

# 含氟渣转型制备氟化钙试验研究

马红周<sup>1</sup>, 党煜博<sup>1</sup>, 王耀宁<sup>1</sup>, 曾劲阳<sup>1</sup>, 王帅敏<sup>1</sup>,  
关明华<sup>1</sup>, 张 兴<sup>1</sup>, 李 浩<sup>2</sup>

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055;  
2. 陕西有色矿冶科技有限公司, 陕西 西安 710077)

**摘要:**针对半导体生产企业治理含氟废水过程中产生的含氟渣资源化利用问题,采用氟化物化学转型法使含氟渣转变为氟化钙,从而实现含氟渣的资源化利用。研究了氟化铵、氢氟酸-氟化铵、乙酸、乙酸-氟化铵等不同转型剂的转型效果,重点考察了转型剂种类、溶液 pH、溶液氟浓度等对转型渣中氟化钙含量的影响。结果表明:采用乙酸-氟化铵转型剂将含氟渣转型为氟化钙的转型率最高;在液固体积质量比 10 mL/1 g、乙酸用量为  $n(\text{CH}_3\text{COOH})/[2 \times n(\text{CaCO}_3)]=1.2$  和氟化铵用量为  $n(\text{NH}_4\text{F})/[2 \times n(\text{Ca}) + 4 \times n(\text{Al}) + 6 \times n(\text{Si}) - n(\text{F}^-)_{\text{含氟渣}}]=1.1$ 、搅拌时间 1 h、溶液 pH=3.5~4.0 条件下,氟化钙质量分数为 88.72%,氟化钙转型率为 38.11%。通过乙酸-氟化铵分步转型,能够消除  $\text{CaCO}_3$  表层生成的  $\text{CaF}_2$  对内层  $\text{CaCO}_3$  进一步酸解的抑制作用,提高  $\text{CaF}_2$  含量和含氟渣的转型率,可为含氟渣的资源化利用提供技术参考。

**关键词:**氟化钙;含氟渣;转型;乙酸;氟化铵

**中图分类号:**X705 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)03-0353-08

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.009

在半导体集成电路生产过程中,因使用 HF 清洗和刻蚀器件会产生大量含氟废水。针对此类含氟废水除氟,目前普遍采用钙盐絮凝沉淀法将其中的氟转化为较为稳定的  $\text{CaF}_2$  沉淀。该沉淀物也称作含氟渣<sup>[1-2]</sup>,属于 2024 国家危险废物名录(修订稿)的危险固体废物(代码为 HW49)。目前,对于含氟渣的处理方法主要是填埋,该法可能因氟渗入土壤及地下水,造成二次污染。含氟渣中  $\text{CaF}_2$  含量较高,而  $\text{CaF}_2$  在冶金、陶瓷等多个行业有广泛应用,且需求量较大,如能将其有效回收并作为冶金或陶瓷等行业的生产原料,不仅能实现  $\text{CaF}_2$  的资源化利用,还能有效减少含氟渣的排放量。因此,回收含氟渣中的  $\text{CaF}_2$  逐渐成为推动其资源化利用的研究方向之一。

含氟渣中除含有  $\text{CaF}_2$  外,还含有  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  及  $\text{SiO}_2$  等<sup>[3-5]</sup>。目前,从含氟渣中回收  $\text{CaF}_2$  的方法主要有两类:一是从渣中分离出  $\text{CaF}_2$ ,如酸洗解聚—浮选提纯;二是溶解去除渣中其他杂质,使  $\text{CaF}_2$  留在渣中,如盐化—酸化—

