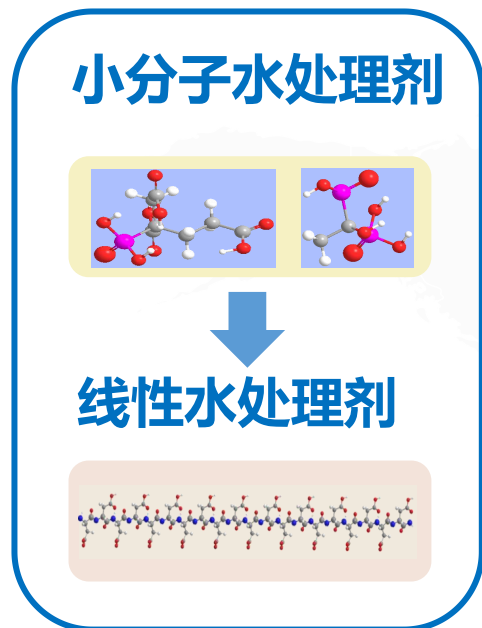
- $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_5^{5+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$ 、 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 、 $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$
- **$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ (Al_{13})**
- $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{15}^{48+}$
- $\text{Al}_x(\text{OH})_{3x}$



Al_{13} 结构图

氟化物减排技术：聚合物法（实际应用）

端基改性球状三维聚合物：



氟去除机理：端基螯合、结构网捕、介孔吸附等协同作用。

加药量较市面常规除氟剂可降低约50%。

基于镧镁改性牛骨生物炭的高效除氟除磷技术

严峻的环境挑战：半导体废水污染



产业扩张催生污染：全球AI产业飞速发展推动半导体制造规模扩张，生产流程中释放大量含氟(F^-)和磷(PO_4^{3-})的工业废水，成为水体污染的重要来源。



生态与健康双重威胁：高浓度污染物易引发水体富营养化，破坏水生生态平衡；同时通过食物链富集威胁公众健康，相关排放面临日益严格的环保法规限制。



现有技术的成本瓶颈：传统物理化学处理工艺成本高昂、操作复杂，难以大规模推广，亟需开发高效、经济且环境友好的新型处理技术。

创新方案：“以废治废”资源化利用

核心思想：将城市固体废物——废弃牛骨作为原料，通过热解与双金属改性工艺，制备高性能吸附剂，实现“变废为宝”与废水净化的双重目标。



原料预处理

收集废弃牛骨，经清洗、干燥、粉碎处理，获得均匀骨粉原料。



生物炭制备

在450°C无氧环境下热解骨粉，得到多孔结构的原始生物炭(BC)。



双金属改性(BCLM)

