

绿色矿业

文章编号: 1004-4051(2025)04-0178-12

DOI: 10.12075/j.issn.1004-4051.20241956

典型产业含氟废水来源与综合治理技术研究现状

罗立群^{1,2,3}, 张倩倩^{1,2,3}, 田国庆^{1,2,3}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070;

3. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 氟性质活泼、分布广泛, 虽是人体的微量元素, 但高氟含量物质的接触通常对动植物和人体有害, 容易引发氟斑牙、氟骨症、神经系统病变、破坏生态系统平衡等问题。本文探讨了典型工业领域氟排放的来源、环境影响和含氟废水除氟治理技术与处理方法, 分析了含氟废水处理特点及面临挑战, 有利于推动生态环境建设、保护人体健康。介绍了氟污染特点和生态影响, 归纳了磷化工、氢氟酸生产、钢铁冶炼、铝电解等传统行业中含氟废水来源、产出特征与环境影响; 探讨了光伏、锂电池、石墨提纯、半导体产业等典型新型产业在精密加工或高端制造过程中, 含氟废水的产生环节与含氟产物特征。为此, 分类梳理化学沉淀法、混凝沉淀法、吸附法、流化床结晶法、离子交换与膜分离法等五类常见含氟废水处理技术的发展现状, 对比分析其除氟效果和应用特征, 指出化学沉淀法可针对高浓度含氟废水, 工业应用广泛, 但产生的污泥量较大, 容易造成二次污染, 需要添加混凝剂, 与混凝沉淀相结合, 才能获得满意的效果; 而吸附法处理低浓度废水应用广泛且高效, 需注意吸附剂的品种选择和共存离子的影响; 流化床结晶法、膜分离法等新技术能更方便、更高效地处理含氟废水, 但存在价格昂贵, 待处理废水浓度低等。目前仍面临除氟过程的适应性与安全性、除氟试剂的广泛性与高效性、再生性与经济性的挑战。根据含氟废水的特性, 筛选合适的处理方法, 辅以合适的除氟试剂, 将提升氟化物治理技术水平, 促进生态环境的建设。

关键词: 含氟废水; 环境源; 除氟技术; 混凝沉淀; 吸附剂

中图分类号: TD87; X523; X799 文献标识码: A

Review of sources and comprehensive treatment technologies for fluoride-containing wastewater from typical industries

LUO Liqun^{1,2,3}, ZHANG Qianqian^{1,2,3}, TIAN Guoqing^{1,2,3}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Key Laboratory of Green Utilization of Critical Non-metallic Mineral Resources, Ministry of Education, Wuhan 430070, China;

3. Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment in Hubei Province, Wuhan 430070, China)

Abstract: Fluorine is a highly reactive and widely distributed element. Although fluorine is a trace

收稿日期: 2024-07-20 责任编辑: 刘硕

基金项目: 境外合作项目资助(编号: 20221h0400); 国家自然科学基金项目资助(编号: 51874219)

第一作者简介: 罗立群(1968—), 男, 博士, 高级工程师, 从事矿物资源的高效利用与清洁生产研究, E-mail: lqluollq@hotmail.com。

引用格式: 罗立群, 张倩倩, 田国庆. 典型产业含氟废水来源与综合治理技术研究现状[J]. 中国矿业, 2025, 34(4): 178-189.

LUO Liqun, ZHANG Qianqian, TIAN Guoqing. Review of sources and comprehensive treatment technologies for fluoride-containing wastewater from typical industries[J]. China Mining Magazine, 2025, 34(4): 178-189.

element necessary for the human body, exposure to substances with high fluorine content can be harmful to both flora, fauna, and human health, leading to issues such as dental fluorosis, skeletal fluorosis, neurologic disorder, and disruption of ecosystem balance. The sources of fluorine emissions in key industrial sectors, their environmental impacts, as well as the technologies and methods for fluoride removal in fluoride-containing wastewater are explored successively in this paper. An analysis of the characteristics and challenges in treating fluoride-containing wastewater is provided insight into advancing ecological environmental protection and safeguarding human health. The characteristics of fluorine pollution and its ecological impacts, summarizing the sources, production characteristics, and environmental effects of fluoride-containing wastewater are briefly introduced in traditional industries such as phosphate fertilizer production, hydrofluoric acid manufacturing, steel smelting, and aluminum electrolysis. The generation processes and characteristics of fluoride-containing products are also discussed in new industries, such as photovoltaics, lithium batteries, graphite purification, and semiconductors during precision processing or advanced manufacturing. To address these issues, five common fluoride removal technologies: chemical precipitation, coagulation precipitation, adsorption, fluidized bed crystallization and ion exchange/membrane separation are reviewed in terms of their development status, fluoride removal efficiency, and application characteristics. Chemical precipitation is widely used in industrial applications for high-concentration fluoride wastewater, but a large amount of sludge is generated, which can cause secondary pollution. It requires coagulants and is often combined with coagulation precipitation to achieve satisfactory results. Adsorption is highly effective and widely applied for treating low-concentration wastewater, but attention must be given to the selection of adsorbents and the impact of coexisting ions. New technologies such as fluidized bed crystallization and membrane separation can be offered more efficient fluoride removal but are costly and often more suited for low-concentration wastewater. Challenges will be remained in the adaptability and safety of fluoride removal processes, the broad applicability and efficiency of fluoride removal reagents, and the regeneration and economic viability of these methods. Selecting appropriate treatment methods and reagents based on the characteristics of fluoride-containing wastewater will enhance fluoride control technologies and promote environmental sustainability.

Keywords: fluoride-containing wastewater; environmental source; fluoride removal technology; coagulation precipitation; adsorbent

氟元素性质活泼, 具有强电负性和高化学反应性。矿物资源中氟化物产出广泛和氢氟酸应用的普遍性, 导致典型传统行业和多个新型产业的精密或高端制造中均有含氟废水的排出。虽然氟是人体必需的微量元素, 参与新陈代谢, 但过量氟暴露和接触会带来健康问题^[1]。目前, 自然活动和人为活动造成的氟化物污染, 成为全球人类健康的最大威胁, 而地质因素和人为因素是造成地下水被氟化物污染的主要原因^[2]。为了更好地保护人民生活环境, 促进绿水青山建设, 提高生活质量, 本文探讨了氟污染特点和生态影响, 简述了传统行业中含氟废水来源与影响, 介绍了典型新型工业中含氟废水产生特征, 综合归纳了含氟废水处理技术现状, 分析了含氟废水处理特点及面临挑战, 展望了含氟废水治理技术的发展趋势, 以期提高含氟废水的治理水平, 推动生态环境建设, 促进相关产业的可持续发展。

1 氟污染特点与生态影响

氟(F)是一种广泛存在于岩石、矿物、水体和土壤中的非金属元素, 不同岩石类型中的平均丰度为

625 mg/kg^[3], 主要以萤石(CaF₂)、冰晶石(Na₃AlF₆)、氟磷灰石[Ca₅(PO₄)₃F]等形式存在。氟有很强的电负性和很高的化学反应性, 几乎能与包括惰性气体在内的所有元素反应。

氟也是人体必需的微量元素, 适量摄取有助于强化牙釉质、防止蛀牙并参与骨骼代谢。然而, 过量氟暴露和接触会带来诸多健康问题, 目前全球超过25个国家的2亿多人遭受氟中毒的困扰^[4]。如氟斑牙(龋齿)、氟骨症(骨骼氟病)、神经系统病变(引发脑组织病理变化, 导致记忆力下降、情绪变化、语言困难、执行功能障碍等中枢神经系统问题)等疾病, 还可能引起软骨病、儿童智商下降、身体功能机制改变及生殖问题^[5-7]; 长期高剂量摄入还会增加骨折风险并影响甲状腺功能^[8]。环境中的氟污染也对野生动物和水生生物有显著不利影响, 含氟环境中的耕牛可能患上氟斑牙病, 影响消化系统和关节; 猪可能出现贫血和腿部畸形。高氟含量的水会限制水生生物的生长, 进而导致生态系统失衡。

