

柏松, 纪映, 赵明明, 等. 水中氟化物污染与去除方法研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 33-43,55.

BAI S, JI Y, ZHAO M M, et al. General review of fluoride pollution in water and removal technologies[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 33-43,55.

水中氟化物污染与去除方法研究进展

柏松¹, 纪映¹, 赵明明¹, 沈莹², 胡军², 谈超群^{2,*}

(1. 江苏省南京环境监测中心, 江苏南京 210041; 2. 东南大学土木工程学院, 江苏南京 211189)

摘要 【目的】 文章综述了水体的氟化物污染现状及氟化物对人体健康的影响, 概述了国内外对各种水体中氟离子(F⁻)含量的要求, 大多数国家饮用水中的F⁻含量遵循世界卫生组织的规定(<1.5 mg/L), 一些国家如我国、印度尼西亚、摩洛哥甚至更严格。【方法】 概括了目前含氟废水治理的常用方法与技术, 重点介绍了沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法和电化学法, 总结了各类技术对F⁻的去除机制和应用进展。说明了当前工业生产活动等过程导致的氟化物污染情况并比较了不同除氟工艺在实际应用的除氟效果, 阐述了在实际进行废水除氟时, 应根据水质特点、F⁻初始浓度、效率速度、成本效益、环境友好、灵活适用性、安全性、市场可行性、排放标准及实际工艺情况等选择合适的工艺, 同时优化联合除氟工艺参数, 从而实现含氟废水的高效净化。【结果】 随着环保政策及企业对水质的要求不断提高, 传统工业废水除氟方法已难以满足当前的水质排放标准和可持续发展的要求。对于除氟工艺的发展方向, 关键在于开发操作简单、高效经济、容易再生、不产生二次污染、应用范围广的除氟技术, 从而满足国家对水体中F⁻浓度的排放要求。【结论】 对于实际废水中的多种污染物联合去除是未来的重要发展方向, 进一步开发低成本、高效率、多功能的除氟技术对于环境和人类健康至关重要。

关键词 氟离子(F⁻) 除氟技术 含氟废水 工艺参数 排放要求

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)02-0033-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.004

General Review of Fluoride Pollution in Water and Removal Technologies

BAI Song¹, JI Yi¹, ZHAO Mingming¹, SHEN Ying², HU Jun², TAN Chaoqun^{2,*}

(1. Nanjing Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210041, China;

2. School of Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract [Objective] This paper provides a comprehensive review of current status of fluoride contamination in water bodies and the impact on human health. It outlines the requirements for fluorion (F⁻) content in various water bodies at home and abroad, with most countries adhering to the World Health Organization's guideline of less than 1.5 mg/L for drinking water F⁻ content. Some countries, such as China, Indonesia, and Morocco, have even stricter regulations. [Methods] The paper summarizes common methods and technologies for treatment of fluoride-containing wastewater, with a focus on precipitation, adsorption, ion exchange, membrane separation, and electrochemical methods. It reviews removal mechanisms and application progress of these technologies for F⁻. The article describes the fluoride pollution caused by current industrial activities and compares the defluorination effects of different processes in practical applications. It emphasizes that when implementing wastewater defluorination, it is crucial to select an appropriate process based on factors such as water quality characteristics, initial F⁻ concentration, efficiency and speed, cost-effectiveness, environmental friendliness, flexibility, safety, market feasibility, emission standards, and actual process conditions. Meanwhile, optimizing combined defluorination process parameters is essential for the efficient purification of fluoride-containing wastewater. [Results] As environmental policies and enterprise water quality requirements continue to rise, traditional industrial wastewater defluorination methods struggle to meet current water discharge standards and sustainability requirements. The key direction for the development of defluorination processes lies in developing technologies that are simple to operate, cost-effective, easily

[收稿日期] 2024-01-08

[基金项目] 江苏省环境监测科研基金(1402); 江苏省自然科学基金面上项目(BK20211175); 国家自然科学基金面上项目(52070041)

[作者简介] 柏松(1982—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为水环境监测与水污染控制, E-mail: baisong@jshb.gov.cn.

[通信作者] 谈超群, 男, 博士, 副教授, 研究方向为水环境监测与水污染控制, E-mail: tancq@seu.edu.cn.

regenerable, do not produce secondary pollution, and have a wide range of applications, thereby meeting national emission standards for F^- concentrations in water. [**Conclusion**] The future development direction involves further research into low-cost, high-efficiency, multifunctional defluorination technologies for the joint removal of multiple pollutants from actual wastewater, which is vital for both environmental protection and human health.

Keywords fluorion(F^-) defluorination technology fluoride wastewater technological parameter discharge requirement

随着现代高新技术产业的迅猛发展,污水的大量排放导致的水质恶化现象日益严重。氟污染物逐步成为当前环境污染中主要的污染物之一,氟是人体维持骨骼和牙齿健康的必需元素(0.5~1.5 mg/L),但较高浓度的氟化物会对人体健康及生态环境造成较为严重的影响,1.4~4 mg/L的氟化物质量浓度就会导致氟牙症,而4~10 mg/L的氟化物质量浓度会进一步造成氟骨症,并且长期暴露于高浓度的氟化物中会导致晚期氟中毒,进而损害人体中枢神经系统及器官^[1-2]。因氟化物暴露途径多,故氟化物被世界卫生组织(WHO)列为易被人体吸收并引起重大疾病的主要污染物之一^[3]。

自然界中的氟多数是以化合物的形式存在的,其环境承载能力相对较小,常见的萤石、黑云母等含氟矿物溶解会释放氟化物至地下水和土壤中^[4]。钢铁制造业、化肥施用、杀虫剂喷洒等人类活动对自然环境造成了重要影响,这些活动是导致自然环境中氟化物含量增高的主要因素。含氟废水排入地表水或渗入地下水中,并被土壤吸收,最终致使农副产品携带微量氟化物,通过食物链导致氟化物在人体积蓄而造成潜在的健康威胁。

据估计,全球有超过2亿人口接触到饮用水中氟化物质量浓度超过WHO规定的1.5 mg/L限值的情况,特别是印度、我国和阿根廷等国的干旱、半干旱和中纬度地区^[5]。据统计,居住在这些地区的农村人口中,约有5000万人口饮用的水中氟化物质量浓度超过了1.5 mg/L,这一数字占到了超标和 unsafe 饮用水人口总数的22%^[6]。如何有效去除饮用水源与污水中的氟离子(F^-),对于保障人类的饮用水安全、保护生态环境都是至关重要的。

目前,水中除氟技术主要包括沉淀法(钙盐、铝盐等)、吸附法[活性氧化铝(Al_2O_3)、活性炭等]、膜分离法[纳滤(nanofiltration, NF)、反渗透(reverse osmosis, RO)等]、离子交换法(阳离子交换树脂等)和电化学法[电絮凝、电渗析(electrodialysis, ED)等],还有其他技术如沉淀-结晶-膜分离组合工艺、