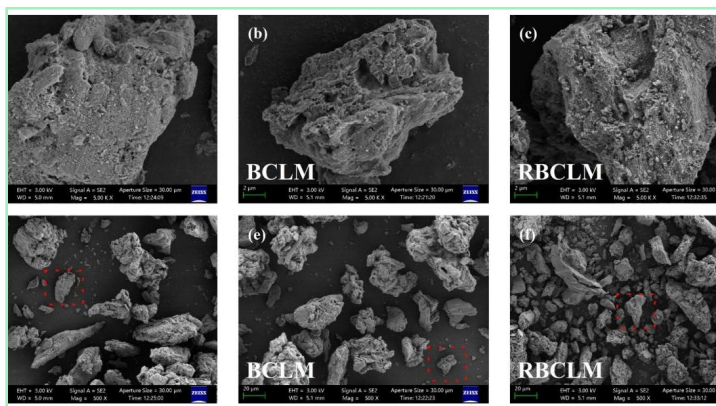
引入镧(La)和镁(Mg)对BC进行改性，构建高效吸附活性位点。



对照体系构建

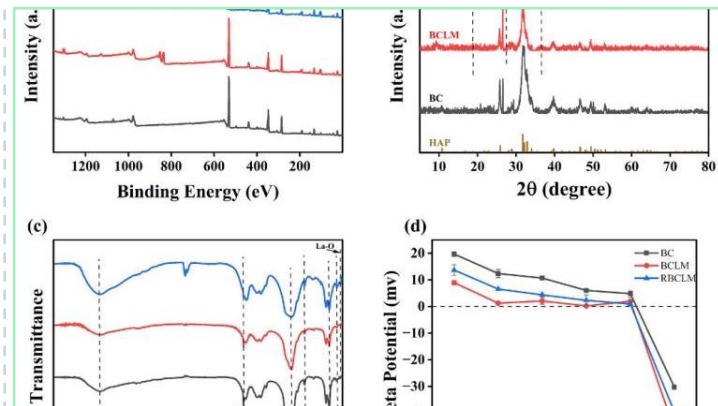
制备原始BC及再热解改性RBCLM，形成完整的材料性能对比维度。

材料表征与吸附机理



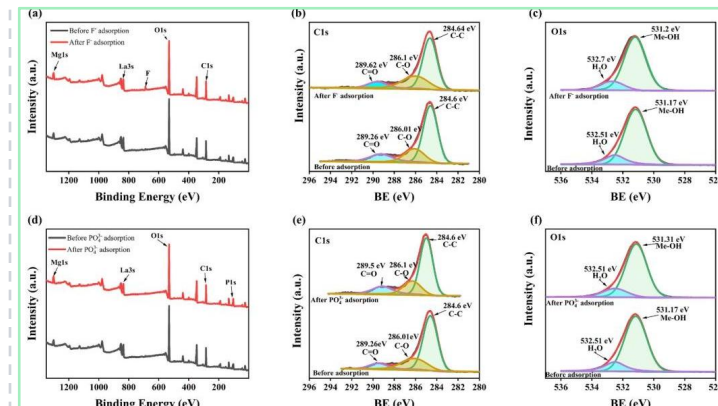
01. SEM 形貌分析

BCLM表面附着大量La-Mg氧化物颗粒，形成粗糙多孔结构，为阴离子吸附提供了丰富的活性位点与接触面积。



02. 物相与化学态证实

XPS与XRD图谱证实La、Mg成功负载并形成Mg(OH)₂与La(OH)₃氢氧化物晶相，Zeta电位显示材料在宽pH范围内呈正电性。



03. 吸附作用直接证据

吸附后XPS结合能的偏移与新特征峰的出现，直观反映了表面官能团的质子化及金属离子与目标阴离子的成键作用。

