废铝电解质与脱硫石膏渣协同处置再生萤石精矿研究

高毅程[1,2]，马路通[1,2]，崔　焱[3]，林　艳[1,2]

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院，云南 昆明　650093；
2. 昆明理工大学 云南省中老能矿分析与技术创新国际联合研发中心，云南 昆明　650093；
3. 昆明学院 化学化工学院，云南 昆明　650214)

摘要：废铝电解质和脱硫石膏渣是铝电解过程的典型危险固废。为实现对这 2 种危险固废的无害化处置和资源化有效回收，研究了采用焙烧—水浸—浮选工艺协同处置废铝电解质和脱硫石膏渣再生萤石。结果表明：在焙烧温度 800 ℃、废铝电解质与脱硫石膏渣质量比 1∶2、焙烧时间 120 min 的最佳焙烧条件下，原料中的 Ca、Li、F 定向转化为 CaF_2 和 LiF，Na、Al、S 则转化为 Na_2SO_4 和 Al_2O_3；之后再通过水浸可分离硫酸钠和锂盐；水浸渣可通过一次浮选分离氧化铝和氟化钙；F 转化率达 99.17%，再生 CaF_2 品位为 80.92%，能满足国标《萤石技术规范》(GB/T 44539—2024)中“萤石块矿三级品(KK-3)”要求；废液中氟质量浓度为 5.37 mg/L(<10 mg/L)，满足污水排放标准。该工艺固氟率高、流程简单、无二次污染、处理效率高，具有良好的产业化应用前景。

关键词：废铝电解质；脱硫石膏渣；氟；氟化钙；钙化焙烧；资源回收

中图分类号：TF803.27　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1009-2617(2026)05-0700-12

DOI：10.13355/j.cnki.sfyj.2026.05.010

我国是全球最大的原铝生产与消费国[1]。2025 年，我国原铝产量达 4 423 万 t，约占全球总产量的 59%。铝电解生产流程会产生大量危险固体废弃物，据行业生产数据统计，每生产 1 t 原铝约产出 25 kg 氟化盐废电解质，据此估算，我国每年废铝电解质产生量可达 110 万 t[2]。废铝电解质主要组分为冰晶石，占比达 80%～90%；同时还含有 3%～5%氟化钾(KF)、1%～5%氟化锂(LiF)、3%～8%氟化钙(CaF_2)、1%～5%氧化铝(Al_2O_3)及 0～2%氟化镁(MgF_2)等物质[3]。废铝电解质氟含量极高，若无序堆存或处置不当，不仅会引发区域性环境污染，还会对周边生态环境、农作物生长及人体健康造成多重危害，甚至可能对生态系统安全构成潜在威胁[4-10]。与此同时，该危险固废中富集了氟、铝、锂等多种有价组分，具备极高的回收价值与资源化利用潜力。目前，针对废铝电解质的主流回收技术主要包括湿法和焙烧—浸出联合工艺。湿法回收技术主要采用强酸(如 HCl、HNO_3)、强碱(如 NaOH)或盐类(如 $CaCl_2$)对废铝电解质进行浸出，使可溶及部分难溶组分溶解，同步回收其中的氟、钠、铝及锂[11-13]。目前，湿法回收氟的研究主要围绕浸出剂的选择与结晶调控展开。采用诱导结晶工艺，通过添加晶种改善沉淀性能，可在最优条件下使氟回收率提升至 99%以上[3]；以浓硝酸为浸出剂时，氟以冰晶石形式从浸出液中回收[14]；超声辅助有机酸浸出同样可实现氟的沉淀回收[15]；此外，利用碳酸钠溶液进行高温浸出并耦合萃取剂回收的工艺，可避免废液废渣的大量产生[16]。上述湿法路线虽能获得较高的氟回收率，但普遍存

收稿日期：2026-05-18；**修订日期**：2026-06-02

基金项目：建设面向南亚东南亚科技创新中心专项(202303AP140019)；云南省重点研发计划(202203AA08007)。

第一作者简介：高毅程(2000—)，男，硕士研究生，主要研究方向为固废资源化回收。

通信作者简介：林艳(1979—)，女，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为金属电沉积、大宗固废资源化回收。E-mail：yue_810416@126.com。

在生产周期长、废液产生量大、化学试剂消耗高，以及易引发二次污染等共性问题。为克服湿法工艺的局限性，焙烧—浸出联合工艺路线得到了快速发展，其中钙化焙烧与酸焙烧为两种主要技术方向。钙化焙烧通过以氧化钙等钙源与废铝电解质混合焙烧，使氟定向转化为稳定的氟化钙。研究表明，采用氧化钙焙烧结合碱浸或水浸，氟回收率可达 90%以上，并能实现氟、钠、铝等多元素的协同回收[17]；通过钙化焙烧—两级浸出，可获得高纯度的氟化钙产品[18]；氧化钙焙烧—水浸工艺处理高氟含锂废铝电解质时，氟被有效固化在渣相中，并以氟化钙形式存在，浸出率控制在0.24%以下[19]。在酸焙烧方面，采用硫酸焙烧—水浸工艺时，氟回收率达 87%以上[20]；而以氟化钠为氟化剂进行焙烧并结合硫酸铝浸出，可实现氟的全程回收，并制备出高纯度氟化铝产品[21]。总体而言，现有焙烧—浸出工艺具有较高的氟回收效率，但采用氧化钙或者氟化钠作为焙烧助剂时，存在试剂耗量大、处置成本高和易诱发二次环境污染等缺陷。

脱硫石膏渣是铝冶炼厂、火电厂烟气脱硫产生的典型工业副产物，外观多呈灰色、白色或浅黄色，主要成分为二水硫酸钙（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$），并伴生少量碳酸钙（$CaCO_3$）、亚硫酸钙（$CaSO_3$）等杂质[22-24]。我国脱硫石膏渣年生成量约 1 000 万 t，属于亟需实现规模化、资源化处置的大宗工业固废[25]。现阶段，其综合利用途径主要集中于建材行业替代天然石膏原料、农业领域补充钙和硫源及改良土壤等方面[26-27]。值得注意的是，铝电解企业处理电解槽尾气所产出的脱硫石膏渣含有一定量氟元素，若直接应用于建材与农业领域，存在引发生态环境污染的风险[28]。

萤石属于不可再生战略性矿产资源。随着现代产业技术迭代升级，萤石的战略重要性日益凸显[29]。萤石除了在冶金、水泥、玻璃等传统工业领域存在刚性需求外，在新能源、氟精细化工、半导体及国防军工等新兴领域的应用需求也逐年扩大[30-31]。我国是全球萤石及氟化工核心原料的主要供应国，但萤石静态储采比仅为 9.75 年，远低于全球平均水平，萤石资源对外依存度也逐年升高，资源保障压力持续加大。

综上，对铝电解行业产出的废铝电解质和脱硫石膏渣两类典型危废进行协同处置，在实现固废无害化处置的同时，制备高附加值的萤石精矿，具有重要的现实意义和实用前景。因此，针对废铝电解质和脱硫石膏渣，研究了采用焙烧—水浸—浮选工艺协同处置这 2 种危险固废再生萤石。系统探究了焙烧、水浸工序的关键试验条件对氟化钙转化率及萤石精矿品位的影响规律，并借助 XRD、SEM-EDS 等表征手段揭示了物相演变与反应作用机制，从而实现这 2 种危险固废协同消纳和氟、铝、锂等有价元素的全组分高效回收。

