



中国矿业大学(北京)
CHINA UNIVERSITY OF MINING & TECHNOLOGY-BEIJING

大水量低成本深度除氟技术

汇报人：张春晖

汇报内容

1. 研究背景

2. 研究内容

3. 煤炭矿井水除氟实践

4. 结论与展望



1. 研究背景

□ 有关“氟”的话题成为当今水处理界的研究与应用热点

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是一类碳原子上全部被氟原子取代的有机化合物，分子式为 C_xF_y 。这类化合物因碳氢键极强的稳定性而具有很高的化学稳定性和生物稳定性。全氟化合物可以进一步分为全氟烷化合物、全氟醚、全氟醇、全氟酮、全氟胺等类别。

氟化物指含负价氟的有机或无机化合物。氟化物容易与某些高氧化态的阳离子形成稳定的配离子，如六氟合铝酸根离子。与其他卤化物不同，金属锂、碱土金属和镧系元素的氟化物难溶于水，而氟化银可溶于水，其他金属的氟化物易溶于水。氟化氢的水溶液称氢氟酸，是一种弱酸。

此“氟”

彼“氟”

1. 研究背景

□ 含氟废水现状

氟是一种非金属化学元素，化学符号F，是自然界中广泛分布的元素之一。氟是卤族元素，它是一种**淡黄色、剧毒**的气体。氟气的**腐蚀性**很强，化学性质极为**活泼**，是氧化性强的物质之一，甚至可以和部分惰性气体在一定条件下反应，以各种化合物的形式存在于矿物、土壤和水体当中。废水含氟量高，若不经处理，会对环境造成**严重污染**。



1. 研究背景

□ 含氟废水现状

人们日常饮用水含氟量一般控制在 $0.4 \sim 0.6 \text{mg/L}$ ，长期饮用氟离子浓度大于 1mg/L 的水对人体不利，严重的会引起**氟斑牙与氟骨症**以及其他一些疾病，终使人丧失劳动能力，还会引起多种过敏反应、遗传性疾病、癌症、新生儿缺陷，甚至会诱发肿瘤的发生，严重影响人们的身体健康和全民经济发展。是现在生态环境中不可忽视的重要污染资源。



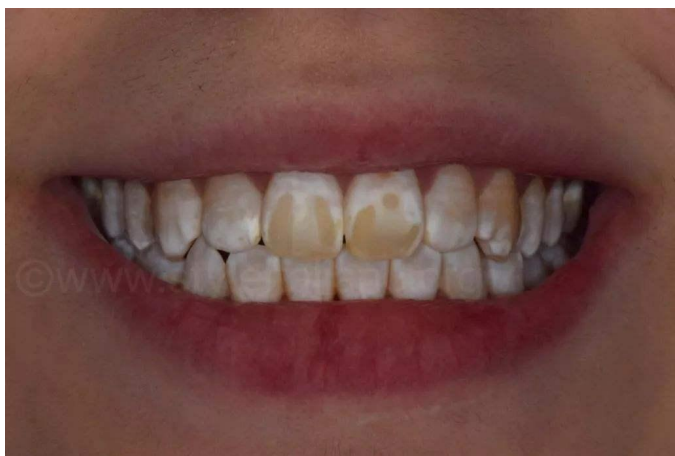
氟骨症患者影像片

1. 研究背景

□ 含氟废水现状

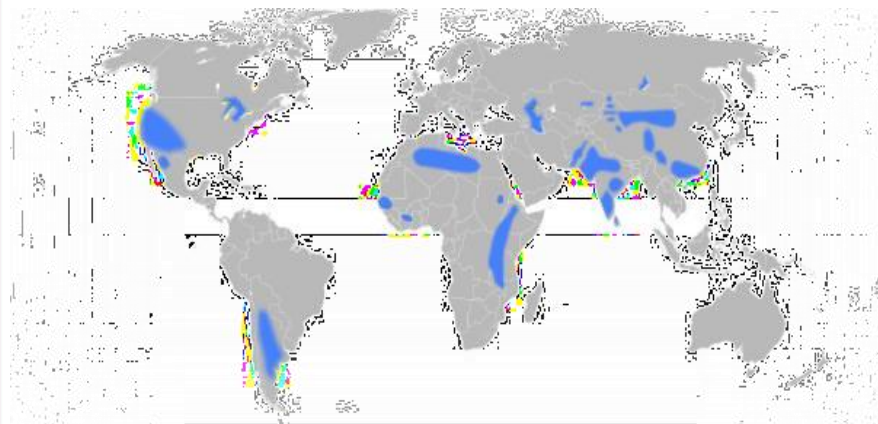
为了防治龋齿，氟化物开始出现在饮用水、牙膏及各种食品饮料中。但氟具有两面性：龋齿患者越来越少，氟斑牙患者却越来越多。

氟化物对人体还有哪些影响，成了科学家必须面对的新问题。氟斑牙只是氟化物对人们的一次警告，更可怕的是，**长期摄入高剂量的氟化物，可能导致癌症、神经疾病以及内分泌系统功能失常。**