氟化—碱化法、碳酸钠转化—盐酸酸化法等。酸洗解聚—浮选提纯工艺是先用盐酸破除含氟渣中的聚团,使渣中颗粒物充分分散,再浮选分离出渣中的  $\text{CaF}_2$ , $\text{CaF}_2$  品位为 75.67%~76.93%,回收率为 80.88%~84.79%<sup>[6]</sup>。盐化—酸化—氟化—碱化法是用  $\text{NaCl}$  分解渣中硫酸钙、 $\text{HCl}$  溶解氧化钙,再用 HF 溶解  $\text{SiO}_2$ ,之后用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,除杂后渣中  $\text{CaF}_2$  质量分数可达 81%, $\text{CaF}_2$  回收率为 72.53%<sup>[7]</sup>。碳酸钠转化—盐酸酸化法是用碳酸钠将含氟渣中的硫酸钙转化为易溶于盐酸的  $\text{CaCO}_3$ ,而后用盐酸溶解  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等,将  $\text{CaF}_2$  含量提高至 80%左右<sup>[8]</sup>。以上方法均能较大幅度提升  $\text{CaF}_2$  含量,但渣中以  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等形式存在的钙未能得到有效利用,此类含钙物料仍需进一步处理。如能将渣中  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  也转变为  $\text{CaF}_2$ ,不仅可以提高渣中钙利用率,还能减少含氟渣中杂质。向含氟渣中加入氟化物可使  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等转化为  $\text{CaF}_2$ ,提升  $\text{CaF}_2$  含量,使  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  相对含量降低,采用此法可缩短处理流程,

收稿日期:2024-10-24

第一作者简介:马红周(1973—),男,博士,副教授,主要研究方向为二次资源利用。

通信作者简介:王耀宁(1975—),女,硕士,讲师,主要研究方向为材料加工。E-mail:yaoningwang@126.com。

减少二次污染物排放。因此,试验研究了用含氟试剂对含氟渣进行一步转型,将渣中 CaCO<sub>3</sub> 等钙盐转变为 CaF<sub>2</sub>。从理论上探讨了含氟渣中 Ca、F、Al、Si 等主要组分分别在 NH<sub>4</sub>F、HF-NH<sub>4</sub>F、乙酸及乙酸-氟化铵溶液体系中的相转变规律,并考察了不同含氟转型剂对钙盐的转型效果,以期对含氟渣的资源化利用提供理论和技术参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

含氟渣:某光伏企业产生的含氟废水经化学沉淀—絮凝沉淀法处理后生成的含氟污泥,再经干燥研磨至粒度小于 75 μm 占 95%,化学成分见表 1。可知,含氟渣中 Ca、F 质量分数分别为 52.78% 和 20.80%,Al 和 Si 含量相对较少。光伏企业产生的含氟废水中 Si 主要以 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 形式存在<sup>[9]</sup>,因此,为使 F<sup>-</sup> 充分沉淀,需加入过量钙盐沉淀剂,使其与 F<sup>-</sup> 结合生成 CaF<sub>2</sub>。钙盐的过量加入使溶液 pH 升高,至溶液呈碱性时,部分 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 会与 OH<sup>-</sup> 结合生成 SiO<sub>2</sub>,存在于含氟渣中。含氟渣中 Al 的存在主要是因为加入了聚合氯化铝(PAC)絮凝剂,Al<sup>3+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 结合生成 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体而促进沉淀所致<sup>[10]</sup>。

对含氟渣中样品的 CaF<sub>2</sub> 采用 EDTA 滴定法(GB/T 5195.1—2017)进行定量分析可知,渣中 CaF<sub>2</sub> 质量分数为 42.70%。用 XRD 测定含氟渣中钙的主要物相,结果如图 1 所示。可知,含氟渣中 Ca 的主要物相为 CaF<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub>。

表 1 含氟渣的主要化学成分

Table 1 Main components of fluorine-containing slag %			
F	Al	Si	Ca
20.80	2.44	5.55	52.78

