复杂低品位萤石矿中氟化钙含量的测定方法研究①

周婷[1,2], 李子尚[3], 杨炳红[1,2], 杨林[1,2]
(1.长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 2.长沙矿冶院检测技术有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 3.国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘 要: 采用优化的两步分离-滴定法测定复杂低品位萤石矿中氟化钙含量,首先采用 2%稀盐酸溶液磁搅拌浸出试料 150 min,高效分离方解石、白云石、磷灰石等干扰矿物(浸出率均达 98%以上);残渣经 80 g/L 三氯化铝溶液浸出后,通过 EDTA 滴定法测定 CaF_2 含量。针对 2%盐酸对萤石约 10%的浸出率,引入校正系数 $K=1.10$ 对测定结果进行校正。结果表明,该方法对不同 CaF_2 含量的测定相对误差均在允许范围内(±0.25%以内,与理论配比值高度吻合),样品测定结果与自动矿物分析仪(MLA)及总氟含量数据基本吻合。该方法有效解决了复杂低品位萤石矿中 CaF_2 准确测定难题,可为矿产资源评估与选冶工艺优化提供可靠依据。

关键词: 萤石; 氟化钙; 干扰物分离; 盐酸浸出; 三氯化铝; EDTA 滴定; 化学分析
中图分类号: TF041 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.026
文章编号: 0253-6099(2026)04-0169-06

Determination Method of Calcium Fluoride Content in Complex Low-Grade Fluorite Ore

ZHOU Ting[1,2], LI Zishang[3], YANG Binghong[1,2], YANG Lin[1,2]
(1.*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy*, *Changsha* 410012, *Hunan*, *China*; 2.*CRIMM Testing Technology Co.*, *Ltd.*, *Changsha* 410012, *Hunan*, *China*; 3.*National Research Center for Geoanalysis*, *Beijing* 100037, *China*)

Abstract: An optimized two-step separation-titration method was adopted to determine calcium fluoride content in a complex low-grade fluorite ore. Firstly, the sample was leached with 2% dilute hydrochloric acid for 150 min under magnetic stirring to efficiently separate interfering minerals such as calcite, dolomite and apatite, showing the leaching rates exceeding 98%. The residue was further leached with 80 g/L aluminum trichloride solution, and the calcium fluoride content was subsequently quantified via EDTA titration. Given that approximately 10% of fluorite would be leached by 2% hydrochloric acid, a correction coefficient ($K=1.10$) was introduced to calibrate the test results. The experimental results demonstrate that the relative errors for samples with various calcium fluoride contents determined by this method are within the permissible range (±0.25%), showing excellent consistency with theoretical blending values. The determination results are basically consistent with data obtained by Mineral Liberation Analyzer (MLA) and total fluorine content testing. It is concluded that this method effectively addresses the difficulty in accurate determination of calcium fluoride in complex low-grade fluorite ore, and can provide a reliable reference for mineral resource evaluation and optimization of beneficiation and metallurgical processes.

Key words: fluorite; calcium fluoride; interference separation; hydrochloric acid leaching; aluminum trichloride; EDTA titration; chemical analysis

萤石矿作为具有战略意义的非金属矿产资源,凭借其独特的物理化学性质,在氟化工、新能源、半导体等领域占据不可替代的地位。近年来,随着我国氟化工行业崛起及新材料、新能源等战略性新兴产业的快速发展,市场对萤石的需求持续扩大[1-3]。我国萤石储量位居世界第二,消费量居全球第一,但资源禀赋呈现“富矿少、贫矿多”的特征,且多以复杂伴生矿形式存在。因此,开发利用低品位萤石资源,是缓解我国萤石

① **收稿日期**: 2026-03-10
基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2903001)
作者简介: 周婷(1985—),女,湖南衡阳人,硕士,工程师,主要从事矿物元素分析及化学物相分析。E-mail:791209652@qq.com

供需矛盾的关键途径。准确测定低品位萤石中 CaF_2 含量,是其高效开发利用的重要前提。但萤石矿中其他含钙矿物的干扰给精准测定带来了较大难题。因此,改进并建立适用于低品位萤石的 CaF_2 准确测定方法具有重要现实意义。