1. 研究背景

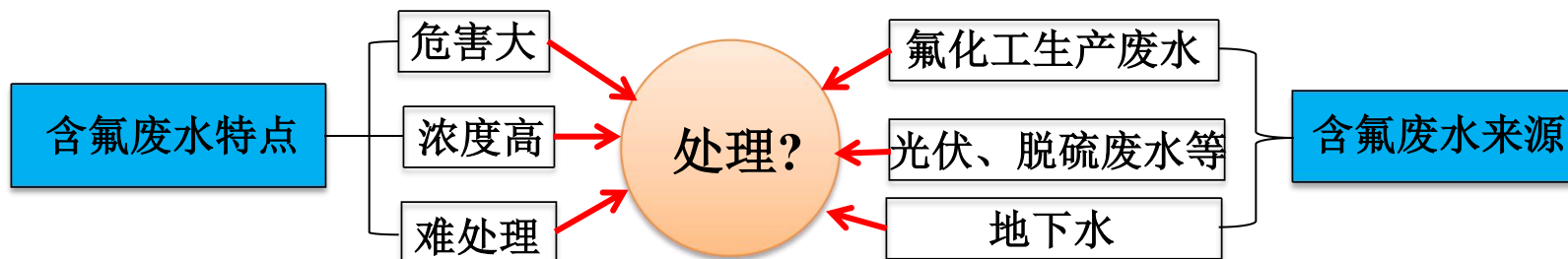
□ 含氟废水现状



世界范围高氟地区分布



中国高氟地区分布

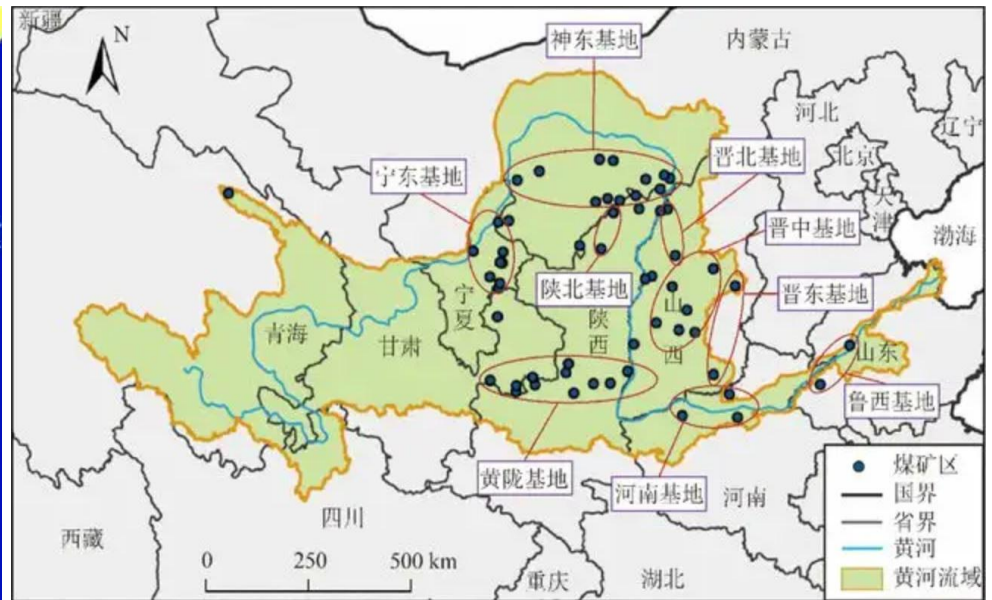


1. 研究背景

□ 含氟废水现状



南水北调东线



黄河中上游流域



1. 研究背景

□ 含氟废水现状

近年来，各国政府对于环境标准、水质标准的要求日益严厉，要求化工厂含氟废水需要高度净化至氟离子含量降至**10ppm以下**，才能排放。

我国氟离子排放标准	具体指标
《污水综合排放标准》（GB8978-1996）	一级标准 $\leq 10 \text{ mg/L}$
《化工水污染物排放限值》（DB32/939-2020）	$\leq 6 \text{ mg/L}$
《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）	I、II、III类 $\leq 1.0 \text{ mg/L}$ IV、V类 $\leq 1.5 \text{ mg/L}$
《生活饮用水卫生标准》	$\leq 1.0 \text{ mg/L}$
《无机化学工业污染物排放标准》 （GB31573-2015）	排放限值 $\leq 6 \text{ mg/L}$ 特别限值 $\leq 2 \text{ mg/L}$

1. 研究背景

□ 含氟废水现状

◆ 热电厂脱硫废水

在热电厂发电过程中，含氟废水产生的主要来源是在使用燃煤发电的过程中会产生大量的**硫氧化物**。

电厂进行烟气脱硫时，燃煤引起的气态氟化物和含氟粉尘便溶解在浆液中，然后随脱硫废水进入环境，并且我国火力发电厂常采用水力冲灰较多，造成废水中氟含量相当高。



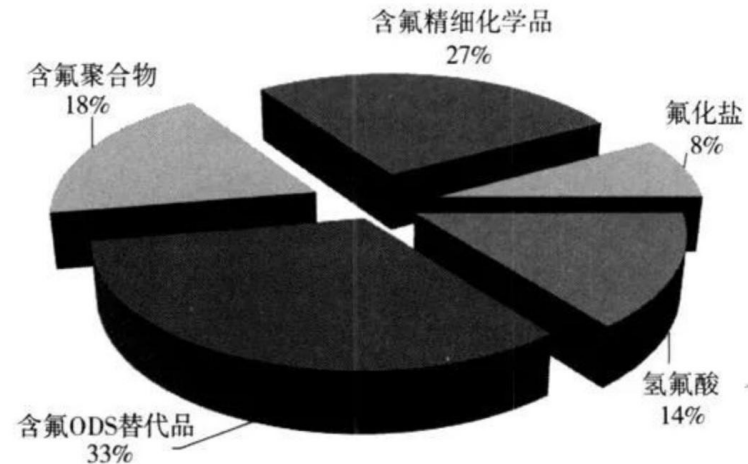
某电厂脱硫废水旁路烟气蒸发项目

1. 研究背景

□ 含氟废水现状

◆ 氟化工高含氟废水

在工业中，含氟**矿石开采、金属冶炼、铝加工、焦化、玻璃、电子、电镀、化肥、农药**等行业排放的废水往往含有高浓度的氟化物。近年来，我国氟化工企业环境污染案件屡见不鲜，对当地化工企业居民的健康构成威胁。

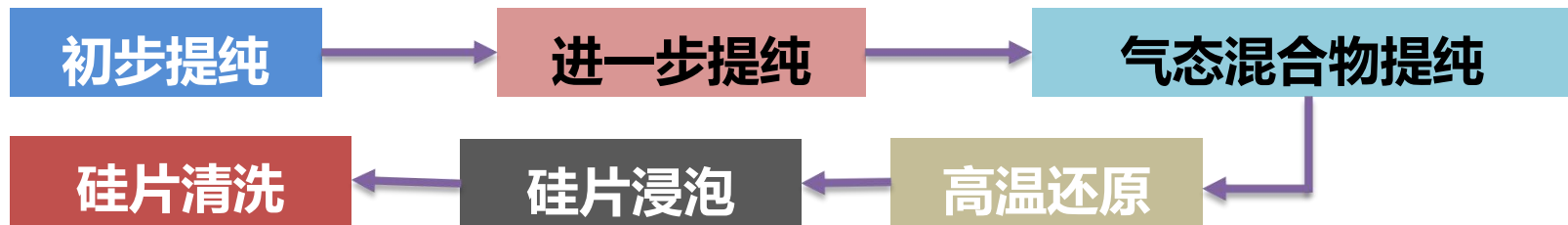


1. 研究背景

□ 含氟废水现状

1. 光伏太阳能产业的主要产品

硅太阳能电池板生产流程可分为以下六个步骤：



废水分类方法	废水总类	氟化物浓度
废水来源	生产设备清洗水（稀氟）	氟化物浓度大致在 200~700mg/L
	生产废水（浓氟）	pH低、氟化物浓度高， 可达 2500mg/L