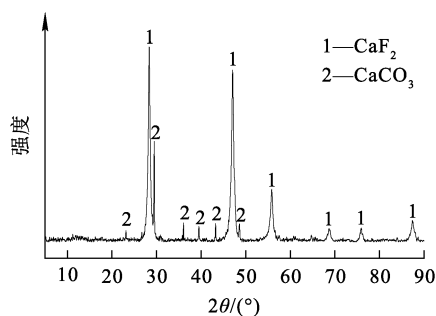


图 1 含氟渣的主要物相

Fig. 1 Main phase of fluorine-containing slag

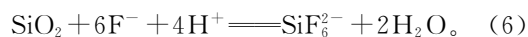
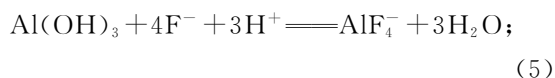
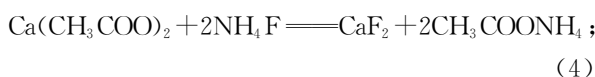
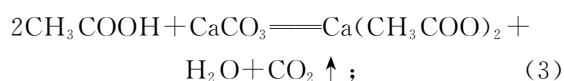
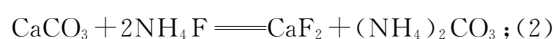
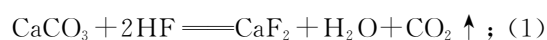
### 1.2 试验试剂与仪器

试验试剂:HF,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;NH<sub>4</sub>F,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;乙酸,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

主要试验仪器:多功能搅拌器,HJ-5 型,常州国华电器有限公司;pH 计,FE85 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

### 1.3 试验原理

含氟渣中钙的主要物相为 CaCO<sub>3</sub>,试验选用的含氟试剂 NH<sub>4</sub>F、HF 及乙酸溶解渣中 CaCO<sub>3</sub>。在转型过程中 CaCO<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 与氟化物可能发生的反应如下:



### 1.4 试验方法

取 20 g 干燥磨细后的含氟渣样品放入烧杯中,加入一定量的水和转型剂,在常温条件下进行搅拌转型,控制搅拌速度为 350 r/min;反应一定时间后用 pH 计测定溶液 pH,之后进行固液分离;所得固体用水充分洗涤,然后在 100 °C 下干燥称重,分析主要物相及其中 CaF<sub>2</sub> 含量,计算 CaF<sub>2</sub> 转型率 η。计算公式如下:

$$\eta = \frac{\frac{mw}{M(\text{CaF}_2)} - n(\text{CaF}_2)}{n(\text{Ca}) - n(\text{CaF}_2)} \times 100\%. \quad (7)$$

式中:m—转型后产物质量,g;w—产物中 CaF<sub>2</sub> 质量分数,%;M(CaF<sub>2</sub>)—相对分子质量;n(CaF<sub>2</sub>)—原料中 CaF<sub>2</sub> 物质的量,mol;n(Ca)—原料中 Ca 物质的量,mol。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 含氟渣中主要元素转化过程理论研究

含氟渣中钙主要以 CaCO<sub>3</sub> 和 CaF<sub>2</sub> 形式存在,要获得纯度较高的 CaF<sub>2</sub> 产品,需向渣中加入氟离子使 CaCO<sub>3</sub> 充分转化为 CaF<sub>2</sub>,在转型过程中尽可

能去除渣中 Si、Al 等杂质。用 Equilibrium Diagrams 软件计算有氟离子参与转型时, Ca、F、Si、Al 4 种元素在固、液相中的存在形式及数量。计算条件为:常压、温度 25 °C、含氟渣加入量 20 g, 使 Ca 全部转化为 CaF<sub>2</sub> 留在渣中、Si 和 Al 分别以 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式进入溶液中, 20 g 含氟渣中 Ca、F、Si、Al 物质的量见表 2。

表 2 含氟渣中主要元素的物质的量  
Table 2 Molar amounts of main elements in fluorine-containing slag