配位体交换机制

材料表面丰富的La-OH与Mg-OH基团作为活性位点，其羟基(-OH)可与F⁻、PO₄³⁻发生配体交换，实现目标离子的特异性结合。

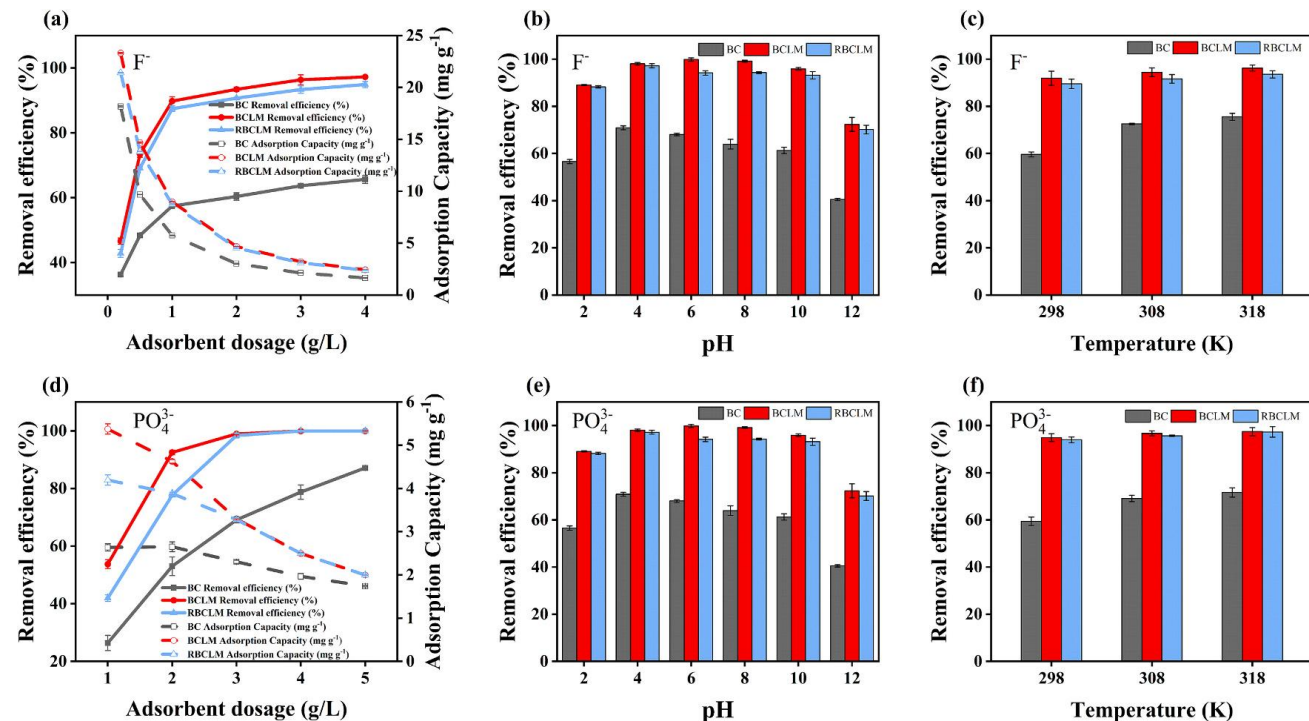
静电吸引作用

BCLM在环境pH下带正电荷，通过库仑力强力吸引水溶液中带负电的F⁻和PO₄³⁻离子，是吸附过程的重要驱动力之一。

化学沉淀效应

La³⁺与PO₄³⁻生成难溶LaPO₄沉淀，La³⁺/Mg²⁺与F⁻形成稳定金属氟化物，通过共沉淀作用进一步固定目标污染物。

性能评估与结论



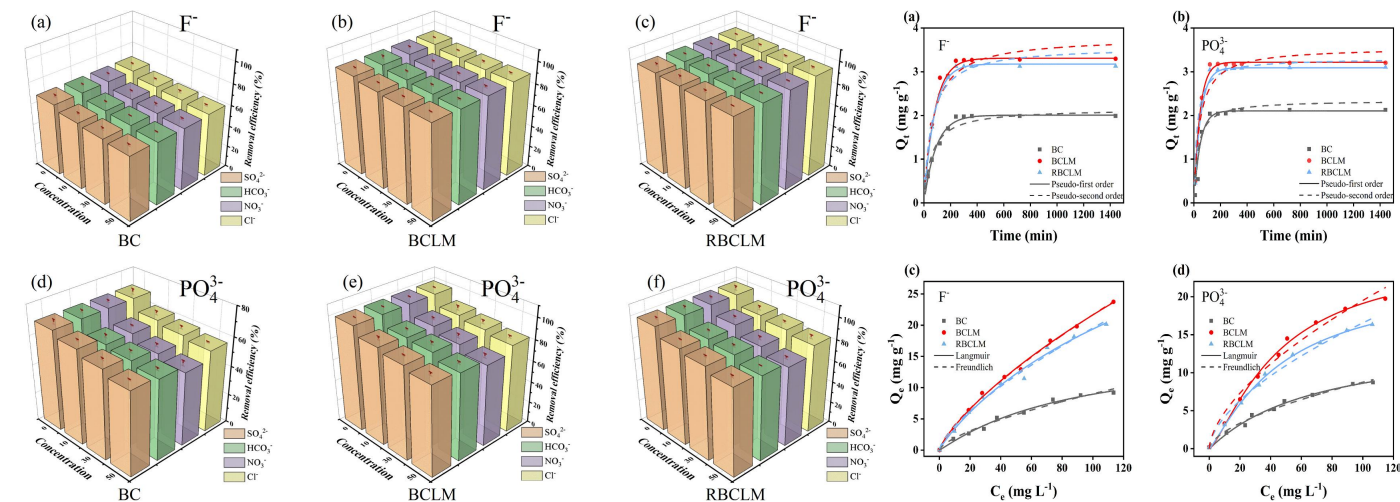
图中展示了BCLM在5次吸附-解吸循环中对 F^- 和 PO_4^{3-} 的去除效率。结果表明，材料在多次循环后仍保持极高的稳定性，去除效率极低，具备优异的可重复使用性。

