

DOI:10.13205/j.hjgc.202410002

朱利轩,王湘徽,辛少菲,等. 稀土高氟废水超低排放的技术策略研究与工程案例[J]. 环境工程,2024,42(10):11-16.

稀土高氟废水超低排放的技术策略研究与工程案例

朱利轩¹ 王湘徽² 辛少菲³ 豆小敏¹ 徐康宁^{1*}

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院,北京 100083; 2. 上海康恒环境股份有限公司,上海 201703;

3. 国家电网东营供电公司,山东 东营 257091)

摘 要:针对某稀土化工厂产生的碱性高氟废水氟超低排放的问题,研究了除氟技术方案及其条件优化,并提出了工艺方案和开展了工程设计。结果表明:氯化钙化学沉淀法更适合高氟废水的除氟,钙氟比的增加有助于化学沉淀除氟效果的提升,但是,过量的 CaCl_2 投加 [$c(\text{Ca}):c(\text{F})>0.7$] 会导致污泥产量的急剧增加;而混凝沉淀更适合低氟废水 ($<20 \text{ mg/L}$) 的进一步深度除氟, $c(\text{Al}):c(\text{F})$ 为 13.5 且初始 pH 为 6 时,出水氟浓度可以稳定在约 0.37 mg/L 。并基于此提出了高氟废水超低排放工艺方案,开展了工程设计,利用企业产生的高钙酸性废水预处理碱性高氟废水后,再使用化学沉淀-混凝沉淀耦合工艺,可以使得出水氟浓度稳定达到 $<1.5 \text{ mg/L}$ 的排放标准。

关键词:稀土化工;含氟废水;化学沉淀;混凝沉淀

TECHNICAL STRATEGY AND AN ENGINEERING CASE ON ULTRA-LOW DISCHARGE OF HIGH FLUORIDE WASTEWATER RARE EARTH INDUSTRY

ZHU Lixuan¹, WANG Xianghui², XIN Shaofei³, DOU Xiaomin¹, XU Kangning^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Shanghai SUS Environment Co., Ltd., Shanghai 201703, China;

3. State Grid Dongying Electric Power Supply Company, Dongying 257091, China)

Abstract: Aiming at the problem of ultra-low fluorine discharge from alkaline high-fluorine wastewater produced by a rare earth chemical plant, the technical scheme and condition optimization of fluorine removal was studied. The process scheme was proposed, and an engineering design was carried out. The results showed that the calcium fluoride chemical precipitation method was more suitable for removing fluoride from high-fluorine wastewater. The increase in the calcium-fluorine ratio helped improve the effect of chemical precipitation. However, excessive CaCl_2 dosing ($\text{Ca}:\text{F}>0.7$) would lead to a sharp increase in sludge production, while coagulation sedimentation was more suitable for further deep fluoride removal of low-fluorine wastewater ($<20 \text{ mg F/L}$). When the molar ratio of aluminum to fluorine was 13.5, and the initial pH was 6, the fluorine concentration of the effluent could be stabilized at about 0.37 mg/L . The ultra-low discharge process plan for high-fluorine wastewater was proposed, and the engineering design was carried out. The high-calcium acid wastewater produced by the enterprise was used to pretreat the alkaline high-fluoride wastewater, and then the chemical precipitation-coagulation precipitation coupling process was used to stabilize the fluorine concentration of the effluent, to meet the limiting value of the emission standard of 1.5 mg/L below.