社会生产活动中, 包括传统领域和新型领域中

的多个行业都存在氟化物的产出,有的包含水、固、气三相氟来源,其污染特征和环境影响各不相同,氟

污染来源及对生态系统与人类健康的影响关联情况如图1所示。

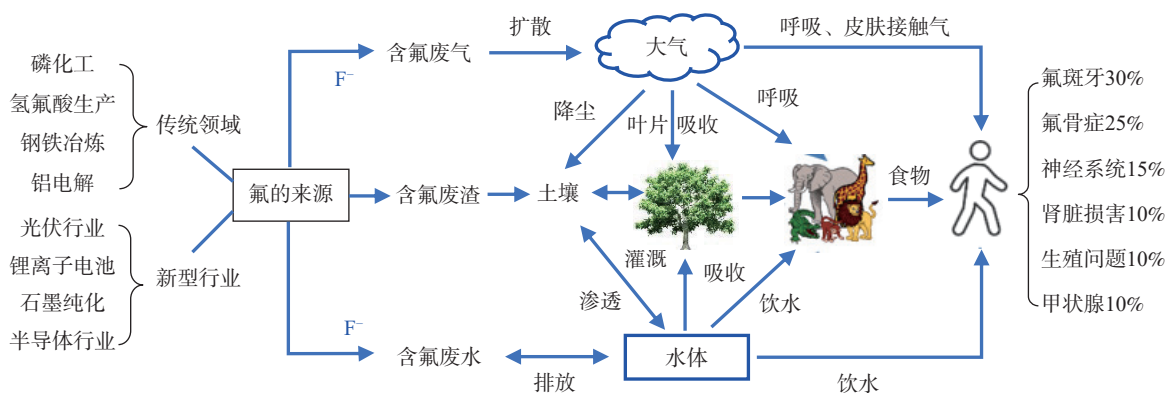


图1 氟污染来源及对生态系统与人类健康的影响关联

Fig. 1 Correlation of fluoride pollution sources and their impact on ecosystems & human health

2 传统行业含氟废水来源与影响

传统行业的含氟废物源于资源伴生、工业基础原料生产的需要。自然界中的主要氟化物污染来自含氟矿物,天然含氟矿石资源主要有三种:萤石(CaF_2),含氟49%;冰晶石(Na_3AlF_6),含氟45%;氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$,含氟3%~4%,虽然氟磷灰石含氟量较低,但90%以上氟资源伴生在磷矿中,在火山岩和含镁矿物中多以氟磷灰石产出,含量为2%~4%^[6]。了解氟化废物的产出来源,对有效实施严格的废物管理和排放控制措施,减少环境污染风险和保护生态系统至关重要。

2.1 磷化工行业

随着湿法磷酸和磷肥生产规模扩大,副产氟硅酸量增加,1 t湿磷酸或普钙(100% P_2O_5)约产生0.06 t氟硅酸(100% H_2SiF_6),促进了含氟资源的利用^[7]。但磷肥生产过程中存在大量的含氟废水、废气和废渣,废水中含有高浓度酸、重金属、磷酸、氟和氟硅酸,约19%的氟在磷矿石加工过程中随“三废”进入环境,增加环境污染和地下水污染的风险^[6,8]。

化肥制造产生的氟化物的浓度高达1 000~1 200 mg/L^[9],硫酸分解磷矿产生高浓度含氟废水和高COD废水,处理困难。例如湛江化工集团工业废水来自磷铵厂、过磷酸钙厂、氟盐车间和硫酸厂,其废水特征与性质见表1;同时,还有含氟尾气洗涤水、氟化物、盐酸和含硫酸的酸性废水^[10]。

根据测算,中国每年在磷矿开采、加工及磷肥使用中释放超过100万t氟,这与氟化工行业所消耗的氟总量相当^[11]。因此,回收利用磷肥副产氟硅酸生产无水氟化氢,不仅有利于治理氟污染,保护萤石资源,也有效利用了氟资源。

表1 湛化集团主要工业废水的特征与性质

Table 1 Characteristics and properties of main industrial wastewater in Zhanhua Group

废水来源	$\rho(\text{氟化物}) / (\text{mg/L})$	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg/L})$	pH值	排放量 / (t/d)
磷铵厂	1 800~4 000	120~250	1~2	450~1 000
过磷酸钙厂	200~1 100	15~200	3~4	450~1 000
氟盐车间	5 000~15 000	500~10 000	0~1	约450
硫酸厂	10~20	220~700	1~2	500~1 000

2.2 氢氟酸生产

萤石(CaF_2)是生产氢氟酸(HF)的主要原料,全球超过一半的萤石用于制造HF^[12]。氢氟酸能溶解玻璃、二氧化硅、金属和大多数有机材料(包括人体组织),广泛应用于玻璃蚀刻、金属清洗、高辛烷值汽油制造、不锈钢酸洗、铝和铀生产及除锈等,炼油厂和其他工业也使用氢氟酸作为催化剂和原料^[13]。

氢氟酸生产过程中产生的废水含高浓度氟化物,若不处理直接排放,将严重污染环境。例如,某化工厂每年生产6 000 t氢氟酸,同时排放6万t高氟废水,含氟浓度超过1 000 mg/L^[14]。

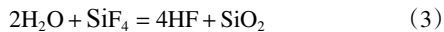
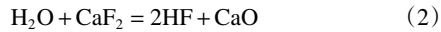
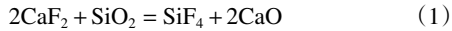
赵秉华等^[15]评价多家以萤石粉和硫酸为原料,无水氢氟酸生产企业的环境影响,以年产15 000 t无水氢氟酸企业的废气、固体废物和废水的排放量计,企业每天生产含氟废水6 t及生活污水5 t,废水中氟浓度在1 300~1 400 mg/L之间。

尽管氢氟酸具有危险性,但因其某些工业过程中不可替代,其使用量迅速增长。纵使安全条件有所改善,但氢氟酸事故仍可能发生,需要采取最有效的处理措施^[16]。

2.3 钢铁冶炼

钢铁冶金过程中,需要使用萤石、氟化钠或冰晶

石作为潜在的溶剂和稀释剂,降低炉渣的熔点,通过改变结晶度来调节黏度、改善炉渣和金属相。含氟废水来源有两个:一是铁矿石开采、选矿、烧结和冶炼过程产生的废气、废水和炉渣中含有含氟铁精矿,带入氟元素而产生含氟废水;二是在转炉渣相工艺需使用氟化物作为溶剂,导致废水中含氟。高温下的气化过程主要有式(1)~式(3)反应。

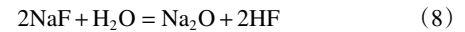
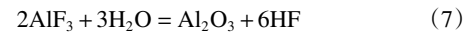
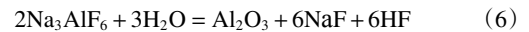
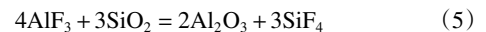
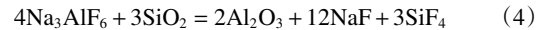


高温过程导致氟化钾(KF)和氟化钠(NaF)等氟化物的蒸发,尤其在钢铁冶炼产生电渣过程中,据悉钢铁冶炼电渣锭产量5万t/a,氟化物排放约118.47 t/a^[17]。

2.4 铝电解

在铝冶炼中,氟化物(F⁻)用于降低电解过程的熔点,每生产1t铝需用20~30kg冰晶石(Na₃AlF₆)、氟化铝(AlF₃),其中,18kg通过烟气排放,10%通过

机械损失,其余被槽衬吸收^[17]。同时,氟化钠(NaF)、氟化钙(CaF₂)、氟化镁(MgF₂)和氟化锂(LiF)也用于铝电解槽,电解槽生产过程的烟气主要含有固体和气体氟化物;固体氟化物来源于电解液的挥发和原料的排放,气体氟化物则由氢氟酸(HF)或四氟化硅(SiF₄)产生^[18]。氟化物在铝电解过程中产生的主要有式(4)~式(8)反应,这些反应及其产物对环境和水源的污染极为严重。