01. 卓越的吸附与再生表现

在最佳条件下对 F^- 和 PO_4^{3-} 去除率均超98%；经5次循环后， F^- 去除率仍>89%， PO_4^{3-} 去除率仍>93%，循环稳定性极佳。

02. 极具竞争力的经济成本

处理1000L含1mg/L目标污染物的废水，成本仅约4.5美元。相比传统化学沉淀法，大幅降低了运行成本，具备规模化应用潜力。



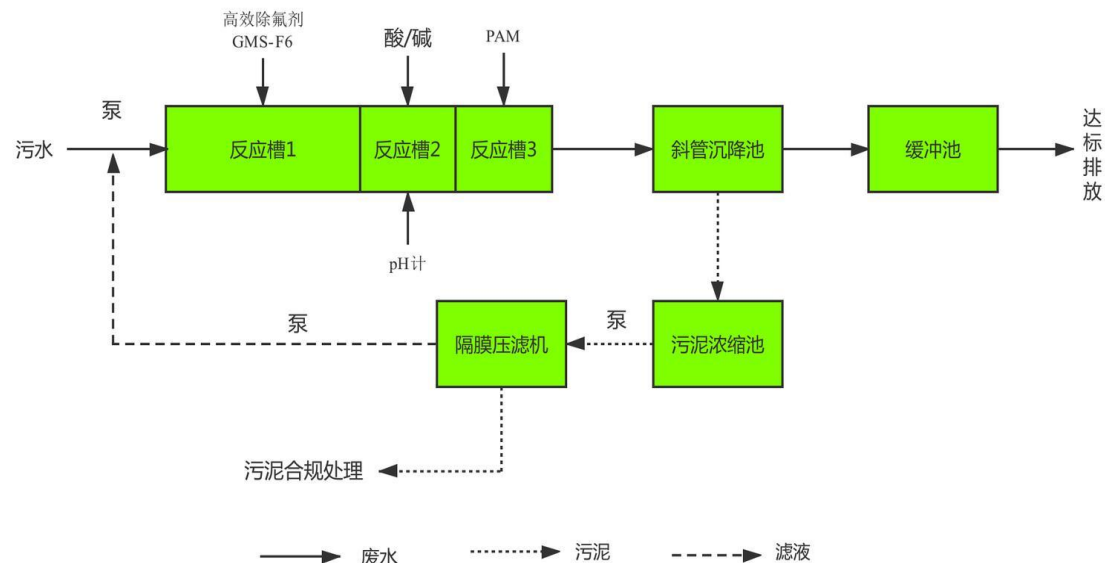
核心结论：成功制备的La-Mg改性牛骨生物炭（BCLM）通过多重机制协同作用，实现了高效、环保、经济的“以废治废”，为半导体行业氟磷废水处理提供了全新的解决方案。

巢湖流域含氟废水处理工艺优化方案建议

结合巢湖流域的产业结构特点与区域水质管控目标，针对不同浓度梯度的含氟废水，建议采用“分类收集、分质处理、组合工艺、深度净化”的系统性优化策略，通过差异化技术适配实现高效除氟与稳定达标排放。

核心工艺路线的梯度化适配方案：

- **高浓度废水预处理 (>100 mg/L)：**优先采用“化学沉淀法”进行前端减量化处理，利用钙盐、铝盐等药剂与氟离子生成难溶沉淀物，快速将氟浓度降至20-30 mg/L区间，降低后续处理负荷。
- **中浓度废水提标处理 (20-100 mg/L)：**采用“混凝沉淀法”强化处理，或直接投加高效除氟剂进行靶向吸附，进一步将氟浓度削减至8 mg/L以下，满足次级处理标准。
- **深度净化保障出水达标：**增设“吸附法”或“膜分离法”作为末端保障工艺，通过离子交换树脂、反渗透膜等技术手段，确保最终出水氟浓度稳定控制在1.5 mg/L以下的严格标准。



