 DOI: https://doi.org/10.12349/ees.v6i8.6960

A study on common sources of fluorine-containing wastewater and treatment methods

Jun Zhou

China National Bluestar (Shanghai) Design Institute Co., Ltd., Shanghai, 201204, China

Abstract

Fluorine is an essential trace element for the human body, but excessive intake can lead to fluorosis, which harms human health and the ecological environment. The discharge of fluoride-containing wastewater is the main source of water fluorine pollution, and its treatment has become an important topic in environmental protection. This paper systematically analyzes the common sources of fluoride-containing wastewater, including industrial production (such as aluminum electrolysis, steel, electronics, chemicals, etc.), mineral resource development, and domestic sewage; it elaborately explains the current mainstream treatment methods, such as chemical precipitation, adsorption, ion exchange, membrane separation, and compares the principles, advantages, disadvantages, and applicable scenarios of each method; finally, it looks forward to the development trends of fluoride-containing wastewater treatment technology, providing references for related research and engineering applications.

Keywords

fluorine-containing wastewater; sources of wastewater; treatment methods; chemical precipitation; adsorption method

含氟废水常见来源与治理方法研究

周俊

中蓝连海设计研究院有限公司，中国 · 上海 201204

摘　要

氟是人体必需的微量元素，但过量摄入会导致氟中毒，危害人体健康和生态环境。含氟废水的排放是水体氟污染的主要来源，其治理已成为环境保护领域的重要课题。本文系统分析了含氟废水的常见来源，包括工业生产（如铝电解、钢铁、电子、化工等行业）、矿产资源开发及生活污水等；详细阐述了当前主流的治理方法，如化学沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法等，并对比了各方法的原理、优缺点及适用场景；最后展望了含氟废水治理技术的发展趋势，为相关研究和工程应用提供参考。

关键词

含氟废水；废水来源；治理方法；化学沉淀；吸附法

1 引言

氟（F）作为自然界中广泛存在的元素，在人体生理活动中具有重要作用，但其安全阈值极低（饮用水中氟化物限值为 1.0mg/L，GB 5749-2022）。当水体中氟浓度超过环境标准时，会对水生生物造成毒害，且通过食物链富集影响人体健康，导致氟斑牙、氟骨症等疾病（王凯军等，2020）。含氟废水的无序排放不仅破坏水生态平衡，还会通过土壤渗透污染地下水，对人类健康构成长期威胁。因此，明确含氟废水的来源并采取高效治理技术，对生态环境保护和人类健康具有重要意义。

【作者简介】周俊（1984–）,男，中国江西上饶人，硕士，高级工程师，从事废水、废气处理及资源化研究。

2 含氟废水的常见来源

含氟废水的产生具有多源性，涵盖工业生产、矿产开发、日常生活等多个领域，其中工业排放是最主要的来源。

2.1 工业生产来源

2.1.1 铝电解行业

铝电解是含氟废水的典型来源之一。铝电解生产采用冰晶石 - 氧化铝熔盐电解法，电解过程中会产生氟化氢（HF）、四氟化碳（CF_4）等氟化物气体，这些气体经洗涤净化后形成含氟废水。废水中氟浓度通常为 50~500mg/L，同时含有铝、钠等金属离子（李海英等，2019）。此外，电解槽大修时产生的废渣清洗废水也会携带大量氟化物。

2.1.2 钢铁与金属加工行业

钢铁冷轧过程中，常用氢氟酸（HF）作为酸洗试剂，以去除钢材表面的氧化皮。酸洗后的废水含氟浓度可达 100~1000mg/L，且含有 Fe^{2+}、Fe^{3+} 等金属离子，水质复杂。

此外，不锈钢、钛合金等特种金属的蚀刻工艺也会产生高浓度含氟废水。

2.1.3 电子工业

半导体芯片、液晶显示屏（LCD）等电子器件的制造过程中，需使用氢氟酸进行硅片蚀刻、玻璃基板清洗等工序。该类废水氟浓度差异较大，一般为 10~500mg/L，同时含有氨、硝酸、有机污染物等，属于典型的复杂工业废水（张萌等，2021）。

2.1.4 化工与制药行业

其一为磷肥生产：磷矿石（含氟量约 3%~5%）与硫酸反应时，会释放出氟化氢气体，经水吸收后形成含氟废水，氟浓度可达 500~2000mg/L，并含有磷酸根、硫酸根等阴离子。其二为氟化物合成：含氟农药、制冷剂（如氟利昂）、含氟医药中间体的生产过程中，会产生含氟化物的母液废水，氟浓度通常超过 1000mg/L，且含有毒性有机物。

2.1.5 玻璃与陶瓷行业

玻璃制造中需添加氟化物作为助熔剂，陶瓷釉料中也常含氟化合物。生产过程中的洗涤废水和冷却废水会携带氟离子，氟浓度一般为 50~300mg/L，同时含有硅、钙等氧化物颗粒。

2.2 矿产资源开发

含氟矿物（如萤石、氟磷灰石、冰晶石等）的开采与加工过程中，矿石淋溶、选矿废水及矿渣堆放区的雨水冲刷会产生含氟废水。此类废水的氟浓度受矿物品位和开采工艺影响，通常为 10~500mg/L，且含有大量悬浮物和重金属离子（如铅、锌、镉等），处理难度较大。