Keywords: rare earth chemical industry; fluorine-containing wastewater; chemical precipitation; coagulation precipitation

收稿日期:2023-03-06

第一作者:朱利轩(1998-),硕士研究生。zhlx9999@163.com

* 通信作者:徐康宁,副教授。xukangning@bjfu.edu.cn

0 引言

稀土是元素周期表中的镧系元素和 Sc、Y 共 17 种金属元素的总称,因其优异的磁、光、电等特性而被广泛应用于多个工业领域。我国不仅是稀土资源大国,而且已成为生产大国和消费大国,在世界稀土产业链中占据着主导地位。稀土矿物中通常伴生大量氟元素,在生产氯化稀土时,会被转化成可溶的氟化物进入废水中,其浓度在 5000~20000 mg/L^[1]。若不加以处理,将会给地表水或者地下水带来潜在的严重污染,甚至进而影响动植物以及人类健康^[2]。因此,国家制定了越来越严格的废水氟排放标准,早期稀土工业行业标准的氟排放限值为 10 mg/L,之后降低至 8 mg/L^[3],而在 2020 年以后,北京、淄博等地地方标准的氟排放限值更是低至 1.5 mg/L^[4],实现超低浓度氟达标排放十分有挑战性。

目前,废水除氟技术主要有化学沉淀法^[5]、混凝沉淀法^[6]、电渗析法^[7]等。其中,化学沉淀法具有操作简单、费用低、技术成熟等特点,比较适合用于高浓度含氟废水的处理^[5]。常用钙盐作为沉淀试剂^[5],在使用时,根据溶解度理论计算,出水氟浓度最低能达到 8.18 mg/L,但在实际应用中,由于杂质离子干扰等原因,即使加入过量的钙盐,通常出水氟浓度也只能降低到 10~20 mg/L。为了达到更高的氟排放标准,还需要耦合适用于低氟废水处理的混凝沉淀法或者吸附法,吸附法能够较为有效地实现 1.5 mg/L 的氟排放标准^[8,9],但是,这些吸附剂通常价格较高,且存在吸附剂再生成本较高的缺点。相比之下,混凝沉淀法在成本方面更具优势。通常使用铝系混凝剂,混凝沉淀处理后的出水氟浓度低于 10 mg/L^[10],但是目前这一技术能否实现低于 1.5 mg/L 的超低排放仍然缺乏相关研究。

山东某稀土化工厂产生高氟废水,须满足当地污水处理厂接管要求,即氟排放浓度 ≤ 1.5 mg/L,该废水处理难度大,处理成本高。针对此难题,采用了化学沉淀-混凝沉淀联用的方法,考察了搅拌时间、加药量、pH 值等因素对除氟效果的影响,分析了过程作用机制,提出了氟超低排放的工艺方案策略和技术路线,以期化学沉淀-混凝沉淀技术在高含氟废水处理的实际应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 含氟废水及预处理除氟

废水取自山东某稀土化工厂,分别为碱性废水和

酸性废水,其实际排放体积比约为 3:1,水质情况如表 1 所示。为“以废治废”,可充分利用酸性废水中的 Ca 预先去除碱性废水中的部分氟,使得废水氟浓度从 12000 mg/L 以上降低至约 900 mg/L,之后通过离心机(TDL-5-A,上海安亭科学仪器厂)分离去除污泥,得到清液,pH 约为 12,之后再采用化学沉淀法和混凝沉淀法耦合进一步降低氟浓度。

表 1 稀土工业废水水质指标

Table 1 Characteristic of the rare earth industrial

| 名称 | wastewater | | | | | mg/L |
|------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| | $\rho(\text{CaO})$ | $\rho(\text{Cl}^-)$ | $\rho(\text{F}^-)$ | $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ | $\rho(\text{MgO})$ | $\rho(\text{OH}^-)$ |
| 酸性废水 | 53215 | 80956 | 2.87 | 1339 | 450 | — |
| 碱性废水 | — | 1703 | 12477 | 2943 | — | 0.17 |

1.2 实验方法

化学沉淀:设计单因素实验研究搅拌时间(0~240 min)、Ca²⁺与 F⁻的摩尔浓度比值[记为钙氟比,即 $c(\text{Ca}^{2+}):c(\text{F}^-)$ 为 0.4~0.9]、初始 pH(7~12)对化学沉淀除氟效果的影响。在 100 mL 废水中投加 CaCl₂,调整不同搅拌时间、钙氟比和初始 pH 进行除氟实验。开展单因素实验测定某一因素时,其余因素均设定为默认值:pH 为 10、搅拌时间为 30 min、钙氟比为 0.7,反应结束后静置沉淀 60 min,取上清液过 0.45 μm 的膜测量氟离子浓度。