1　试验原料与方法

1.1　原料及试剂

试验用废铝电解质与脱硫石膏渣原料由中国云南某电解铝厂提供。试验用水均为去离子水（电阻率为 18.25 MΩ · cm）。油酸钠（分析纯，纯度≥97.0%，阿拉丁试剂有限公司）和硅酸钠溶液（俗称水玻璃，分析纯，阿拉丁试剂有限公司）分别用作浮选捕收剂和抑制剂。

1.2　工艺流程

以脱硫石膏渣作为焙烧钙源，将其与废铝电解质混合后进行焙烧、水浸、浮选、提锂及 MVR 蒸发结晶等处理，最终获得再生萤石。其工艺流程如图 1 所示。

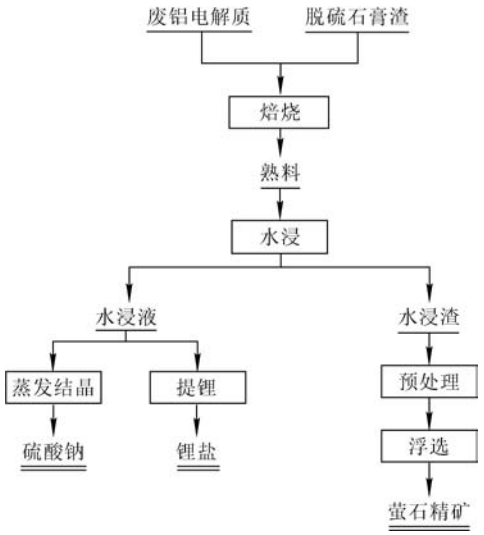


图 1　工艺流程

Fig. 1　Process flowchart

1.3　试验步骤

1.3.1　焙烧试验

先将刚玉坩埚预烧结处理，之后将研磨好

的废铝电解质和脱硫石膏渣混合粉末均匀加入刚玉坩埚中；将坩埚放入马弗炉中进行焙烧固氟处理，焙烧过程中产生的废气用 NaOH 溶液吸收。焙烧结束后，将物料冷却至室温，称重、破碎、筛选，供后续分析和试验使用。CaF_2 纯度采用国标《氟化钙》(GB/T 27804—2011)中规定的 EDTA 容量法测定。废铝电解质中 F 转化为 CaF_2 的转化率(简称氟转化率，下同)计算公式如下：

$$x=\frac{m_2\times w_2\times 38}{m_1\times w_1\times 78}\times 100\%$$

式中：x—氟转化率，%；m_1—废电解质质量，g；w_1—废电解质中 F 质量分数，%；m_2—焙烧熟料质量，g；w_2—焙烧熟料中 CaF_2 品位，%；78—CaF_2 的相对分子质量；38—CaF_2 中含有两个 F 原子的相对原子质量之和。

1.3.2 水浸试验

水浸试验在一个由多层保鲜膜和橡皮筋密封好的 300 mL 密闭烧杯中进行。将焙烧熟料与去离子水混合加入 300 mL 烧杯中，再将烧杯置于温控水浴锅中，在水浸温度为 70 ℃、水浸时间为 30 min、液固体积质量比为 10∶1 条件下进行水浸提纯试验。浸出完成后，浆料经过抽滤，水浸渣采用去离子水浸涤 1 次，然后在 105 ℃的烘箱中烘干，测定水浸渣中 CaF_2 品位并进行物相分析。

1.3.3 浮选探究试验

选用 RK/FGC 挂槽浮选机对水浸渣进行浮选探究试验，以油酸钠为捕收剂、水玻璃为抑制剂，通过一次浮选得到萤石精矿。测定萤石精矿中 CaF_2 含量，分析尾渣物相。

1.4 表征

采用化学分析和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES，IRIS Intrepid II XSP)对原料和浸出渣的主要元素含量进行分析；采用 X 射线衍射(德国 Bruker-axsD8 Advance)进行物相分析，工作电压为 40 kV，20 mA，扫描速率为 5°/min，2θ= 10° ～ 90°。利用扫描电镜(SEM，JEOL，JSM6490LV)和能谱(EDS，JEOLJSM-6490LV)对原料、焙烧熟料、水浸渣相和浮选精矿的元素分布进行表征；试验中的氟含量采用氟离子计(PXSJ-216F)测量。CaF_2 品位采用国标《氧化钙》(GB/T 27804—2011)中的 EDTA 容量法检测。采用静态激光衍射法(干法模式)测定样品的粒径分布。采用热重-差示扫描量热(TG-DSC，TGA/STA 8000-FTIR-GCMS-ATD，Perkin Elmer，USA)对焙烧过程中样品的质量变化和热分析进行表征。

1.5 试验设备及仪器

试验用主要设备及仪器包括：舒活泉(厦门)智能科技有限公司生产的舒活泉 YK-RO-B 型超纯水机，昆山优科维特电子科技有限公司生产的 CN-ZFC50002 型电子天平，北京市永光明医疗仪器有限公司生产的 DZKW-S-8 型恒温水浴锅，上海尚普仪器设备有限公司生产的 SN-MS-H280D 型恒温磁力搅拌器，天津泰斯特仪器有限公司生产的 WGL-65B 型干燥箱，合肥康帕因设备技术有限公司生产的 LFM1200C-7.2 型马弗炉，吉林探矿机械厂生产的 FGC 挂槽浮选机，卓的仪器设备(上海)有限公司生产的 PM2L 行星式球磨机。

2 试验结果与讨论

2.1 废铝电解质原料分析

表 1 为废铝电解质的主要化学成分。可知，废铝电解质的主要成分为 F (53.11%，质量分数，下同)、Na (25.84%)、Al (14.07%)、Ca (2.38%)、Li(1.55%)、K (1.40%)，其中，F 元素为核心元素。

表 1 废铝电解质的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of waste aluminum electrolyte %

F	Na	Al	Ca	Li	K	Si	O	Mg
53.11	25.84	14.07	2.38	1.55	1.40	0.57	0.37	0.28

采用 XRD 分析废铝电解质的物相，结果如图 2(a)所示。可知：废铝电解质的主体物相为冰晶石(Na_3AlF_6)，其特征衍射峰强度高、结晶度良好，是废电解质中氟元素的主要赋存载体。此外，还存在锂冰晶石($LiNa_2AlF_6$)与钾冰晶石(K_2NaAlF_6)。图 2(b)、(c～h)分别为废铝电解质原料的 SEM 图像和 EDS 面扫描分析结果。可以看出：废铝电解质形状不规则，

尺寸分布不均。Na、Al 和 F 均匀分布在整个样品中，Al 和 O 集中在某些区域内，表明 Na_3AlF_6 是主要物相，Na_3AlF_6 之间分布着 Al_2O_3、CaF_2 等其他相物质。