2.3 其他来源

主要包含生活污水与地下水渗透。其中生活污水：含氟牙膏、洗涤剂的使用会使生活污水中氟浓度达到 1~5mg/L，虽浓度较低，但排放量巨大，长期积累仍会对水体造成影响。地下水渗透：高氟地区（如我国西北、华北部分区域）的地下水氟浓度超标（＞ 1.5mg/L），若因地质活动或不合理开采导致地下水与地表水混合，会加剧水体氟污染。

3 含氟废水的治理方法

含氟废水的治理需根据氟浓度、共存污染物及排放标准选择适宜技术，目前主流方法可分为化学法、物理化学法、膜分离法等。

3.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过投加化学药剂，使氟离子与药剂中的阳离子形成难溶氟化物沉淀，从而去除氟的方法，适用于高浓度含氟废水（氟浓度 ＞ 100mg/L）。

3.1.1 钙盐沉淀法

向废水中投加氯化钙（$CaCl_2$）、氢氧化钙（$Ca(OH)_2$）等钙盐，反应生成氟化钙（CaF_2）沉淀（溶度积 $Ksp=3.45\times10^{-11}$）。反应式如下：

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow$$

该方法成本低、操作简单，是目前应用最广泛的技术。但氟化钙沉淀颗粒细小，易形成胶体，需添加絮凝剂（如聚丙烯酰胺）促进沉淀分离，且出水氟浓度通常只能降至 10~20mg/L，难以满足严格排放标准（如 GB 21900-2008 中电子行业排放标准为≤ 10mg/L）。

3.1.2 复合沉淀法

针对钙盐沉淀法的不足，可联合使用镁盐、铝盐等辅助沉淀剂。例如，投加氯化钙与氯化镁，氟离子先与钙离子形成 CaF_2 沉淀，剩余氟离子与镁离子形成 MgF_2（$Ksp=7.4\times10^{-11}$），同时镁盐可破坏胶体稳定性，提高沉淀效率。研究表明，复合沉淀法可使出水氟浓度降至 5~10mg/L（王磊等，2022）。

3.2 吸附法

吸附法利用吸附材料的表面活性基团或孔隙结构，通过静电引力、离子交换或化学络合作用吸附氟离子，适用于中低浓度含氟废水（氟浓度 ＜ 50mg/L）的深度处理。

3.2.1 常用吸附材料

主要有三种。第一为活性氧化铝：一种多孔性铝氧化物，通过表面羟基与氟离子发生配位反应实现吸附，吸附容量可达 0.8~1.2mmol/g，是目前应用最成熟的吸附剂。第二为羟基磷灰石（HAP）：化学式为 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，通过钙离子与氟离子的交换作用去除氟，吸附容量可达 1.5~2.0mmol/g，且原料来源广泛（如鱼骨、蛋壳制备），成本低廉。第三为新型复合材料：如石墨烯 / 金属氧化物复合材料、纳米羟基氧化铁负载活性炭等，通过调控材料表面结构和官能团，显著提高吸附容量和选择性，部分材料吸附容量可达 3.0mmol/g 以上（刘畅等，2023）。

3.2.2 工艺特点

吸附法操作简便，可实现氟离子深度去除（出水浓度 ＜ 1mg/L），但吸附剂需定期再生（如用氢氧化钠溶液洗脱），再生过程会产生高浓度氟废水，需循环处理。此外，共存离子（如磷酸根、硫酸根）会与氟离子竞争吸附位点，影响处理效果。

3.3 离子交换法

离子交换法利用离子交换树脂（如强碱性阴离子交换树脂）中的可交换离子（如 Cl^-、OH^-）与氟离子发生交换反应，适用于低浓度含氟废水的处理。其反应式如下：

$$R\text{-}OH + F^- \rightarrow R\text{-}F + OH^-$$

该方法处理精度高（出水氟浓度 ＜ 0.5mg/L），但树脂价格较高，且受共存阴离子干扰较大，当废水中存在高浓度硫酸根或硝酸根时，交换容量会显著下降。此外，树脂再生需使用高浓度氯化钠或氢氧化钠溶液，运行成本较高，适用于小规模废水处理。

3.4 膜分离法

膜分离法通过膜的选择性渗透作用实现氟离子与水的

分离，主要包括反渗透（RO）和纳滤（NF）技术。反渗透膜可截留 90% 以上的氟离子，出水浓度可低至 0.1mg/L，适用于高纯度水制备或深度处理场景。但膜分离法对进水水质要求较高（需预处理去除悬浮物和硬度），且膜组件成本高、能耗大，目前主要用于水质敏感地区或回用要求较高的废水处理。