磷化工、HF生产、钢铁冶炼、铝电解等典型工业过程中产出含氟废物状况与治理特征见表2。

表2 传统典型工业生产过程中产出含氟废物状况与治理特征

Table 2 Status and treatment characteristics of fluoride-containing waste generated in traditional typical industrial production processes

行业	氟的来源	排放方式	废水成分	环境影响	解决方案
磷化工	磷矿石	废水、废气、废渣	氟、磷酸、氟硅酸、其他高浓度的酸、重金属	环境污染	改进工艺,回收利用
HF生产	萤石	废水	硫酸、氢氟酸	严重污染水体	废水处理
钢铁冶炼	炼钢助剂	废水	氟化物、氢氟酸	生态系统影响	有效废水处理
铝电解	降低熔点的添加剂、电解槽	烟气、废水	氢氟酸、四氟化硅、SO ₂ 、CO ₂ 、多氟化物	高浓度氟化物污染	严格的废气废水处理

2.5 其他行业

其他行业的氟化物产出量虽少,但污染风险也相对较高。例如,铀分离过程排放大量含氟废水,难以通过典型工业离子交换方法处理^[19]。在陶瓷产业中,助色剂如氟化钙(CaF₂)、氟化铝(AlF₃)用于提升陶瓷色彩效果;在农药产业中,添加含氟有机物以增强农药产品化合物的生物活性,它们均存在含氟废水^[17,20]。此外,焦炭与玻璃生产中也有含氟废水的产出。

3 新型产业含氟废水产出与特征

太阳能光伏材料、新能源、微电子等新型产业的精密或高端制造,形成以光伏产业、锂离子电池、石墨提纯、半导体产业等典型行业废水中的氟化物浓度通常超出排放限值^[21-22]。目前,人为活动造成的氟化物污染已成为全球人类健康的最大威胁。

3.1 光伏产业

光伏产业中,电池硅片制造使用大量氢氟酸(HF)

进行酸洗与蚀刻,产生高浓度氟化物废水,废水中氟离子(F⁻)浓度高达10 000 mg/L,总氮浓度为200~600 mg/L^[23],处理难度大。

我国光伏企业在多晶硅、电池及组件生产方面领先全球,但制造过程产生大量难处理的含氟废水,对环境构成严重威胁,受到企业和政府的高度关注。在多晶硅制造中,晶体硅片浸入氢氟酸以去除磷硅玻璃,产生高氟废水和高浓度氯离子(Cl⁻),易腐蚀设备,降低安全性和经济效益^[24]。电池片制造过程中,制绒和刻蚀工序使用大量氢氟酸,废水含氟浓度可达20 000 mg/L^[25]。典型的单晶硅电池板生产工艺如图2所示^[17,26],生产过程中主要为式(9)反应。



光伏废水总体特点是:①含氟量高,氟离子浓度达400~1 000 mg/L,部分高氟废水达50 000 mg/L;②产生量大,每生产1 MW太阳能电池片消耗原水

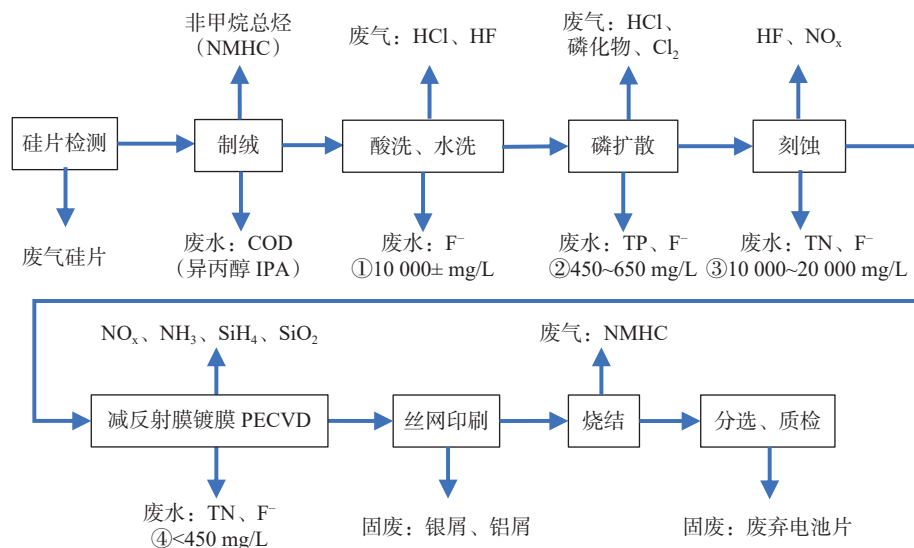


图 2 单晶硅电池板生产工艺流程

Fig. 2 Production process flow of monocrystalline silicon panel

700~800 t; ③污染物复杂, 可生化性差, 有机物浓度达 3 000 mg/L, 悬浮物达 1 000 mg/L; ④酸碱性强, 腐蚀设备严重^[24]。

3.2 锂离子电池

锂离子电池 (LIBs) 作为智能手机、笔记本电脑和新能源汽车的主要能源, 尽管具有供电稳定和重量轻的优势, 但其生产过程中产生的废水、废气、固体废弃物, 甚至噪声会造成环境污染。

锂电池生产废水中的氟离子 (F⁻) 浓度通常在数百至数千 mg/L, 尤其是在电解液制造和电极材料处理工序中使用含氟化合物。例如, 某些生产工序中废水的氟离子浓度可达几百至 1 000 mg/L, 高浓度情况下可达几千 mg/L。相比于光伏产业中氟离子浓度高达 10 000 mg/L 的酸性废液, 锂电池废水中既含一定的氟离子, 也有部分高浓度的重金属元素, 此外, 排放的氟化氢 (HF) 气体易溶于水形成氢氟酸, 可对水体和人体健康造成威胁^[27]。

3.3 石墨提纯

石墨作为重要工业原料, 广泛应用于冶金、机械、电器电子、航空航天等领域, 是高新技术发展的战略物资^[28]。石墨提纯是发挥其应用性能的关键, 罗立群等^[29]总结了五种石墨提纯工艺, 虽然氢氟酸 (HF) 提纯效果好, 成本低, 但因其有剧毒, 存在环境污染风险。

提纯后水洗、脱水工序产生的废水含有石墨、盐分和未完全反应的酸, 主要污染因子有酸性 pH、悬浮固体 (SS)、溶解性总固体和氟化物^[30]。球形石墨提纯每加工 1 t 石墨需用 200~250 kg HF、600 kg HCl 和 200 kg HNO₃。采用乙炔废渣与工业片碱二段处理后, 用 20% 氢氧化钠调节 pH 值至 6~7, 处理后

含氟废水中氟离子浓度由 36 308 mg/L 降至 9.12 mg/L, 符合《污水综合排放标准》要求^[31]。

3.4 半导体产业

随着电子产品需求的增长, 半导体产业在过去十年中显著增长。2021 年美国、日本和中国台湾半导体行业总收入分别为 1 215 亿美元、437 亿美元和 1 458 亿美元, 然而半导体制造过程中产生的废水对环境构成严重威胁, 尤其含氟废水^[32-33]。半导体器件制造产生的废水类型多, 包括含氟废水、无机工艺废水、有机工艺废水、电镀废水和化学机械抛光废水。蚀刻操作产生的废水氟 (F) 和磷 (P) 浓度高, pH 值较低 (酸性), 氟浓度通常在几百到几千 ppm^[34]。

不同行业产生的含氟废水水质特点各异, 氟离子 (F⁻) 浓度差异显著, 废水中氟污染特征见表 3。由表 3 可知, 工业生产中产生的含氟废水, 其浓度通常在 250~1 500 mg/L 之间, 甚至可达 10 000 mg/L^[35]。尤其是仅有色金属冶炼行业每年会产生超过 1 000 万 t 含高浓度氟和重金属的强酸性废水^[36]。