目前萤石中氟化钙的检测方法主要有 X 射线荧光法[4-5]、离子色谱法[6]、蒸馏-电位滴定法[7]及 EDTA 滴定法[7-8]等。其中,EDTA 滴定法主要依据 GB/T 5195.1—2017[9]标准,因操作便捷、成本可控成为常用检测手段。但该方法仅适用于分相简单、无白云石和磷灰石等其他含钙矿物干扰且 CaF_2 含量大于 60%的萤石矿,无法满足低品位萤石的检测需求。白云石等含钙矿物会因串相而严重干扰测定结果,导致测定数据失真,而针对此类复杂低品位萤石,目前尚未形成统一的 CaF_2 测定方法[10-12]。

针对方解石、白云石、磷灰石共生低品位萤石矿中 CaF_2 含量难以精准测定的难题,本文结合单矿物浸出与实际矿样分离实验,提出一种优化的检测方法:采用 2%稀盐酸浸出试样,分离方解石、白云石、磷灰石等含钙干扰矿物,再以 80 g/L 三氯化铝溶液浸出残渣中的 CaF_2。针对 2%盐酸浸出过程中部分 CaF_2 同步溶解的问题,通过引入校正系数对测定结果进行校正,有效消除了上述含钙矿物的干扰。该方法可为同类复杂低品位萤石矿中 CaF_2 含量的测定提供可靠技术参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

主要实验仪器有微量天平(AB204-S)、电热鼓风干燥箱、电磁搅拌器、控温电热板、X 射线衍射仪。

实验试剂包括盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、冰乙酸溶液(10%)、盐酸溶液(2%)、三氯化铝溶液(80 g/L)、三乙醇胺溶液(三乙醇胺和水的体积比为 1∶3)、氢氧化钾溶液(200 g/L),均为分析纯。实验样品包括方解石单矿物、萤石标准物质、白云石标准物质、磷灰石单矿物、硅灰石单矿物、钙黄绿素-百里酚酞指示剂、EDTA 标准滴定溶液(约 0.01 mol/L)。实验用水为蒸馏水或同等纯度水,水质均满足 GB/T 6682—2016 规定。

1.2 实验样品

实验萤石矿样为白云鄂博矿区某矿山生产的矿样。采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定萤石矿样的主要化学成分,结果见表 1。由表 1 可知,2 种萤石矿样的钙含量分别为 11.82%和 25.36%。

表 1 萤石矿样主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical composition of fluorite samples %

样品编号	Ca	Fe	Mg	Si	F	C	O	P
ZLHS-Y	11.82	23.56	0.31	17.23	6.38	0.71	36.36	2.13
DNXT-Y	25.36	13.56	8.59	1.63	5.30	6.29	29.32	1.33

注:ZLHS-Y 和 DNXT-Y 分别代表不同生产批次的萤石原矿。

萤石矿样 XRD 图谱见图 2。由图 2 可知,萤石矿样中含钙伴生矿物种复杂,包含方解石、铁白云石、氟磷灰石,同时含钙硅酸盐含量较高,传统的检测方法不适用于该类复杂矿样。萤石矿样的物相分析结果见表 2。

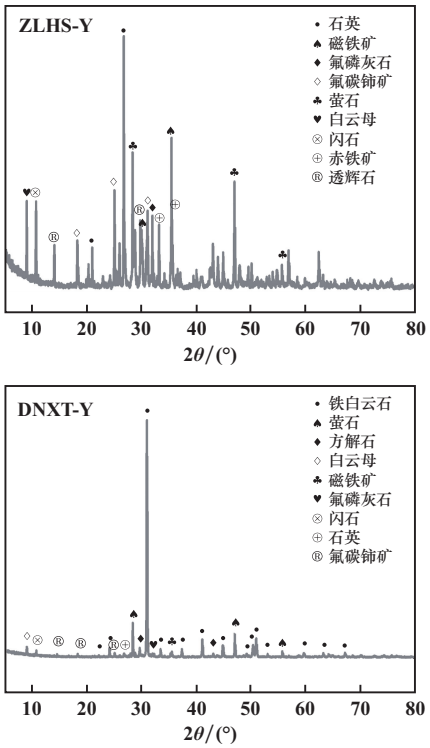


图 1 萤石矿样 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of fluorspar ore samples

表 2 萤石矿样物相分析结果(质量分数)

Table 2 Phase analysis results of fluorite samples from Bayan Obo %

样品编号	方解石	铁白云石	萤石	氟磷灰石	含钙硅酸盐
ZLHS-Y	0.20	痕	8.96	9.69	15.23
DNXT-Y	3.04	61.77	10.75	3.46	0.39