Ca	F	Al	Si
263.88	219.01	18.08	39.64

根据式(8)计算得出, 20 g 含氟渣中 CaCO<sub>3</sub> 充分转化为 CaF<sub>2</sub> 所需理论 F<sup>-</sup> 物质的量为 618.92 mmol, 转型剂 NH<sub>4</sub>F 用量 K<sub>1</sub> 计算公式见式(9)。

$$n(\text{F}^-)_{\text{理论}} = 2 \times n(\text{Ca}) + 4 \times n(\text{Al}) + 6 \times n(\text{Si}) - n(\text{F}^-)_{\text{含氟渣}}, \quad (8)$$

$$K_1 = \frac{n(\text{NH}_4\text{F})}{n(\text{F}^-)_{\text{理论}}}. \quad (9)$$

当 K<sub>1</sub> = 1.1 时, 各元素的总物质的量为 [F<sup>-</sup>]<sub>T</sub> = 837.93 mmol, [Si(OH)<sub>4</sub>]<sub>T</sub> = 39.64 mmol, [Ca<sup>2+</sup>]<sub>T</sub> = 263.88 mmol, [Al<sup>3+</sup>]<sub>T</sub> = 18.08 mmol, 计算各元素的存在状态及稳定存在区, 结果如图 2 所示。可以看出: 当溶液 pH 在 2.0 以上时, CaF<sub>2</sub> 能稳定存在于固相中; 当 pH 在 -2.0 ~ 8.0 之间时, Al 以 Al<sup>3+</sup>、AlF<sub>2</sub><sup>2+</sup>、AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>、AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 及 AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> 等形式进入溶液中, 少量 Al 以 AlF<sub>3</sub> 形式存在于固相中; 当 pH 在 2.0 左右时, 溶液中以 AlF<sub>3</sub> 形式存在的量最多, 约占 75%; 当 pH 在 -1.0 ~ 4.0 之间时, Si 与溶液中 F<sup>-</sup> 结合以 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 进入溶液中。

综上所述, 当溶液 pH 在 2.0 ~ 4.0 之间时, CaF<sub>2</sub> 能稳定存在, 同时 Al 和 Si 能部分或全部以离子形式存在于溶液中。因此, 当溶液 pH 在 2.0 ~ 4.0 范围内, pH 越接近 4.0 时, 固相中的 AlF<sub>3</sub> 含量越少。