流化床反应器等。文章总结了迄今为止环境领域常用的除氟技术与方法,阐述了当前工业生产活动产生的含氟废水污染现状,为除氟技术的当前认知与未来发展提供理论与实际参考。

1 氟化物污染现状与排放标准

天然水域中 F^- 含量高的原因主要涉及地质因素和工业污染等情况。某些地质区域岩石或土壤中存在天然富含氟化物,此外,一些工业生产过程涉及使用氟化物。如果未进行适当的污染控制措施,这些工业废水可能会被排放到水体中,从而导致水中 F^- 含量升高。

表1总结了过去10年全球天然水域的氟化物水平研究。许多报告中显示:一些美洲国家拥有氟化物浓度较高的地下水源;而欧洲的某些地区由于天然氟化物的缺乏,可能需要水氟化。在亚洲和非洲,多数国家的地下水和地表水中氟化物浓度显著,质量浓度甚至超过15 mg/L。表2显示饮用水水源中氟化物过量的问题已经席卷了世界许多地方,全球超过35个国家报道了存在高氟水的情况^[7]。同一国家不同地区天然水域氟化物水平存在差异显著的情况。在人口众多的我国和印度以及人口增长率高的非洲发展中国家,饮用高氟化物的地质污染地下水带来的氟中毒风险较高。东非大裂谷氟化物天然丰富的情况表现为天然水域中氟含量极高,生活在东非梅鲁山坡地区的人们普遍患有牙齿和骨骼氟中毒的疾病^[8]。

如图1所示,工业氟污染主要由钢铁冶金、铝电解、光伏工业等冶金工业、半导体制造、化肥和有机氟化工生产中废水的排放产生。在工业领域,氟化物用于铝生产;在钢铁和玻璃纤维工业中,氟化物用作助熔剂,存在于磷肥工业生产的磷矿中(约占2%),通常也存在于黏土中,用于砖瓦、水泥和陶瓷的环境制造业。表3列出了各行业生产废水中的 F^- 浓度,氟化物污染较严重,且实际工业制造工艺的生产废水会产生大量pH低、含氟量极高的工业废水,需要预处理后再排入污水厂,由此可见控制排放

表 1 全球天然水域中的 F⁻ 质量浓度^[9-11]

Tab. 1 Reported Mass Concentration of F⁻ in Natural Water Bodies Worldwide^[9-11]

位置/水体	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	位置/水体	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
中国(运城盆地)/地表水	0.32~15.36	阿根廷(布宜诺斯艾利斯)/地下水	1.9~7.0
伊朗/饮用水源	>1.5	摩洛哥/地下水	1.8~18.0
印度/含水层	38.5	巴西/含水层	5~20
南非/地下水	<40	西班牙(特内里费岛)/湖水	>7.0
印度(安索拉)/地下水	>15.0	德国(明斯特地区)/水井	<8.8
肯尼亚(中部裂谷)/地下水	0.1~75.0	美国(德克萨斯州)/地下水	0.31~0.45
东非(裂谷湖泊)/地表水	264	墨西哥(中西部地区)/含水层	1~9.5
印度尼西亚(班尤普提河)/泉水	6.0~14.10	瑞典(东南部)/地下水	0.32~4.18
巴基斯坦(古吉兰瓦拉)/地下水	2.5~21.20	加拿大(加斯佩、魁北克)/地下水	0.05~11.0

表 2 全球部分国家氟超标情况^[7]

Tab. 2 Reported Excessive Fluoride in Selected Countries Globally^[7]

国家	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	国家	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
中国	>8.0	加纳	4~8
阿尔及利亚	>8.0	伊朗	4~8
墨西哥	>8.0	苏丹	4~8
德国	>8.0	加拿大	2~4
泰国	>8.0	美国	2~4
挪威	>8.0	摩洛哥	2~4
印度	>8.0	突尼斯	2~4
瑞典	>8.0	意大利	2~4
巴基斯坦	>8.0	波兰	2~4
尼日尔	4~8	尼泊尔	0~2
西班牙	4~8	芬兰	0~2

表 3 不同行业生产废水的 F⁻ 质量浓度^[12]

Tab. 3 Mass Concentration of F⁻ in Industrial Wastewater of Different Industries^[12]

来源	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	来源	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
运城地下水	14.1	氟化酸	>3 000
电池行业	>500	氢氟酸生产	>1 000
钢铁行业	0.49~148	玻璃制造	194~1 980
铝电解	10.2~1 400	半导体行业	100~400
光伏行业	1 000~3 500	热电厂	100~300
磷肥生产	>1 500	萤石生产	100~200

含氟污水问题已然演变为相关行业亟待解决的关键问题。

氟污染现状及对生态环境的危害,使得严格控制排入水体中的 F⁻ 浓度具有重要意义,行业需要承担减少总摄氟量、预防氟中毒等疾病对于保证人体安全的必要责任。各国依据人均日饮水量和当地含氟浓度等为指标,对饮用水、污水和天然水中 F⁻ 的浓度控制指标做出了规定,WHO 规定的饮用水氟质量浓度不得超过 1.5 mg/L。表 4 列出了全球部分国家的氟化物控制标准,我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的限值为 1.0 mg/L,《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中Ⅲ类氟化物排放标准不得超过 1.0 mg/L,江苏省发布的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB32/ 4440—2022)中氟化物的排放限值为 1.5 mg/L,我国制定的工业废水排放标准《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)规定氟化物的一级、二级排放限值为 10、20 mg/L。

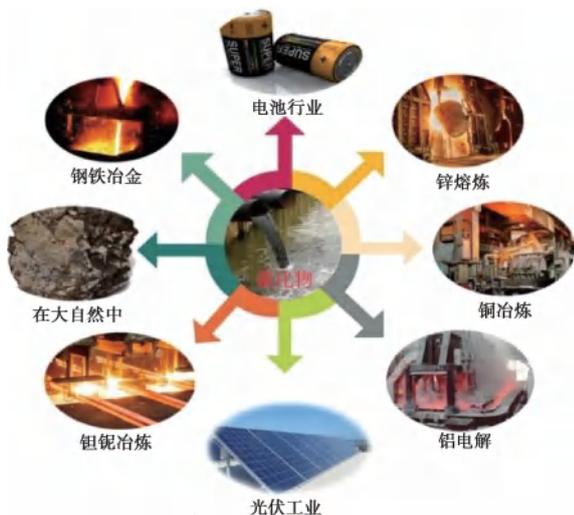


图 1 工业氟污染的来源

Fig. 1 Origin of Industrial Fluoride Pollution

表4 各国对各种水体中的氟化物限值^[9]
Tab. 4 Limit Values of Fluorides in Various Water Bodies of Different Countries^[9]

国家	水体	氟化物限值/(mg·L ⁻¹)	国家	水体	氟化物限值/(mg·L ⁻¹)
阿尔及利亚	工业废水	15.0	澳大利亚	饮用水	1.5
中国	饮用水	1.0	印度尼西亚	灰水	0.49~1.6
	污水	10.0		下水道水	20.0
印度	污水	2.0		水源	0.5
意大利	饮用水	1.5	水源处污水	2.0	
墨西哥	饮用水	1.5	非水源出水	3.0	
摩洛哥	饮用水	0.7	波兰	饮用水	<1.5
泰国	工业废水	5.0	蒙古国	污水	25.0
巴基斯坦	饮用水	1.5		饮用水	0.7~1.5
	灌溉用水	1.0	地表水	1.2	