注:“痕”指该矿物含量低于 XRD 半定量分析的检出限,表明其在样品中含量极微。

1.3 实验方法

1.3.1 方解石、白云石中钙的分离检测

称取 0.500 0 g 试样于 150 mL 烧杯中,随同试样做空白实验。加 3~5 滴无水乙醇润湿试样,加入 50 mL 2%的盐酸溶液,放入磁搅拌子,盖上表面皿,在磁搅拌器上搅拌 150 min。搅拌结束后用慢速定量滤

纸过滤,滤液收集于 200 mL 容量瓶,用水洗烧杯和残渣各 4 次。此滤液用于测定其他含钙矿物中钙的含量。

1.3.2　氟化钙中钙的分离检测

将 1.3.1 节中的残渣及滤纸放入原烧杯中,加入 50 mL 80 g/L 的三氯化铝溶液,盖上表面皿,置于 260 ℃的电热板上加热浸出 2 h,不时加水以保证溶液体积维持在约 50 mL。加热结束后取下冷却,用中速定性滤纸过滤,滤液收集于 200 mL 容量瓶中,用水洗烧杯和残渣各 6~8 次。此滤液用于测定氟化钙含量。

1.3.3　单矿物浸出实验

称取方解石单矿物、白云石标样、磷灰石单矿物、萤石标样各 0.2 g,分别置于一组 150 mL 烧杯中,同时做空白实验,加 3~5 滴无水乙醇润湿试样,加入 10 mL 冰乙酸溶液,摇匀,盖上表面皿,置于 260 ℃电热板上微沸 2~3 min,取下后用定量滤纸过滤,滤液收集于 100 mL 容量瓶中,用水洗烧杯和残渣各 2 次,冷却后定容摇匀,滤液用于测定含钙量。将过滤所得残渣转移至新烧杯中,按 1.3.2 节方法加入三氯化铝溶液进行 2 次浸出,浸出完成后测定浸出液中钙含量,计算各矿物的浸出率。

1.3.4　盐酸浸出单矿物条件实验

1) 浸出时间条件实验。称取方解石单矿物、白云石标样、磷灰石单矿物、萤石标样各 0.2 g,每组 6 份,分别置于 150 mL 烧杯中,加 3~5 滴无水乙醇润湿试样,加入 2%盐酸溶液 50 mL,放入磁搅拌子,盖上表面皿,在磁搅拌器上常温搅拌,浸出时间分别设为 30、60、90、120、150、180 min,按 1.3.1 节方法进行后续操作。

2) 盐酸浓度条件实验。称取方解石单矿物、白云石标样、磷灰石单矿物、萤石标样各 0.2 g,每组 5 份,分别置于 150 mL 烧杯中,加 3~5 滴无水乙醇润湿试样,依次加入 50 mL 浓度为 1%、2%、5%、10%、20%的盐酸溶液,放入磁搅拌子,在磁搅拌器上常温搅拌 150 min,按 1.3.1 节方法进行后续操作。

1.4　结果计算

试样中氟化钙的含量(ω_{CaF_2})由滴定消耗的 EDTA 标准滴定溶液体积、试样分取比例及校正系数计算得出,计算式为:

$$\omega_{CaF_2}=\frac{T_{CaF_2}\times(V_2-V_{01})\times n\times K}{m\times 1\,000}\times 100\% \quad (1)$$

式中:T_{CaF_2}为 EDTA 标准滴定溶液对氟化钙的滴定度,mg/mL;V_2 为滴定分取试样液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,mL;V_{01} 为滴定分取空白实验溶液消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,mL;n 为试液总体积与吸取试液的体积比;m 为试样质量,g;K 为盐酸浸出氟化钙的校正值。

2　结果及讨论

2.1　单矿物浸出实验

2.1.1　冰乙酸-三氯化铝浸出单矿物实验

按 1.3.3 节方法对 4 种含钙矿物进行浸出实验,实验结果见表 3。由表 3 可知,浸出体系为冰乙酸时,方解石浸出率为 99.90%,不会对后续氟化钙的测定产生干扰;白云石、磷灰石浸出率分别为 57.30%、5.20%,浸出后仍有部分白云石、磷灰石残留在固体残渣中。使用三氯化铝溶液浸出氟化钙时,残留白云石和磷灰石会同步溶出钙离子,干扰氟化钙的测定。结果表明,冰乙酸-三氯化铝法仅适用于分相单一样品的氟化钙含量测定,无法规避复杂伴生矿对氟化钙测定的干扰。