3.5 不同治理方法的对比分析

不同治理方法的对比分析见图 1。

处理方法	原理	处理效率	优点	缺点
化学沉淀法	让氟离子和特定物质反应，生成难溶的氟化物沉淀	10 - 20mg/L	操作简单、成本低	处理不彻底，会产生污泥
吸附法	靠吸附剂表面吸附氟离子来除氟	小于 1mg/L	处理精度高，吸附材料可再生	易受共存离子干扰
离子交换法	利用树脂进行离子交换去除氟离子	小于 0.5mg/L	处理精度极高	成本高，树脂容易被污染
膜分离法	借助膜的选择性截留特性分离氟离子	小于 0.1mg/L	处理效果好	能耗高，膜易堵塞，维护复杂

图 1 不同治理方法的对比分析

4 含氟废水治理技术的发展趋势

4.1 高效低成本材料研发

吸附法作为含氟废水治理的重要手段，其核心在于吸附材料的性能。当前，研发新型吸附材料成为该领域的关键任务。具有高选择性、高吸附容量且可重复使用的材料是未来发展的重点方向。例如，以农业废弃物如秸秆、花生壳等为原料制备改性吸附剂，不仅能实现含氟废水的有效处理，还能达成 “以废治废” 的环保目标。通过对这些农业废弃物进行化学改性，可使其表面产生更多能与氟离子发生作用的活性位点，大幅提高吸附能力。并且，此类吸附剂来源广泛、成本低廉，具有显著的经济与环境效益。同时，借鉴新型 “带电吸附剂” 材料的研发思路，运用电化学技术开发针对氟离子的新型吸附材料，也是未来探索的方向之一。

4.2 组合工艺应用

单一的含氟废水处理技术往往存在局限性，难以同时兼顾高效、低成本和环保的要求。组合工艺则能够充分发挥不同技术的优势，弥补各自的不足。如 “化学沉淀 + 吸附” 的组合工艺，对于高浓度含氟废水，先利用化学沉淀法，加入氯化钙、石灰等碱性沉淀剂，使钙离子与氟离子反应生成氟化钙沉淀，快速将氟浓度降低至 50mg/L 以下，初步削减氟离子含量。之后，再采用吸附法对废水进行深度处理，利用活性氧化铝、吸附分子筛等吸附材料进一步去除残留的氟离子，使废水达到排放标准。这种组合方式既降低了化学沉淀剂的使用量，减少污泥产生量，又能保证最终处理效果。又如 “膜分离 + 离子交换” 工艺，膜分离技术可高效截留大部分氟离子，离子交换则能对透过膜的少量氟离子进行精准去除，两者协同作用，能显著提高废水处理效率与水质稳定性。

4.3 资源化回收技术

从含氟废水中回收氟资源，实现污染物的资源化利用，已成为未来含氟废水治理的重要趋势。以制备氟化钙、冰晶石等为例，通过精确调控化学沉淀条件，如控制沉淀剂的种类、用量、反应温度、pH 值等参数，能够使生成的氟化钙沉淀纯度达到工业级标准，可直接作为氟化工原料重新投入生产，减少对天然氟资源的依赖。流化床结晶技术就是一种有效的资源化回收手段，其在流化床装置底部填充固体颗粒作为晶核，含氟废水从底部缓慢注入形成上升流，使晶种颗粒流态化，添加沉淀剂后，氟离子在晶种表面吸附并沉积，晶种尺寸增大后沉降至底部，实现氟离子的高效去除与回收。此过程不仅减少了污泥产生量，还能产出可用于生产氢氟酸等产品的氟化钙，具有良好的经济与环境效益。

4.4 智能化与绿色化

在物联网技术蓬勃发展的背景下，将其应用于含氟废水处理过程，实现实时监测与智能调控成为可能。通过在处理设备中安装各类传感器，可实时采集废水流量、氟离子浓度、pH 值、温度等关键数据，并将这些数据传输至控制系统。控制系统利用智能算法对数据进行分析处理，根据实际情况自动调整药剂投加量、设备运行参数等，实现精准处理，降低能耗和药耗。同时，在绿色化方面，开发低毒、可降解的絮凝剂和再生剂是重要任务。例如，采用天然高分子材料制备絮凝剂，其在完成絮凝作用后可自然降解，减少对环境的二次污染；研发新型可降解再生剂，用于吸附剂再生过程，既能保证再生效果，又能降低对环境的负面影响，推动含氟废水治理向绿色可持续方向发展。

5 结论

含氟废水来源广泛，工业生产（尤其是铝电解、电子、化工等行业）是主要贡献者，其治理需根据废水性质选择适宜技术。化学沉淀法适用于高浓度废水预处理，吸附法和膜分离法在深度处理中具有优势，离子交换法适用于小规模精细处理。未来，含氟废水治理应向高效化、低成本化和资源化方向发展，通过材料创新、工艺组合和智能化技术的应用，实现环境效益与经济效益的统一。

参考文献

[1] 王凯军，李艺，张树军。工业含氟废水处理技术研究进展 [J]. 环境工程学报，2020, 14 (5): 1153-1165.

[2] 李海英，赵磊，王颖。铝电解含氟废水处理工艺优化及应用 [J]. 中国有色金属学报，2019, 29 (3): 612-620.

[3] 刘畅，陈明，张丽娜。新型羟基磷灰石基吸附剂对水中氟离子的去除性能 [J]. 环境科学，2023, 44 (2): 856-864.