混凝沉淀:将化学沉淀处理后的出水,通过离心机(TDL-5-A,上海安亭科学仪器厂)分离去除固体后,作为混凝沉淀的进水。首先在初始 pH 为 6,Al³⁺与 F⁻的摩尔浓度比值[记为铝氟比,即 $c(\text{Al}^{3+}):c(\text{F}^-)$]为 18 的条件下,在 100 mL 废水中投加 Al₂(SO₄)₃·18H₂O,研究混凝时间(0~240 min)对混凝沉淀除氟效果的影响;之后在混凝搅拌时间为 30 min,初始 pH 为 5~6.5、铝氟比为 12~18 的条件下研究初始 pH 与铝氟比对混凝沉淀除氟效果的影响;反应结束后,静置沉淀 60 min,取上清液过 0.45 μm 膜测量氟离子浓度。

1.3 基于反应热力学的理论计算

化学沉淀的理论计算:初始氟浓度为 780 mg/L,钙氟比共设置了 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9,6 个梯度,初始 pH 为 10,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$;初始 pH 设置了 7、8、9、10、11、12,6 个梯度,钙氟比为 0.7,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$;将上述 2 组数据输入到化学软件 Minteq 中,对 F⁻在溶液中的存在形态进行模型化分析并计算 CaF₂ 的过饱和指数(saturation index, SI)。

混凝沉淀的理论计算:混凝沉淀进水的初始氟浓度为 15 mg/L,铝氟比共设置了 9、12、13.5、15、16.5、

18,6 个梯度,初始 pH 为 6,温度为 25 ℃;初始 pH 设置了 5、5.5、6、6.5、7、7.5,6 个梯度,铝氟比为 18,温度为 25 ℃;将上述 2 组数据输入到 Minteq 软件中,对 Al^{3+} 在溶液中的存在形态进行模型化分析。

1.4 分析方法

废水中的氟含量使用氟离子选择电极 PF-2-01 (中国雷磁)测定,废水 pH 使用 PHS-3E 型 pH 计(中国雷磁)测定,搅拌器为 MS-M-S10 (中国大龙),反应后产生的沉淀采用 SmartLab-3KW 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku Corporation)测试物相组成;采用 JSM-6700F 扫描电镜(SEM,日本 JEOL)检测沉淀产物的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 CaF_2 化学沉淀法条件优化

残余氟浓度随搅拌时间变化结果如图 1a 所示。可知:随着反应的进行,残余氟浓度逐渐降低,反应 2 min 后,残余氟浓度从 780 mg/L 迅速降低至 50 mg/L,当反应 30 min 后,残余氟浓度基本稳定,降低到约 30 mg/L。综合考虑经济成本和处理效果,搅拌时间为 30 min 较为合适,这与蒋颖^[8]的研究结果一致。 CaF_2 的 SI 会影响该晶体的成核速率和晶体线性生长速率,且 SI 越高,成核速率和线性生长速率越大^[11]。在反应开始时,体系中 CaF_2 初始 SI 为 5.419, CaF_2 晶体成核和生长较快,促进了氟的快速去除,在反应开始后 2 min SI 迅速降低至 2.916,而 30 min 后,体系中 CaF_2 的 SI 降低至 2.498,导致反应速率降低,限制了氟浓度的快速下降,此时仍然过饱和,但是可能是其他杂质离子的干扰,使得氟浓度难以进一步显著降低。