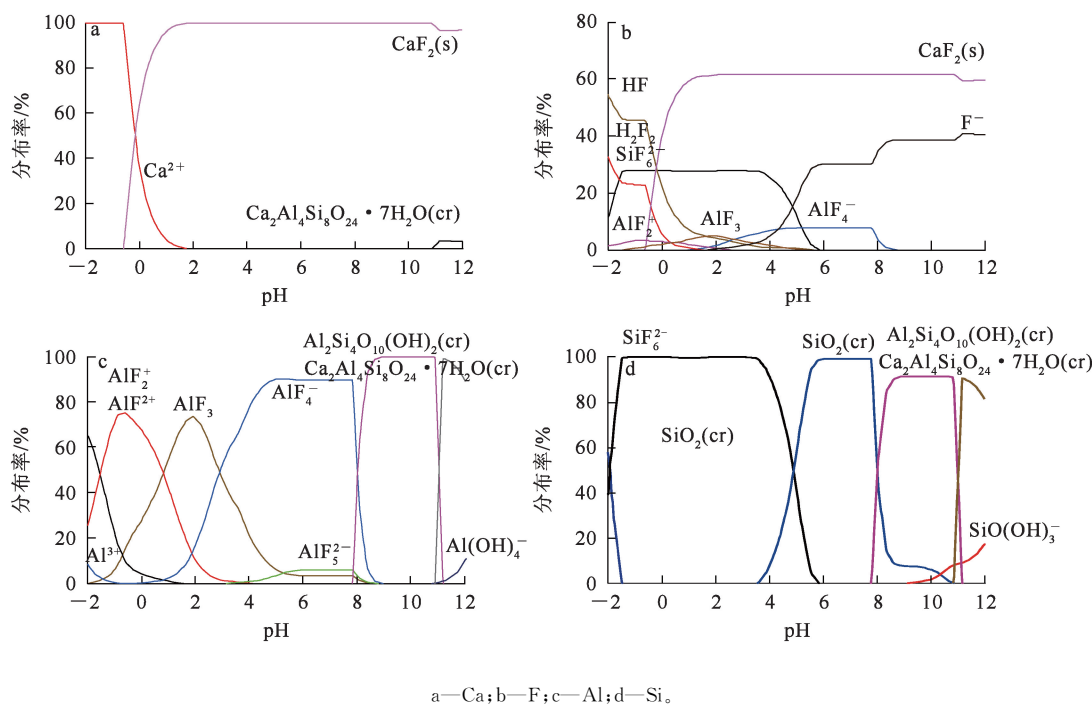


图 2 含氟渣中不同元素的存在状态及稳定存在区

Fig. 2 Presence states and stable regions of different elements in fluorine-containing slag

### 2.2 氟化铵转型

为使含氟渣中 CaCO<sub>3</sub> 充分转化为 CaF<sub>2</sub> 进入渣中、Si 和 Al 分别以 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式进入溶液

中, 选择 NH<sub>4</sub>F 用量 K<sub>1</sub> = 1.1 ~ 1.5。在液固体积质量比 10 mL/1 g、搅拌时间 1 h 条件下, 考察 NH<sub>4</sub>F 用量对转型效果的影响, 结果如图 3 所示。

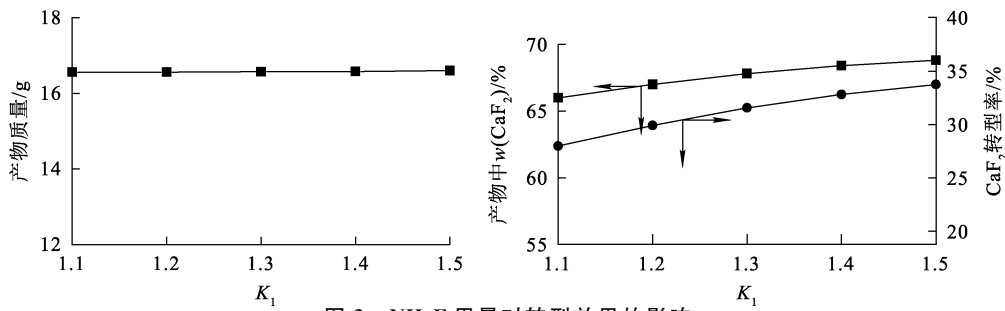


图 3 NH<sub>4</sub>F 用量对转型效果的影响  
Fig. 3 Influence of NH<sub>4</sub>F dosage on transformation effect

由图 3 可知:随 NH<sub>4</sub>F 用量增加,产物质量几乎不变,产物中 CaF<sub>2</sub> 质量分数及 CaF<sub>2</sub> 转型率均增大,CaF<sub>2</sub> 质量分数最高为 68.8%,转型率最高为 33.8%。K<sub>1</sub>=1.1~1.5 时,转型溶液初始 pH 在 4.3~4.4 之间,随 NH<sub>4</sub>F 用量增加,转型终点溶液 pH 从 6.9 降至 6.1。这说明 NH<sub>4</sub>F 用量增加可促进 CaCO<sub>3</sub> 溶解,溶解所产生的 Ca<sup>2+</sup> 与 F<sup>-</sup> 反应,使钙转型为 CaF<sub>2</sub>。由图 2(c)、(d) 可知,当 pH 为 6.0~7.0 时,Al 主要以 AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 AlF<sub>5</sub><sup>2-</sup> 形式进入溶液中,少量 AlF<sub>3</sub> 留在转型渣中。结合图 2(d),在此 pH 范围内,Si 不能与溶液中 F<sup>-</sup> 发生反应,仍以 SiO<sub>2</sub> 的形式留在转型渣中。

