

城镇污水厂中氟化物的去除研究

文 / 宋双双 安徽省城建设计研究总院股份有限公司

摘要: 城镇污水厂氟化物去除面临传统技术效率低、成本高及稳定性不足等问题。研究聚焦化学沉淀、吸附分离、膜处理三类核心技术, 剖析多元复合沉淀体系构建、功能材料改性及膜法工艺耦合的关键路径。化学沉淀通过铝铁钙盐协同作用与晶种诱导技术, 将氟离子平衡浓度降至 5mg/L 以下并减少污泥产量; 吸附技术依托介孔二氧化硅负载铜材料的配位交换机制, 提升抗干扰能力与再生效率; 膜处理通过表面改性与脉冲电场预处理, 实现低压高效截留并延长膜寿命。提出技术耦合策略, 构建分级屏障处理体系, 以期为污水厂氟化物去除工艺优化与工程应用提供参考。

关键词: 氟化物; 化学沉淀; 吸附分离; 膜处理; 系统优化

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2025.20.116

引言

城镇污水厂氟化物治理在“双碳”目标与环保政策趋严背景下面临新挑战。传统处理技术的效率与经济性短板日益凸显。氟化物作为“永久化学品”的前驱体, 其治理需兼顾污染控制与资源循环。本研究聚焦化学沉淀、吸附分离、膜处理三类核心技术, 剖析多元复合沉淀体系构建、功能材料改性及膜法工艺耦合的关键路径, 提出“预处理-深度处理-精准控制”分级屏障体系, 以应对氟化工集聚区水质波动、高硬度水源结垢及生化系统抑制等难题。研究成果可为城镇污水厂氟化物去除工艺优化提供理论支撑与技术参考, 助力实现减污降碳协同增效目标。

一、城镇污水厂氟化物污染现状与问题剖析

(一) 氟化物污染源解析

城镇污水厂氟化物污染主要源于工业生产与部分生活场景的复合排放。工业领域中, 化工行业的氟化工产品生产、金属表面处理的酸洗工艺、磷肥制造的含氟废水, 以及电子元件清洗过程, 均会直接释放高浓度氟离子。这些生产环节使用的氢氟酸、氟化钠等含氟原料, 在工艺水耗与物料损耗中转化为溶解性氟污染物, 以游离 F^- 或络合形态进入排水系统。生活污染源虽贡献度较低, 但含氟牙膏、清洁剂等日化产品的使用, 以及某些地区地下水氟本底值偏高的情况, 也会通过市政管网对污水厂进水形成持续性氟负荷叠加。不同行业排放的氟化物浓度差异显著, 化工废水氟离子浓度可达数百毫克每升, 远超城镇污水厂常规处理工艺的耐受范围, 成为冲击生物处理系统与导致排放超标的主要诱因。

(二) 污染现状与危害评估

当前城镇污水厂氟化物污染呈现区域性集中与季节性波动特征。在氟化工产业集聚区, 污水厂进水氟离子浓度常突破 50mg/L, 远超《城镇污水处理厂污染物排放标准》中 10mg/L (一级 A 标准) 的限值要求。氟化物在水体中具有高度迁移性, 排放后易在受纳水体形成累积效应, 破坏水生态系统的离子平衡。对于水生生物而言, 氟离子可通过鳃和皮肤渗透, 干扰酶活性与钙磷代谢, 导致鱼类骨骼畸形、藻类光合作用抑制, 进而影响食物链结构。人类长期接触含氟超标水体, 可能引发氟斑牙、氟骨症等慢性疾病, 严重时导致骨质疏松与关节功能障碍。

此外, 氟化物对污水厂内部处理单元也构成威胁, 高浓度氟离子会抑制微生物活性, 降低硝化反硝化效率, 破坏生物膜结构, 增加污泥处理难度, 形成从外部环境到处理系统的双重危害链条。