钙氟比对除氟效果的影响如图 1b 所示。可知:残余氟浓度随着钙氟比的增加而降低,钙氟比为 0.4 时,残余氟浓度的实际值为 212 mg/L,钙氟比升高至 0.7 时,氟浓度下降为 16 mg/L,当钙氟比继续升高,残余氟浓度仅略微下降。随着钙氟比的增加, CaF_2 的初始 SI 增加,表明增加钙盐投加量可以促进氟的去除。基于溶解平衡热力学计算结果表明,残余氟浓度实测值与理论值呈现相同趋势,表明可以使用理论计算预测最佳钙氟比,但是,残余氟浓度实测值比理论值高约 12 mg/L,这可能是由于加入的 Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 杂质离子反应,从而抑制除氟效果^[12],高氯也会因降低离子活度而干扰化学沉淀过程^[10,13]。当钙氟比超过理论值 [$c(\text{Ca}):c(\text{F})=1:2$] 继续增加

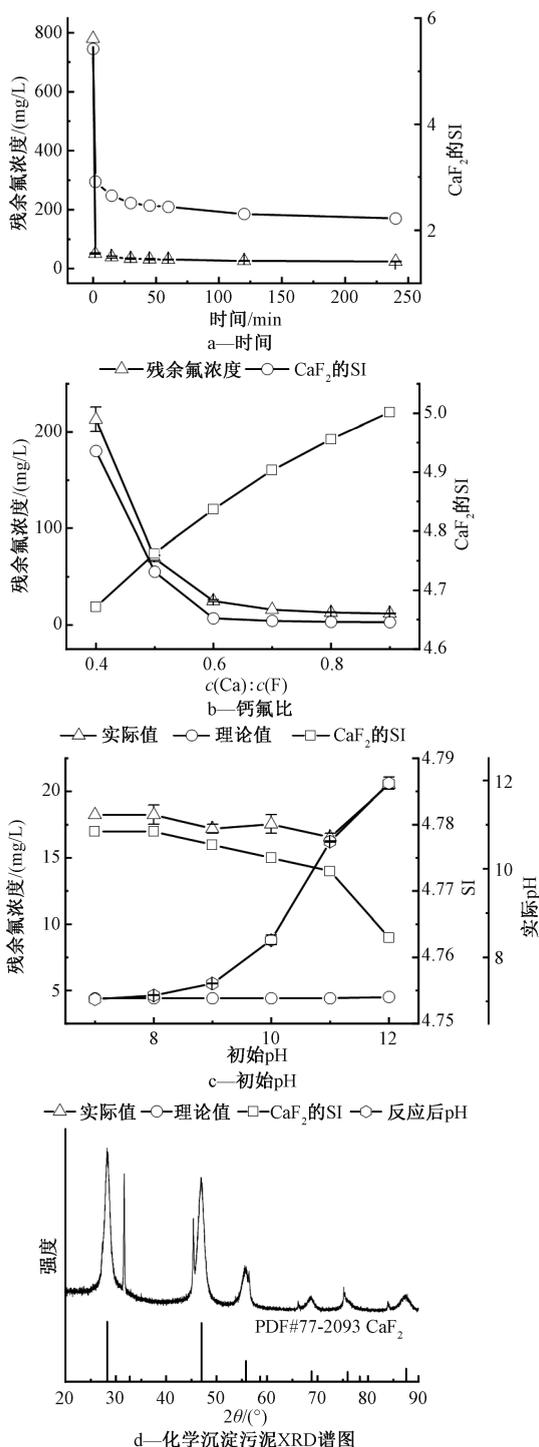


图 1 搅拌时间、钙氟比、初始 pH 对除氟效果的影响及固体产物 XRD 谱图

Figure 1 Effect of reaction time, calcium to fluoride ratio, and initial pH on removal of fluorine through chemical precipitation, and XRD patterns of the solid products

时,体系中 F^- 非常低,反应速率很慢^[14],而且,钙盐投加量过大会产生大量污泥^[15],所以,综合考虑经济成本、处理效果等因素,适宜的钙氟比选择为 0.7。