4 含氟废水处理方法筛选

针对含氟废水来源、氟离子浓度和废水特征差异, 已有多种除氟处理技术且分类各异。常见的含氟废水处理主要有化学沉淀、絮凝沉淀、吸附法、离子交换与膜分离等技术。

4.1 化学沉淀法

化学沉淀法指在高氟废水中加入碱性沉淀剂, 通常是氯化钙 (CaCl₂)、石灰 (CaO)、氢氧化钙 [Ca(OH)₂], 使 Ca²⁺ 与 F⁻ 反应生成氟化钙沉淀, 从而降低废水中氟含量。

电石渣作为工业副产物, 通过与废水反应, 可有

表3 各行业废水中氟污染特征

Table 3 Fluoride pollution characteristics in wastewater from various industries

领域	行业	$\rho(\text{F}) / (\text{mg/L})$	废水产量/(t/a)	含氟废水中主要污染物
传统工业领域	磷化工	1 000~1 200	500×10^4	氟、磷酸、氟硅酸、其他高浓度的酸、重金属
	氢氟酸生产	> 1 000	6×10^4	硫酸、氢氟酸
	钢铁冶炼	< 600	$> 4 \times 10^4$	氟化物、氢氟酸
	铝电解	< 1 000	1.5×10^4	氟化钠、氟化钙、氟化镁和氟化锂、四氟化硅、氢氟酸
新型产业领域	光伏行业	> 10 000	$100 \times 10^4 \sim 1 000 \times 10^4$	含氮废液、有机物
	锂电池	100~1 000 或 > 1 000	13×10^4	高浓度重金属、氢氟酸
	石墨提纯	> 1 0000	17×10^4	石墨、盐分和未完全反应的酸
	半导体行业	数百~数千	130×10^4	含氟、无机工艺、有机工艺、电镀和化学机械抛光废水

效降低氟离子浓度, 实现资源化利用。邓新云等^[37]研究表明, 使用电石渣处理高浓度含氟酸性废水, 80%的废水可回收再利用, 剩余20%的废水可达标排放。传统使用石灰处理含氟废水时, 生成的 CaF_2 颗粒较小, 容易附着在沉淀剂表面, 限制其与废水中氟离子的充分接触和反应。此外, 废水中若含有硫酸根(SO_4^{2-})、硅酸根(SiO_4^{4-})等阴离子, 会生成硫酸钙(CaSO_4)、氟硅酸钙(CaSiF_6)等附加沉淀物, 阻碍有效沉淀的形成, 降低处理效率。化学沉淀法去除氟化物会产生含水率高的污泥, 需使用聚合氯化铝(PAC)和聚电解质才能更好地实现沉淀物和废水的分离^[35]。

4.2 混凝沉淀法

混凝沉淀法为使用混凝剂捕捉氟化物, 形成沉淀以加速沉降。常用混凝剂包括铝盐、铁盐和聚丙烯酰胺(PAM)。铝盐如氯化铝(AlCl_3)和聚合氯化铝(PACl)能与氟化物反应生成氟化铝络合物(Al-F络合物)。研究表明, 弱酸性条件下有利于络合物形成, 当pH值增至7.0时, 络合物会完全解离为游离氟化物。低pH值和高氟化物浓度有利于氟化铝络合物的形成, 但不利于氟化物的去除^[38]。

相比于铝盐等无机型絮凝剂, PAM作为有机类混凝剂, 用量少且不会引入 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等杂质离子^[39]。将混凝沉淀法与化学沉淀法相结合, 可有效解决氟化钙不易沉淀的问题。如使用 CaCl_2 配合PACl和PAM的复合药剂体系, 能显著提升含氟重金属废水的处理效果。当 $n(\text{Ca}) : n(\text{F}) = 5 : 1$ (即 CaCl_2 投加量为4 782 mg/L), PACl为500 mg/L, pH值为9.5, PAM为2 mg/L时, 出水F浓度可降至8 mg/L^[40]。因此, 选择适宜的处理工艺和药剂体系, 能够显著提升氟化物的去除效率, 减轻环境污染。

4.3 吸附法

对含氟废水除氟的处理技术中, 吸附法得到了

广泛的探索和研究, 特别是使用矿物基和/或表面改性的吸附剂时, 取得了令人满意的结果^[41]。吸附法是通过多孔性物质如活性氧化铝(Activated Alumina, AA)、吸附分子筛、活性炭(Activated Carbon, AC)、活性氧化镁和沸石去除氟化物^[42], 吸附除氟过程的工艺机理如图3所示^[43]。带正电荷的吸附剂通过表面羟基为氟离子提供交换位点, 氟离子则通过四种机制: 配体交换(氟离子与羟基交换)、离子交换(氟离子替换吸附剂中的阴离子)、静电相互作用(氟离子与带正电的吸附剂结合)和路易斯酸碱相互作用(氟离子与金属离子弱结合), 共同促进了氟化物的高效去除。影响含氟废水处理工艺条件的主要影响因素有: 废水pH值、初始氟化物浓度、处理温度、接触时间、吸附剂表面电荷特征等, 含氟废水典型吸附剂类型及特征与效果见表4, 特别是针对低浓度含氟废水的处理, 具有良好的除氟效果和广泛应用, 并可通过优化吸附材料, 进一步提升除氟效果, 为含氟废水的处理提供有效途径。

目前, 活性氧化铝除氟是一种成熟技术, 受价格因素和离子共存的特征影响推广。作为生物吸附剂的壳聚糖, 具有低成本特点, 其结晶结构限制了吸附能力, 但改性后去除氟化物的效果优异^[41]。碳基吸附剂对氟化物的潜力较低, 但通过改性碳基吸附剂的表面性能可以增强除氟能力^[43,63]。

林皓等^[64]利用羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAP)和活性炭制备了HAP/AC复合吸附剂, 在HAP/AC质量比4 : 1、聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)的条件下, 当浓度3 wt%、焙烧3.5 h、焙烧温度为400 °C时, 其除氟效率可达70.69%。壳聚糖在pH < 5时无法发挥吸附能力, 将钇-二氧化锆(3Y-ZrO_2)与壳聚糖复合^[65], 制备出对氟离子有显著吸附能力的复合材料, 最优条件时对氟离子的最大吸附量高达23.3 mg/g。不同吸附剂的吸附能力不同, 多价金属氧化物和氢

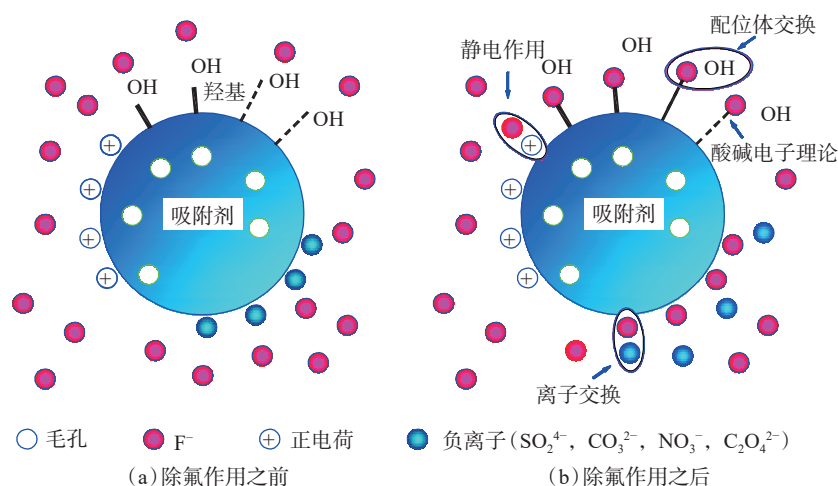


图 3 吸附剂在水溶液中去除氟化物机理

Fig. 3 Mechanism of sorbent removal of fluoride in aqueous solution

表 4 含氟废水典型吸附剂类型、特征与效果

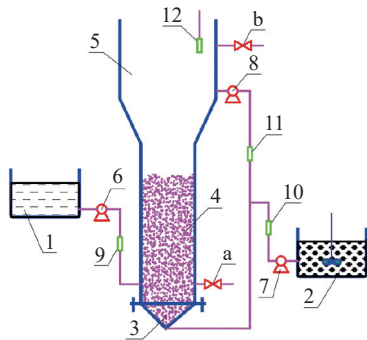
Table 4 Typical types, characteristics, and effects of adsorbents for fluorine-containing wastewater