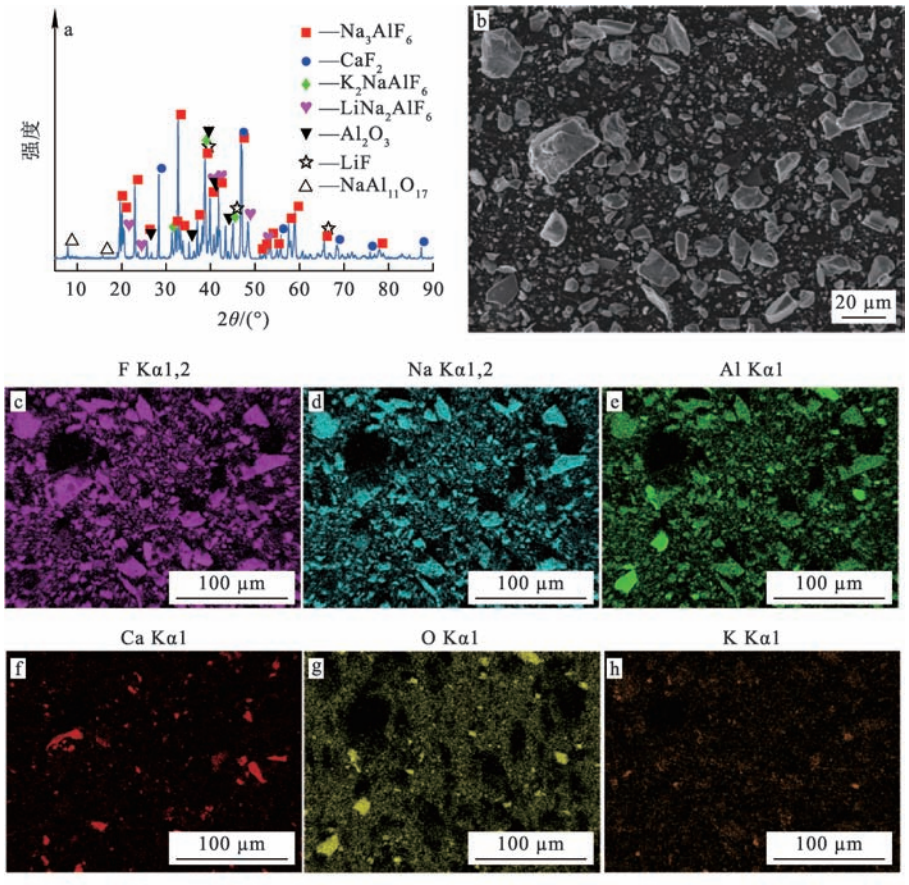


图 2　废铝电解质的 XRD(a)、SEM(b)及 EDS(c～h)表征结果

Fig. 2　XRD (a), SEM (b) and EDS (c—h) characterization results of waste aluminum electrolyte

2.2　脱硫石膏渣原料分析

表 2 为脱硫石膏渣原料的主要化学成分，其中钙和硫为主要元素，质量分数分别为 22.00%和 9.00%。

表 2　脱硫石膏渣的主要化学成分

Table 2　Main chemical composition of desulfurization gypsum residue　%

Ca	S	F	Al	Mg	Si
22.00	9.00	0.70	0.50	0.20	0.10

图 3(a)为脱硫石膏渣的 XRD 图谱，脱硫石膏渣中主要物相为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$、$Ca(OH)_2$ 和 $CaSO_3 \cdot 4H_2O$。图 3(b～i)为脱硫石膏渣的 SEM-EDS 表征结果。可知：脱硫石膏渣的颗粒形貌呈现不均匀的块状和板状结构；Ca 和 S 的分布区域高度重叠，且与 O 的富集区域基本一致，表明样品中主要物相为含钙、硫、氧的化合物。

2.3　焙烧过程可能发生的反应

以脱硫石膏渣作为钙源，与废铝电解质进行焙烧可能发生的反应如下：

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O\uparrow$$

$$2Na_3AlF_6 + 6CaSO_4 = 6CaF_2 + 3Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$$

$$2LiF + CaSO_4 = CaF_2 + Li_2SO_4$$

$$2AlF_3 + 3CaSO_4 = 3CaF_2 + Al_2(SO_4)_3$$

$$2KF + CaSO_4 = K_2SO_4 + CaF_2$$

$$2NaF + CaSO_4 = CaF_2 + Na_2SO_4$$

$$Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3SO_3\uparrow$$

$$2LiNa_2AlF_6 + 5CaSO_4 = 2LiF + 5CaF_2 + 2Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$$

$$2K_2NaAlF_6 + 4CaSO_4 = 4KF + 4CaF_2 + Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$$

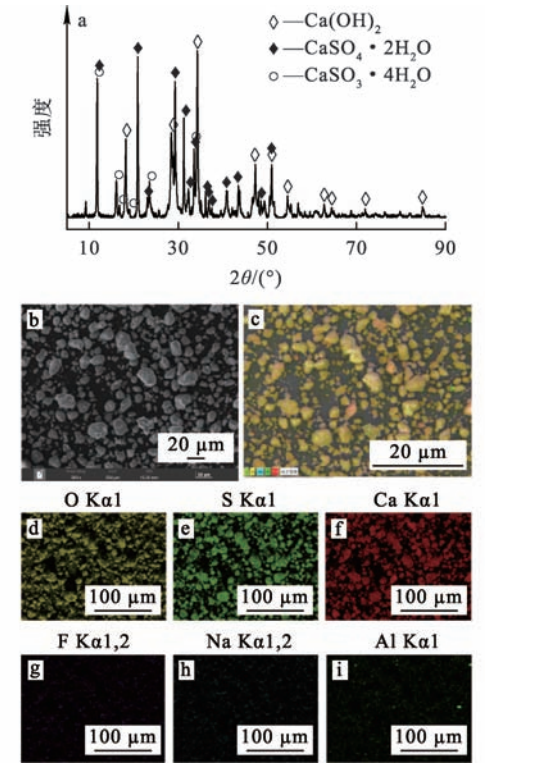


图 3 脱硫石膏渣的 XRD(a)及 SEM-EDS(b～i)表征结果

Fig. 3 XRD (a) and SEM-EDS (b—i) characterization results of desulfurization gypsum residue

2.4 焙烧条件的影响

2.4.1 焙烧温度的影响

在废电解质和脱硫石膏渣质量比为 1∶2、焙烧时间为 120 min 条件下，考察不同焙烧温度对废电解质中氟转化率及 CaF_2 品位的影响规律，结果如图 4 所示。

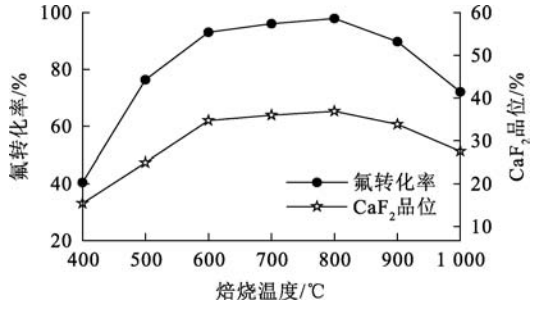


图 4 焙烧温度对氟转化率和 CaF_2 品位的影响

Fig. 4 Effect of roasting temperature on conversion rate of F and CaF_2 grade

由图 4 可知：在 400～600 ℃温度区间内，氟转化率随温度升高迅速上升，同时 CaF_2 品位也随之上升；温度升至 600～800 ℃区间时，CaF_2 品位增大趋势变缓，并在 800 ℃时达到峰值；温度超过 800 ℃后，氟转化率随温度升高反而降低，这主要是高温下氟化钙分解造成氟的挥发损失所致。因此，确定最佳焙烧温度为 800 ℃。