(三) 现有处理技术瓶颈

城镇污水厂现行氟化物去除技术面临效率、成本与稳定性的多重制约。化学沉淀法是最常用的预处理手段, 通过投加氢氧化钙生成氟化钙沉淀, 但该方法依赖严格的 pH 调控 (需维持 $pH \geq 11$), 过量钙离子会导致管道结垢与污泥产量激增, 且氟化钙的溶度积常数 ($K_{sp}=2.7 \times 10^{-11}$) 决定了其理论去除极限约为 10mg/L, 难以满足更严格的排放要求。吸附法虽能实现氟离子的深度去除, 但其效能高度依赖吸附剂性能——活性氧化铝易受硫酸根、碳酸根离子竞争吸附影响, 沸石分子筛的吸附容量有限, 新型碳基吸附材料尚处于试验阶段, 规模化应用面临成本与再生技术瓶颈^[1]。膜分离法中的纳滤与反渗透工艺可有效截留氟离子, 但膜组件易受有机物污染, 运行过程需高压驱动, 能耗成本较高, 且浓缩液中的氟化物富集问题尚未形成经济可行的处置方案。此外, 生物处理单元对氟化物的耐受阈值较低, 当进水氟离子浓度超过 20mg/L 时, 微生物代谢活性会受到显著抑制, 导致脱氮除磷效率下降, 形成前端物化处理与后端生化处理的协同失效问题。

二、城镇污水厂氟化物高效去除核心技术

(一) 化学沉淀技术升级

化学沉淀技术的升级通过构建多元反应体系与优化结晶过程, 系统性提升氟化物去除效能。传统单一钙盐沉淀法受限于氟化钙溶度积 ($K_{sp}=2.7 \times 10^{-11}$), 理论平衡浓度约 10mg/L, 且需强碱性条件 ($pH \geq 11$), 导致管道结垢与污泥量大。新型复合沉淀技术引入铝铁金属盐协同作用, 如聚合氯化铝与硫酸铁按 1:2 摩尔比复配, 促使氟离子与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 形成羟基氟化物络合物 (AlF_6^{3-} 、 $FeF_3 \cdot nH_2O$), 该类物质与氟化钙形成共沉淀, 使混合体系溶度积降至 10^{-13} – 10^{-14} , 氟离子平衡浓度可稳定在 5mg/L 以下。反应 pH 区间拓宽至 8–10, 减少氢氧化钙投加量 40%, 避免后续中和工序的酸耗与设备腐蚀^[2]。晶种诱导结晶技术的应用进一步优化沉淀过程: 投加粒径 5–10 μm 的氟化钙晶核, 通过异相成核原理,

使新生成的沉淀物在晶核表面定向生长，颗粒粒径可达 100 μm 以上，沉降速度从 0.2m/h 提升至 1.5m/h，二沉池停留时间缩短 30%。扫描电镜观察显示，晶种诱导形成的沉淀物呈规则八面体结构，比表面积较自发沉淀减少 60%，污泥含水率从 95% 降至 85%，降低后续脱水成本。然而，高浓度硫酸根 ($> 500\text{mg/L}$) 会与钙离子生成硫酸钙沉淀，覆盖晶核表面并抑制氟化物结合，需通过投加适量碳酸根 (20-50mg/L) 优先形成碳酸钙微核，竞争硫酸钙的析出位点，维持沉淀效率稳定。

(二) 吸附分离技术创新

吸附技术的突破源于功能材料的精准设计与吸附机制的深度解析。介孔二氧化硅负载纳米镧颗粒 ($\text{La}@\text{mSiO}_2$) 材料通过溶胶-凝胶法制备，孔径分布集中在 2-5nm，比表面积达 900 m^2/g ，表面镧羟基位点 ($-\text{LaOH}$) 与氟离子发生配位交换反应： $-\text{LaOH}+\text{F}^- \rightarrow -\text{LaF}+\text{OH}^-$ ，该反应在 pH6-8 时吉布斯自由能 $\Delta G < -20\text{kJ/mol}$ ，呈现自发趋势。静态吸附实验表明，其对氟离子的最大吸附容量达 55mg/g (25 $^{\circ}\text{C}$)，较活性氧化铝提升 2.5 倍，且当碳酸根浓度 $< 150\text{mg/L}$ 时，去除率保持 85% 以上，抗干扰能力显著增强。动态吸附工艺采用变浓度梯度控制策略：当进水氟浓度 $> 60\text{mg/L}$ 时，吸附柱以 25BV/h 流速运行，通过湍流促进传质，使氟离子在材料表面的扩散阻力降低 40%，穿透时间较恒流速模式延长 40%；当浓度 $< 10\text{mg/L}$ 时，流速降至 3BV/h，延长接触时间以提升吸附剂利用率，单周期处理量增加 30%。再生工艺优化为“盐酸浸泡+超声振荡”组合：0.15M 盐酸溶液浸泡 2h 后，30kHz 超声处理 30min，可清除 90% 以上的吸附态氟离子，再生后材料吸附容量恢复至初始的 90%，循环使用 200 次后性能衰减 $< 15\%$ 。但在实际应用中，腐殖酸等有机物会与氟离子竞争吸附位点，需前置活性炭过滤去除大分子污染物，确保吸附效率稳定^[3]。