表 3　冰乙酸-三氯化铝法浸出 4 种含钙矿物的实验结果

Table 3　Leaching results of four calcium-bearing minerals via glacial acetic acid-aluminum trichloride

浸出体系	浸出率/%			
	方解石	白云石	磷灰石	萤石
10%冰乙酸	99.90	57.30	5.20	0.46
三氯化铝溶液	0.10	42.70	36.88	98.75

2.1.2　盐酸浸出单矿物条件优化实验

浸出体系为 2%盐酸溶液,根据 1.3.4 节方法进行浸出,考察了浸出时间对 4 种含钙矿物浸出率的影响,结果见表 4。由表 4 可知,随着浸出时间由 30 min 延长至 150 min,白云石浸出率逐渐增大;浸出时间继续延长至 180 min 时,磷灰石浸出率减小,萤石浸出率升至 10.23%。综合考虑干扰矿物的分离效果和萤石的溶解损失,选择浸出时间为 150 min。

表 4　浸出时间对 4 种含钙矿物浸出率的影响

Table 4　Effect of leaching time on leaching rates of four calcium-bearing minerals

浸出时间/min	浸出率/%			
	方解石	白云石	磷灰石	萤石
30	99.58	55.20	88.88	5.25
60	99.96	74.29	98.63	7.79
90	99.56	86.83	98.99	9.46
120	99.89	89.08	98.80	9.66
150	99.87	98.22	98.99	9.89
180	100.00	98.50	98.69	10.23

浸出时间 150 min,考察了盐酸浓度(质量分数,下同)对 4 种含钙矿物浸出率的影响,结果见表 5。由

表 5 可知,盐酸浓度为 1%时,白云石和磷灰石浸出不完全,残留矿物会干扰后续氟化钙测定;盐酸浓度为 2%时,白云石和磷灰石浸出率均达 98%以上,萤石浸出率为 9.89%,可通过引入校正系数进行修正;盐酸浓度 5%以上时,萤石浸出率显著升高,增加校正难度。因此,适宜的盐酸浓度为 2%。

表 5 盐酸浓度对 4 种含钙矿物浸出率的影响

Table 5 Effect of hydrochloric acid concentration on leaching rates of four calcium-bearing minerals

盐酸浓度/%	浸出率/%			
	方解石	白云石	磷灰石	萤石
1	99.98	98.10	75.49	6.97
2	99.87	98.22	98.99	9.89
5	99.98	98.50	98.90	27.65
10	99.89	99.10	99.23	28.74
20	99.93	99.10	99.25	52.27

采用 2%盐酸浸出萤石矿样,萤石矿样浸出渣 XRD 图谱见图 2。由图 2 可知,2%盐酸能够完全浸出分离白云石、磷灰石等含钙矿物,避免了铁白云石中钙对氟化钙检测的影响,解决了传统冰乙酸浸出法的串相问题。

2.2 盐酸溶液浸出氟化钙校正值的确定

2.2.1 萤石标样浸出校正系数

2%盐酸溶液在浸出方解石、白云石等含钙矿物时,对萤石也有一定的同步溶解作用(即串相)。为考察该条件下萤石的溶解损失量,以萤石标样代替实际矿样,采用 1.3.1 节操作流程进行了 11 组实验。萤石标样中含有少量碳酸钙及氟化钙,盐酸浸出时,碳酸钙被正常浸出,同时部分氟化钙也被同步溶解。浸出液中扣除碳酸钙理论含钙量后,超出部分即为串相溶解的氟化钙。表 6 为校正系数实验结果。由表 6 可知,通过 11 组重复实验,萤石标样 CaF_2 浸出率平均值为 10.00%,相对标准偏差(RSD)为 1.13%,在不考虑同离子效应的情况下,后续氟化钙测定值为氟化钙总量的 90%。