在设施建设层面，需加快推进巢湖流域含氟废水集中处理中心的规划与落地，同时对现有城镇污水处理厂开展专项除氟工艺升级改造，补齐基础设施短板，构建全域覆盖的含氟废水治理体系。

PART-05

典型案例分析

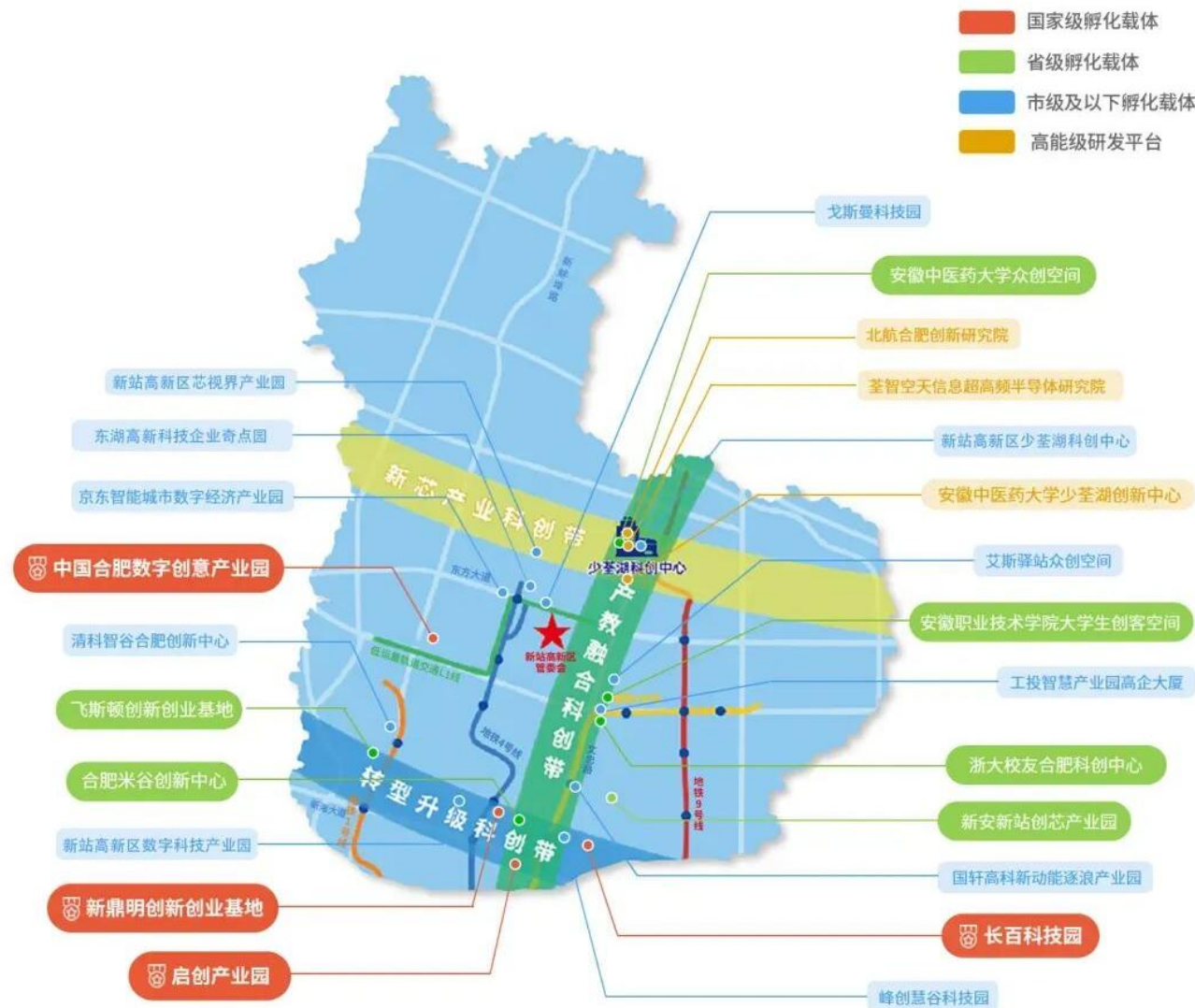


新站高新区科创载体热力图

5.1 项目背景

合肥新站高新技术产业开发区是合肥市新型显示、半导体、光伏等战略性新兴产业的核心集聚区，区内集聚了京东方等一大批行业龙头企业，这些企业在生产过程中产生的含氟废水，经企业预处理后，需排入新站水质净化工程进行集中处理，处理后的尾水最终排入南淝河，进入巢湖流域。