初始 pH 对除氟效果的优化如图 1c 所示。可

知:初始 pH 为 7~11 时,残余氟浓度为 16~18 mg/L,无显著差异,根据 Minteq 的计算结果,随着 pH 从 7 升高到 11.5,残余氟的理论值也无显著变化,理论值比实际值低约 12 mg/L。此 pH 范围内, CaF_2 初始 SI 为 4.773~4.778,初始 SI 随着 pH 升高仅略微下降,这可能是 pH 变化对除氟无显著影响的主要原因。但是,初始 pH 上升到 12 时,残余氟升高至 20 mg/L,此时溶液中 OH^- 浓度较高, OH^- 和 F^- 竞争 Ca^{2+} [16],生成微溶物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,该物质附着在生成的 CaF_2 微粒表面[17],导致 CaF_2 晶体成核速率变慢,晶体难以生长,并且 pH 过大会使 CaF_2 溶解度增大[18,19],不易形成晶体从体系中析出;在微溶物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和溶解度增大的共同作用下,使初始 pH>11 时的除氟效果变差。

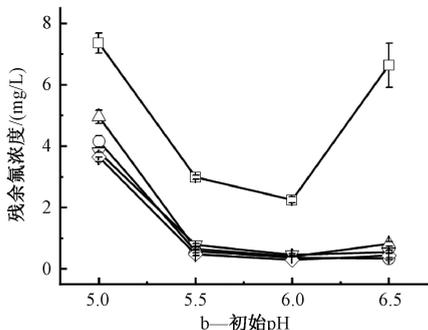
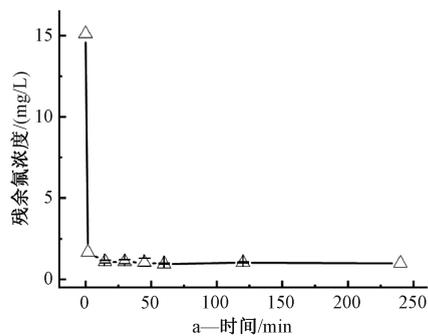
综上,以节约成本、减少投药量为原则,选择搅拌时间为 30 min,初始 pH 为 10,钙氟比为 0.7,作为化学沉淀的最佳条件,此时反应后残余氟浓度可以稳定达到 <20 mg/L。

化学沉淀过程中生成的固体沉淀物为无定形沉淀,XRD 图谱与 CaF_2 标准卡片相比,有明显的 CaF_2 晶体特征峰(图 1d),说明主要成分是 CaF_2 。工艺中产生 CaF_2 污泥可以作为工业固体废物进一步处理处置,但是会产生一定的处理成本;同时, CaF_2 污泥也可以收集后进行资源化利用,作为添加剂用于建筑、冶金和陶瓷等行业[20],从而降低污泥处理成本。

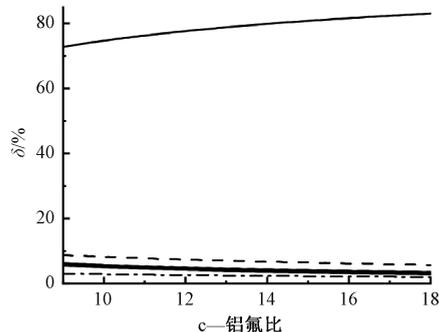
2.2 铝盐混凝沉淀法条件优化

残余氟浓度随混凝时间变化的结果如图 2a 所示。可知:混凝除氟效果非常迅速,混凝 2 min 后,残余氟浓度降低至 1.6 mg/L;当混凝 30 min 后,残余氟浓度基本稳定,降低至约 1.1 mg/L。混凝剂 Al^{3+} 会水解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$,也会和氟生成氟铝络合物, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对废水中的 F^- 以及氟铝络合物进行卷扫吸附而实现除氟[21]。此外,水解产生的 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 高聚体铝也会通过静电吸附作用去除一部分 F^- [6]。吸附达到稳定的时间取决于吸附平衡时间,因为研究中的铝盐是过量投加的,因此,达到的平衡时间较短,故在后续研究中将混凝时间设定为 30 min。