吸附剂类型	种类特征	初始氟化物浓度/(mg/L)	温度/℃	最大除氟率/%	最大吸附量/(mg/g)	pH 值	吸附机质与机理	参考文献
活性氧化铝	未改性		10~50	69.5	2.41	7	表面氢氧化铝	[44]
	镧改性	10~50	25	90.4	0.35	5.7~8.0	通过配体交换机制, 氟与 La(III) 离子发生交换, 表面吸附氟化物	[45]
	锆改性	10~50	25	92.6	40.68	4.0~7.0	静电吸附和配体交换, 以 Zr(IV) 离子增强吸附表面电荷, 加强对氟的吸附	[46]
	氧化锰改性	10~50	25	95.0	101.01	4.0~6.0	通过氧化锰表面的化学吸附和沉淀作用, 氟与 MnO ₂ 形成化学键结合	[47]
	铜改性	10~50	25	45.0	7.77	4.0~9.0	CuO 增强表面电荷密度, 通过静电吸附和表面络合作用吸附氟离子	[48]
	镁改性	10~50	25	>95.0	10.12	5.0~7.5	通过 MgO 的表面吸附氟化物, 主要机制为静电吸引和物理吸附	[49]
铁基与氢氧化物	磺钾铁矾		25	94	50.2~55.3	3.7	表面吸附与内核交换, 沉淀和再生性能好	[41]
	颗粒状铁氢氧化物	1~100	25	85~100	7.0	4.0~8.0	氟与 FeOH 表面基团的交换反应	[50]
	针铁矿	10~150		90.2	59.0	6.0~8.0	异相表面吸附, 适用于天然水系统	[51]
	合成菱铁矿	20	25	75	1.775	7.0	吸附+铁氧化物共沉淀, 适用于含氟废水	[52]
碳基吸附剂	羟基磷灰石			89	4.54	6.0	离子交换和吸附机制, 颗粒尺寸小吸附效果更好	[53]
	骨炭	21.26	25	70.64	0.75	7.0	再生温度 500 ℃, 颗粒尺寸 0.5~1.0 mm	[41]
	石墨	2~10	30~50		3.13	3.0~11.0	吸附性能受 pH 值影响较小, 竞争阴离子影响小	[54]
	废碳浆	15.0	25	92	4.861	11.6	表面吸附、物理吸附和化学吸附	[55]
钙基吸附剂	褐煤	90.0		77~85	6.90~7.44	6.0~12.0	静电吸引、物理吸附和离子交换	[56]
	活性石灰	50	25±2	80.6	16.67	7.0	化学吸附和沉淀	[57]
	方解石	3~2 100	25~55	30~89	1.1~2.7	7.0	表面吸附和沉淀	[58]
	铝改性石灰	50	宽范围	84	84.03	2.0~7.0	化学吸附和沉淀	[59]
生物吸附剂	壳聚糖	5	25	75~80	1.0	6.0	离子交换与物理吸附	[60]
	铈载壳聚糖	5~100	10~40	78	153.0	3.0	铈离子与氟离子发生交换, 氟化物通过静电吸引与表面结合	[61]
	铝浸渍壳聚糖		25	84	1.73	6.5	化学沉淀作用, 形成 Al-F 化合物, pH 值影响吸附能力	[62]

氧化物及层状双氢氧化物通常具有高氟吸附能力; 而沸石、碳材料通过掺入有机官能团或多价金属阳离子修饰表面后可提高吸附能力^[66]。

4.4 流化床结晶法

流化床结晶技术是在流化床装置底部填充固体颗粒作为晶核, 废水从底部缓慢注入, 产生上升流使晶种颗粒流态化。添加合适的沉淀剂后, 废水中的氟离子(F⁻)在晶种表面吸附并沉积, 晶种尺寸增大并沉降至流化床底部, 此循环过程达到高效去除F⁻的目标^[67]。流化床反应器如图4所示^[68]。



1-废水容器; 2-沉淀容器; 3-混合区; 4-反应区; 5-澄清区;
6-8-磁力泵; 9-11-流量计; 12-pH计; a~b-阀门。

图4 流化床反应器

Fig. 4 Fluidized bed reactor

郑利祥等^[69]通过氟化钙诱导结晶流化床实验, 氟浓度从500~1500 mg/L下降至12.5~15.0 mg/L。JIANG等^[70]采用反应分离一体化反应器, 处理后废水氟化物浓度<10 mg/L, 冰晶石纯度大于89%, 氟化钙纯度>71%, 均能达到国家标准作为原料重复使用。

流化床结晶法是改良后的化学沉淀法, 它集沉淀、固液分离、泥渣处理为一体, 能减少污泥的形成, 回收氟化钙用于生产氢氟酸, 减少固体废物的产生, 具有发展前景。

4.5 离子交换与膜分离法

膜分离技术通过选择性渗透的高分子膜材料分离不同粒径的离子, 常见技术包括超滤(Ultrafiltration, UF)、纳滤(Nanofiltration, NF)、微滤(Microfiltration, MF)、电渗析(Electrodialysis, ED)、反渗透(Reverse Osmosis, RO)等^[71]。超滤通过相对较低的跨膜压力驱动力, 拦截大分子物质和胶体颗粒, 实现溶液的净化与分级; 反渗透则通过压差驱动逆向渗透分离溶剂。纳滤介于两者之间, 其孔隙比反渗透膜稍大^[72]。汪清等^[73]比较了纳滤膜(NF)和低压反渗透膜(RO)在处理含氟废水中的效果, 发现RO膜的最佳回收率为15%, 并且对氟离子(F⁻)的去除效果优于NF膜。但NF膜易受氟离子污染, 导致其选择透过性降低。

电渗析(ED)以离子交换膜为基本原理, 其独特优势在于无需附加化学试剂, 仅通过施加外部直流电场产生的驱动力, 促使水溶液中正负离子各自穿越相应的离子交换膜, 从而有效去除氟离子和减少废水中总盐分^[74]。ARAHMAN等^[75]使用间歇式电渗析工艺从氟化钠溶液中去氟离子的过程如图5所示, 发现氟离子的渗透速率随电流密度增加而增加。氯离子(Cl⁻)影响氟离子的渗透率, 需要更高电压去除氟离子。ED能处理高盐废水, 在低浓度饮用水中也有高效除氟效果, 但高浓度时除氟效率降低^[74]。

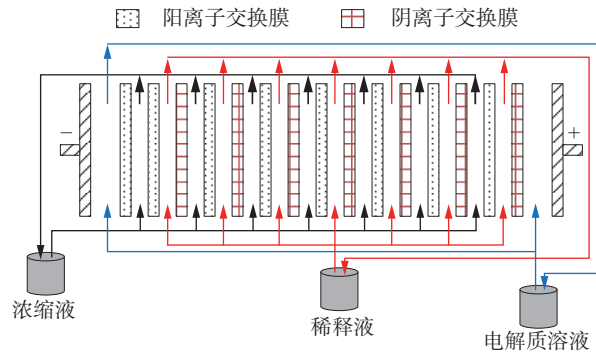


图5 电渗析法除氟过程

Fig. 5 Fluoride removal process by electrodialysis

5 含氟废水治理特点及面临挑战

5.1 含氟废水治理特点

综合含氟废水治理技术特征可以发现, 化学沉淀、混凝沉淀和吸附法均广泛用于含氟废水的除氟。化学沉淀法针对高浓度含氟废水, 工业应用广泛, 但产生的污泥量较大, 容易造成二次污染, 有时需要添加混凝剂, 采用混凝沉淀法才能更好地降氟, 因而, 有的将两者合称为沉淀凝聚法(Precipitation and Coagulation)来联合除氟。而混凝沉淀时, 若选用改性氧化铝盐作混凝剂, 需控制pH呈碱性或接近中性, 避免酸性条件形成带正电的AlF络合物(AlF²⁺, AlF₂⁺), 影响混凝除氟效率。