CaCO<sub>3</sub> 溶度积 (K<sub>sp</sub> = 4.8 × 10<sup>-9</sup>) 大于 CaF<sub>2</sub> 溶度积 (K<sub>sp</sub> = 3.9 × 10<sup>-11</sup>),因此 CaCO<sub>3</sub> 会与溶液中 F<sup>-</sup> 反应生成稳定性更强的 CaF<sub>2</sub>。在转型过程中,含氟渣颗粒表层的 CaCO<sub>3</sub> 与溶液中 F<sup>-</sup> 生成的 CaF<sub>2</sub> 会覆盖在含氟渣颗粒外表面,阻碍内层 CaCO<sub>3</sub> 继续与 F<sup>-</sup> 发生反应,导致转型不充分,因此 NH<sub>4</sub>F 转型渣中仍含有 CaCO<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub> 及 SiO<sub>2</sub> 等杂质,从而导致转型渣中 CaF<sub>2</sub> 含量相对较低。为

使含氟渣中 Al、Si 等元素充分转入溶液中,同时也使 CaCO<sub>3</sub> 充分转型为 CaF<sub>2</sub>,需降低转型过程溶液 pH。为不引入其他元素杂质,故选择 HF 作为转型溶液 pH 的调节剂。由于 K<sub>1</sub>=1.1~1.5 时,产物质量几乎不变,产物中 CaF<sub>2</sub> 质量分数和 CaF<sub>2</sub> 转型率增幅都较小,综合考虑选择 NH<sub>4</sub>F 用量 K<sub>1</sub>=1.1 进行 NH<sub>4</sub>F-HF 转型试验。

### 2.3 氢氟酸-氟化铵转型

含氟渣与水混合搅拌调浆,之后加入 HF,搅拌反应 1 h 后再加入 NH<sub>4</sub>F 搅拌 1 h。由于 Si 比 Al 需要更多的氟才能转变为离子状态进入溶液,因此以 NH<sub>4</sub>F 转型试验滤渣中杂质全部为 SiO<sub>2</sub> 为基准,计算反应完全时所需 HF 理论量,HF 与 SiO<sub>2</sub> 的反应见式(10),HF 用量 K<sub>2</sub> 的计算式见式(11)。为使反应充分进行,选择 K<sub>2</sub>=1.1~1.5、K<sub>1</sub>=1.1,在液固体积质量比 10 mL/1 g 条件下考察氢氟酸-氟化铵用量对转型效果的影响,结果如图 4 所示。



$$K_2 = \frac{n(\text{HF})}{4 \times n(\text{SiO}_2)}. \quad (11)$$

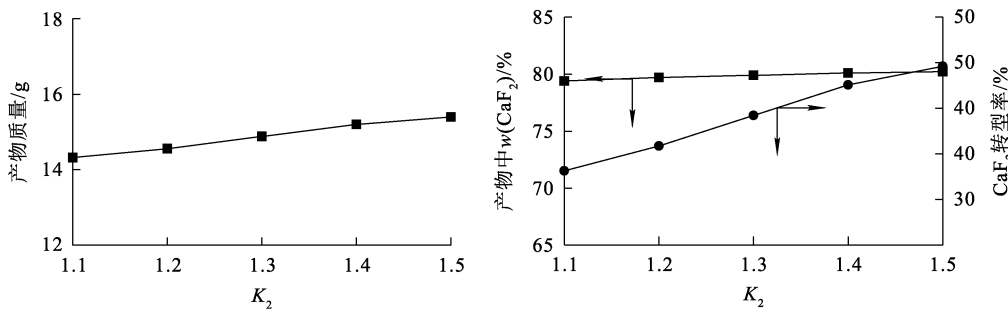


图 4 氢氟酸-氟化铵用量对转型效果的影响

Fig. 4 Influence of hydrofluoric acid-ammonium fluoride dosage on transformation effect