大多数国家饮用水中的 F⁻ 含量遵循 WHO 的规定 (<1.5 mg/L), 一些国家如我国、印度尼西亚、摩洛哥甚至更严格。蒙古国某些地区考虑半干旱到干旱地区以及季节变化的影响对 F⁻ 含量取范围值。值得一提的是, 巴基斯坦对灌溉用水含氟限值为 1.0 mg/L 的标准, 控制氟化物的积累途径, 进而控制人体对含氟农产品的摄入。另外, 大多数国家的污水标准中氟化物质量浓度从 5.0 mg/L 到 25.0 mg/L 不等。然而, 表 2 中检测到的自然环境中的氟化物水平太高, 有些甚至无法满足相应国家设定的工业废水浓度限值。

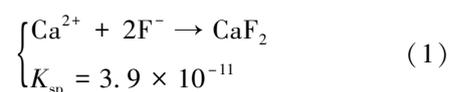
2 含氟废水的除氟工艺研究

近年来, 国内外学者对含氟废水的处理开展了大量研究, 但从工程应用角度而言, 仍缺乏可靠、经济且易于操作的除氟技术, 目前常用的除氟技术包括沉淀法、吸附法、膜分离法、离子交换法和电化学法等。

2.1 沉淀法

沉淀法通过在废水中加入化学药剂、混凝剂、絮凝剂, 形成沉淀, 再通过固液分离以达到除去水中氟化物的目的。使用氢氧化钙 [Ca(OH)₂] 或氯化钙 (CaCl₂) 作为氟化钙 (CaF₂) 的沉淀剂是最常用的方法之一, 通过化学反应, Ca²⁺ 和 F⁻ 结合形成 CaF₂ 作为沉淀物 [式(1)] 后分离。这是目前对高氟工业废水的重要处理技术。对于高浓度含氟工业废水, 也常采用化学沉淀法, 将 Ca(OH)₂、电石渣、CaCl₂ 等改性化合物加入废水中^[13]。其中 Ca(OH)₂ 具有生物相容性、无毒性以及易于制备的特点, 从经济角度

来看, Ca(OH)₂ 的价格低廉, 处理成本低, 增加 Ca(OH)₂ 用量即可以提高除氟效率。



然而, 由于室温条件下 CaF₂ 的溶解度约为 18.8 mg/L, 故计算可得理论上钙盐沉淀除氟后水中剩余 F⁻ 质量浓度约为 8.8 mg/L^[14], 但是由于反应过程中生成的 CaF₂ 沉淀会包裹在 Ca(OH)₂ 颗粒的表面, 导致 Ca(OH)₂ 不能与 F⁻ 充分接触, 不能被有效利用。若采用易溶于水的 CaCl₂ 代替 Ca(OH)₂, 其实际添加量一般也仍为理论用量的数倍, 且经该法处理后的废水 F⁻ 质量浓度仍处于 20~30 mg/L。生石灰和 Ca(OH)₂ 通过吸附/沉淀或沉淀/中和机制除氟的动力学缓慢^[15], 传统的 Ca(OH)₂ 受自身纯度、粒度和比表面积的限制, 分散度较差, CaF₂ 沉淀颗粒粒径小, 稳定性差^[16], 因此需要优化调整除氟参数并增加后续处理工序, 提高除氟效率。

在投加钙盐的基础上, 联合投加铝盐、铁盐等工艺, 其除氟效果优于单独加钙盐^[17]。此外, 在废水中联合添加絮凝剂 [如 AlCl₃、聚丙烯酰胺 (PAM) 等] 后缓慢搅拌可增大沉淀颗粒粒径, 从而增加稳定性, 利用沉降。Aoudj 等^[18] 发现通过添加铝盐絮凝剂进行絮凝可以使 F⁻ 质量浓度从 100 mg/L 降低至 8 mg/L, 由于 Al³⁺ 与 F⁻ 结合力强, 容易形成 Al-F 胶体, 但是出水中可能残留高浓度的 Al³⁺。

纳米材料具有较大的比表面积、较高的孔隙率, 能够提供更多的活性位点, 表现出对氟化物更好的

清除能力^[19]。基于硝酸钙晶体 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 或 CaCl_2 和 NaOH 的化学沉淀法可相对较快地制备出纳米 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[20]。结合超声辅助化学法合成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 纳米棒(CHN)可用于处理 $50 \text{ mg F}^-/\text{L}$ 的高酸性电镀废水, 2 g/L 的CHN即可达到 $>92\%$ 的去除率,优于生石灰的处理效果(30%),其主要通过溶解产生的 Ca^{2+} 与 F^- 的共沉淀机制,吸附作用较少,展现了非常高的去除率^[21]。

此外,诱导结晶法是一种新的化学沉淀技术,通过均相或非均相成核使悬浮颗粒获得更高的沉降速度^[22]。在实际过程中非均相成核更容易发生,在沉淀反应体系中投加晶种(石英砂、 CaF_2 、碳酸钙),通过提供成核位点或吸附表面来改善沉降,进而去除氟化物^[23]。以颗粒方解石($\text{CaF}_2 > 97\%$)为晶种,不仅将 F^- 质量浓度从 $150 \sim 500 \text{ mg/L}$ 降低至 $12 \sim 26 \text{ mg/L}$,还能回收利用合成的 CaF_2 ^[24]。以硅砂为晶种,在流化床反应器中循环 2 h 后,实际废水中氟质量浓度可降至 8.2 mg/L ,氟的去除效率和 CaF_2 的回收率分别为 93.79% 和 89.45% ^[25]。与混凝/絮凝相比,结晶具有反应速率快、固液分离性能优异、污泥含水量低等优点^[26]。

整体而言,钙盐沉淀法具有工艺操作简单,处理成本低,适用于高浓度含氟废水的处理等优点。但钙盐沉淀处理后 F^- 质量浓度往往仍然较高,不能达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放标准(10 mg/L),后续需要衔接进一步的处理工艺。

2.2 吸附法

吸附法除氟是基于吸附剂对 F^- 强烈的物理或化学吸引力,利用吸附剂疏松多孔的表面性质吸附去除水体中 F^- 的过程。吸附材料成本低、操作条件可控、吸附能力高,具有再生可能性等优点^[12]。常见的吸附材料主要分为非金属基吸附剂和金属基吸附剂。非金属基吸附剂包括生物质、生物聚合物壳聚糖、活性炭等,其本身即含有大量的孔道结构或表面具有含氧官能团,对 F^- 有较好的吸附活性;常用的金属类吸附剂包括活性 Al_2O_3 和氧化镁等,用于去除水中的氟化物。相比之下,传统的吸附剂活性炭虽然可以吸附多种污染物,但其吸附能力和效率需要通过改性来提高。活性 Al_2O_3 被认为是最佳可用技术之一,因为其比表面积大、孔径结构独特,在氟化物吸附方面性能优异、吸附效率高。金属有机