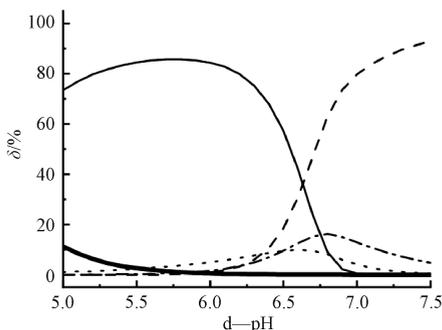
铝氟比和 pH 值是混凝除氟的决定性要素(图 2b、c)。整体上,在初始 pH 值为 6 时,铝氟比在 12~18 可以取得最佳除氟效果,而更低或者更高的 pH 值都不利于除氟。根据模拟计算结果,在不同 pH 下 Al 的存在形态如图 2d 所示。可知:pH 为 5~6



□—铝氟比12 ○—铝氟比13.5 △—铝氟比15 ▽—铝氟比16.5 ◇—铝氟比18



-- $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ — $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ — AlF^{2+} - - AlOH^{2+}



— Al^{3+} - - $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ - - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - - $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ — $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$

图2 混凝时间、铝氟比、初始 pH 对除氟效果和 Al^{3+} 存在形态的影响
Figure 2 Effects of coagulation reaction time, aluminum-fluorine ratio, and initial pH on the defluoridation effect and the existing forms of Al^{3+}

时, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 占 80%, 其余 20% 为 Al^{3+} 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$; pH 为 6~6.5 时, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 占比迅速减少, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 占比增多; pH>6.5 时, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

占比达 90%,其余 10%为 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。pH 会影响 Al^{3+} 在水中的存在形态^[22],高聚体铝 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 有着较高的正电荷^[15],能吸附带有负电荷 F^- ,是除氟的关键;而较高 pH 时, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 减少而 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 增多,同时, OH^- 与 F^- 同为阴离子,且半径相近,会与 F^- 竞争吸附位点^[22],降低了除氟效果。因此,混凝除氟的效果受 pH 的主要影响,控制适宜的 pH 有助于实现高效除氟。

在相同初始 pH 下,铝氟比的升高有助于残余氟浓度的降低(见图 2b)。在初始 pH 值为 6 时,当铝氟比为 12 时,残余氟浓度为 2.25 mg/L;当铝氟比升高到 13.5 时,残余氟浓度降低到 0.372 mg/L,满足排放要求;继续提高铝氟比为 15~18 时,残余氟浓度为 0.299~0.464 mg/L,除氟效果没有显著性差异($P>0.05$)。计算结果(图 2d)显示,随着铝氟比的升高,高聚体铝 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ 占比逐渐升高,从 73%升

高到 85%,而低聚体铝 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 占比逐渐减少,这表明本研究中氟的去除主要是通过高聚体铝对氟的吸附来实现的。综合考虑除氟达标情况和铝盐药剂成本,设定初始 pH 为 6、铝氟比为 13.5 为最优混凝条件。

2.3 高氟废水超低排放策略和工艺方案

根据上述研究结果,提出了该工厂高氟废水超低排放的技术策略。首先,根据废水特点,将碱性高氟废水与酸性高钙废水混合,利用废水中的废钙和废碱预先去除部分氟,使废水氟浓度从 12000 mg/L 以上下降至约 900 mg/L。然后,通过化学沉淀将废水中残余氟浓度控制在 20 mg/L 以下,再经混凝沉淀法进一步降至约 0.5 mg/L,稳定达到 1.5 mg/L 的排放目标。处理过程中,化学沉淀后的上清液回用于企业生产,而固体沉淀物经板框压滤脱水后由第三方处理,实现氟化钙的综合利用。具体工艺流程如图 3 所示。