随着巢湖流域生态环境保护要求的持续提高，以及区域涉氟产业规模的快速扩张，原有的处理工艺已无法满足氟化物深度处理的需求，无法实现尾水稳定达标至1.0mg/L以下。



5.2 项目概况

- **项目名称：**合肥新站水质净化工程
- **项目位置：**合肥市新站高新技术产业开发区
- **设计处理规模：**15 万 m^3/d ，实际运行规模 12-15 万 m^3/d
- **进水水质：**进水为新站区内工业企业预处理后的含氟废水，氟化物进水浓度 10-50mg/L，同时含有一定量的悬浮物、COD、总磷等污染物。
- **出水要求：**尾水排入南淝河，最终进入巢湖，执行《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）III 类水标准，核心控制指标氟化物浓度 $\leq 1.0\text{mg/L}$ ，同时满足其他污染物的排放要求。



4.3 核心处理工艺

项目采用“源头剥离、分类收集、专管输送、集中处理”模式，核心除氟工艺为两级混凝沉淀+深度处理组合工艺。

- **一级混凝沉淀**：进行氟化物的初始去除，将进水高浓度氟降至适中水平；
- **二级混凝沉淀**：进行氟化物的深度去除，通过药剂投加组合调配，两级混凝沉淀可实现氟化物降至3.0 mg/L；
- **深度处理单元**：设置树脂吸附（或等效深度除氟工艺），对出水氟化物进一步处理，确保稳定达到 ≤ 1.0 mg/L的设计出水标准。