框架(metal organic frameworks, MOFs)因其优异的吸附性能、良好的理化性能和稳定性而被认为是去除氟化的高潜力吸附剂^[27]。

通过改性吸附材料,为获得高效、吸附容量大且价格低廉的除氟材料。 Al 、 Fe 和 Mg 氧化物对 F^- 具有高亲和力,采用热解法制备的含 Al/Mg 的磁性生物炭对 F^- 的最大吸附容量(21.59 mg/g)高于改性前的磁性生物炭(4.28 mg/g),并且易于磁分离回收^[28]。使用硫酸改性 Al_2O_3 合成的新型吸附剂表现出高达 96.72% 的吸附效率, F^- 与吸附剂中的羟基、硫酸基、水和氢氧化物交换,形成 AlF^{2-} 、 AlF^{29} 。 Mg 改性活性 Al_2O_3 从饮用水系统中去除氟化物的最佳 pH 值为 $5.0 \sim 7.5$, 3 h 后即可将 F^- 质量浓度从初始的 10 mg/L 降低至 0.5 mg/L ^[3]。

此外,氟化物更易与高价稀土阳离子配位,如稀土元素镧、铈(Ce)、钇、锆,因此负载稀土元素的复合吸附剂具有优异的吸附性能^[30]。虽然 Ce 对 F^- 具有高亲和力,但成本效益低,故而辅以铁基吸附剂,两者的复合材料可利用磁性而实现快速分离和回收,通过超声合成的浸渍 Ce 和 Fe 的活性炭,较改性前具有更高的吸附能力,吸附容量最高可达 52.3 mg/g ^[31]。

吸附法对 F^- 浓度较低的水溶液处理效率较高,剩余 F^- 质量浓度能满足饮用水标准(1 mg/L)。然而,大多数吸附剂不适用于饮用水除氟,有一些吸附剂只能在极端 pH 条件下工作,溶液的 pH 会改变吸附剂和吸附物的表面电荷特性^[32]。同时,干扰离子的共存也会对吸附过程产生干扰,造成 F^- 吸附容量降低。因此吸附工艺需研发新型高效吸附剂,综合考虑经济性和环保性,解决除氟效率低及吸附容量低的问题。

2.3 膜分离法

膜分离法中,RO法是常用于处理含氟水体的方法之一。RO法以膜两侧压力差为推动力,利用半透膜的选择透过性,从含氟水体中分离 F^- 的过程,操作简单、出水水质较好且设备占地面积小。对于膜工艺,膜蒸馏(membrane distillation, MD)、RO和NF等技术已成功应用于高浓度的含氟废水。应用独立的RO可实现 99% 的高氟化物去除率,然而,会在RO膜表面上可以观察到由较大晶体组成的滤饼层,这导致渗透通量严重下降,结垢后效率降低,

独立 RO 渗透液中的残留氟化物质量浓度仍高于 1.5 mg/L, RO/NF 工艺不能总是将废水脱氟到标准^[33]。因此,也衍生出了几种结合化学沉淀和膜分离的集成系统来处理含氟废水的工艺。尽管膜的技术被认为是所有脱氟技术中最有效的,但在选择不同的膜时,需要考虑成本、重现性、排斥性、原水特性和预处理等因素。由于在运行过程中需要高能耗从而导致设置成本过高,同时会产生浓盐水排放物,需要使用大量的纯净水,会造成水资源的严重浪费,单独膜分离法不作为最优的选择工艺考虑^[34]。

2.4 离子交换法

离子交换工艺是另一种高性能(95%)脱氟技术,利用树脂中含有的某些离子,从而吸附捕捉废水中的 F^- , F^- 可以取代树脂上的氯离子,直到可用的氯离子位点被交换为 F^- ^[13]。然后用饱和氯化钠溶液对树脂进行洗涤再生,氯离子再次取代 F^- ,使树脂恢复氟吸附活性。在中性条件下,室温条件下,错流混合阴离子交换树脂的脱氟能力可达 8.43 mg/L,高于常用的脱氟吸附剂^[35]。但是这种技术价格昂贵,无法在偏远地区实施,且处理过的水有时 pH 低,氯化物含量高,因此应用推广受到一定程度的限制^[13]。

2.5 电化学法

电凝(electrocoagulation, EC)和 ED 是基于电化学的技术,可实现多种污染物协同去除^[36]。在 EC 工艺中,混凝剂通过金属电极的电化学溶解原位生产。阳极材料在水中溶解,阴极表面形成氢气和氢氧根离子,在水中形成混凝剂会与水中的污染物发生反应,形成絮状物,通过截留、吸附和沉淀机制去除地下水中的污染物^[37]。Luna 等^[38]从墨西哥中部城市水井取含氟水样,使用 Al-EC 反应器进行除氟试验,可实现在 4 min 内,将氟化物质量浓度从 5.17 mg/L 快速降至 1.5 mg/L(去除效率约为 71%)。在 EC 中,通过铝电极的电溶原位制备混凝剂。氢氧化铝的聚合物、化合物通过吸附和电荷中和去除氟化物。此类工艺操作简单,运行成本低,污泥产生量相对较少,但这种技术的一个主要缺点是其运行需要大量电力^[39]。ED 法通过施加直流电场,使含氟废水中的阳离子向阴极方向移动而污染物(氟化物)向阳极方向迁移,利用离子交换膜的选择透过性,达到目标离子从水溶液中分离的目的^[40]。此方法作为一种清洁技术,在除氟方面操作简单且效果优异,

同时能获取 90% 以上的水回收率,但 ED 技术的效率受结垢和浓度极化的影响,耗能较高,限制了其广泛应用^[41]。

2.6 组合工艺

虽然上述方法各有缺点,但也具有各自不可替代的优点。为提高废水中氟的去除率,可以将上述除氟工艺进行结合优化,综合利用各项工艺的优点。如沉淀法具有成本低、操作简单的特点,膜分离法对水质要求高,能够实现较好的除氟效果,将这 2 种处理技术联合使用,比单独的沉淀或膜分离法具有更好的除氟能力。经沉淀法预处理后,可以优化膜工艺的进水水质,延长膜的使用寿命,同时大幅降低单独沉淀法处理出水的 F^- 浓度,达到更好的除氟效果。采用 $CaCl_2$ 沉淀/结晶/超滤(ultrafiltration, UF)/RO 工艺流程对高氟废水进行处理,经 CaF_2 结晶处理后, F^- 质量浓度从初始的 500 mg/L 降至 2.55 mg/L,之后 RO 渗透液中残留氟化物质量浓度低至 0.25 mg/L,此组合工艺展示了良好的分离性能和膜结垢控制效果^[22]。采用化学混凝预处理和 EC 深处理相结合的工艺处理钨冶炼废水,经过硫酸铝和聚丙烯酰胺将废水预处理后进入 EC 中试测试装置,在最佳 pH 值为 6~7 时,可将氟化物质量浓度从 66~128 mg/L 降至 10 mg/L 以下^[42]。组合工艺合理运用各个工艺模块的优势,相较于独立的单个工艺,能够呈现出更经济、更节能、更环保、处理效果更好的结果。