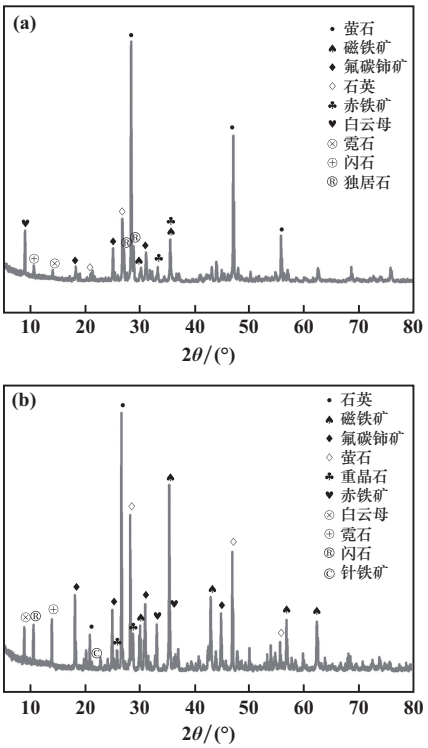
2.2.2 自配样品浸出校正系数的验证

为验证萤石标样浸出校正系数的可靠性,按不同比例萤石、铁白云石、磷灰石配制了 3 组样品 ZP-1、ZP-2、ZP-3,其 CaF_2 理论含量分别为 15%、35%、55%,按 1.3.1 节方法进行浸出实验。鉴于在 2%盐酸、常温搅拌 150 min 实验条件下,磷灰石可基本浸出(浸出率约 98%),其晶格氟会对浸出液氟含量的精准测定产生干扰,需对浸出液总氟含量进行校正。校正流程如下:基于氟磷灰石中氟的理论质量分数(约 3.77%)及磷灰石在对应样品中的添加比例,计算磷灰石的理论氟贡献量;从滤液总氟含量中扣除该部分干扰氟量,再基于校正后的氟含量换算得到氟化钙的实际浸出率。校正系数(K)计算式如下:

$$K = \frac{1}{1 - A} \tag{2}$$

式中 A 为萤石标样在 2%盐酸中的平均浸出率,%。

表 7 为自配样品的校正系数。由表 7 可知,3 组自配样品的 CaF_2 浸出率与萤石标样的浸出率(10.00%)基本一致,验证了校正系数的可靠性。依据纯矿物氟化钙浸出实验结果,经计算可得氟化钙校正系数 K 为 1.10。



(a) DNXT-Y; (b) ZLHS-Y

图 2 萤石矿样浸出渣的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of leaching residue of fluorite ore samples

表 6 校正系数实验结果

Table 6 Experimental results of correction coefficient

浸出体系	CaF_2 浸出率/%	平均值/%	RSD/%
2%盐酸溶液	9.92、9.87、9.91、10.11、9.90、10.00、9.87、10.06、9.86、10.11、10.18	10.00	1.13

表 7 自配样品的校正系数

Table 7 Correction coefficients of self-prepared samples

试样编号	CaF_2 浸出率/%	RSD/%
ZP-1	9.81、9.69、9.77、9.79、9.99	1.02
ZP-2	9.89、9.75、10.03、9.65、9.90	1.21
ZP-3	9.79、9.83、9.69、9.72、9.76	0.56

2.3　样品分析

2.3.1　单矿物配比样品及萤石标准样品的测定

为验证本方法对实际样品检测的适用性与准确性,选取 2 种实验室单矿物配比样品[YSBC28733-2014、GBW (E) 070102a]、1 种白云鄂博基质模拟标样(配 3)及 2 种萤石国家标准物质(配 1、配 2),开展氟化钙含量的准确度验证,结果见表 8。由表 8 可知,所有试样的测定相对误差均严格控制在对应允许误差范围内:配 1、配 2 的相对误差分别为-0.11%、+0.07%,满足低含量萤石(CaF_2 含量小于 30%)测定±2.0%的误差限值要求;配 3、YSBC28733-2014 的相对误差分别为-0.16%、+0.16%,符合中含量萤石(30%≤CaF_2≤60%)测定±1.0%的误差标准;GBW (E) 070102a 的测定相对误差为-0.25%,低于该标样基于定值不确定度确定的±0.5%严格限值。

表 8　单矿物配比样品、标准物质分析结果

Table 8　Analysis results of artificially mixed mineral samples and certified reference materials

试样编号	CaF_2 含量/%		相对误差
	标准值或配比值	本法测定值	
配 1	9.00	8.89	-0.11
配 2	10.00	10.07	+0.07
配 3	45.00	45.16	+0.16
YSBC28733-2014	46.59	46.45	-0.16
GBW (E) 070102a	59.48	59.27	-0.25

综上,本方法可有效消除白云石、磷灰石及稀土等复杂基质成分对氟化钙测定的干扰,具有良好的准确度与适用性,能够为低含量萤石矿样及白云鄂博复杂基质萤石矿样中氟化钙的精准检测提供可靠的技术支撑。

