

# T/CIEP

## 团体标准

T/CIEP XXXX—2025

### 工业废水氟化物资源化与处理技术规范

Technical specification for Fluoride Recovery and Treatment in Industrial  
Wastewater

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2025年10月22日)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业环保促进会 发布

## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
3.1 含氟废水 .....	2
3.2 资源化 .....	2
3.3 化学沉淀 .....	2
3.4 初步处理 .....	2
3.5 深度处理 .....	2
4 氟化物检测技术 .....	2
4.1 氟化物检测的推荐方法 .....	2
4.2 氟化物检测中聚合态金属干扰的消除及样品前处理方法 .....	2
4.3 氟化物检测中样品铝浓度的限制及稀释要求 .....	2
5 处理工艺与技术选择 .....	2
5.1 一般规定 .....	2
5.2 废水预处理技术 .....	2
5.3 氟资源回收技术 .....	3
5.4 钙盐沉淀技术 .....	3
5.5 铝盐混凝除氟技术 .....	3
5.6 吸附除氟技术 .....	3
5.7 技术集成与设备 .....	3
6 管网设计与施工要求 .....	4
6.1 材料选择 .....	4
6.2 防渗措施 .....	4
6.3 布局要求 .....	4
7 运行维护与安全防护 .....	4
7.1 日常维护 .....	4
7.2 档案管理 .....	4
7.3 安全防护 .....	4

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业环保促进会提出。

本文件由中国工业环保促进会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

# 工业废水氟化物资源化与处理技术规范

## 1 范围

本文件规定了工业废水氟化物的分类与来源、初级处理工艺、资源化工艺、深度处理工艺、设计、施工与验收、运行与维护管理全过程的技术要求，可作为工业废水氟化物处理项目环境影响评价、环境保护设施设计与施工、建设项目竣工环境保护验收及建成后运行与管理的技术依据。

本文件适用于电子、冶炼、化工、采矿、光伏、半导体、玻璃制造等行业生产废水中氟化物的资源化及处理，涉及的工业废水氟化物主要是指无机氟或特殊处理之后的有机氟。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改版）适用于本文件。

GB/T	7484-87	水质 氟化物的测定 离子选择电极法
GB/T	8978-1996	污水综合排放标准
GB/T	18597	危险废物贮存污染控制标准
GB/T	32327	工业废水处理与回用技术评价导则
GB/T	51441	电子工业废水处理工程设计标准
HJ/T	944	排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范
HJ/T	2006	污水混凝与絮凝处理工程技术规范
GB/T	27804	氟化钙
HJ/T	2015	水污染治理工程技术导则
GB/T	50873-2013	化学工业给水排水管道设计规范
GB/T	50984-2014	石油化工工厂布置设计规范
GB/T	50873-2013	化学工业给水排水管道设计规范
GBZ	5-2016	职业性氟及其无机化合物中毒的诊断
GBZ	51-2009	职业性化学性皮肤灼伤诊断标准

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 含氟废水

指在工业生产过程中，由于使用含氟原料或工艺过程而产生的含有氟化物的废水，其氟化物浓度通常超过《污水综合排放标准》或其他标准中规定的限值。

### 3.2 资源化

指在工业废水氟化物处理过程中，通过物理、化学或生物等技术手段，回收氟化物（如 $\text{CaF}_2$ 、冰晶石等）并将其转化为可再利用的产品或材料，同时满足国家相关环保标准和资源利用要求的过程。

### 3.3 化学沉淀

指通过投加化学沉淀剂（如钙盐等），使废水中溶解态氟化物转化为难溶的氟化物沉淀（如氟化钙等），从而降低废水中氟化物浓度的过程。

### 3.4 初步处理

将水中氟离子浓度降低至5 mg/L及以上的处理过程，主要包括钙盐沉淀和铝盐混凝技术。

### 3.5 深度处理

将水中氟离子浓度降低至1 mg/L以下的处理过程，主要包括特种除氟药剂处理和吸附除氟技术。

## 4 氟化物检测技术

### 4.1 氟化物检测的推荐方法

氟化物的检测宜采用离子选择电极法（GB/T 7484）氟化物检测的推荐方法

### 4.2 氟化物检测中聚合态金属干扰的消除及样品前处理方法

为避免聚合态金属团簇（如聚铝）与氟离子络合而产生的干扰，在测定前须使用1~3 mol/L的盐酸对样品酸化至pH 1~2，以释放样品中无法与环己二胺四乙酸（CDTA）络合的氟化物，随后选择含有CDTA的TISAB II溶液作为总离子强度调节缓冲溶液将样品pH调至5.0~5.5，以确保样品中的氟均以游离态氟的形式存在。