3 不同除氟工艺的比较

从工程应用角度出发,混凝沉淀、吸附和膜工艺的应用较为广泛,从实验室设计到基本工艺设计均有大量文献报道,选择何种工艺需综合考虑其优缺点(表 5),表 6 列出了一些研究对 F^- 的去除效果。

化学沉淀适用于工业废水,对极高浓度的工业含氟废水效果显著,例如初始氟化物质量浓度为 1 000 mg/L 时,联合混凝或结晶通常能满足 10~20 mg/L 的污水排放限值,但这离要求更严格的排放标准仍有较大差距,该方法受原水水质、沉降时间等影响较大,存在出水水质不稳定的问题。

虽然活性炭以低成本、环境友好性的特点广泛应用,但其吸附氟化物的能力相对有限,受 pH 影响和离子干扰作用大。为了增强活性炭的吸附能力,大量研究探索了其表面化学改性,增大吸附剂投量

表5 常用除氟工艺优缺点对比^[1,9]

Tab. 5 Comparison of Advantages and Disadvantages for Common Fluoride Removal Processes^[1,9]

除氟工艺	优点	局限性
混凝沉淀	强大的水处理能力;操作简单、成本低	不适于低浓度含氟废水;需大剂量的铝盐絮凝剂;处理后的 Al ³⁺ 浓度高有危害
吸附	高效率;低污泥产量;可处理低浓度含氟废水	吸附剂的稳定性、再生性和生物安全性
膜分离	高效率;温和的反应条件;易于自动控制	易产生二次污染;需定期清洁;设置成本高
离子交换	流程简单、效果稳定;不易造成二次污染	F ⁻ 选择性差;离子交换剂成本和再生费用高
电化学	高效稳定、节省人力、便于控制	高浓度含氟废水处理;电极损耗快、运营成本高

表6 常用除氟工艺部分案例

Tab. 6 Some Cases of Common Fluoride Removal Processes

除氟工艺	初始浓度(C ₀)/(mg·L ⁻¹)	去除率	出水浓度(C)/(mg·L ⁻¹)	参考文献
混凝沉淀	1 000	99.2%	8.4	[43]
沉淀/结晶	1 000	98.5%	15	[14]
吸附(Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃)	20	82.1%	3.58	[44]
吸附(Mg-AC)	10	92%	0.8	[45]
UF-RO	2.2	61.4%~68.2%	0.70~0.85	[46]
EC(Fe-Al 杂化电极)	1.55	71.0%	0.45	[47]
离子交换(钡改性阳离子交换树脂)	15	96.7%	0.5	[48]

时可使出水 F⁻ 质量浓度达到我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) (<1.0 mg/L) 的要求。大多数吸附剂在较高氟化物水平的工业废水的实际应用效果尚未得到证实,仍处于使用以氟化钠配成的合成溶液的实验室规模阶段,还需进一步研究和试验。

膜处理在过去几十年中发展日趋成熟,可高效降低水中的 F⁻ 浓度,并且出水符合含氟水相关的标准,适用于水处理领域。但随着膜组件服役时间增加,膜组件会逐渐受污染,造成的除氟效能下降及使用寿命缩短等问题。在实际应用中,通常对膜工艺进水进行预处理,以尽量减少膜组件污染问题。然而,膜技术在运行过程的使用成本仍然较高,近期研究尚未取得新的进展,需要进一步研究降低材料成本和运行成本的方法。离子交换法主要通过树脂类吸附剂去除 F⁻,人为调控方式能极大提高材料的选择性和除氟率。但树脂的吸附除氟过程中容易被共存阴离子干扰且树脂再生能力弱,导致工艺运行成本较高,限制了树脂除氟工艺的大规模应用,目前也仅主要用于实验室研究和小型水处理工程^[49]。电化学法作为最近的发展,被认为是一种高效的绿色技术,但其应用受到电力成本高和电极钝化问题的限制。

总之,在各项除氟技术具体应用于水处理或废

水处理时,可以根据效率速度、成本效益、环境友好、灵活适用性、安全性、市场可行性等方面来选择适合的除氟技术,考虑各种优缺点和实际应用场景。如高浓度含氟废水的处理,可优先考虑化学沉淀法或吸附法,处理成本低廉,适应性好;而针对低浓度含氟废水的处理,可考虑膜分离技术,如 RO 或 ED;而针对紧急除氟的情况,可根据水质特点,选择活性炭吸附或离子交换,以处理残余的氟化物。在实际应用中,需要综合考虑应用场景、水质条件和处理、排放标准等因素,选择最适宜的工艺或工艺组合,以获得最佳净化效果。

4 水厂除氟工艺运行效果

某县除氟水厂的设计中,以活性 Al₂O₃ 为滤料建造吸附滤池,其进水为 F⁻ 质量浓度为 4.5~5.5 mg/L 的深井水,出厂水可达到 5 800 m³/d 的平均供水量,F⁻ 质量浓度低至 0.21~0.66 mg/L^[50]。某城镇供水规模为 3×10⁴ m³/d 的水厂,其新水源地水样中氟质量浓度为 0.4~1.7 mg/L,旧水源地地下水氟化物质量浓度平均值为 1.4 mg/L,采用活性 Al₂O₃ 吸附除氟,滤池出水中的氟化物质量浓度能降到 0.6 mg/L^[51]。此方法仅适用于低浓度 F⁻ 水平情景,活性 Al₂O₃ 使用量增加会带来出水 Al³⁺ 浓度

较高的问题。

钢铁厂内烧结制酸废水和焦化 RO 浓水成分复杂,有机物和氟化物含量高,将生产废水浓缩后,采用聚合氯化铝(PAC)絮凝除氟工艺,当 10% PAC 投加质量浓度为 3 000 mg/L,PAM 投加质量浓度为 2 mg/L 时,出水 F^- 质量浓度从 103.4 mg/L 降低至 7.9 mg/L^[52],满足《污水综合排放标准》(GB

8978—1996)中一级标准。某污水处理厂专管接纳 F^- 质量浓度为 8 mg/L 左右的光伏废水,其处理流程如图 2 所示,前端经过厌氧/缺氧/好氧(AAO)工艺处理后再输送至一体化除氟设备,调控除氟剂、碱液、PAM 的用量,监测 2 周的出水数据,除氟效率均在 86% 以上,基本满足 1.5 mg/L 的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中一级 A 标准^[53]。