2.4.2 废电解质和脱硫石膏渣质量比的影响

在焙烧温度为 800 ℃、焙烧时间为120 min 条件下，考察不同废电解质和脱硫石膏渣质量比对氟转化率和 CaF_2 品位的影响规律，结果如图 5 所示。可知：随脱硫石膏渣加入量逐渐增大，氟转化率呈先快速上升后趋于稳定趋势；焙烧熟料中 CaF_2 品位则呈先升高后降低趋势，这是因为脱硫石膏渣过量时，过量的钙源残留在熟料中所致。综合考虑 2 个指标，确定废铝电解质与脱硫石膏渣的最佳质量比为1∶2。

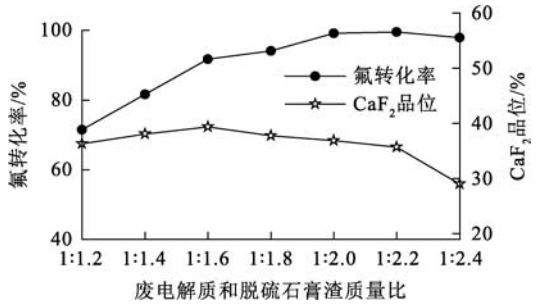


图 5 废铝电解质和脱硫石膏渣质量比对氟转化率和 CaF_2 品位的影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of waste aluminum electrolyte to desulfurization gypsum residue on conversion rate of F and CaF_2 grade

2.4.3 焙烧时间的影响

在焙烧温度为 800 ℃、废电解质和脱硫石膏渣质量比为 1∶2 条件下，考察不同焙烧时间对氟转化率和 CaF_2 品位的影响规律，结果如图 6 所示。

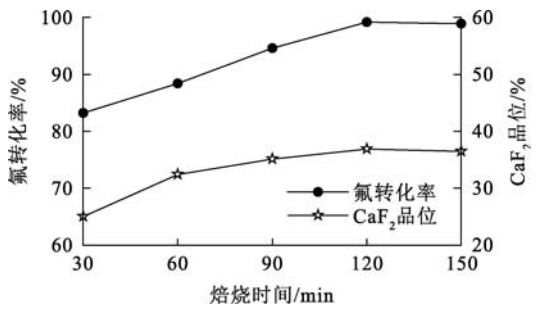


图 6 焙烧时间对氟转化率和 CaF_2 品位的影响

Fig. 6 Effect of roasting time on conversion rate of F and CaF_2 grade

由图 6 可知：焙烧时间从 30 min 延长至 120 min时，氟转化率和氟化钙品位均呈持续上升趋势，并在 120 min 时达到峰值，继续延长时间，无明显变化。因此，确定最佳焙烧时间为 120 min。

2.4.4　最佳焙烧条件试验

根据上述试验确定最佳的焙烧条件为：焙烧温度 800 ℃，废电解质和脱硫石膏渣质量比1∶2，焙烧时间 120 min。在该条件下进行 3 组平行试验，结果见表 3。

表 3　最佳焙烧条件试验结果

Table 3　Test results under optimal roasting conditions

试验编号	渣率/%	氟转化率/%	CaF_2品位/%
1	87.95	99.33	35.92
2	88.67	99.10	37.23
3	88.37	99.08	37.46
平均	88.33	99.17	36.87
相对标准偏差 RSD	0.41	0.14	2.25

由表 3 看出：在最佳焙烧条件下，氟平均转化率达 99.17%，焙烧熟料中 CaF_2 平均品位为 36.87%，平均渣率为88.33%；3组平行试验的氟化钙转化率相对标准偏差为 0.14%，表明试验结果具有良好的重现性。

2.5　焙烧熟料的物相及形貌变化

不同焙烧条件下所得熟料的 XRD 图谱、最佳焙烧条件下所得熟料的 SEM 图像及最佳配料质量比下的 TG-DSC 曲线如图 7 所示。

由图 7（a）可知：焙烧温度从 400 ℃升至 800 ℃时，Na_3AlF_6 相消失，CaF_2 和 Na_2SO_4 相衍射峰增强，表明温度升高有利于促进氟化物转化为稳定的 CaF_2；温度继续升至 1 000 ℃时，Na_2SO_4 相衍射峰减弱，原因是 Na_2SO_4 处于熔融状态，冷却结晶时结晶度下降，也可能存在择优取向，导致部分晶面衍射峰强度减弱，也有可能是高温导致的少量挥发。

由图 7（b）可知：废电解质和脱硫石膏渣质量比从 1∶1.6 增至 1∶2.4 时，焙烧熟料中 CaF_2 和 Na_2SO_4 相的衍射峰增强，表明废铝电解质中的氟化物已转化为稳定的 CaF_2；图谱中未见 $Al_2(SO_4)_3$ 物相，这是因为 $Al_2(SO_4)_3$ 在此温度下已分解生成 Al_2O_3，因此在焙烧熟料中未检测到。

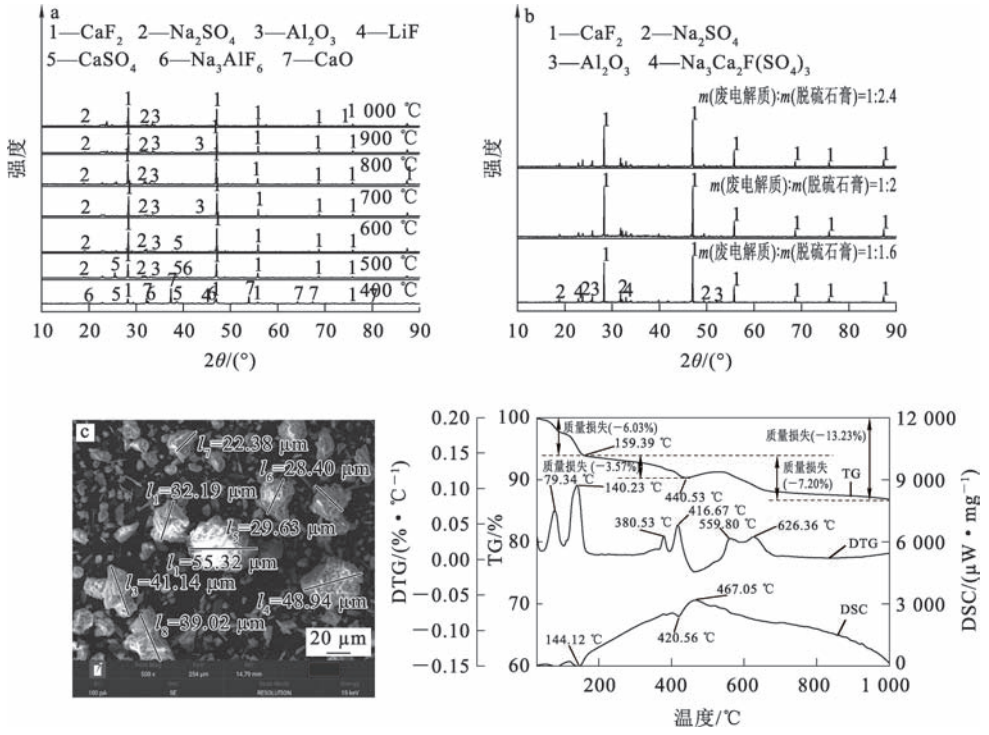


图 7　不同焙烧条件下所得熟料的 XRD 图谱（a～b）、最佳焙烧条件下所得熟料的 SEM 图像（c）及最佳配料质量比下的 TG-DSC曲线（d）

Fig. 7　XRD patterns of clinker obtained under different roasting conditions (a－b), SEM image of clinker obtained under optimal roasting conditions (c) and TG-DSC curves at optimal raw material mass ratio (d)