吸附法适合处理低浓度含氟废水, 特别是饮用水除氟处理, 吸附过程被广泛使用, 并可获得令人满意的结果, 在成本、设计和操作简单性方面是一种更具吸引力的除氟方法。流化床结晶法、膜分离法等新技术虽然能更方便、更高效地处理含氟废水, 但存在成本和维护费用高, 待处理废水浓度低等不足。归纳含氟废水治理方法的特点见表5^[76-79]。

5.2 面临的技术挑战与趋势

尽管含氟废水采用传统的钙基沉淀混凝法可获得萤石沉淀而能够有效去除氟化物, 并采用改性活性铝基、铁基吸附剂, 甚至其他金属氧化物/氢氧化

表 5 含氟废水主要治理方法及特点

Table 5 Main treatment methods and characteristics of fluorine-containing wastewater

处理方法	除氟率/%	优点	缺点	适用废水浓度/(mg/L)	应用
化学沉淀法	91~99	能处理高氟浓度的废水,原料易得,成本效益高,可减少其他污染物	产生泥量大,污泥含水率高,生成氟化钙粒径太小导致沉降性能差	1 000~10 000	磷化工行业、氢氟酸生产、钢铁冶炼、铝电解、石墨纯化
混凝沉淀法	90~95	适用大规模处理的废水,工艺简单,易操作,节省空间,投资少	产生污泥量大,影响氟离子去除效率的因素较多	500~5 000	光伏产业、锂电池
吸附法	90	简单高效,经济实惠,原料易得	处理水量小,需要预处理,吸附剂的吸附容量有限	100~1 000	锂电池、石墨提纯
流化床结晶法	85~95	搅拌反应沉淀、固液分离、泥渣处理一体化,占地面积小,反应快,去除率高	操作过程复杂	500~2 000	铝电解、半导体产业
膜分离法	90~95	能耗低,分离效果好,操作简单,无二次污染,分离产物易于回收	价格昂贵,会产生结垢问题,膜的寿命较短	1 000~2 000	光伏产业、半导体产业

物/羟基氧化物、混合金属氧化物、金属浸渍氧化物作为除氟剂提高除氟效果。然而,这些方法有的存在二次污染或产生有毒污泥,有的处理过程复杂,还有的存在运营和维护成本高等问题^[41],在处理含氟废水时仍面临诸多技术与应用的挑战。

1)除氟过程的适应性与安全性。活性氧化铝是一种强效的氟化物吸附剂,用它去除氟化物表现出良好的性能,是一种成熟的处理技术。除价格相对昂贵外,其性能不但受到 pH 值的影响,也受水中复合离子(如硅酸盐、硫酸盐、氯化物、碳酸氢盐和磷酸盐)存在的影响^[80]。此外,铝是一种神经毒素,对人体健康不利,因此,在使用铝基吸附剂对含氟废水除氟时,仍存在风险、需要谨慎使用。

2)除氟试剂的广泛性与高效性。通常黏土类矿物,具有来源广泛、较好的空隙率和吸附能力,也有较多除氟探索与研究。但它在高氟化物浓度下,处理效率低且再生困难,存在吸附剂的后续处理和连续供应等问题,难以胜任^[2]。或许合成层状复合氢氧化物(LDHs)、水滑石类化合物和纳米吸附剂在氟化物去除方面具有发展潜力。稀土氧化物材料在批处理条件表现出很高的氟化物去除效率,但这些材料使用昂贵。挖掘不同材料之间的复合协同作用、形态和结构控制,以及增强官能团的吸附力和吸附剂的透水性,有望提高吸附剂去除氟化物的能力^[17,66]。

3)除氟试剂的再生性与经济性。研究吸附剂的再生利用,提高吸附剂的容量和强度而不显著增加成本,提高除氟过程的经济可行性。如采用不同化学物质对已饱和吸附氟化物的废吸附剂进行再生,恢复吸附剂的重复利用性能,供多次循环使用的适用性。

4)除氟新技术的开发与协同性。探索高效、低成本的处理方法一直是含氟废水治理除氟过程的追求。如:采用耦合沉淀-超滤法可有效处理高氟废

水^[35]。在氟化钙的摩尔比 $[Ca^{2+}]/[F^-]$ 为 0.7 的条件下,加入 $CaCl_2$ 和聚丙烯酸(PAA)预絮凝改善了过滤效果,絮凝垢饼的形成是主要的脱氟机理。电絮凝-浮选法联合去除半导体废水中的氟化物,电渗析中外加电流和膜类型的耦合除氟,电絮凝法处理光伏废水的复合应用等协同技术,以及利用过程模拟预测废水处理效果,从含氟废水中通过中和沉淀与碱浸纯化过程回收氟化钙资源^[21],均具有较好的应用开发前景。

6 结 论

1)传统工业领域中的含氟废水源于含氟资源和含氟生产助剂,磷化工、氢氟酸(HF)生产、钢铁冶炼、铝电解为主要氟污染来源,均存在含氟废水、废气和废渣,废水中含氟浓度通常为 500~1 400 mg/L。新兴行业中的含氟废水主要源于氢氟酸的使用,进行酸洗、蚀刻、纯化等作业导致,新型产业中的光伏硅片蚀刻、锂电池电极制造、石墨酸法提纯、半导体器件生产中,均有不同浓度含氟废水的产出,废水中含氟浓度通常达 10 000~50 000 mg/L,需有效处理才能达标排放。

2)五类含氟废水治理技术均有较好的除氟效果且各有特点。化学沉淀法技术成熟、效果优良,但产出固废量多,且需注意沉淀剂的阻垢作用;混凝沉淀法成本较低,需筛选和优化药剂配比与使用;吸附法适于处理低浓度废水,且应用广泛、高效,但需注意吸附剂的品种选择和共存离子的影响;流化床结晶法实质是改良后的化学沉淀法,具有发展前景,但维护成本高;膜分离法适用于低浓度、高效除氟,也存在处理成本高的不足。

3)针对含氟废水的处理,尽管有多种治理方法供筛选应用和有良好的处理成效,但这些方法仍存在产生有毒污泥或二次污染,处理过程复杂、运营和维护成本高的问题。面临除氟过程的适应性与安全

性、除氟试剂的广泛性与高效性、再生性与经济性等诸多技术与应用的挑战。总之,含氟废水的处理,需要根据处理前后的氟离子浓度、二次固废和运行成本综合考虑,选择适宜的治理氟污染技术和适宜的处理助剂,促进生态环境的建设。

参考文献(References):