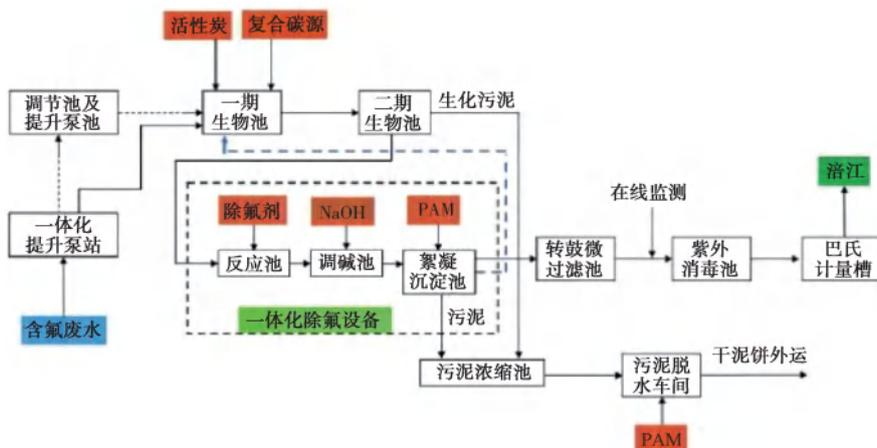


图 2 废水处理工艺流程

Fig. 2 Process Flow of Wastewater Treatment

南京市某工业园区污水处理厂处理规模为 1 000 m³/d,其前端处理工艺(反应沉淀池+调节池+水解酸化池+改良 AAO+沉淀池)仅能将废水处理至 F^- 质量浓度 ≤ 10 mg/L,生化处理尾水接入混凝沉淀+纳米材料吸附工艺,进水 F^- 质量浓度为 4.0~5.5 mg/L,混凝单元出水 F^- 质量浓度为 2.6~5.1 mg/L,再经过砂滤处理,进入纳米材料吸附系统实现废水的深度除氟,出水 F^- 质量浓度稳定低于 1 mg/L^[54]。

吴家工业污水处理厂预先采用异核结晶混凝沉淀/吸附/离子交换组合工艺针对性地处理含氟废水,然后混合其他废水后进行后续处理,具体处理流程如图 3 所示,各段工艺后的出水 F^- 浓度如表 7 所示,平均处理量为 35 520 m³/d,出水 F^- 质量浓度稳定在 1.0 mg/L,达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中一级 A 标准^[55]。

总而言之,净水厂倾向于高效吸附技术除氟,工业废水经由厂区内分质分量除氟后接入污水处理厂,污水处理厂在前端污水处理时选择混凝沉淀法,在后端污水处理时,选择吸附法,优化运行参数,单独除氟后再与其他废水混合,针对性地分步处理,确

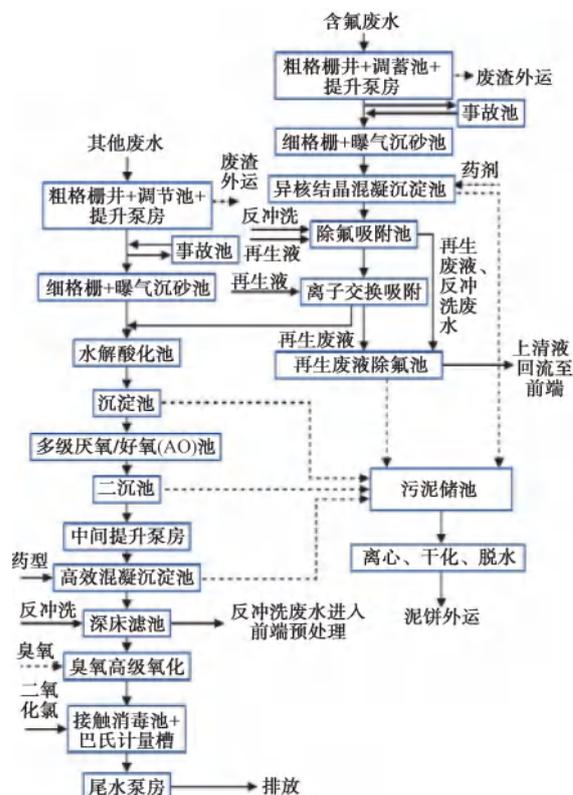


图 3 废水处理工艺流程

Fig. 3 Process Flow of Wastewater Treatment

表7 各段工艺进出水 F⁻ 质量浓度平均值
Tab.7 Average Mass Concentrations of F⁻ in Influent and Effluent of Each Process Section

项目	F ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)
含氟废水进水	13.3
混合废水进水	1.0
预处理出水	13.3
异核结晶混凝沉淀池出水	7.8
除氟吸附池出水	1.6
离子交换出水	1.3
水解酸化池出水	1.0
多级多段 AO 出水	1.0
高效沉淀池出水	1.0
深床滤池出水	1.0
臭氧接触出水	1.0

保前端除氟阶段和深度处理阶段均有良好的运行效果。

5 建议与结论

为了改善水体中的氟污染,技术层面可从源头管控、过程强化和末端控制方面着手。源头管控要求企业优化工艺设计,实现清洁生产,减少含氟废水产生量,并确保处理后的废水达到标准排放要求。在过程强化方面应对现有的除氟工艺进行参数优化以提高处理能力,在混凝沉淀、吸附、膜分离等技术的基础上,开发经济性、适用性强的除氟技术,并研究绿色、无污染的环境功能材料,组合工艺保障处理效果。完善供水系统的除氟流程,建设除氟构筑物或深度处理单元。回收排放物为稳定盐形式,减少环境影响,最终控制需严格遵守行业标准。

在管理层面应全面量化区域水源氟化物含量数据,加强水文地质勘察,推进水资源污染的预测,确定高氟污染区并进行重点处理,以改善水质。同时增强除氟设施的稳定、科学运行,完善氟化物总量控制和达标管理考核机制,加大排氟源的监测频率和监控力度,以此减轻氟污染。还要加强氟污染防治宣传,提高居民的安全意识,细化企业的管控责任。

本文介绍了国内外水体的氟化物污染现状,对当前的主流含氟废水的处理技术,以及各类技术对 F⁻ 的去除机制和应用进展进行了总结,分析了各种方法的优缺点及在实际应用中需考虑的问题。深入开发新型吸附剂,例如氟选择性树脂或改性吸附剂,

以提高除氟效率。膜分离技术方面旨在改善 RO 和 ED 等技术的性能,开发更高选择性和更低能耗的膜材料,以提高除氟效率。每种技术各有优劣,在实际应用时应综合考虑含氟水的水质特点和排放标准要求。随着环保政策及企业对水质的要求不断提高,传统工业废水除氟方法已难以满足当前的水质排放标准和可持续发展的要求。此外,对于实际废水中的多种污染物联合去除是未来的重要发展方向,进一步开发低成本、高效率、多功能的除氟技术对于环境和人类健康至关重要。

参考文献

- [1] KASHYAP S J, SANKANNAVAR R, MADHU G M. Fluoride sources, toxicity and fluorosis management techniques—A brief review[J]. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 2021, 2: 100033. DOI: 10.1016/j.hazl.2021.100033.
- [2] 郭石磊, 陈京奥, 季福康, 等. 基于数字图像比色法测定水中氟化物[J]. *环境监测管理与技术*, 2023, 35(2): 43-46. GUO S L, CHEN J A, JI F K, et al. Determination of fluoride in water by digital image colorimetry[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2023, 35(2): 43-46.
- [3] SOLANKI Y S, AGARWAL M, GUPTA A B, et al. Fluoride occurrences, health problems, detection, and remediation methods for drinking water: A comprehensive review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 807: 150601. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.150601.
- [4] QIAO W, CAO W G, GAO Z P, et al. Contrasting behaviors of groundwater arsenic and fluoride in the lower reaches of the Yellow River basin, China: Geochemical and modeling evidences [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158134. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.158134.
- [5] SHAJI E, SARATH K V, SANTOSH M, et al. Fluoride contamination in groundwater: A global review of the status, processes, challenges, and remedial measures[J]. *Geoscience Frontiers*, 2024, 15(2): 101734. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101734.
- [6] HUANG S E, GUO J X, XIE Y, et al. Distribution, sources, and potential health risks of fluoride, total iodine, and nitrate in rural drinking water sources of north and east China[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 898: 165561. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.165561.
- [7] YADAV K K, GUPTA N, KUMAR V, et al. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: Bright future in water sustainability [J]. *Environment International*, 2018, 111: 80-108. DOI: 10.1016/j.envint.2017.11.014.
- [8] NAKAYA S, TAKADA R, YASUMOTO J, et al. Effect of