### 4.3 氟化物检测中样品铝浓度的限制及稀释要求

样品中的铝浓度须低于5 mg/L，必要时需对样品进行稀释，以防止氟化物在检测过程中与铝络合。

## 5 处理工艺与技术选择

### 5.1 一般规定

5.1.1 氟化物处理工艺与技术选择应根据不同行业的进水氟化物浓度和出水排放标准进行择优组合，充分结合药剂投加系统、吸附装置、污泥处理系统和检测与控制系统等。

5.1.2 处理技术不宜增加其他污染物，如重金属、磷酸盐、难降解有机物或其他对生态环境有副作用的物质。

5.1.3 当废水排放标准对总盐、氯离子、硫酸根离子等指标有特殊要求时，所选除氟技术方案宜避免大量引入相关离子。

### 5.2 废水预处理技术

5.2.1 中和调节：投加HCl、NaOH或石灰调节pH至6~8，避免酸性废水腐蚀设备；部分处理工艺可能需要将pH调节至3~5，应充分做好设备防腐。

5.2.2 悬浮物去除：采用混凝沉淀、气浮工艺、多介质过滤器或超滤系统，去除悬浮固体（SS）及胶体氟化物。

5.2.3 不同的处理技术宜选用适宜的预处理技术，钙盐沉淀法、铝盐絮凝法的预处理技术宜将SS控制

在  $10\sim 50$  mg/L, 吸附技术宜将进水 SS 控制在  $5\sim 10$  mg/L。

### 5.3 氟资源回收技术

5.3.1 冰晶石回收: 适用于氟化物浓度大于 1 g/L 的浓缩液, 通过加入氢氧化铝进行晶格重构, 降低氟浓度至  $200\sim 500$  mg/L, 回收冰晶石纯度  $>90\%$ 。

5.3.2 氟化钙回收: 结晶流化床法可适用于进水氟化物浓度  $500\sim 1000$  mg/L 的废水, 通过氟化钙结晶, 同步实现氟的去除和氟资源可收, 出水氟浓度可控制在  $20\sim 30$  mg/L 以下, 氟化钙纯度  $>90\%$ 。

### 5.4 钙盐沉淀技术

5.4.1 钙盐沉淀法适用于进水氟离子浓度 30 mg/L 以上的高浓度废水处理, 出水氟浓度可达  $10\sim 20$  mg/L。该技术主要通过投加  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与废水中氟离子发生反应, 生成氟化钙沉淀。

5.4.2 钙离子投加量宜适当过量, 一般钙: 氟摩尔比宜为  $1.5:1\sim 1:1$ , 宜采用两级投药反应沉淀, 一级反应池通过投加适当过量的石灰, 使氟离子与钙离子充分反应; 二级沉淀池则通过投加氯化钙, 经固液分离后可使出水氟离子浓度降至  $10\sim 20$  mg/L 以下。宜采用氟化钙等沉淀物回流, 使得未完全反应的钙离子进一步循环利用, 以减少新鲜钙盐的投加量。

5.4.3 一级反应搅拌速率宜控制在  $80\sim 120$  r/min, 搅拌强度  $200\sim 400$ , 以防止  $\text{CaF}_2$  微晶包裹未反应的石灰颗粒, 确保反应效率; 二级反应搅拌速率  $15\sim 30$  r/min, 避免沉淀物破碎。反应时间需根据水质波动动态调整, 一般一级反应 30-40 分钟, 二级反应 20-30 分钟。

### 5.5 铝盐混凝除氟技术

5.5.1 铝盐混凝除氟技术可适用于进水氟浓度小于 30 mg/L 的废水, 出水氟浓度宜为  $2\sim 8$  mg/L。

5.5.2 该方法向废水中投加氯化铝、聚合氯化铝 (PAC) 或其他以含铝化合物为主成分的药剂, 通过形成铝氟络合结构絮凝沉降, 铝盐絮凝剂的投用量宜根据小试结果确定。

5.5.3 需根据水质特性动态调整药剂投加量, 并配合  $0.5\sim 2.0$  mg/L 阴离子聚丙烯酰胺 (PAM) 强化絮凝, 反应时间宜控制在  $15\sim 25$  分钟。

5.5.4 混凝除氟技术包括磁混凝技术、加砂沉淀技术、基于稀土元素为絮凝剂的混凝技术、基于复配絮凝剂的混凝技术等。

### 5.6 吸附除氟技术

5.6.1 当氟化物需深度处理时, 宜采用吸附除氟技术, 或者在初步处理除氟技术后增加吸附除氟技术作为把关单元。

5.6.2 吸附除氟技术需在固定床或流化床内填充吸附材料, 通过将废水连续流通吸附床层去除氟化物。

5.6.3 吸附材料宜采用特种除氟树脂、活性氧化铝、羟基磷灰石等具有吸附氟离子功能的材料, 吸附材料宜具有高稳定性, 不宜释放重金属离子或毒害有机物。

5.6.4 吸附除氟技术可实现氟离子浓度  $<1$  mg/L 的高标准出水, 适用于电子、光伏、矿井等行业的超低氟排放需求。

5.6.5 吸附除氟技术处理工艺参数宜控制进水流速为每小时  $10\sim 30$  床体积 (BV), 进水 pH 宜在  $3.0\sim 7.0$  间, 具体参数可根据吸附材料适用范围做相应的调整。