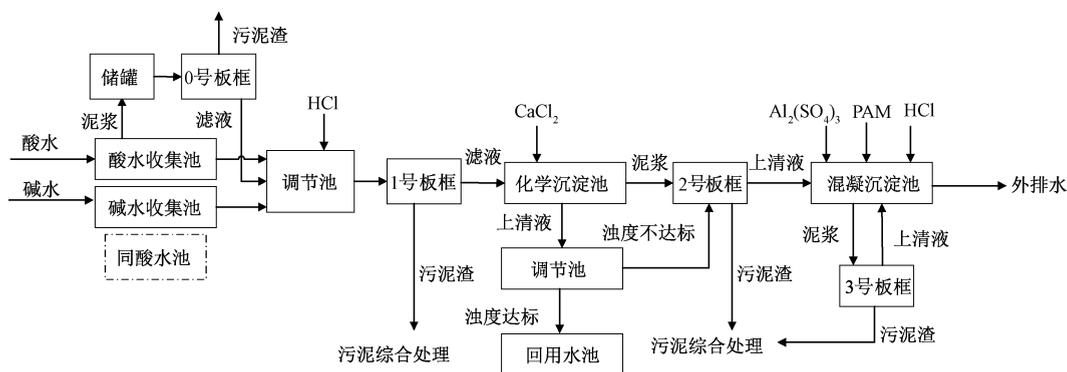


图 3 废水除氟工艺流程

Figure 3 Process flow of fluoride removal from wastewater

废水除氟工艺方案具有以下 4 个优点:1) 在酸水、碱水收集池增设了污泥板框压滤,可以有效回收冶炼废水中夹带的稀土矿物,提高稀土矿石原料的利用率;2) 分段分步去除氟化物,出水稳定达到排放标准,在工艺上通过在线氟仪表实时监控,实现反应条件动态调控,自动化控制精准加药,避免药剂过量,减少药剂投量,降低渣量;3) 化学沉淀处理后的污泥沉降性差,利用板框压滤,降低污泥含水率,缩短污泥沉降所需的时间,降低沉淀池构筑物的占地面积,同时有利于后续运输和处理;4) 通过在线仪表和高度自动化控制,实现连续自动运行,减少巡检值守工作量,改善工作环境,降低人力成本。

基于企业废水产排污情况,开展了工艺工程设计,设计处理规模 8000 m³/d,其中水回用循环水量

5500 m³/d,外排水量 2500 m³/d,构筑物及附属设施占地面积 3400 m²,构筑物主要使用钢混结构(内部防腐处理),工程总造价 1705.9 万元。在 1 个月调试运行中,基于小试试验提供的参数进行了验证和进一步优化,优化后化学沉淀池 pH 恒定控制为 8.5,钙氟比设定为 0.683,混凝池 pH 恒定控制为 6.7,铝氟比控制为 14.62,钙氟比和铝氟比根据在线氟表示数实现区间随变控制,出水中氟浓度为 0.6~1.0 mg/L,稳定达到纳管排放标准。该工艺中主要消耗的药剂包括 32% CaCl_2 溶液、铝盐和酸碱等,经过初步测算,吨水药剂成本约 18.5 元,综合考虑药剂、人力、电费、污泥综合处理等费用的吨水综合运行成本为 22.3 元。

虽然本研究采用的工艺方案可以较好地实现氟和超低排放,但是所采用的钙氟比超过理论值,铝氟

比更是远超过理论值,会导致产生大量的含氟污泥。在后续研究中,需要根据工厂当地实际药剂成本和污泥处理成本,进一步优化工艺参数,以期在最低成本下实现高氟废水的超低达标排放。更重要的是,氟也是一种重要的资源,氟化钙的资源利用价值较低,亟须开发具有更高资源化价值的产品,这可以作为未来除氟和氟资源化回收的一个研究重点。

3 结论

1) 采用“以废治废”利用酸性高钙废水预处理碱性高氟废水之后,化学沉淀-混凝沉淀法耦合工艺处理高浓度含氟废水,可以使氟浓度从 10000 mg/L 降低到 <1.5 mg/L,达到氟超低排放的要求。

2) 化学沉淀法更适合高氟废水的处理。增加钙氟比能够促进残余氟浓度的下降,但是, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的微溶特性和 CaF_2 的溶解平衡使得除氟效果受到限制,过量的 CaCl_2 投加会使污泥产量增加,因此在考虑除氟效果的基础上,基于节约成本、减少投药量的原则,小试中化学沉淀的最佳条件为:反应时间 30 min,初始 pH 10,钙氟比 0.7,此时残余氟浓度可以稳定达到 <20 mg/L。