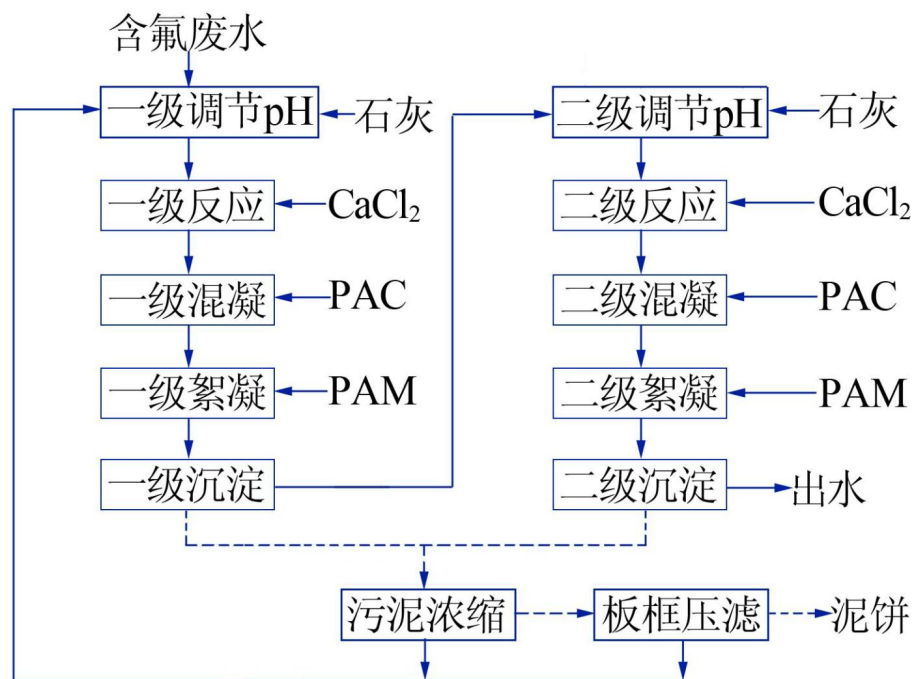
2. 含氟废水的水质特点

- 废水水量大，氟离子含量高；
- 强酸性，腐蚀性大。

1. 研究背景

□ 含氟废水现状

目前，针对工业含氟废水的处理，主要是通过加入**石灰**、**氯化钙**和**絮凝剂**，使废水中的氟化物与石灰和氯化钙中的钙离子生成**氟化钙沉淀**，以达到去除废水中氟化物的目的。