由图 4 可知:随 HF 用量增加,产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数基本保持不变,产物质量和  $\text{CaF}_2$  转型率均增大,产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数最高为 80.2%,  $\text{CaF}_2$  转型率最高为 44.6%;相比仅用  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液转型, HF- $\text{NH}_4\text{F}$  转型所得转型渣中  $\text{CaF}_2$  含量更高。在  $K_1=1.1$  条件下,加入  $K_2=1.1\sim 1.5$  的 HF,溶液起始 pH 在 1.4~1.5 之间,转型终点溶液 pH 在 1.8~2.0 之间,转型终点溶液 pH 有所升高,说明转型液中  $\text{H}^+$  与含氟渣中的  $\text{CaCO}_3$  发生反应,溶液  $\text{H}^+$  消耗导致 pH 升高;但与  $\text{NH}_4\text{F}$  转型体系相比,  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF 作转型剂时,转型终点溶液 pH 大幅降低,加入 HF 能够提供更多的氟离子,有助于  $\text{CaF}_2$  的转型,同时 pH 降低,能够使  $\text{NH}_4\text{F}$  转型后渣中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{AlF}_3$  进入溶液,以此提高产物中  $\text{CaF}_2$  含量。

结合图 2(a) 可知, HF- $\text{NH}_4\text{F}$  溶液在 pH 为 1.8~2.0 的强酸性条件下,含氟渣表面部分  $\text{CaF}_2$  会解离为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$ ,  $\text{CaF}_2$  层被破坏,从而使颗粒内层更多  $\text{CaCO}_3$  暴露并与溶液中 HF 发生反应。结合图 2(c)、(d) 可知,

HF- $\text{NH}_4\text{F}$  溶液在 pH 为 1.8~2.0 时, Al 主要以  $\text{AlF}_2^+$  和  $\text{AlF}_4^-$  形式存在于溶液中,同时会有少量 Al 以  $\text{AlF}_3$  固体形式存在; Si 以  $\text{SiF}_6^{2-}$  形式进入溶液中。同时含氟渣中  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SiO}_2$  均与 HF 发生反应进入溶液,使转型渣中 Al、Si 含量降低,从而使  $\text{NH}_4\text{F}$ -HF 转型产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数相比  $\text{NH}_4\text{F}$  转型产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数有所升高。

## 2.4 乙酸转型

乙酸作为一种一元弱酸,在溶液中会部分解离产生  $\text{H}^+$ ,使溶液保持弱酸性,避免含氟渣转型时造成  $\text{CaF}_2$  分解。另外乙酸能与  $\text{CaCO}_3$  反应生成可溶于水的乙酸钙,增加  $\text{CaCO}_3$  溶解量,因此选择乙酸作为溶液 pH 调节剂。乙酸与  $\text{CaCO}_3$  的反应见式(3),乙酸用量  $K_3$  计算见式(12)。选择  $K_3=1.1\sim 1.5$ ,在液固体积质量比 10 mL/1 g、搅拌时间 1 h 条件下,考察乙酸用量对转型效果的影响,结果如图 5 所示。

$$K_3 = \frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{2 \times n(\text{CaCO}_3)} \quad (12)$$