- groundwater residence time on geogenic fluoride release into groundwater in the Mt. Meru slope area, Tanzania, the Great Rift Valley, East Africa[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2023, 253: 104125. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2022.104125.
- [9] LACSON C F Z, LU M C, HUANG Y H. Fluoride-containing water; A global perspective and a pursuit to sustainable water defluoridation management—An overview[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 280: 124236. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124.236.
- [10] SHEN J, SCHÄFER A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis; A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 679–691. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.090.
- [11] DAR F A, KURELLA S. Recent advances in adsorption techniques for fluoride removal—An overview[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2023, 23: 101017. DOI: 10.1016/j.gsd.2023.101017.
- [12] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145535.
- [13] 谭洁艳, 郑永东, 谭建文. 气浮+磷酸铵镁化学沉淀法处理铝材行业氟化氢铵表面处理废水[J]. *环境监控与预警*, 2011, 3(3): 45–47.
- TAN J Y, ZHENG Y D, TAN J W. Treatment of ammonium hydrogen fluoride surface treatment of aluminum enterprise wastewater using flotation + chemical precipitation of MAP system [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2011, 3(3): 45–47.
- [14] 蒋颖. 化学沉淀-吸附复合工艺处理含氟选矿废水的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- JIANG Y. Study on treatment of fluoride-containing beneficiation wastewater by chemical precipitation and adsorption composite technology[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [15] WEI J J, WANG X Y, LÜ X, et al. Ca-Fe mixed metal oxide adsorbent prepared via a novel coprecipitator for efficient fluoride adsorption[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2022, 69(9): 1669–1679.
- [16] DEVASTHALI O S, SHAH A J, JADHAV S V. Fluoride removal from water using filtration and chemical precipitation [J]. *Advanced Treatment Technologies for Fluoride Removal in Water: Water Purification*, 2024, 125: 181–196. DOI: 10.1007/978-3-031-38845-3_10.
- [17] 钟智春. 化学混凝除氟工艺[J]. *化工设计通讯*, 2022, 48(12): 196–198.
- ZHONG Z C. Chemical coagulation defluorination process[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2022, 48(12): 196–198.
- [18] AOUDJ S, DROUCHE N, HECINI M, et al. Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 33: 111–120. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.01.1183.
- [19] ZHANG D, LUO H, ZHENG L, et al. Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241/242: 418–426. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.066.
- [20] HARISH, KUMAR P, AKASH, et al. Influence of chemical synthesis process on the properties of calcium hydroxide nanoparticles [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 60: 153–159. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.12.282.
- [21] CHAUDHARY M, MAITI A. Defluoridation by highly efficient calcium hydroxide nanorods from synthetic and industrial wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 561: 79–88. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.052.
- [22] AGRAWAL S, GUEST J S, CUSICK R D. Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth[J]. *Water Research*, 2018, 132: 252–259. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.002.
- [23] LACSON C F Z, LU M, HUANG Y. Calcium-based seeded precipitation for simultaneous removal of fluoride and phosphate: Its optimization using BBD-RSM and defluoridation mechanism [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 47: 102658. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102658.
- [24] CHEN X, JIANG C, ZHENG L, et al. Evaluating the genesis and dominant processes of groundwater salinization by using hydrochemistry and multiple isotopes in a mining city [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 283: 117381. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117381.
- [25] ZENG G, LING B, LI Z, et al. Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 313–320. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.050.
- [26] QIU Y, REN L F, SHAO J, et al. An integrated separation technology for high fluoride-containing wastewater treatment: Fluoride removal, membrane fouling behavior and control [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349: 131225. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131225.
- [27] TANG X, ZHOU C, XIA W, et al. Recent advances in metal-organic framework-based materials for removal of fluoride in water: Performance, mechanism, and potential practical application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137299. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137299.
- [28] NI Z, XIAO M, LUO J, et al. Molecular insights into water-

- extractable organic phosphorus from lake sediment and its environmental implications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129004. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129004.
- [29] KUMARI U, BEHERA S K, MEIKAP B C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 365: 868–882. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.064.
- [30] XIA L, ZHANG W, CHE J, et al. Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: Thermodynamics, experiment and mechanism investigation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 320: 128872. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.128872.
- [31] SIKHA S, MANDAL B. Ultrasound-assisted facile synthesis of Ce/Fe nanoparticles impregnated activated carbon for fluoride remediation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120785. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120785.
- [32] SUNDARAM C S, VISWANATHAN N, MEENAKSHI S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: Equilibrium and kinetic studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1): 206–15.
- [33] DAMTIE M M, HAILEMARIAM R H, WOO Y C, et al. Membrane-based technologies for zero liquid discharge and fluoride removal from industrial wastewater [J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124288. DOI:10.1016/j.chemosphere.2019.07.019.
- [34] DAMTIE M M, WOO Y C, KIM B, et al. Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: Performance review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 251: 109524. DOI:10.1016/j.jehvman.2019.109524.
- [35] SINGH S, GERMAN M, CHAUDHARI S, et al. Fluoride removal from groundwater using zirconium impregnated anion exchange resin [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 263: 110415. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110415.
- [36] 孙娟, 徐荣, 窦艳艳. 超声浸取-离子选择电极法测定土壤中水溶性氟 [J]. *环境监测与预警*. 2015, 7(6): 18–21.
SUN J, XU R, DOU Y Y. Determination of water-soluble fluoride in soil by ion selective electrode method with ultrasonic extraction [J] *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2015, 7(6): 18–21.
- [37] GOYAL H, MONDAL P. Life cycle assessment (LCA) of the arsenic and fluoride removal from groundwater through adsorption and electrocoagulation: A comparative study [J]. *Chemosphere*, 2022, 304: 135243. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135243.
- [38] LUNA J, VILLAFARIE J F M, MONTERO C, et al. Defluoridation of groundwater in central Mexico by electrocoagulation [J]. *Fluoride*, 2018, 51(1): 34–43.
- [39] HALDAR A, GUPTA A. Application of electrocoagulation; Issues with community-level defluoridation [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2020, 17(2): 789–798.
- [40] BELKADA F D, KITOUS O, DROUCHE N, et al. Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 204: 108–115. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.04.068.
- [41] PATROCÍNIO D C, KUNRATH C C N, RODRIGUES M A S, et al. Concentration effect and operational parameters on electrodialysis reversal efficiency applied for fluoride removal in groundwater [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6): 103491. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103491.
- [42] MENG X, ZENG P, LIN S, et al. Deep removal of fluoride from tungsten smelting wastewater by combined chemical coagulation-electrocoagulation treatment: From laboratory test to pilot test [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 416: 137914. DOI: 10.1016/j.jclepro.2023.137914.
- [43] 刘旭. 沉淀-吸附组合工艺处理工业含氟废水的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
LIU X. Research on precipitation-adsorption combined process for treatment of industrial fluorinated wastewater [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2022.
- [44] MONDAL P, PURKAIT M K. Preparation and characterization of novel green synthesized iron-aluminum nanocomposite and studying its efficiency in fluoride removal [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 391–402. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.06.189.
- [45] TOLKOU A K, TRIKALIOTI S, MAKROGIANNI O, et al. Magnesium modified activated carbons derived from coconut shells for the removal of fluoride from water [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 31: 100898. DOI: 10.1016/j.sep.2022.100898.
- [46] 高宗仁. 超滤-反渗透工艺在地下水除氟工程中的应用 [J]. *工业用水与废水*, 2022, 53(2): 12–15.
GAO Z R. Application of ultrafiltration-reverse osmosis process in a project of fluoride removal from groundwater [J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2022, 53(2): 12–15.
- [47] CASTAÑEDA L F, COREÑO O, CARREÑO G, et al. Electrocoagulation with Fe-Al hybrid electrodes for the removal of arsenic, fluoride, and silica from natural groundwater [J]. *Chemical Engineering and Processing -Process Intensification*, 2023, 190: 109434. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109434.
- [48] LUO F, INOUE K. The removal of fluoride ion by using metal (III)-loaded amberlite resins [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2004, 22(2): 305–322.