二级沉淀法除氟工艺流程图

存在问题：较处理前相比，处理后的水质更为复杂，且加入过量的钙离子对反渗透膜有较大的堵塞隐患

1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 常规处理技术

混凝沉淀法

应用较多的一种方法，适用于大规模处理废水。



化学沉淀法

在含氟废水中加入氯化钙、氢氧化钙和氧化钙等化学物质，使其与氟离子形成氟化钙沉淀以达到除氟的目的

1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术





1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术

(1) 活性氧化铝吸附法

活性氧化
铝特点

强度高 **易再生** 无毒 无味 寿命长
离子交换能力强 物理性能好 **成本相对便宜**

除氟作用



吸附作用

+

离子交换作用

再生过程

1. 采用高浓度用硫酸铝再生。
2. 也可用1%浓度的NaOH再生。

注：再生后滤层呈**碱性**，必须进行**酸化**，使滤层转为酸性，才能去除水中的F⁻离子。



1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术

(1) 活性氧化铝吸附法

活性氧化铝除氟方法的不足

NO.1

连续运行时间短，
很容易出现假疲劳

NO.2

需用酸碱调节进出
水的PH值才能正
常使用

NO.3

滤料易出现板结现象，
使布水与集水不均匀，
一般使用寿命为2年

NO.4

惧怕水中共存磷酸盐，因
为磷与铝结合非常牢固，
无法洗脱，硅铝盐天然滤
料的表面积一旦被磷酸盐
占据，除氟功能即告完结

NO.5

出水有铝离子超标的可能
性，长期饮用铝离子含量
超过0.075mg/ L 的水，
就可以造成大脑老化，引
起痴呆症、脑中风等

NO.6

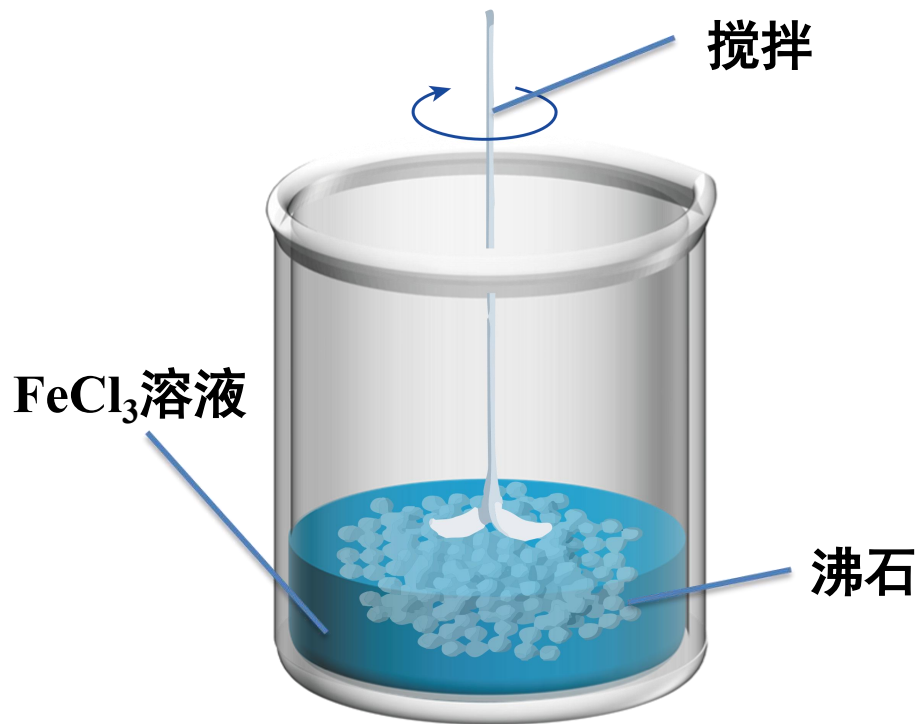
再生时间长，再生
复杂，管理复杂

1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术

(2) 分子筛离子交换法



沸石改性过程（示例）



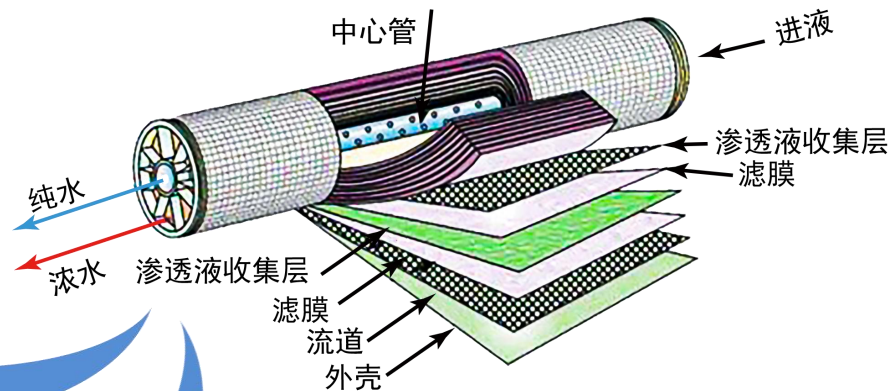
在含氟4~40mg/L左右的水中，除氟率可高达99.0%以上，可使水中氟含量降至0.01 mg/L以下。