(三) 膜处理技术革新

膜处理技术的革新通过材料表面改性、孔径优化与工艺耦合，突破传统膜法的污染与能耗瓶颈。聚酰胺纳滤膜经界面聚合改性，在皮层引入磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$)，使膜表面 Zeta 电位从 -30mV 升至 -12mV，对氟离子的静电排斥力增强，同时孔径调控至 0.8-1.2nm，实现对水合氟离子 (水合半径 0.41nm) 的选择性截留。在 0.5MPa 操作压力下，氟去除率达 90%，水通量稳定在 15L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)，较传统反渗透膜节能 75%。预处理系统集成磁性絮凝技术：投加 Fe_3O_4 纳米颗粒与聚合氯化铁，形成粒径 20-50 μm 的磁性絮体，通过 0.3T 磁场预处理，去除 95% 以上的悬浮物与胶体有机物，使膜污染指数 (SDI) 从 8 降至 3 以下，膜清洗周期从 3 天延长至 30 天。针对高硬度水质的膜结垢问题，开发出脉冲电场预处理装置：在膜前端设置平行电极板，施加频率 100Hz、电压 30V 的脉冲电流，通过电泳力破坏钙氟离子的缔合结构，使膜表面氟化钙晶核形成速率下降 60%。结合低压反冲洗技术 (压力 0.2MPa，周期 1h)，可将跨膜压差 (TMP) 波动控制在 0.1MPa 以内，膜组件使用寿命延长至 5 年以上。新型正渗透技术采用壳聚糖-海藻酸钠复合水凝胶作为汲取液，利用渗透压驱动水迁移，氟离子因分子

尺寸与电荷排斥被截留，水通量达 25L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)，浓水氟浓度富集至原水的 8-12 倍。该技术无需外加压力，能耗仅为传统膜法的 1/3，但需配套微滤装置去除水凝胶碎片，避免膜孔堵塞。