图 7(c)为最佳焙烧条件下所得熟料的 SEM 照片，可以观察到熟料中含有明显的白色晶体，呈现块状结构，说明废铝电解质与脱硫石膏渣焙烧可产出结晶形态良好的 CaF_2。

图 7(d)为最佳配料质量比(m(废电解质)：m(脱硫石膏渣)=1：2)条件下的 TG-DSC 曲线。可知：当温度由室温升至 159.39 ℃时，TG 曲线呈现明显质量损失，DTG 出现显著的失重峰，DSC 曲线对应出现 1 个明显的吸热峰，该阶段的质量损失主要源于脱硫石膏渣中结晶水的脱除；在 159.39～440.53 ℃温度区间，TG 曲线继续呈现缓慢的质量损失，DTG 曲线出现较为平缓的失重峰，DSC 曲线则表现出较为复杂的吸热-放热叠加特征。该阶段的质量损失率约为 3.57%，主要源于脱硫石膏渣中结晶水的完全脱除、亚硫酸钙的脱水及部分杂质(如少量碳酸盐)的分解。硫酸钙的直接热分解起始温度为 1 000～1 200 ℃，物相保持稳定，并未发生热分解[32]。在 440.53～1 000 ℃温度区间，废铝电解质中氟化物与脱硫石膏渣中的 $CaSO_4$ 反应生成 CaF_2，此为固氟主反应阶段。热力学计算结果表明，该反应在 800～1 000 ℃下可自发进行；但其净反应焓变很小，且伴随冰晶石分解等吸热过程，因此 DSC 曲线表现为平缓的复合热流信号，并非简单的放热反应[33]。

2.6 水浸试验

图 8(a)为不同配料质量比下所得焙砂经水浸后得到的再生 CaF_2 品位，图 8(b)为水浸前、后焙砂中 CaF_2 品位对比。可知：水浸对不同配料质量比条件下所得焙砂均有显著提纯作用，CaF_2 品位较水浸前提升 19.0%～22.0%；水浸后 CaF_2 品位随脱硫石膏渣添加量的变化规律与水浸前基本一致，同样呈先升后降趋势。在最佳配料质量比条件下，水浸渣中 CaF_2 品位可达 57.76%。

图 8(c)为水浸渣的 XRD 图谱。可知：水浸渣中 Na_2SO_4 的特征衍射峰完全消失，说明在水浸过程中，可溶性的 Na_2SO_4 被有效溶解并进入水浸液，实现了与固相 CaF_2 的分离；同时，可能因含量较低，图谱中未检测到任何含锂物相(如 LiF、Li_2SO_4)的衍射峰，表明水浸处理同样能够有效去除可溶性的锂盐；Al_2O_3 的衍射峰在水浸前、后无明显变化。经计算可知：水浸液中锂质量浓度为0.516 g/L，说明在水浸过程中，Li 也被溶解进入水浸液，浸出率达 87.65%；水浸液中硫酸钠质量浓度为 29.66 g/L，Na 浸出率达 97.89%。水浸液后续通过循环富集到一定浓度时，可利用冷冻结晶和中和沉淀分别回收其中的硫酸钠和锂。

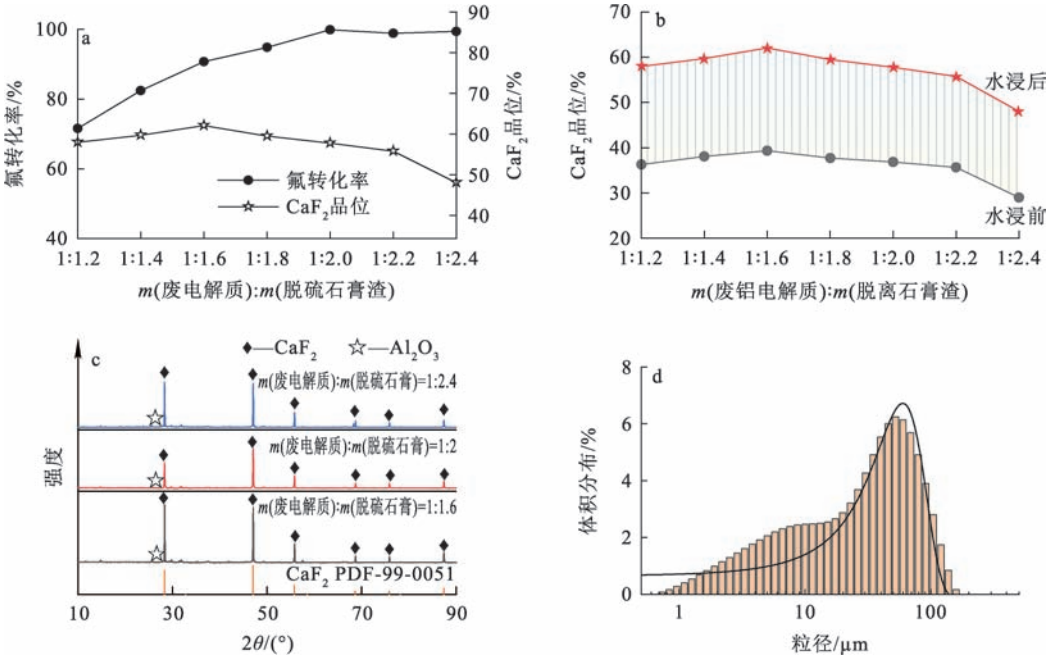


图 8 不同配料质量比下所得水浸渣 CaF_2 品位(a)、水浸前后 CaF_2 品位对比(b)、水浸渣的 XRD 图谱(c)及粒径分布(d)

Fig. 8 CaF_2 grade of water leaching residue (a), comparison of CaF_2 grade before and after water leaching (b) under different raw material mass ratios, XRD patterns (c) and particle size distribution (d) of water leaching residue

图 8(d)为水浸渣的粒径分布。可以看出：水浸渣颗粒呈单峰分布，中值粒径 D_{50} 为 30 μm，D_{10} 为 3 μm，D_{90} 为 91 μm；D_{50} = 30 μm，处于浮选给料理想粒度范围(20～100 μm)内，在此粒度下，矿物颗粒具有适中的质量和表面能，既能保证与气泡的有效碰撞和附着，又不易因过重而从气泡上脱落，说明水浸渣的粒径分布满足浮选给料要求。