5.6.6 材料吸附饱和后, 通过氢氧化钠溶液或铝盐溶液实现脱附, 脱附处理工艺参数宜控制再生流速为  $0.5\sim 6$  BV/h, 空床接触时间宜大于 30 分钟。

5.6.7 当脱附液采用氢氧化钠溶液时, 脱附液可回到工艺前端的钙法沉淀单元或额外增加氯化钙沉淀单元; 当脱附液采用铝盐溶液时, 脱附液可回铝盐混凝工艺段用作初步除氟沉淀处理; 氟离子浓度低于 100 mg/L 的脱附液应反复套用。

5.6.8 吸附材料宜具有抗板结的性能, 可耐受的总硬度宜大于  $1000$  mg- $\text{CaCO}_3$ /L 以上。

5.6.9 当处理大水量 ( $>10000$  m<sup>3</sup>/d) 工业含氟废水时, 可考虑流化床等低水阻吸附反应器或多台过滤器并联使用。

### 5.7 技术集成与设备

5.7.1 化学沉淀和铝盐混凝除氟宜处理高浓度含氟废水, 吸附除氟和特种药剂宜处理低浓度含氟废水,

当考虑零排放中水回用时，可以与膜系统进行结合。

5.7.2 工程设计时宜根据废水水质特点，选择组合技术。当选择钙盐沉淀耦合吸附除氟技术时，钙盐沉淀技术宜将氟离子浓度降低到 $10\sim 20$  mg/L；当采用铝盐混凝技术耦合吸附除氟技术时，铝盐混凝技术宜将氟离子浓度降低到 $5\sim 10$  mg/L。

5.7.3 工艺技术集成时，需注意跨单元之间的协同，如将吸附脱附液返回到混凝段或沉淀段进行处置。

5.7.4 除氟设备宜进行模块化/撬装化设计，除氟系统设计时宜配置氟离子在线监测设备，自动化水平宜满足手动/自动切换的功能，可以远程启停。

## 6 管网设计与施工要求

### 6.1 材料选择

6.1.1 水质处理的加药管道宜采用聚氯乙烯管、不锈钢管或者防腐处理的碳钢管道。

6.1.2 地上敷设的钢制管道外表面应作防锈处理，防锈涂漆（层）应耐环境大气腐蚀。

6.1.3 钢管及铸铁管的内防腐方法应根据水的结垢、腐蚀情况确定。

6.1.4 污泥管路需配备反冲洗装置且便于拆卸更换，防止管路堵塞。

### 6.2 防渗措施

池体采用高密度聚乙烯（HDPE）防渗膜，防渗层建设标准应参照《水污染治理工程防渗漏技术规范》（T/EERT 044）和《建筑与市政工程防水通用规范》（GB 55030）。

### 6.3 布局要求

处理单元平面布局设计应参照《室外排水设计标准》（GB 50014）和《工业企业总平面设计规范》（GB50187）合理布置构筑物，保证施工安装、操作运行和管理维护的安全方便。

## 7 运行维护与安全防护

### 7.1 日常维护

7.1.1 企业应根据《化工设备运行与维护规范》（T/QGCML 4566）制定设备管理制度。

7.1.2 维护人员应根据维护计划定期检查、维护和保养设备，做好相关记录。

### 7.2 档案管理

企业应建立健全项目档案管理机构、体系和相应的规章制度，并纳入项目管理程序文件。项目档案管理制度包括：项目文件收集、积累、整理、归档制度、档案利用制度、电子文件移交归档制度等。

### 7.3 安全防护

7.3.1 工业废水中含有高浓度氟化物时，需严格控制废水 pH 值，防止酸性条件下形成氟化氢；同时人员操作时需带好防护措施，避免与氟化氢直接接触。如不慎接触应立即用大量流动清水彻底冲洗污染的皮肤，冲洗时间应考虑当时气温及患者耐受程度，一般要求 $20\sim 30$ 分钟，至少不低于15分钟。冲洗后使用25%硫酸镁溶液（或10%葡萄糖酸钙溶液、季铵化合物-氯化苯甲羟胺溶液、氢氟酸灼烧治疗液）浸泡、湿敷，情况严重时应立即就医。

7.3.2 在处理处置过程中产生的废渣，应按《危险废物鉴别标准通则》（GB 5085.7）的规定进行鉴别，并符合下列规定：经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行深度无害化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；经鉴别属于一般固体废物，应按《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》（GB18599）或《危险废物焚烧污染控制标准》（GB18484）的要求进行处理。