- [1] 李美玲,苑泉.含氟废水处理技术的研究进展[J].环境与健康杂志,2024,41(5):466-469.
LI Meiling, YUAN Quan. Fluoride-removal technology for wastewater containing fluoride: a review of recent studies[J]. *Journal of Environment and Health*, 2024, 41(5): 466-469.
- [2] VITHANAGE M, BHATTACHARYA P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, 13(2): 131-147.
- [3] RATHI B S, KUMAR P S, RANNGASAMY G, et al. Membrane-based removal of fluoride from groundwater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150880.
- [4] MEENAK S, MAHESHWARI R C. Fluoride in drinking water and its removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(1): 456-463.
- [5] OZSVATH D L. Fluoride and environmental health: a review[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2009, 8(1): 59-79.
- [6] 作亚妮,汤建伟,化全县,等.磷肥副产氟资源的综合利用[J].化工进展,2011,30(S1):332-335.
TONG Yani, TANG Jianwei, HUA Quanxian, et al. Comprehensive utilization of fluorine resources of the byproduct of phosphatic fertilizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(S1): 332-335.
- [7] 张陆军.磷化工废水同步除磷脱氟的LDHs药剂组合强化混凝[D].贵阳:贵州大学,2020.
- [8] 刘艳飞,张艳,于汶加,等.资源与环境约束下的中国磷矿资源需求形势[J].中国矿业,2014,23(9):1-4,8.
LIU Yanfei, ZHANG Yan, YU Wenjia, et al. The analysis of resource and environmental constraints of China's phosphate resources demand situation[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(9): 1-4, 8.
- [9] GOUIDER M, FEKI M, SAYADI Y. Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H_3PO_4 , HF and/or H_2SiF_6 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 962-968.
- [10] 全炳新,郭大磊,柳永平,等.磷肥工业高化学需氧量含氟废水的治理新技术[J].磷肥与复肥,2018,33(7):46-49.
QUAN Bingxin, GUO Dalei, LIU Yongping, et al. New technologies for disposing wastewater with high concentration COD and fluorine in phosphate fertilizer industry[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2018, 33(7): 46-49.
- [11] 胡宏,刘旭.无水氟化氢生产技术的研究进展[J].化工技术与开发,2012,41(6):16-19.
HU Hong, LIU Xu. Research progress on anhydrous hydrogen fluoride production technology[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2012, 41(6): 16-19.
- [12] 牛丽贤,张寿庭.中国萤石产业发展战略思考[J].中国矿业,2010,19(8):21-25.
NIU Lixian, ZHANG Shouting. Reviews on strategy of china fluorite industry development[J]. *China Mining Magazine*, 2010, 19(8): 21-25.
- [13] SCALZO A J, BLUME-ODOM C M. Chapter 90 - hydrofluoric acid and other fluorides[M]//Michael W. Shannon, Stephen W. Borron, Michael J. Burns. Haddad and Winchester's Clinical Management of Poisoning and Drug Overdose (Fourth Edition). Philadelphia: W. B. Saunders, 2007: 1323-1334.
- [14] 徐金兰.白银氟化盐厂含氟废水特性研究[D].西安:西安建筑科技大学,2001.
- [15] 赵秉华,吴颖靖,毛龙满,等.无水氢氟酸生产工艺过程及环境影响分析[J].江西化工,2010(2):91-99.
ZHAO Binghua, WU Yingjing, MAO Longman, et al. Analysis of anhydrous hydrofluoric acid production process and environmental impact[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2010(2): 91-99.
- [16] VIJAYAN S M, GOEN T, DENNERLEIN K, et al. Calcium, magnesium and aluminium ions as decontaminating agents against dermal fluoride absorption following hydrofluoric acid exposure[J]. *Toxicology in Vitro*, 2021, 71: 105055.
- [17] WAN K L, HUANG L, YAN J, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: a review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 773: 145535.
- [18] KONDRATEV V V, RZHECHITSKII E P, SHAKHRAI S G, et al. Recycling of electrolyzer spent carbon-graphite lining with aluminum fluoride Regeneration[J]. *Metallurgist*, 2016, 60(5): 571-575.
- [19] WU T, MAO L L, WANG H Z. Adsorption of fluoride from aqueous solution by using hybrid adsorbent fabricated with Mg/Fe composite oxide and alginate via a facile method[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 200: 8-17.
- [20] HUANG Y, LUO J W, XIA B. Application of cleaner production as an important sustainable strategy in the ceramic tile plant: a case study in Guangzhou, China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 43: 113-121.
- [21] MORITA M, GRANATA G, TOKORO C. Recovery of calcium fluoride from highly contaminated fluorine/hexafluorosilicic acid wastewater[J]. *Materials Transactions*, 2018, 59(2): 290-296.
- [22] GRZEGORZEK M, MAJEWSKA-NOWAK K, AHMED A E. Removal of fluoride from multicomponent water solutions with the use of monovalent selective ion-exchange membranes[J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 722: 137681.
- [23] DROUCHE N, AOUDJ S, LOUNICI H, et al. Fluoride removal from pretreated photovoltaic wastewater by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 33: 385-391.
- [24] 王广磊.光伏产业含氟废水及工业处理方法进展[J].石油石化绿色低碳,2024,9(1):17-21,44.
WANG Guanglei. The problem of fluorine-containing wastewater in the photovoltaic industry and the progress of industrial treatment methods[J]. *Green Petroleum & Petrochemicals*, 2024, 9(1): 17-21, 44.
- [25] 童新,周国勋,周丽群,等.单晶太阳能电池片生产废水处理工艺设计[J].资源节约与环保,2016(12):3-4.
TONG Xin, ZHOU Guoxin, ZHOU Liqun, et al. Design of wastewater treatment process for monocrystalline solar cell production[J]. Re-

- sources Economization & Environmental Protection, 2016(12): 3-4.
- [26] 瞿露, 付宏祥, 汪诚文, 等. 我国太阳能电池板生产中的环境污染问题[J]. 环境工程, 2013, 31(S1): 398-400,628.
QU Lu, FU Hongxiang, WANG Chengwen, et al. Environmental pollution of solar panel production in our country[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(S1): 398-400,628.
- [27] 吕菲. 锂离子电池高镍层状正极材料的制备与性能优化研究[D]. 郑州: 河南大学, 2022.
- [28] 于倩, 张晓臣, 阚侃. 天然鳞片石墨提纯研究进展[J]. 中国矿业, 2024, 33(7): 254-260.
YU Qian, ZHANG Xiaochen, KAN Kan. Research progress on purification of natural flake graphite[J]. China Mining Magazine, 2024, 33(7): 254-260.
- [29] 罗立群, 谭旭升, 田金星. 石墨提纯工艺研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(8): 2110-2116.
LUO Liqun, TAN Xusheng, TIAN Jinxing. Research progress of graphite purification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(8): 2110-2116.
- [30] 杨晓丽. 浅谈高碳石墨提纯项目产污环节及污染防治对策[J]. 新型工业化, 2021, 11(7): 207-208.
YANG Xiaoli. A brief discussion on the pollution production link and pollution prevention and control countermeasures of high-carbon graphite purification project[J]. New Industrialization, 2021, 11(7): 207-208.
- [31] 吕国良. 乙炔废渣+工业片碱联合处理球形石墨提纯高浓度含氟废水的研究[J]. 化纤与纺织技术, 2021, 50(5): 19-20.
LYU Guoliang. Research on the combined treatment of spherical graphite with acetylene waste residue + industrial flake alkali to purify high-concentration fluorine-containing wastewater[J]. Chemical Fiber and Textile Technology, 2021, 50(5): 19-20.
- [32] KAMAKURA N. From globalising to regionalising to reshoring value chains? The case of Japan's semiconductor industry[J]. Cambridge Journal of Regions, Economy and Society, 2022, 15(2): 261-277.
- [33] LIU K T, CHEN C H. Formulation of research and development strategy by analysing patent portfolios of key players the semiconductor industry according to patent strength and technical function[J]. World Patent Information, 2022, 70: 102125.
- [34] RYU H D, KIM D, LEE S I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1): 163-169.
- [35] LIU C C, LIU J C. Coupled precipitation-ultrafiltration for treatment of high fluoride-content wastewater[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 58: 259-263.
- [36] 彭先佳, 孔令昊, 胡星云. 冶金行业强酸性废水(污酸)处理回用新技术[C]//第六届全国湿法冶金工程技术交流会论文集. 2018: 157-159.
- [37] 邓新云, 颜鑫. 电石渣处理高浓度含氟酸性废水新工艺研究[J]. 工业水处理, 2013, 33(11): 43-45.
DENG Xinyun, YAN Xin. Study on a new technology of the treatment of high-concentration fluorine-containing acidic wastewater with carbide slag[J]. Industrial Water Treatment, 2013, 33(11): 43-45.
- [38] GONG W X, QU J H, LIU R P, et al. Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 395: 88-93.
- [39] 姜科. 诱导结晶法回收和去除氯化盐工业废水中的氟[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [40] 周芬, 汪晓军. 化学-混凝沉淀处理含氟含重金属废水研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 445-450.
ZHOU Fen, WANG Xiaojun. Study on treatment of wastewater containing fluoride and heavy metals by chemical coagulation process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(2): 445-450.
- [41] BHATNAGAR A, KUMA E, SILLANPAA M. Fluoride removal from water by adsorption: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 811-840.
- [42] YADAV K K, KUMAR S, PHAM Q B, et al. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: a comprehensive review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 1-23.
- [43] GAI W Z, DENG Z Y. A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2021, 7(8): 1362-1386.
- [44] GHORAI S, PANT K K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(3): 265-271.
- [45] PURI B K, BALANI S. Trace determination of fluoride using lanthanum hydroxide supported on alumina[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2000, 35(1): 109-121.
- [46] TRIPATHY S S, BERSILLON J L, GOPAL K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3): 310-317.
- [47] MALIYEKAL S M, SHARMA A K, PHILIP L. Manganese-oxide-coated alumina: a promising sorbent for defluoridation of water[J]. Water Research, 2006, 40(19): 3497-3506.
- [48] BANSIWAL A, PILLEWAN P, BINIWALE R B, et al. Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 129(1): 54-61.
- [49] MALIYEKAL S M, SHUKLA S, PHILIP L, et al. Enhanced fluoride removal from drinking water by magnesia-amended activated alumina granules[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1): 183-192.
- [50] KUMAR E, BHATNAGAR A, JI M, et al. Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH)[J]. Water Research, 2009, 43(2): 490-498.
- [51] MOHAPATRA M, ROUT K, GUPTA S K, et al. Facile synthesis of additive-assisted nano goethite powder and its application for fluoride remediation[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2010, 12(2): 681-686.
- [52] LIU Q, GUO H M, SHAN Y. Adsorption of fluoride on synthetic siderite from aqueous solution[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131(5): 635-641.
- [53] LIU R X, GUO J L, TANG H X. Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248(2): 268-274.
- [54] KARTHIKEYAN M, ELANGO K. Removal of fluoride from aqueous