图 9 为水浸渣的 SEM-EDS 分析结果。由图 9(a)看出：水浸渣颗粒呈不规则状，粒径分布较宽，主要集中在 20～80 μm 之间；颗粒表面较为粗糙，可见明显的棱角和解理面，与 CaF_2 的典型晶体相符。结合图 9(b)、(c)的 EDS 面扫描元素分布图分析可知，水浸渣中 F 和 Ca 高度重合、Al 和 O 高度重合，表明水浸渣中物相为 CaF_2 与 Al_2O_3，且 2 种物质相互解离良好、互不附着，可为后续浮选分离创造理想的基础条件。

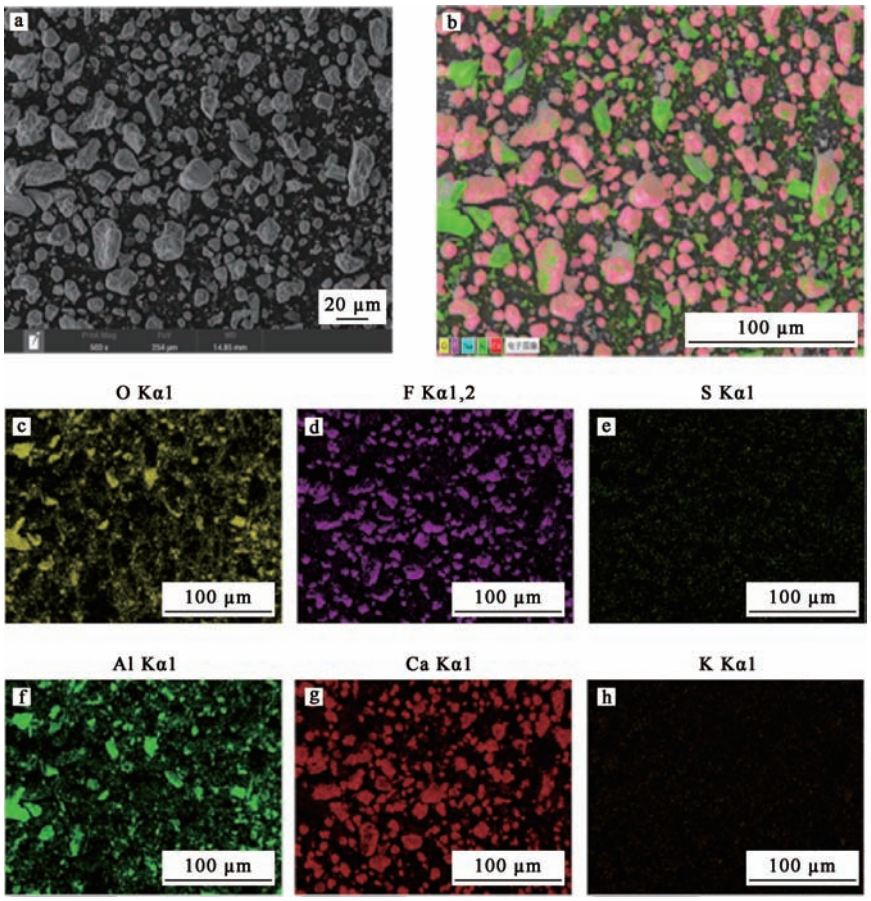


图 9　水浸渣的 SEM(a)及 EDS(b～h)图像

Fig. 9　SEM image (a) and EDS images (b－h) of water leaching residue

2.7　浮选探究试验

调节矿浆 pH 至 7.0，依次加入 100 mg/L 抑制剂水玻璃(Na_2SiO_3)和 60 mg/L 捕收剂油酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)，搅拌 3 min。最后以 22 s/min 的刮泡速率刮取泡沫产品，浮选 3 min。浮选精矿和尾矿分别经过滤、干燥、称重，之后分析浮选精矿中 CaF_2 含量。经 3 次重复试验，得到的浮选精矿 CaF_2 品位，结果见表 4。可知：3 组平行试验所得氟化钙品位分别为 80.56%、81.39% 和 80.82%，平均品位达 80.92%，相对标准偏差为 0.525%。该浮选条件下 3 组平行试验的数据波动极小、离散程度低，说明浮选试验具有良好的稳定性与重现性。综上可知，采用浮选工艺可实现水浸渣中氟化钙的选择性分离富集，并获得产品级萤石精矿。该产品符合国标《萤石技术规范》(GB/T 44539—2024)中“萤石块矿三级品(KK-3)”要求，后续经过浮选工艺优化试验可进一步提高萤石精矿品位。

表 4 浮选探究试验结果

Table 4 Results of flotation exploratory tests

试验编号	CaF_2品位/%	平均值/%	相对标准偏差/%
1	80.56		
2	81.39	80.92	0.525
3	80.82		

图 10(a)为浮选获得的萤石精矿 XRD 图谱。可以看出:精矿中 CaF_2 的衍射特征十分明显,所有衍射峰的位置与相对强度均与氟化钙标准卡片高度一致,且峰形尖锐、对称性好,表明精矿中的氟化钙结晶完整,有序度高。图 10(b)、(c～h)为浮选获得的萤石精矿的 SEM 和 EDS 图像。可以看出:浮选精矿中氟化钙颗粒呈不规则块状或等轴状,颗粒边界清晰,表面较为光滑,未见明显的微细粒附着或包裹现象;F 和 Ca 的分布区域高度重合,两者均呈现密集、连续的亮区,覆盖了视野中的绝大部分区域,表明 CaF_2 是精矿的绝对主相,且分布均匀、连续性好;EDS 面扫描未检测到明显的 Al 元素。

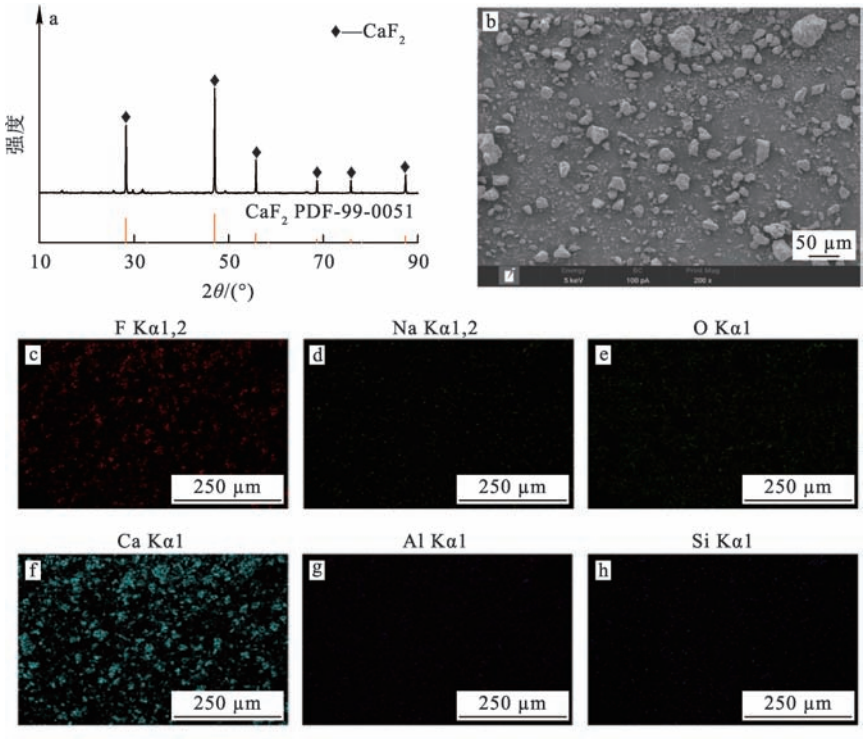


图 10 浮选精矿的 XRD 图谱(a),SEM 图像(b)及 EDS 图像(c～h)