1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术

(3) RO反渗透除氟



饮用水标准
我国: 1.0mg/L
欧共体: 0.5~1.5mg/L

1nm 或1nm以上
的无机离子

主要分
离对象

0.1nm 以上离子

有效处理范围

氟离子半径0.266nm
氟浓度 10mg/L



RO膜

氟去除率
>90%

反渗透设备除氟比电渗析更彻底；出水品质更好；可自动化操作；易管理

电絮凝降解污染物机理示意图

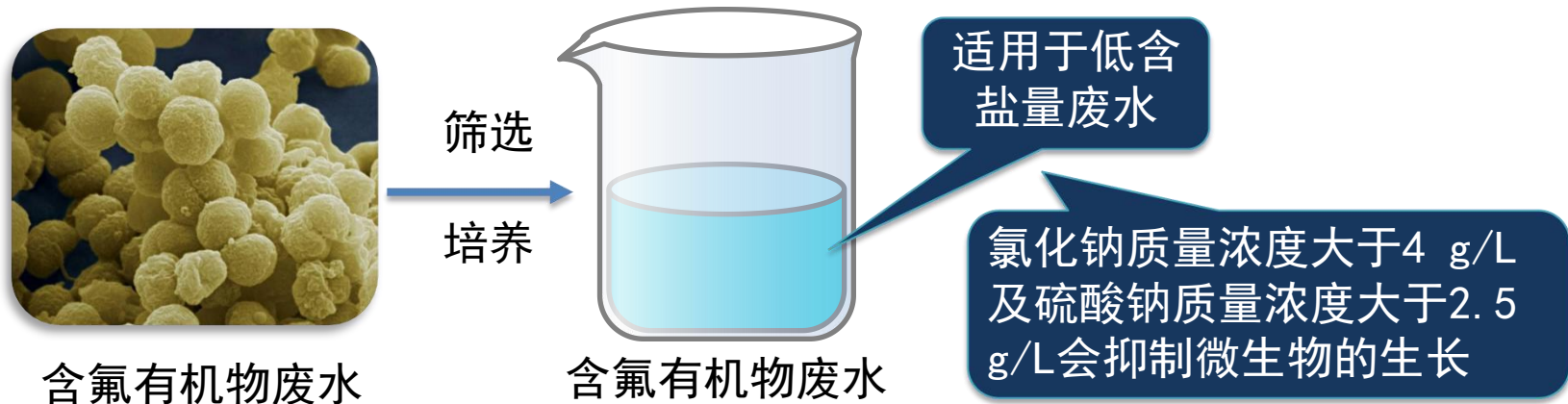
1. 研究背景

□ 含氟废水处理技术

◆ 深度处理技术

(5) 微生物除氟

利用**好氧或厌氧微生物**的吸收及氧化作用除氟是近几年发展起来的新兴技术，它是一种安全、环保、节能的水处理方法。



由于细菌等微生物对废水的温度、酸碱度等条件很敏感，并且在生产中细菌的培育都存在很多实际的问题，因此目前**仅限于实验室研究阶段**。



2. 研究内容

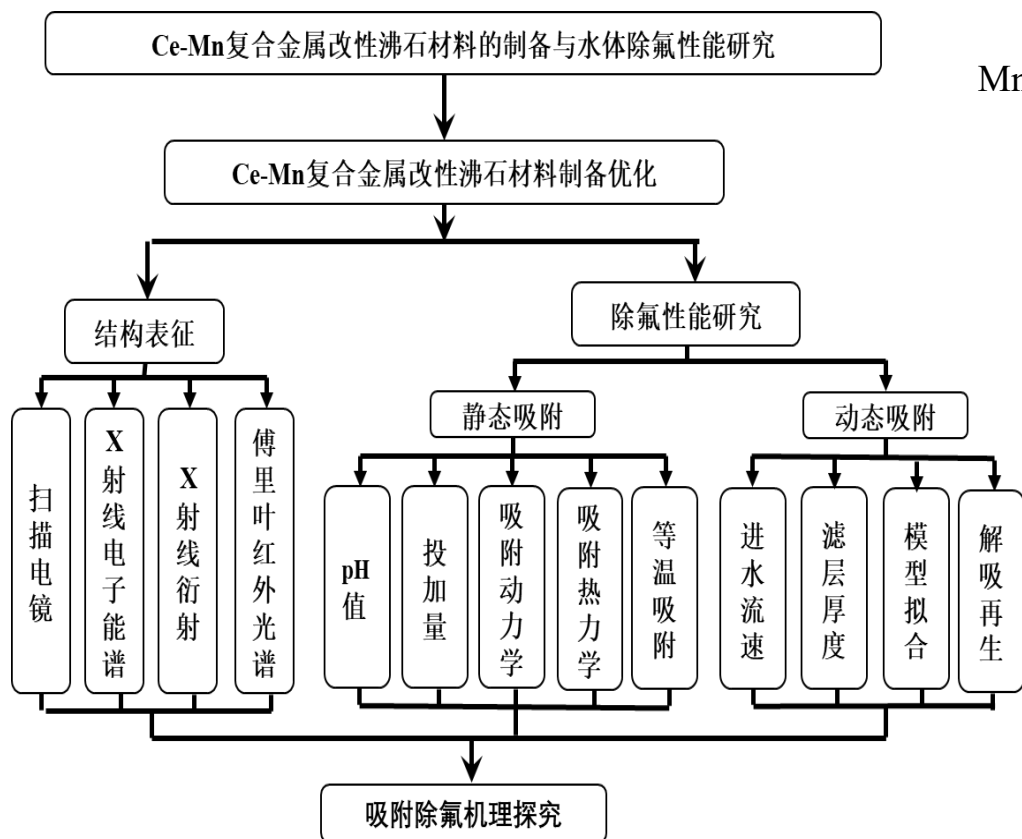
(1) 改性沸石吸附材料

(2) 新型药剂FA

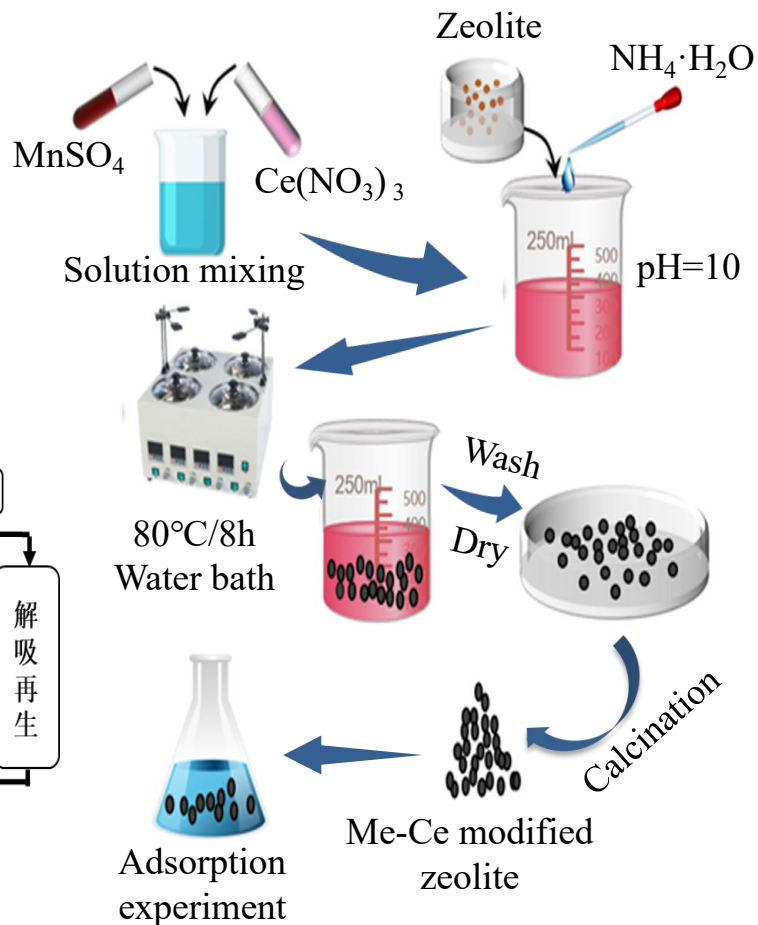
(3) 新型药剂FB

2. 研究内容

(1) 改性沸石吸附材料



Ce-Mn复合金属改性沸石材料的制备与水体除氟

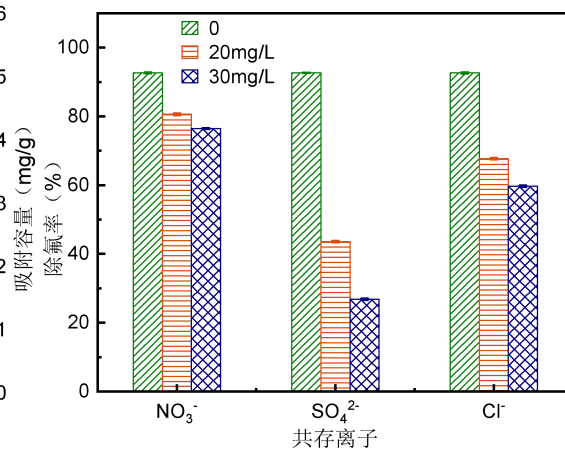
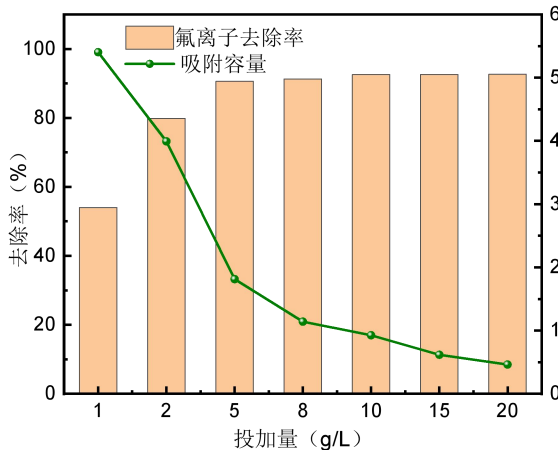
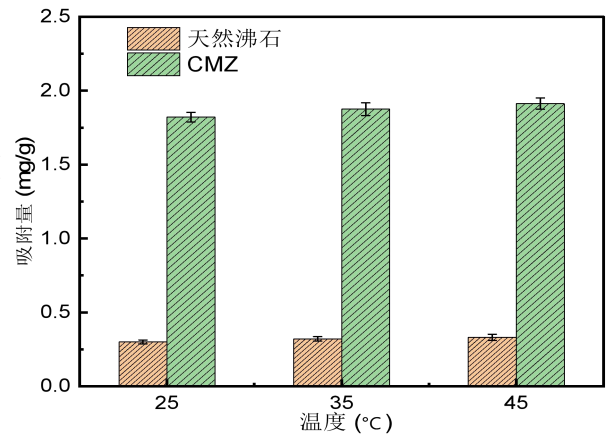
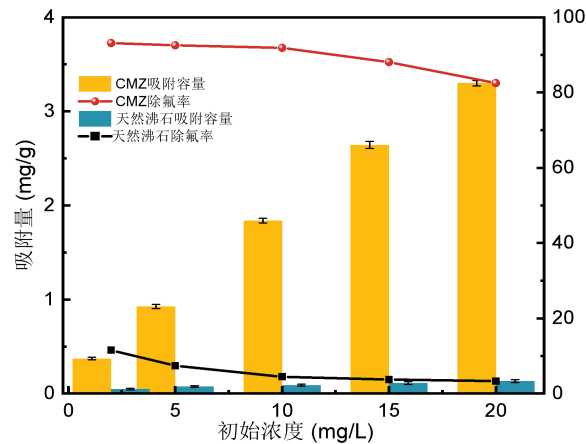
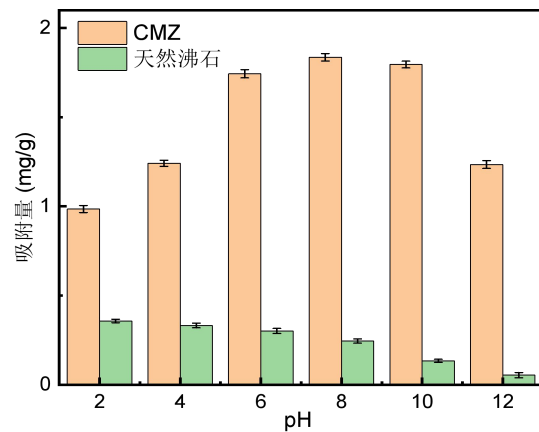