新站高新区综合水质净化工程

5.4 技术特点

工艺先进

两级混凝沉淀深度除氟 + 生物处理 + 臭氧催化氧化 + 常规处理，构建多道污染物去除屏障。

智慧节能

BIM技术协同设计，氟预警决策控制系统，绿色采光、光伏发电、智慧照明、智能通风。



集约高效

多阶梯高程设计，地下箱体布置，实现功能性与经济性统一。

生态融合

上盖体育公园，从“邻避”到“邻利”。

PART-06

结论与展望

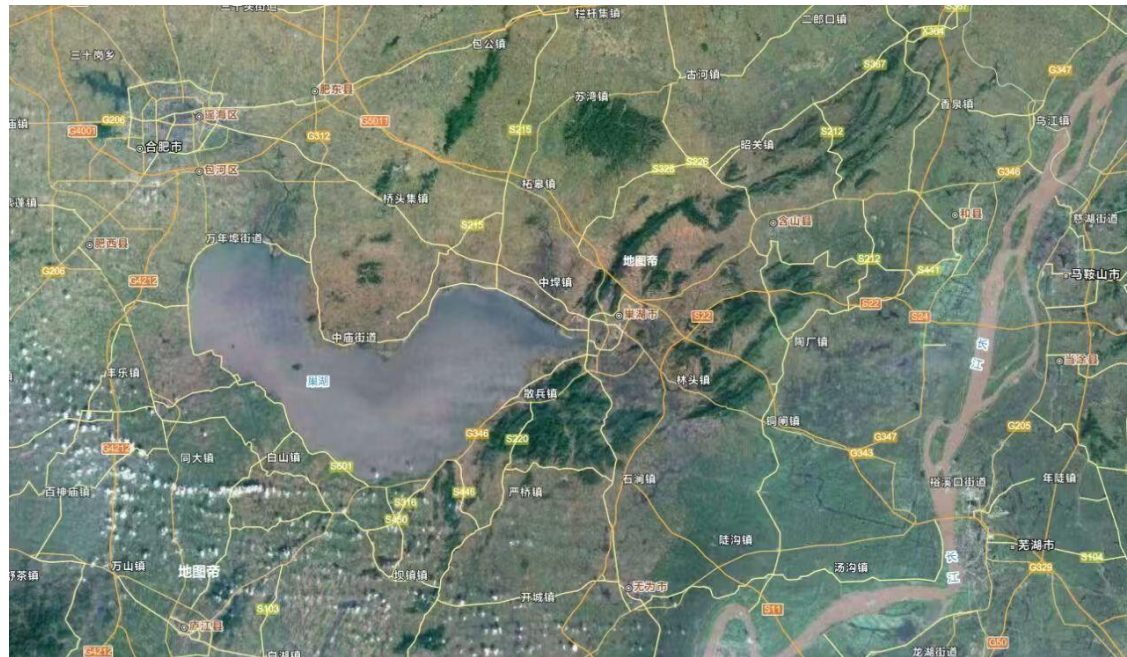


6.1 巢湖流域氟污染治理核心结论

巢湖流域作为安徽省经济核心区，其氟污染治理不仅关系到水体生态安全，更关联着区域新兴产业的可持续发展。通过对污染成因、限值标准、技术手段及治理模式的系统研究，形成了一套闭环式的解决方案，为同类流域工业特征污染物治理提供了重要参考。

针对巢湖流域氟污染问题，研究形成四大核心结论：

- **问题根源明确：** 氟污染已成为继富营养化后的重大挑战，核心矛盾在于现有行业排放标准与流域水质目标不匹配，导致管控失效。
- **限值标准科学：** 建议执行氟化物特别排放限值8 mg/L，该阈值综合考量了流域水环境承载力与行业实际处理能力，兼具科学性与落地可行性。
- **技术路径可行：** “二级钙盐沉淀+深度处理”组合工艺可稳定实现达标排放，合肥新站高新区的实际应用案例充分验证了技术成熟度。
- **治理策略有效：** 构建“企业提标+政府兜底”的协同治理模式，明确企业主体责任与政府监管兜底责任，是解决区域性工业氟污染的关键路径。