Fig. 10 XRD pattern (a) SEM image (b) and EDS images (c－h) of water leaching residue

2.8 废液中氟含量分析

随机选取 3 组该工艺试验所产生的废液,测定其中的氟质量浓度,结果见表 5。可知,废液中氟平均质量浓度为 5.37 mg/L,符合《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731—2020)。为减少废液排放,可将废液返回水浸和浮选工艺的水循环系统。浮选尾矿中氧化铝质量分数约为 75%,是尾矿的主要成分,可作为高铝原料送至铝冶炼系统回收[34]。

表 5 废液中氟质量浓度

Table 5 Fluoride mass concentration in waste liquid

试验编号	氟质量浓度/(mg·L^{-1})
1	5.3
2	5.4
3	5.4
平均	5.37

3　结论与展望

研究提出了一种协同处置废铝电解质与脱硫石膏渣的新工艺，通过焙烧—水浸—浮选工艺从废铝电解质中高效提纯制备再生萤石精矿，主要结论如下：

1）经过焙烧，废铝电解质中的氟化物与脱硫石膏渣中的 $CaSO_4$ 反应生成 CaF_2，钠转化为可溶性的 Na_2SO_4，铝转化为 Al_2O_3，锂转化为 Li_2SO_4。试验确定最佳焙烧条件为废电解质与脱硫石膏渣质量比 1∶2、焙烧温度 800 ℃、焙烧时间 120 min，在该条件下，氟转化率达 99.17%，焙烧熟料中 CaF_2 品位为 36.87%。

2）利用 CaF_2 难溶于水，而 Na_2SO_4、Li_2SO_4 等硫酸盐易溶的特性，在液固体积质量比 10∶1、浸出温度 70 ℃、浸出时间 30 min 条件下，可溶性盐被有效脱除，水浸渣中 CaF_2 品位提升至 57.76%，提升幅度约 20%。XRD 分析结果表明，焙烧熟料经水浸后 Na_2SO_4 衍射峰完全消失，SEM-EDS 显示 CaF_2 与 Al_2O_3 解离良好、互不附着，水浸渣中值粒径 $D_{50}=30$ μm，可满足浮选给料要求。水浸液中 Na_2SO_4 质量浓度为 29.66 g/L，Li 质量浓度为 0.516 g/L，后续循环回用到一定浓度时，可通过冷冻结晶和中和沉淀得以回收。

3）以油酸钠（60 mg/L）为捕收剂、水玻璃（100 mg/L）为抑制剂，在矿浆 pH=7.0 条件下，经单次浮选分离 Al_2O_3 和 CaF_2，可获得 CaF_2 平均品位达 80.92%的萤石精矿。

该工艺实现了废铝电解质中氟的高效固定与资源化转化，所得再生萤石产品纯度均达 80%以上，可满足国标《萤石技术规范》（GB/T 44539—2024）中“萤石块矿三级品（KK-3）”要求；水浸液可通过综合处理回收硫酸钠和锂盐；废液满足无害化要求。本试验单次浮选即获得品位大于 80%的再生萤石，未来研究可聚焦于浮选条件和浮选次数的优化，以进一步提高萤石品位。

参考文献：

[1] Li Qiangfeng, Dai Tao, Gao Tianming, et al. Aluminum material flow analysis for production, consumption, and trade in China from 2008 to 2017[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126444.

[2] 沈祥，陈润冬，陈敏. 废铝电解质制备氟化铝工艺的影响因素研究[J]. 冶金与材料，2024，44(4)：157-159.
Shen Xiang, Chen Rundong, Chen Min. Study on the influencing factors of the process for preparing aluminum fluoride from waste aluminum electrolyte[J]. Metallurgical and Materials, 2024, 44(4): 157-159.

[3] 韩泽勋，罗丽琼，吴勇聪，等. 废铝电解质浸出液的冰晶石诱导结晶除氟工艺研究[J]. 中南大学学报（自然科学版），2023，54(2)：595-606.
Han Zexun, Luo Liqiong, Wu Yongcong, et al. Cryolite-induced crystallization defluorination process of spent aluminium electrolyte leaching solution[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2023, 54(2): 595-606.

[4] Arahman N, Mulyati S, Lubis M R, et al. The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electrodialyis[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 191: 97-102.

[5] Corral-Capulín N G, Vilchis-Nestor A R, Gutiérrez-Segura E, et al. The influence of chemical and thermal treatments on the fluoride removal from water by three mineral structures and their characterization[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2018, 213: 42-50.

[6] Yang Yong, Wang Zhixing, Zhou Rong, et al. Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2016, 184: 65-68.

[7] Castro T F D, Paiva I M, Carvalho A F S, et al. Genotoxicity of spent pot liner as determined with the zebrafish (Danio rerio) experimental model[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(12): 11527-11535.

[8] Andrade-Vieira L F, Trento M V C, César P H S, et al. Spent pot liner from aluminum industry: genotoxic and mutagenic action on human leukocytes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(27): 27640-27646.

[9] Andrade-Vieira L F, Bernardes P M, da Silva Ferreira M F. Mutagenic effects of spent potliner and derivatives on *Allium cepa* L. and *Lactuca sativa* L.: a molecular approach[J]. Chemosphere, 2018, 208: 257-262.

[10] Palmieri M J, Andrade-Vieira L F, Campos J M S, et al. Cytotoxicity of spent pot liner on *Allium cepa* root tip cells: a comparative analysis in meristematic cell type on toxicity bioassays[J]. Ecotoxicology and environmental safety, 2016, 133: 442-447.

[11] 刘风琴，王艺，谢明壮，等. 含锂废铝电解质提锂过程浸出行为研究[J]. 有色金属（冶炼部分），2025(2)：77-85.
Liu Fengqin, Wang Yi, Xie Mingzhuang, et al. Study on leaching behavior of waste aluminum electrolyte containing lithium during extraction of lithium[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(2): 77-85.

[12] 李雅民，李威，冷美杰，等. 用硫酸浸出—石灰沉淀法从铝电解质废渣中提锂除氟[J]. 湿法冶金，2025，44(1)：118-124.

Li Yamin, Li Wei, Leng Meijie, et al. Extraction of lithium and defluorination from aluminum electrolyte waste residue by sulfuric acid leaching－lime precipitation method [J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(1): 118-124.

[13] 范志平,蒋常菊,雷占昌,等. 从废铝电解阴极电解质中碱浸铝[J]. 湿法冶金,2022,41(2):122-125.
Fan Zhiping, Jiang Changju, Lei Zhanchang, et al. Leaching of aluminum from waste cathode electrolyte using alklai [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 122-125.

[14] Wu Shaohua, Tao Wenju, Zheng Yanchen, et al. Novel process for the extraction of lithium carbonate from spent lithium-containing aluminum electrolytes by leaching with aluminum nitrate and nitric acid [J]. Hydrometallurgy, 2020, 198: 105505.