改性沸石制备

2. 研究内容

(1) 改性沸石吸附材料

◆ 静态吸附试验

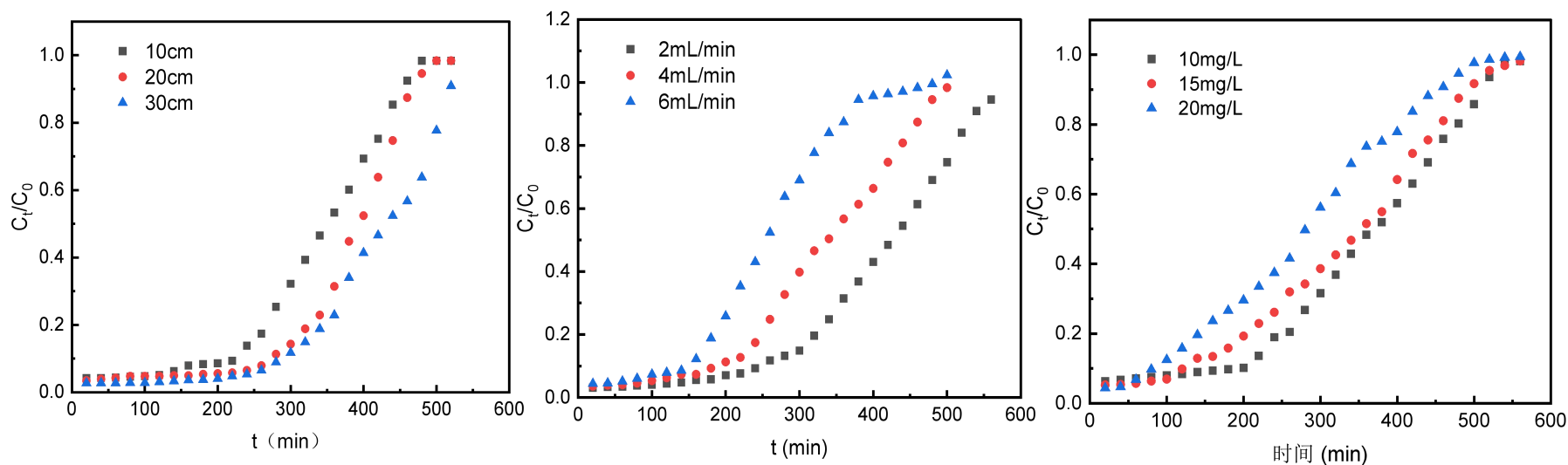


- ✓ 在pH=6~10时，除氟率随着pH的升高而增大，去除率达到**91.81%**，吸附容量达**1.836 mg/g**，pH继续增大时除氟率下降。
- ✓ 增大投加量可提升F⁻的去除率，在达到5g/L时，吸附容量增幅减小。
- ✓ 升高温度可提升CMZ材料对除氟的吸附性能，但温度对吸附效果的影响较小。

2. 研究内容

(1) 改性沸石吸附材料

◆ 动态吸附试验

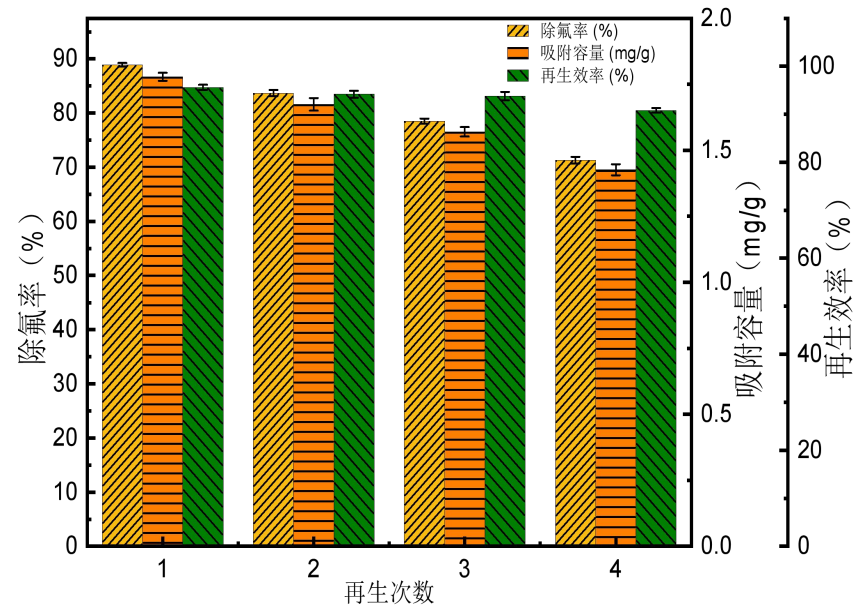
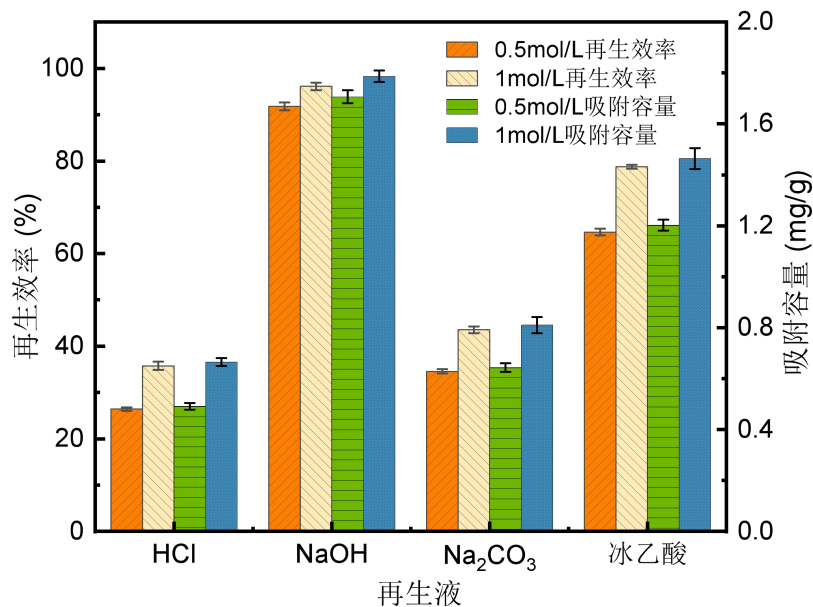