3) 混凝沉淀法更适合低氟废水的处理。初始 pH 和铝氟比是影响除氟效果的重要因素,初始 pH 为 6 时能明显使残余氟浓度下降,小试试验中的优选条件为:混凝时间 30 min,初始 pH 6,铝氟比 13.5,此时出水氟浓度可达到约 0.37 mg/L。

4) 提出了高氟废水超低排放策略,开展了工艺工程设计,调试运行中对运行条件进行了进一步优化,优化后除氟效果稳定达到 <1.5 mg/L 的纳管排放标准,工程总造价 1705.9 万元,吨水药剂成本约 18.5 元,吨水综合运行成本核算为 22.3 元。

参考文献

[1] 冯俊生. 稀土冶炼酸性废水除氟试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2005.

[2] 云敏瑞,云鹏,高晓玲. 包头市空气中氟化物污染变化趋势与治理效果分析[J]. 内蒙古环境保护, 2005, 3(4): 17-19.

[3] 中华人民共和国环境保护部. 稀土工业污染物排放标准: GB 26451—2011[S]. 北京, 2011.

[4] 北京市环境保护局. 水污染物综合排放标准: DB 11/307—2013[S]. 北京, 2013.

[5] 张希祥,王煤,段德智. 氧化钙粉末处理高浓度含氟废水的实验研究[J]. 四川大学学报, 2001, 33(6): 111-113.

[6] 鞠佳伟,高玉萍,何赞,等. pH 对铝盐絮凝剂形态分布与混凝除氟性能的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2563-2568.

[7] 王玉坤,王翠华,顾宝群,等. 电渗析与反渗透技术在沧州农村分质供水中的除盐降氟效果分析[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(4): 48-52.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 姜金生,刘金香,刘海波. 化学混凝沉淀-吸附法处理含氟废水研究[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2009, 23(4): 102-106.

[11] 上官平. 氟化钙反应结晶热力学和动力学研究[D]. 南昌:南昌航空大学, 2016.

[12] PARTHASARATHY N, BUFFLE J, HAERDI W. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluorination of waste waters[J]. Water Research, 1986, 20(4): 443-448.

[13] TOYODA A, TAIRA T. A new method for treating fluorine wastewater to reduce sludge and running costs[J]. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 2000, 13(3): 305-309.

[14] 杜敏,杨道武,霍忠堂,等. 氢氧化钙清液加氯化钙处理酸性高浓度含氟废水[J]. 北方环境, 2013, 25(12): 119-121.

[15] CHEN D H, ZHAO M Y, TAO X Y, et al. Exploration and optimisation of high-salt wastewater defluorination process[J]. Water, 2022, 14(23): 3974.

[16] 余文娟,岳秀萍. 钙盐沉淀法处理氟微量超标饮用水[J]. 科学之友, 2012, 12(8): 135-136.

[17] 彭丙瑞. 化学沉淀-混凝法处理电子工业含砷氟废水试验研究[D]. 北京:北京林业大学, 2019.

[18] 杨春,刘本洪,刘蕾,等. 普通硅酸盐水泥和钙盐对氟污染地表水的除氟效果[J]. 环境工程学报, 2022, 16(9): 2838-2849.

[19] GUO F Q, JIA X P, LIANG S, et al. Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification[J]. Bioresource Technology, 2020, 298(C): 122263.

[20] 朱萍,夏斌,刘强,等. 氟化钙污泥提纯及资源化利用的研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2022, 40(10): 104-111.

[21] 赖星任,张龙辉,周加坤,等. 钨酸钠浓液铝盐除氟工艺探讨[J]. 中国冶金, 2021, 31(4): 118-121.

[22] GONG W X, QU J H, LIU R P, et al. Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2012, 395(1): 88-93.