2.3.2　精密度及方法对比实验

为进一步验证本方法对实际样品检测的适用性与准确性,采用自动矿物分析仪(MLA)、本文建立的氟化钙分析方法和传统冰乙酸法,对白云鄂博复杂萤石矿选矿工艺生产样品的氟化钙含量开展平行测定与对比分析,表 9 为 3 种实验方法测定结果对比。由表 9 可知,冰乙酸法对所有试样的氟化钙测定值均显著偏高,与 MLA 检测值及总氟换算值偏差较大。白云鄂博萤石矿中伴生的白云石、磷灰石等含钙矿物易被冰乙酸浸出,导致浸出液中钙含量被过度计入,进而造成氟化钙测定结果假性偏高。相比之下,本文所建立的分析方法对各选矿工艺样品的氟化钙测定结果均与 MLA 检测值基本一致。这一结果充分证明,本方法可有效屏蔽白云石、磷灰石等含钙杂质矿物的干扰,实现对白云鄂博复杂基质萤石矿中氟化钙的精准测定,适用于该类型矿样选矿工艺全过程的氟化钙含量检测与监控。

表 9　3 种实验方法测定结果对比

Table 9　Comparison of determination results by three testing methods

试样编号	CaF_2 含量/%			
	本法测定值	冰乙酸法测定值	MLA 检测值	总氟换算值
ZChs-O	8.19	13.96	8.52	—
DNXT-O	9.44	23.26	10.03	—
DNXT-k	35.10	47.29	—	35.96
ZChs-x	4.33	11.27	4.99	—
1#by	5.06	13.26	5.00	6.12

注:试样编号 ZChs-O 和 ZChs-x 分别代表长沙矿冶研究院有限责任公司选矿流程中的原矿与尾矿样品;DNXT-O 和 DNXT-k 分别代表另一选矿流程中的原矿与精矿样品;1#by 为综合比对样品;本法及冰乙酸法的测定值均为 5 次平行实验的平均值;MLA 检测值及总氟换算值为双样平行测定结果。

3　结论

1) 明确了低品位复杂萤石矿中伴生的白云石、磷灰石是氟化钙测定的主要干扰源,传统冰乙酸法无法有效分离干扰物。

2) 确立了“2%稀盐酸磁力搅拌 150 min 预分离-80 g/L 三氯化铝浸出测定”两步法,实现了干扰矿物与萤石的高效分离,从根源上消除串相干扰。针对 2%盐酸对萤石约 10%的浸出率,引入校正系数 K = 1.10,有效修正了测定结果。

3) 验证结果表明,本文方法对不同 CaF_2 含量样品的测定相对误差均在允许范围内(低含量±2.0%,中含量±1.0%),与 MLA 检测值及总氟换算值基本一致,准确度和可靠性良好。

参考文献(References):

[1] 李敬,张寿庭,商朋强,等. 萤石资源现状及战略性价值分析[J]. 矿产保护与利用, 2019,39(6):62-68.
Li Jing, Zhang Shouting, Shang Pengqiang, et al. Present situation and analysis of strategic value of fluorite resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019,39(6):62-68.

[2] 赵鹏,郑厚义,张新,等. 中国萤石产业资源现状及发展建议[J]. 化工矿产地质, 2020,42(2):178-183.
Zhao Peng, Zheng Houyi, Zhang Xin, et al. Resource actualities and demand countermeasures of fluorite in China[J]. Geology of Chemical Minerals, 2020,42(2):178-183.

[3] 张丹仙,亢建华,黄红军,等. 萤石资源开发利用现状与战略意义[J]. 过程工程学报, 2023,23(1):1-14.
Zhang Danxian, Kang Jianhua, Huang Hongjun, et al. Exploitation and utilization of fluorite and its strategic significance[J]. The Chi-

nese Journal of Process Engineering, 2023,23(1):1-14.

[4] 马景治. X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 分析测试技术与仪器, 2020,26(1):61-66.
Ma Jingzhi. Determination of calcium fluoride in fluorite by X ray fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2020,26(1):61-66.

[5] 袁永海,杨锋,吴杰,等. 含钙乙酸分离-熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 冶金分析, 2023,43(3):34-39.
Yuan Yonghai, Yang Feng, Wu Jie, et al. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation after separation by calcium-containing acetic acid[J]. Metallurgical Analysis, 2023,43(3):34-39.