三、城镇污水厂氟化物去除系统优化策略

(一) 处理工艺协同优化

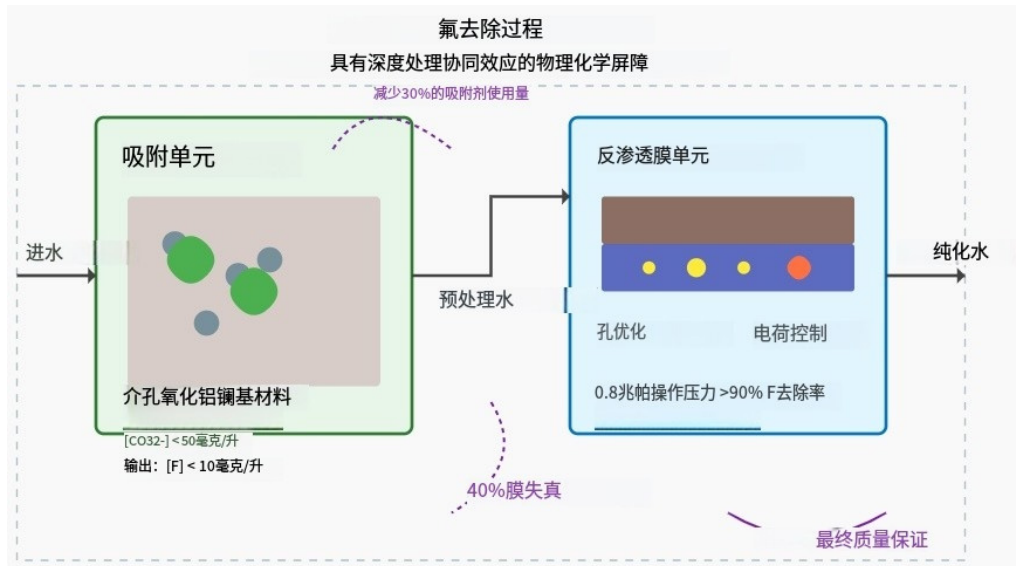
处理工艺协同优化的核心在于构建分级耦合的处理体系，通过不同技术的优势互补实现氟化物的梯度去除与系统抗冲击能力提升。前端化学沉淀单元采用钙铁复合药剂，在 pH8-10 的中性偏碱环境中生成羟基氟化物络合物与氟化钙共沉淀，将进水氟浓度从 50-100mg/L 降至 20-30mg/L，为后续单元减轻负荷的同时避免强碱性条件对设备的腐蚀。中间吸附环节选用介孔氧化铝负载镧基材料，利用其表面配位交换作用对残余氟离子进行选择捕获，在碳酸根浓度低于 50mg/L 时将氟浓度进一步降至 10mg/L 以下。末端膜处理单元配置改性纳滤膜，通过孔径优化与表面电荷调控实现痕量氟离子截留，在 0.8MPa 低压条件下稳定达到 90% 以上去除率。这种工艺串联模式形成物理化学屏障与深度处理的协同效应：化学沉淀减少吸附剂用量 30%，吸附工艺降低膜污染风险 40%，膜处理单元则为达标排放提供终极保障 (见图一)。此外，生化处理系统通过耐氟菌株驯化，将微生物对氟离子的耐受阈值从 20mg/L 提升至 35mg/L，确保在水质波动时仍能维持 70% 以上的脱氮效率。工艺协同的关键在于建立水质参数实时反馈机制，当进水氟浓度超过预警值 (如 40mg/L) 时，系统自动增加复合药剂投加量并缩短吸附剂再生周期，通过动态调整实现处理效率与稳定性的平衡。

(二) 智能化管理体系构建

智能化管理体系以数据采集与模型计算为核心，通过物联网技术与控制算法实现处理过程的精准调控。在预处理、吸附、膜处理等关键节点部署氟离子在线检测仪、pH 传感器与跨膜压差变送器，实时采集 20 余项运行参数并传输至中央控制系统。基于模糊逻辑的控制算法根据进水氟浓度、药剂剩余量等参数，自动优化复合沉淀剂投加比例与吸附柱运行流速，例如当吸附柱出水氟浓度接近 8mg/L 时，系统同步启动备用吸附单元并触发再生程序，避免人工干预的滞后性。机器学习故障诊断模型通过分析膜压差变化率 (如增幅超过 0.15MPa/h) 与吸附剂压降曲线，提前 4-6 小时识别膜污染或吸附剂穿透风险，将设备异常处理效率提升 60% 以上。此外，历史运行数据建模可针对不同季节的工业排水规律 (如夏季化工生产负荷升高导致氟浓度波动)，自动生成最优工艺参数组合，使系统运行稳定性从 85% 提升至 95%。设备管理层面，通过振动传感器与电流监测模块构建关键设备健康档案，预测性维护策略将加药泵、风机等设备的故障率降低 40%，减少突发停机对氟化物去除效果的影响。智能化管理的实质是通过数字孪生技术构建物理系统的虚拟镜像，实现从数据采集、分析决策到执行反馈的全流程闭环控制。