- ✓ 达到相同 C_t/C_0 值所需时间随着滤层厚度的增大逐渐延长，三种滤层厚度达到吸附穿透点的时间分别为200min、280min和300min；
- ✓ 进水流速与达到穿透点所需时间呈现反比关系，进水流速越大，达到穿透点的时间越短
- ✓ 在不同初始浓度条件下达到相同 C_t/C_0 值所需时间不同，时间与进水初始浓度值呈现反比关系，浓度越高所需时间越短。

2. 研究内容

(1) 改性沸石吸附材料

◆ CMZ再生性能分析



- ✓ 0.5 mol/L的NaOH溶液对CMZ的再生效率为91.77%，1 mol/L的NaOH溶液对CMZ的再生效率达96.08%，升高浓度有利于提升再生效果
- ✓ 用NaOH溶液对CMZ的再生效果良好，每一次的再生效率均大于90%，而CMZ在经过三次再生后，仍能保持80%以上的除氟率



2. 研究内容

(2) 新型药剂FA

药剂名称

高效除氟药剂FA

适用范围

氟离子浓度为1~100 mg/L的废水

药剂配方

保密



2. 研究内容

(2) 新型药剂FA

NO. 1 作用机制丰富

通过共沉淀、配位络合、羟基吸附、离子交换等过程协同,从而获得最佳除氯效果。

NO. 2 处理成本低, 废物产量少, 作用范围广泛

与传统除氯药剂或材料相比, 含氧污泥产量降低30%以上。

NO. 3 反应快速, 操作简单, 去除率高

药剂为液体,投加方便,只需一步10分钟即可完成反应,反应后上清液氯浓度在1mg/L以下。



2. 研究内容

(2) 新型药剂FA

◆ 除氟药剂对不同氟离子浓度废水处理效果

含氟水样 (mL)	初始氟浓度 (mg/L)	投药量 (mL)	上清液氟离子浓度 (mg/L)	去除率 (%)
500	3.0	0.50	0.67	77.67
	5.0	0.75	0.63	87.40
	10.0	2.00	0.71	92.90
	20.0	4.00	0.60	97.00
	30.0	6.00	0.60	98.00
	50.0	10.00	0.83	98.34



2. 研究内容

(2) 新型药剂FA

◆ 与其他除氟药剂对比

药剂名称	适用范围 (mg/L)	处理效果 (mg/L)	合成方式	操作方法	处理成本 (元)
高效除氟 药剂FA	1.0~100.0	<1.0	称量不同组分 溶于水中，搅 拌混合均匀	投加药剂直接搅 拌	2.10
北京某公 司除氟药 剂	2.0~50.0	<2.0	各组分先复配 成一定质量分 数的液体，之 后按一定配比 搅拌混合均匀。	投加药剂直接搅 拌	5.14
苏州某公 司除氟药 剂	1.0~100.0	<1.0	称取各个组分， 搅拌混合均匀。	先与水混合成一 定质量分数液体， 再加入药剂搅拌。	5.03