[6] 王潇,郭中宝,汤跃庆. 离子色谱法测定萤石中氟化钙的含量[J]. 中国建材科技, 2014,23(3):1-2.
Wang Xiao, Guo Zhongbao, Tang Yueqing. ICS method for determination of CaF_2 in fluorite[J]. China Building Materials Science & Technology, 2014,23(3):1-2.

[7] 张霞,张祁,刘浩然. 萤石中氟化钙的测定[J]. 化工矿产地质, 2017,39(1):58-60.
Zhang Xia, Zhang Qi, Liu Haoran. The determination of calcium fluoride in fluorite[J]. Geology of Chemical Minerals, 2017,39(1):58-60.

[8] 苏洁. 萤石中 CaF_2 分析方法的研究与应用[J]. 中国检验检测, 2019,27(2):10-12.
Su Jie. Research and application of CaF_2 analysis method in fluorite[J]. China Inspection Body & Laboratory, 2019,27(2):10-12.

[9] GB/T 5195.1—2017 萤石 氟化钙含量的测定 EDTA 滴定法和蒸馏-电位滴定法[S].
GB/T 5195.1—2017 Flurospar—determination of calcium fluoride content—EDTA titration method and distillation-potentiometric titration method[S].

[10] 杨晓婷. 含白云石萤石矿中氟化钙含量的准确测定[J]. 湖南有色金属, 2021,37(3):73-76.
Yang Xiaoting. Accurate determination of calcium fluoride in fluorite ore containing dolomite[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2021, 37(3):73-76.

[11] 马熠罡,高翔宇,张尼,等. 高含量碳酸钙基体中氟化钙的准确测定[J]. 化学分析计量, 2019,28(4):91-93.
Ma Yigang, Gao Xiangyu, Zhang Ni, et al. Accurate determination of calcium fluoride in high calcium carbonate matrix[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019,28(4):91-93.

[12] 李可及,张丽军,熊文良. 熔融制样-X 射线荧光光谱法同时测定稀土矿石中萤石、重晶石及天青石[J]. 理化检验-化学分册, 2021,57(9):855-859.
Li Keji, Zhang Lijun, Xiong Wenliang. Simultaneous determination of fluorite, barite and celestite in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry after fusion sample preparation[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis), 2021, 57(9):855-859.

引用本文:周婷,李子尚,杨炳红,等. 复杂低品位萤石矿中氟化钙含量的测定方法研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):169-174.
Zhou Ting, Li Zishang, Yang Binghong, et al. Determination method of calcium fluoride content in complex low-grade fluorite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):169-174.

(上接第 168 页)

[10] Bian Z Z, Feng Y L, Li H R. Extraction of valuable metals from titanium-bearing blast furnace slag by ammonium sulfate pressurized pyrolysis-acid leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020,30(10):2836-2847.

[11] 杨仲平,靳晓珠,朱国才. 铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究[J]. 中国锰业, 2006,24(3):12-14.
Yang Zhongping, Jin Xiaozhu, Zhu Guocai. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt[J]. China's Manganese Industry, 2006,24(3):12-14.

[12] 刘维燥,胡金鹏,刘清才,等. 硫酸铵与钛酸钙焙烧动力学[J]. 化工进展, 2021,40(8):4624-4630.
Liu Weizao, Hu Jinpeng, Liu Qingcai, et al. Roasting kinetics of ammonium sulfate and calcium titanate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021,40(8):4624-4630.

[13] 刘科伟,陈天朗. 硫酸铵的热分解[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6):737-738.
Liu Kewei, Chen Tianlang. Studies on the thermal decomposition of ammonium sulfate[J]. Chemical Research and Application, 2002, 14(6):737-738.

[14] 吴迪,李来时,王俊凯,等. 硫酸铵分解过程及其热分解动力学研究[J]. 无机盐工业, 2023,55(10):86-92.
Wu Di, Li Laishi, Wang Junkai, et al. Study on decomposition process and thermal decomposition kinetics of ammonium sulfate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(10):86-92.

引用本文:袁治冶,马伟楼,陈珏锡,等. CuO 化学链催化热解硫酸铵废水及氨硫资源化回收[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):163-168.
Yuan Zhiye, Ma Weilou, Chen Juexi, et al. Catalytic pyrolysis of ammonium sulfate wastewater via CuO-based chemical looping for resource recovery of ammonia and sulfur[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026, 46(4):163-168.