(三) 运行成本控制方案

运行成本控制需从药剂消耗、能耗支出、污泥处置



图一：吸附膜协同除氟工艺图

三方面进行系统性优化。在药剂研发上，利用钢渣、粉煤灰等工业固废制备铁镧复合吸附剂，其原材料成本仅为传统镧基材料的 50%，而氟吸附容量保持在 35mg/g 以上，结合响应面法优化药剂投加量，可减少 25%-30% 的材料消耗。能耗控制聚焦于膜处理单元，采用低频脉冲电场预处理技术降低膜结垢速率 40%，使膜清洗周期从 7 天延长至 15 天，配套能量回收装置将反渗透系统电耗从 3.5kWh/m³ 降至 2.2kWh/m³ 以下。针对化学沉淀产生的污泥，引入晶种诱导结晶技术使氟化钙颗粒粒径增大至 80 μm 以上，通过高效旋流分离器将污泥含水率从 96% 降至 85%，减少后续脱水工序的药剂用量与能耗投入。成本-效率动态平衡模型根据排放限值智能选择工艺组合：当执行 10mg/L 标准时，采用“化学沉淀+耐氟生化处理”组合，吨水处理成本较深度处理工艺降低 50%；当需达到 5mg/L 以下时，启用“沉淀-吸附-膜滤”三级工艺，通过精准控制各环节运行参数避免过度处理，使成本增幅控制在 20% 以内。这种全流程管控策略通过材料创新、工艺优化与智能调度，可实现吨水处理成本下降 18%-25%，显著提升氟化物去除技术的工程应用经济性。

（四）氟化物资源回收与二次污染协同控制

氟化物去除系统的优化需兼顾污染物削减与资源循环，通过构建“去除-分离-回收”一体化路径，实现氟元素的资源化利用与二次污染源头管控。该策略针对化学沉淀污泥、吸附再生废液及膜处理浓水三类含氟副产物，设计分级回收工艺，在降低固废处置压力的同时创造经济价值。对于化学沉淀单元产生的氟化钙污泥，传统处置以填埋为主，不仅占用库容还存在氟溶出风险。新型回收工艺采用“多级洗涤-重结晶”联用技术：先用去离子水在 80℃ 条件下洗涤污泥 2 次，去除表面附着的钙盐杂质，洗涤液经蒸发浓缩回收氯化钙；再将洗净的污泥置于 0.5mol/L 硝酸溶液中溶解，通过控制 pH 至 4.5，使氟化钙转化为可溶性氟离子，随后加入碳酸钙粉末调节 pH 至 7.0，析出高纯度氟化钙晶体（纯度达 98%

以上）。该晶体可作为氟化工生产的基础原料，替代天然萤石，每吨污泥回收收益可达 300-500 元，同时减少 80% 的固废填埋量。吸附再生废液中氟离子浓度通常达 200-500mg/L，直接排放需深度处理。通过“化学沉淀-膜过滤”组合工艺回收：向再生废液中投加氯化钙，控制钙离子与氟离子摩尔比 1.2:1，生成氟化钙微沉淀，经 0.2 μm 陶瓷膜过滤后，滤渣进入前述污泥回收系统，滤液氟浓度降至 10mg/L 以下可回用于预处理单元。该过程药剂消耗仅为直接处理的 60%，且避免了高浓度氟废液对生化系统的冲击。

结语

城镇污水厂氟化物高效去除技术的突破，依赖于化学沉淀的反应机制创新、吸附材料的界面作用强化及膜处理的抗污染性能提升。三类技术通过材料结构设计、工艺参数优化与系统集成，分别在不同氟浓度区间与水质条件下展现出显著优势：复合沉淀技术解决高浓度氟负荷的预处理难题，改性吸附材料实现中低浓度氟离子的深度去除，耦合膜工艺确保痕量氟的精准截留。实际应用中需依据进水水质特征，将三类技术有机结合，形成“预处理-深度处理-精准控制”的协同体系。未来研究可进一步聚焦低成本材料规模化制备、智能化运行算法优化及全流程碳排放控制，推动氟化物去除技术向高效、经济、绿色方向发展。

参考文献

- [1] 林斌. 某化工园区污水厂含氟废水执行标准及除氟方法浅析 [J]. 皮革制作与环保科技, 2024, 5 (24): 16-18.
- [2] 李正文. 污水氟化物提标改进项目总结 [J]. 氮肥与合成气, 2022, 50 (03): 47-49.
- [3] 李倩. 矿井污水氟化物的处理与分析 [J]. 化工设计通讯, 2021, 47 (12): 182-183.

作者简介：宋双双（1987-03），男，汉族，安徽长丰人，硕士研究生，高级工程师，主要从事市政给排水与环境工程的规划与设计工作。