2. 研究内容

(3) 新型药剂FB

药剂名称

高效除氟药剂FB

适用范围

氟离子浓度为1~100 mg/L的废水

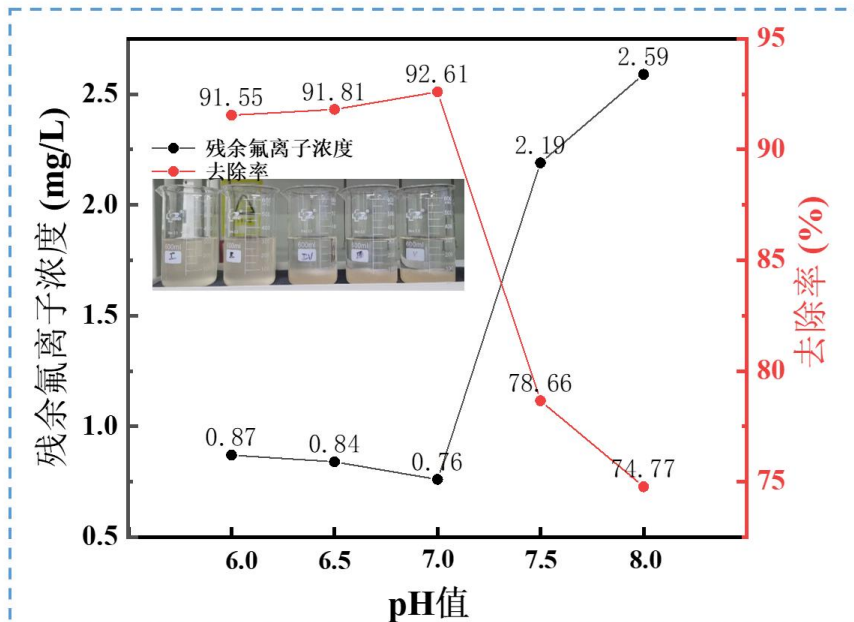
药剂配方

保密

2. 研究内容

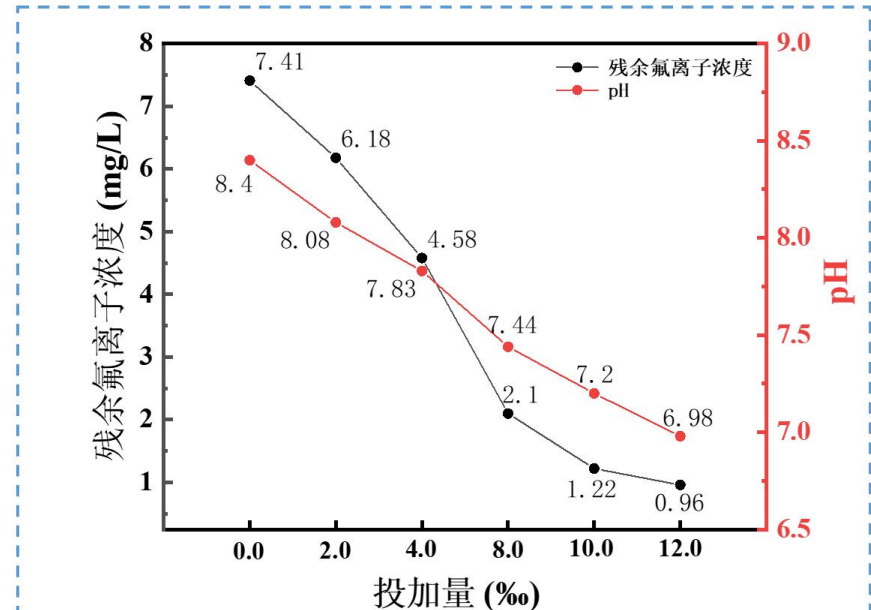
(3) 新型药剂FB

□ 模拟废水去除



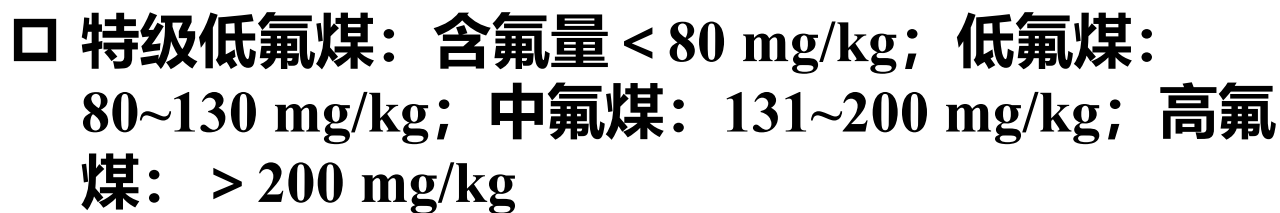
- ✓ 最佳pH=7.0;
- ✓ 最佳去除率92.61%，即从10.27mg/L降至0.7mg/L。

□ 实际废水去除



- ✓ 随投加量增加pH值降低;
- ✓ 在投加量 > 12‰时，氟离子浓度低于1.0mg/L。

□ 我国煤炭产量全球第一，2024年全国原煤产量约47亿吨



我国煤炭资源分布



露天矿场



3. 煤炭矿井水除氟实践

(2) 政策驱动

- 煤炭工业污染物排放标准 (GB 20426-2006)
：规定采煤废水和选煤废水中有毒有害物质的排放限值
- 地表水环境质量标准 (GB 3838-2002) : III类
水体氟化物 ≤ 1.0 mg/L, IV类 ≤ 1.5 mg/L
- “十四五”氟污染治理专项：江苏、山东、河南、安徽等10省出台氟化物治理方案，目标2025年流域氟 $\leq 1-2$ mg/L；煤化工被列为重点监管行业
- 山西等省份地方立法：煤炭开采企业必须严格控制煤矿矿坑（井）水污染，矿区生态修复入法
- 《矿井水综合利用水质要求》等国家标准正在制定中，对矿井水回用提出更高要求

ICS 13.060
Z 50



中华人民共和国国家标准

GB 3838—2002
代替 GB 3838—88, GHZB 1—1999

地表水环境质量标准

Environmental quality standards for surface water

中华人民共和国国家标准

GB 20426—2006
部分代替：GB 8978—1996
GB 16297—1996

煤炭工业污染物排放标准

Emission standard for pollutants from coal industry



3. 煤炭矿井水除氟实践

(3) 煤炭矿井水氟污染特征与来源分析

- 来源分析：含氟矿物（氟磷灰石、角闪石、云母等）的溶解是地下水中氟离子的主要来源
- 采空区矿井水：氟浓度2.67~12.72 mg/L，平均约8.38 mg/L；工作面新生矿井水：2.21~3.58 mg/L，平均约2.21 mg/L——采空区水氟浓度远高于工作面
- 神东矿区调查：62组样品中，氟浓度0.05~11.65 mg/L，平均1.96 mg/L，其中51%为高氟矿井水
- 水质复杂性：弱碱性（pH 7.5~10.7）、高浊度、高硬度、高硫酸盐，共存离子严重干扰除氟效果



3. 煤炭矿井水除氟实践

(4) 煤炭矿井水深度除氟技术路线

技术路线	典型工艺	除氟效果	适用范围
化学沉淀+深度过滤	超磁分离—化学沉淀—深度过滤	$\leq 1\text{ mg/L}$	大规模矿井水处理
混凝沉淀+吸附	加药除氟+斜管沉淀/微砂高效沉淀	$\leq 1\text{ mg/L}$	水质稳定的大水量
物化剂混凝+改性沸石吸附	物化剂混凝+纳米气泡净化+改性沸石	达地表水Ⅲ类	高氟、高浊度矿井水
离子交换/滤料吸附	离子交换树脂/特种吸附滤料	$\leq 1\text{ mg/L}$	中等水量、高标准要求
膜法 (UF+RO)	预处理+超滤+反渗透+蒸发结晶	$< 0.5\text{ mg/L}$	废水零排放场景



3. 煤炭矿井水除氟实践

(5) 成本效益

工艺技术	吨水运行成本（元）	除氟效果	成本优势
离子交换法	较高	$\leq 1\text{ mg/L}$	-
滤料吸附法	比离子交换法低约40%	$\leq 1\text{ mg/L}$	吸附法降本显著
混凝沉淀法	1.60~1.80	$\leq 1\text{ mg/L}$	药剂成本可控
物化剂混凝+纳米气泡+改性沸石	约4.25	达地表水Ⅲ类	技术成熟可靠
煤矿酸性矿井水综合工艺	约1.574	达地表水Ⅲ类	综合成本优势明显
FA/FB新型药剂	比常规工艺降低30%以上	可稳定至0.5 mg/L以下	业内领先

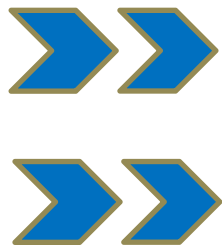


3. 煤炭矿井水除氟实践

(6) FA/FB新型药剂在煤炭矿井水中的應用前景

煤炭矿井水痛点

- 氟浓度波动大 (2~12mg/L)
- 共存离子干扰 (SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等)
- 处理成本敏感
- 水质稳定性要求高
- 自动化/集成化需求



FA/FB药剂技术优势

- 适用**氟离子**1~100 mg/L，适应性强
- 多机制协同 (共沉淀+配位络合+羟基吸附+离子交换)，抗干扰能力强
- 比常规工艺**成本降低30%+**，**污泥量减少30%+**
- 10分钟快速反应，出水氟可稳定至**0.5 mg/L以下**
- 药剂液体投加，一步完成，易于实现自动化、集成化



4. 结论与展望

□ 结论与展望

➤ 结论：

我课题组研发的**新型药剂**，实现了对大量含氟废水的经济高效去除。

➤ 展望：

期待与各位企业家深度合作！



中国矿业大学(北京)
CHINA UNIVERSITY OF MINING & TECHNOLOGY-BEIJING

谢谢！ 敬请批评指正！