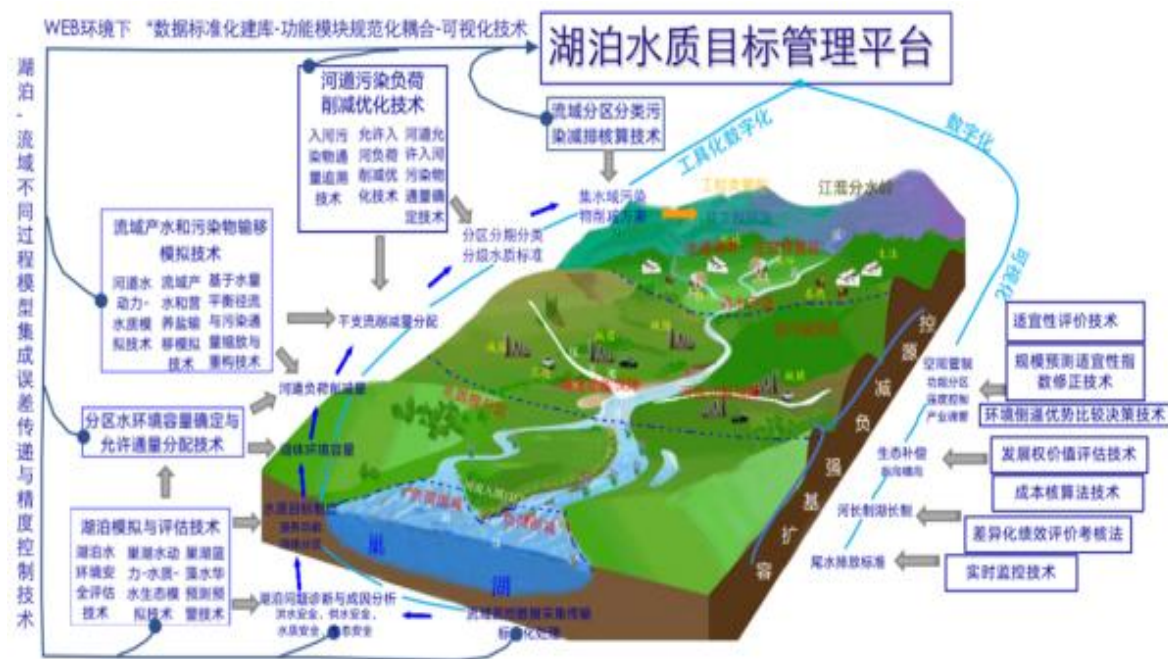


综上，科学的限值标准、成熟的处理技术与高效的协同治理模式相结合，能够彻底化解巢湖流域氟污染风险，保障流域水环境质量稳步提升。

针对巢湖流域氟化物污染治理的核心痛点，结合流域水环境承载力与产业发展特征，从法规标准、总量管控、源头治理、设施建设及执法监督五个关键环节构建闭环管理体系，形成“标准引领—总量约束—源头减量—末端治理—全程监管”的全链条治理方案，保障流域水环境质量安全。

一、构建法规标准与总量管控双重基石

- **加快地方标准出台：**结合巢湖流域水质目标与产业实际，尽快颁布实施重点行业氟化物特别排放限值，填补现有标准空白，为执法监管提供明确依据。
- **实施总量控制制度：**基于流域水环境氟化物容量测算结果，科学分配排污单位排放总量指标，从浓度控制转向总量管控，从源头削减污染负荷。
- **强化源头清洁替代：**制定财税激励政策，鼓励企业研发和采用无氟、低氟清洁生产工艺，逐步减少或替代含氟化学品的使用，从产生端降低废水氟浓度。



末端治理与全程监管并重：一方面规划建设区域性含氟废水集中处理设施，推进现有污水处理厂除氟提标改造；另一方面建立全流域氟化物监测网络，严厉打击超标排放行为，通过技术升级与执法监管双轮驱动，确保各项管控措施落地见效。

4.3未来展望（1）：氟资源回收

在“双碳”目标与循环经济战略的指引下，含氟废水处理的技术方向正发生根本性转变，从传统的单纯“无害化”末端治理，逐步转向“资源化”综合利用，致力于将废水转化为可利用的宝贵资源，实现环境效益与经济效益的双赢。

氟资源回收的核心逻辑与实施路径：

- **核心目标：** 从高浓度含氟废水中精准回收高纯度的氟化钙（ CaF_2 ）等含氟产品，实现氟元素的高效富集与提纯。
- **经济价值：** 变废为宝，将治理成本转化为经济收益，既降低了企业环保投入，又为相关产业提供了廉价的工业原料，推动循环经济产业链完善。
- **技术支撑：** 通过优化化学沉淀、冷冻结晶、膜分离等关键技术，突破氟资源回收的纯度与效率瓶颈，确保回收产品达到工业应用标准。



氟资源回收不仅从根源上解决了含氟废水的环境污染问题，更挖掘了废弃物中的经济潜力，是践行绿色发展理念、实现工业可持续发展的理想路径，也为氟化工行业的转型升级提供了新的方向。

智能化与数字化：构建含氟废水处理的智能控制系统

利用数字孪生、AI算法、物联网等前沿技术，构建含氟废水处理设施的全流程智能控制系统，打破传统运维的信息孤岛。智能化运维将成为未来污水处理厂的标配，通过数据驱动决策，实现从“经验治理”向“科学智治”的根本性转变。

核心建设维度与实施要点：

- **核心目标：**实时采集水质、流量、设备状态等关键数据，实现药剂投加量、反应池pH值、运行参数的动态优化，确保处理效果的一致性。
- **应用价值：**大幅降低人工运维成本和能源消耗，减少药剂浪费，同时提升处理系统的抗冲击负荷能力，保障出水水质的长期稳定达标。
- **技术路径：**部署多维度传感器网络采集底层数据，依托大数据平台汇聚信息，通过训练成熟的AI预测模型分析趋势，自动下发指令调整设备运行策略，形成闭环管理。

智能化不仅是含氟废水处理的技术升级方向，更是推动行业降本增效、实现绿色低碳可持续发展的核心驱动力，将全面重塑污水处理的产业格局与运营模式。





同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

非常感谢大家的聆听！
欢迎批评指正！

同舟共濟