- ous solution using graphite: a kinetic and thermodynamic study[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2008, 15: 525-532.
- [55] GUPTA V K, ALI M, SAINI V K. Defluorination of wastewaters using waste carbon slurry[J]. *Water Research*, 2007, 41(15): 3307-3316.
- [56] SIVASAMY A, SINGH K P, MOHAN D, et al. Studies on defluorination of water by coal-based sorbents[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2001, 76(7): 717-722.
- [57] ISLAM M, PATEL R K. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1): 303-310.
- [58] TURNER B D, BINNING P, STIPP S L S. Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(24): 9561-9568.
- [59] JAIN S, JAYARAM R V. Removal of fluoride from contaminated drinking water using unmodified and aluminium hydroxide impregnated blue lime stone waste[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44(6): 1436-1451.
- [60] VISWANATHAN N, MEENAKSHI S. Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 226-232.
- [61] ZHU T Y, ZHU T H, GAO J, et al. Enhanced adsorption of fluoride by cerium immobilized cross-linked chitosan composite[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2017, 194: 80-88.
- [62] SWAIN S K, DEY R K, ISLAM M, et al. Removal of fluoride from aqueous solution using aluminum-impregnated chitosan biopolymer[J]. *Separation Science and Technology*, 2009, 44(9): 2096-2116.
- [63] ABE I, IWASAKI S, TOKIMOTO T, et al. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 35-39.
- [64] 林皓, 胡家朋, 穆寄林, 等. 羟基磷灰石/活性炭复合吸附剂的制备及其除氟性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(7): 1400-1420.
LIN Hao, HU Jiapeng, MU Jilin, et al. Fabrication of hydroxyapatite/activated carbon composites adsorbents and its absorption property for fluoride[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2017, 46(7): 1400-1420.
- [65] 厉梦琳, 陈萍华, 蒋华麟, 等. 3Y-ZrO₂/壳聚糖复合材料的制备及其对氟离子吸附性能研究[J]. *南昌航空大学学报(自然科学版)*, 2016, 30(4): 50-56.
LI Menglin, CHEN Pinghua, JIANG Hualin, et al. The adsorption characteristics of composite of 3Y-ZrO₂/Chitosan[J]. *Journal of Nanchang Hangkong University(Natural Sciences)*, 2016, 30(4): 50-56.
- [66] LOGANATHAN P, VIGNESWARAN S, KANDASAMY J, et al. Defluorination of drinking water using adsorption processes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 248-249: 1-19.
- [67] ALDACO R, GAREA A, FERNANDEZ I, et al. Resources reduction in the fluorine industry: fluoride removal and recovery in a fluidized bed crystallizer[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2008, 10(2): 203-210.
- [68] JIANG K, ZHOU K G, YANG Y C, et al. Growth kinetics of calcium fluoride at high supersaturation in a fluidized bed reactor[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(1-4): 82-88.
- [69] 郑利祥, 高杰, 杨建超. 氟化钙诱导结晶处理除氟再生废液试验研究[J]. *环境科学与技术*, 2021, 44(S1): 61-65.
- ZHENG Lixiang, GAO Jie, YANG Jianchao. Experimental study on the treatment of defluorinated regenerated waste liquid by induced crystallization with Calcium fluoride[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 44(S1): 61-65.
- [70] JIANG K, ZHOU K G. Recovery and removal of fluoride from fluorine industrial wastewater by crystallization process: a pilot study[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2017, 19(9): 2335-2340.
- [71] 宋伟. 诱导结晶组合工艺处理含铁重金属废水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [72] 马凤仙. 膜分离技术在重金属废水处理中的应用研究进展[J]. *模型世界*, 2022(7): 67-69.
- MA Fengxian. Research progress on the application of membrane separation technology in the treatment of heavy metal wastewater[J]. *Model World*, 2022(7): 67-69.
- [73] 汪清, 李伟英. 纳滤膜和低压反渗透膜去除水中氟的对比研究[J]. *给水排水*, 2009, 35(7): 17-20.
- WANG Qing, LI Weiyang. Comparative study of nanofiltration membrane and low-pressure reverse osmosis membrane for fluoride removal in water[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2009, 35(7): 17-20.
- [74] 罗胜, 朱铭, 田秉晖, 等. 电渗析水处理除氟的研究进展及主要影响因素[J]. *工业水处理*, 2022, 42(12): 1-9.
LUO Sheng, ZHU Ming, TIAN Binghui, et al. Research progress and the main influencing factors of fluoride removal by electro dialysis water treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(12): 1-9.
- [75] ARAHMAN N, MULYATI S, LUBIS M R, et al. The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electro dialysis[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 191: 97-102.
- [76] PILLAI P, DHARASKAR S, PANDIAN S, et al. Overview of fluoride removal from water using separation techniques[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 21: 101246.
- [77] 罗立群, 温欣宇, 孙伟. 长石分选及其废水处理现状与发展[J]. *中国矿业*, 2016, 25(4): 120-125, 149.
LUO Liqun, WEN Xinyu, SUN Wei. Current situation and developments of feldspar separation and wastewater treatment[J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(4): 120-125, 149.
- [78] ARFIN T. Fluoride removal from water by calcium materials: a state-of-the-art review[J]. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2015(4): 8090-8102.
- [79] BHARDWAJ R, INDERJEET. Advanced simulation technologies for removal of water fluoride[C]//Akhilesh Kumar Yadav, Saba Shirin, Vijay P. Singh. *Advanced Treatment Technologies for Fluoride Removal in Water: Water Purification*. Cham; Springer Nature Switzerland. 2023: 197-212.
- [80] PAUL R R. Fluorine and the environment: atmospheric chemistry, emissions & lithosphere: advances in fluorine science: fluorine and the environment: agrochemicals, archaeology, green chemistry & water: advances in fluorine science[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128(5): 570.