(下转第 55 页)

- 132-137.
- [42] 张希. 城市雨水系统全生命周期碳排放核算方法及应用研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2024.
ZHANG X. Research on the accounting method and application of carbon emissions in life cycle of urban stormwater system[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2024.
- [43] 李翔, 朱灿耀. 新能源在污水处理厂中的应用[J]. 给水排水, 2023, 59(s2): 472-476.
LI X, ZHU C Y. The application of new energy in sewage treatment plants[J]. Water & Wastewater Engineering, 2023, 49(s2): 472-476.
- [44] 姚阔为, 张鑫, 王冠. 光伏发电在污水厂节能减排中的应用及案例分析[J]. 节能与环保, 2023(11): 75-80.
YAO K W, ZHANG X, WANG G. Application and case analysis of photovoltaic power generation in energy saving and emission reduction of sewage plant [J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2023(11): 75-80.
- [45] 李杰. 云南省分布式光伏发电项目的开发现状及制约因素探讨[J]. 太阳能, 2024(3): 14-22.
LI J. Discussion on development status and constraining factors of distributed PV power generation projects in Yunnan province[J]. Solar Energy, 2024(3): 14-22.
- [46] 王文刚, 余波, 李箫宁, 等. FCR 工艺在西安某城镇污水处理厂中的应用[J]. 水处理技术, 2024, 50(10): 147-151.
WANG W G, YU B, LI X N, et al. Application of FCR Process in an urban wastewater treatment project in Xi'an [J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50(10): 147-151.
- [47] 曹猛. FCR 工艺在辽宁某城镇污水处理工程中的应用[J]. 中国给水排水, 2022, 38(4): 71-75.
CAO M. Application of food chain reactor in an urban wastewater treatment project in Liaoning[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(4): 71-75.
- [48] 赵旭雍, 邓利智, 徐欣, 等. BBR 工艺用于污水处理厂准IV类水提标改造[J]. 中国给水排水, 2023, 39(10): 115-120.
ZHAO X Y, DENG L Z, XU X, et al. Research and demonstration of BBR Process for upgrading and renovation of quasi-IV standard in sewage treatment plant[J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(10): 115-120.
- [49] 刘先鹏. 厦门市乡村尾水人工湿地碳足迹全生命周期评估——以同安区三秀山村为例[D]. 泉州: 华侨大学, 2022.
LIU X P. Life cycle assessment of carbon footprint of rural tailwater artificial wetlands in Xiamen: A case study of Sanxiushan Village, Tong'an District [D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2022.
- [50] 李俊奇, 张希, 李惠民. 北京某片区海绵城市建设和运行中的碳排放核算研究[J]. 水资源保护, 2023, 39(4): 86-93.
LI J Q, ZHANG X, LI H M. Study on carbon emission accounting in construction and operation of a sponge city in Beijing[J]. Water Resources Protection, 2023, 39(4): 86-93.
- (上接第 43 页)
- [49] 李祥志, 曹文庚, 李英, 等. 含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J]. 中国地质, 2024, 51(2): 457-482.
LI X Z, CAO W G, LI Y, et al. Harmfulness of fluorine-bearing groundwater and its current situation and progress of treatment technology[J]. Geology in China, 2024, 51(2): 457-482.
- [50] 谭冈训, 李满, 武道吉, 等. 武城县除氟水厂的设计与运行[J]. 给水排水, 2008, 34(3): 25-27.
TAN G X, LI M, WU D J, et al. Design and operation of the fluoride removal water plant in Wucheng Country[J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, 34(3): 25-27.
- [51] 赵艳红, 银晓瑞. 加强水生态文明建设 优化二连浩特市净水厂氟化物处理工艺[J]. 内蒙古气象, 2015(6): 40-42.
ZHAO Y H, YIN X R. Reinforcing the ecological civilization construction of water and optimizing the treating technology of fluoride of water treatment planting in Erenhot[J]. Meteorology Journal of Inner Mongolia, 2015(6): 40-42.
- [52] 王文俊, 李树庭. 钢铁厂三种难处理废水除氟技术试验研究[J]. 冶金动力, 2023(5): 66-69.
WANG W J, LI S T. Experimental study on fluoride removal technology for three kinds of difficult-to-treat wastewater in iron and steel mills[J]. Metallurgical Power, 2023(5): 66-69.
- [53] 陈宁, 董明甫, 孔海霞, 等. 光伏废水二级处理除氟剂选型试验及工程应用[J]. 中国给水排水, 2023, 39(18): 100-106.
CHEN N, DONG M F, KONG H X, et al. Selection test of defluorination agents for secondary treatment of photovoltaic wastewater and engineering application [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(18): 100-106.
- [54] 卢永, 汪林, 张炜铭, 等. 集成电路企业含氟废水深度处理示范工程分析[J]. 中国给水排水, 2023, 39(12): 141-144.
LU Y, WANG L, ZHANG W M, et al. Analysis on a demonstration project of advanced treatment of fluoride wastewater from integrated circuit enterprises [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(12): 141-144.
- [55] 谭周权. 工业园含氟废水/综合废水分步治理工程设计[J]. 中国给水排水, 2022, 38(14): 71-76.
TAN Z Q. Design of a stepwise project for the treatment of fluorine containing wastewater/comprehensive wastewater in an industrial park[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(14): 71-76.