[15] Yuan Ya, Yu Xiaohua, Shen Qingfeng, et al. A novel approach for ultrasonic assisted organic acid leaching of waste lithium-containing aluminum electrolyte and recovery of lithium [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2023, 192: 109508.

[16] Xu Rui, Luo Sha, Li Wenzhang, et al. Clean process for selective recovery of lithium carbonate from waste lithium-bearing aluminum electrolyte slag [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(36): 14537-14547.

[17] 刘风琴,李爱杰,李荣斌,等. 铝电解质钙化焙烧多元素回收利用研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(2):67-71.
Liu Fengqin, Li Aijie, Li Rongbin, et al. Study on recovery and utilization of multiple elements in aluminum electrolyte by calcified roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(2): 67-71.

[18] Wu Shaohua, Tao Wenju, Ge Hui, et al. Stepwise extraction of lithium and potassium and recovery of fluoride from aluminum electrolyte wastes through calcification roasting-two-stage leaching [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(31): 44348-44360.

[19] Zhao Shuai, Li Yongli, Guo Qiang, et al. Recovery of Li from waste Li-containing Al electrolytes with high F and Na contents by using a CaO roasting-water leaching process [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 368: 122222.

[20] Tao Wenju, Yang Jiaxin, Chen Liyu, et al. Sustainable recovery of fluorine from waste aluminum electrolyte by sulfuric acid baking [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(3): 1201-1214.

[21] Han Zexun, Wu Yongchong, Hao Pengcheng, et al. Efficient lithium recovery from lithium-containing spent aluminium electrolyte via NaF fluorination roasting and $Al_2(SO_4)_3$ leaching [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110948.

[22] Lim Jonghun, Cho Hyung, Kim Junghwan. Optimization of wet flue gas desulfurization system using recycled waste oyster shell as high-grade limestone substitutes [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 318: 128492.

[23] Lü Fangtao, Wang Lingling, An Hongfang, et al. Effects of hybrid fibers on properties of desulfurized gypsum-based composite cementitious materials [J]. Construction and Building Materials, 2023, 392: 131840.

[24] Liu Sen, Yang Congren, Zhang Tianfu, et al. Effective recovery of calcium and sulfur resources in FGD gypsum: insights from the mechanism of reduction roasting and the conversion process of sulfur element [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123537.

[25] Liu Sen, Liu Wei, Jiao Fen, et al. Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in China: a review [J]. Environmental Pollution, 2021, 288: 117799.

[26] Tao Jun, Wu Linhong, Gu Wei, et al. Effects of continuous application of flue-gas desulfurization gypsum and brackish ice on soil chemical properties and maize growth in a saline soil in coastal area of China [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2019, 65(1): 82-89.

[27] Wang Yugang, Wang Zhufeng, Liang Feng, et al. Application of flue gas desulfurization gypsum improves multiple functions of saline-sodic soils across China [J]. Chemosphere, 2021, 277: 130345.

[28] Fu Biao, Liu Guijian, Mian M M, et al. Characteristics and speciation of heavy metals in fly ash and FGD gypsum from Chinese coal-fired power plants [J]. Fuel, 2019, 251: 593-602.

[29] Yang Yong, Chen Haiyang, Li Yukun, et al. Progress of process development and industrial application for anhydrous hydrogen fluoride and aluminum fluoride [J]. Inorg Chem Ind, 2023, 55: 17-25.

[30] 郑明贵,温东洪,董娟,等. 中国萤石资源产业链供应链安全评价[J]. 地质通报,2026,45(增刊 1):221-235.
Zheng Minggui, Wen Donghong, Dong Juan, et al. Safety evaluation of the industrial chain and supply chain of fluorite resources in China [J]. Geological Bulletin of China, 2026, 45(S1): 221-235.

[31] 田含笑,刘兴宝,郑厚义,等. 中国萤石资源安全保障战略性新兴产业发展对策建议研究[J]. 地质论评,2024,70(增刊 1):113-114.
Tian Hanxiao, Liu Xingbao, Zheng Houyi, et al. Countermeasures and suggestions for the development of strategic emerging industries for fluorite resource security in China [J]. Geological Review, 2024, 70(S1): 113-114.

[32] Dong Liangmin, Jiao Fen, Liu Wei, et al. Selective extraction of lithium and solidified fluoride from overhaul slag by the calcium sulfate roasting and water leaching [J]. Minerals Engineering, 2024, 217: 108943.

[33] Dong Liangmin, Jiao Fen, Liu Wei, et al. A new technology for solidification and separation of calcium fluoride from overhaul slag: synergistic desulfurization gypsum roasting and flotation [J]. Journal of Environmental Chemical Engi-

neering，2025，13(5)：117881.

[34] 章静，卢平. 脱硫石膏热分解特性及其动力学参数研究[J]. 环境工程，2011，29(6)：61-64.
Zhang Jing，Lu Ping. Study on thermal decomposition characteristics and kinetic parameters of gypsum[J]. Environmental Engineering，2011，29(6)：61-64.

Fluorite Concentrate Recovery via Co-processing of Waste Aluminum Electrolyte and Desulfurization Gypsum Residue

GAO Yicheng[1,2]，MA Lutong[1,2]，CUI Yan[3]，LIN Yan[1,2]

(1. *Faculty of Metallurgy and Energy Engineering，Kunming University of Science and Technology，Kunming　650093，China*；
2. *Yunnan Sino-Laos International Joint R&D Center of Analysis and Technological Innovation for Energy，Mineral and Metallurgy，Kunming University of Science and Technology，Kunming　650093，China*；
3. *School of Chemistry and Chemical Engineering，Kunming University，Kunming　650214，China*)

Abstract：Waste aluminum electrolyte and desulfurization gypsum residue are typical hazardous solid wastes generated during the aluminum electrolysis process. To achieve the harmless disposal and resource recovery of these two hazardous solid wastes，a roasting－water leaching－flotation process was developed for the synergistic treatment of waste aluminum electrolyte and desulfurization gypsum residue to regenerate fluorite. The results demonstrate that under the optimal roasting conditions (roasting temperature of 800 ℃，mass ratio of waste aluminum electrolyte to desulfurization gypsum residue of 1∶2，and roasting duration of 120 min)，calcium，lithium，and fluorine in the feedstocks are directionally converted into calcium fluoride and lithium fluoride，while sodium，aluminum，and sulfur are transformed into sodium sulfate and aluminum oxide. Subsequently，sodium sulfate and lithium salts are separated via water leaching. The water leaching residue is further subjected to a single-stage flotation to separate aluminum oxide from calcium fluoride. The conversion rate of fluorine reaches 99.17%，and the grade of regenerated calcium fluoride is 80.92%，which meets the requirements for "Lump Fluorite Ore，Third Grade (KK-3)" as specified in the national standard "Technical Specification for Fluorspar" (GB/T 44539—2024). The mass concentration of fluorine in the effluent is 5.37 mg/L (less than 10 mg/L)，complying with the wastewater discharge standard. This process exhibits high fluorine fixation rate，a simple flow sheet，no secondary pollution，and high treatment efficiency，thereby demonstrating promising prospects for industrial application.

Key words：waste aluminum electrolyte；desulfurization gypsum residue；fluorine；calcium fluoride；calcification roasting；resource recovery