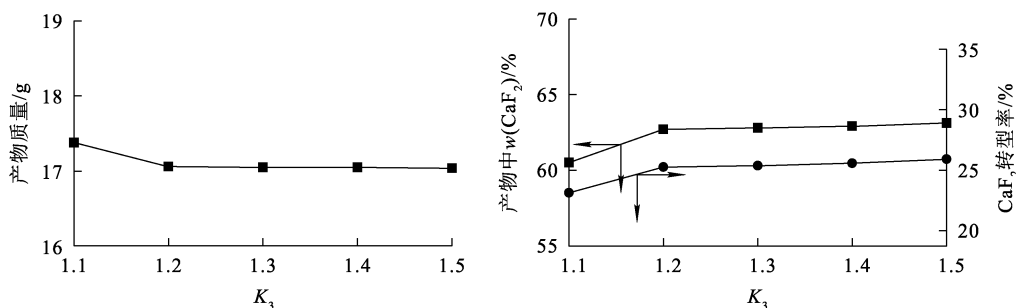


图 5 乙酸对转型效果的影响

Fig. 5 Influence of acetic acid dosage on transformation effect

由图 5 可知:随乙酸用量增加,产物质量先降低后趋于稳定,产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数及  $\text{CaF}_2$  转型率先增大后趋于稳定,  $\text{CaF}_2$  质量分数最高为 63.1%,  $\text{CaF}_2$  转型率最高为 25.9%;这是因为  $K_3=1.1$  时,乙酸还未完全溶解含氟渣中  $\text{CaCO}_3$ ,产物质量较高,产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数较低;当  $K_3 \geq 1.2$  时,  $\text{CaCO}_3$  完全被乙酸溶解,使得产物质量、产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数及  $\text{CaF}_2$  转型率趋于稳定。  $K_3=1.1\sim 1.5$  的转型溶液初始 pH 在 2.2~2.3 之间,转型终点溶液 pH 在 3.6~4.5 之间,转型过程中溶液 pH 均有升高,说明

含氟渣中  $\text{CaCO}_3$  被乙酸溶解进入溶液中,使得溶液 pH 升高。而当  $\text{CaCO}_3$  溶解完全后,随乙酸用量增加,过量乙酸会使溶液 pH 继续降低。结合图 2 可知,转型终点溶液 pH 在 3.5~4.0 时,含氟渣中的钙全部转化为  $\text{CaF}_2$ , Si 和 Al 以  $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{AlF}_4^-$  和  $\text{AlF}_5^{2-}$  形式存在,同时转型后渣中  $\text{AlF}_3$  含量较少,说明转型效果较好。因此,选择  $K_3=1.2$  为乙酸转型的较优条件。

## 2.5 乙酸-氟化铵转型

含氟渣与水混合搅拌调浆,向混合矿浆中加入乙酸搅拌 1 h,搅拌结束后再向矿浆中加入  $\text{NH}_4\text{F}$

搅拌 1h。选择乙酸用量  $K_3 = 1.2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  用量  $K_1 = 1.1 \sim 1.5$ , 在液固体积质量比为 10 mL/1 g

条件下,考察乙酸-氟化铵用量对转型效果的影响,结果如图 6 所示。

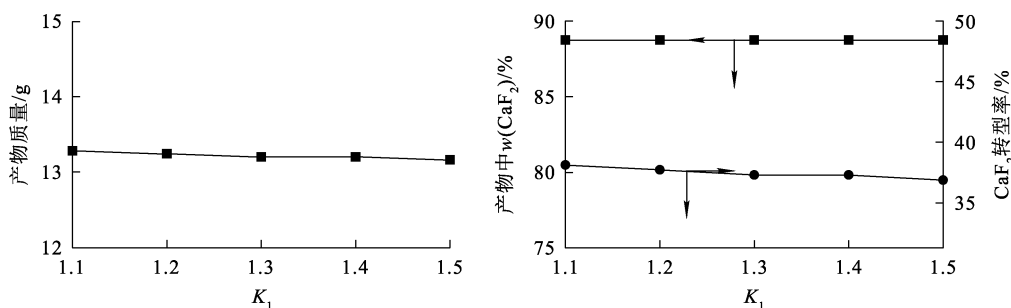


图 6 乙酸-氟化铵用量对转型效果的影响

Fig. 6 Influence of acetoacetate and ammonium fluoride on the transformation effect

由图 6 可知:在  $K_3 = 1.2$  条件下,随  $\text{NH}_4\text{F}$  用量增加,产物质量、产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数及  $\text{CaF}_2$  转型率几乎不变,  $\text{CaF}_2$  质量分数最高为 88.72%,  $\text{CaF}_2$  转型率为 38.11%。在乙酸用量  $K_3 = 1.2$  条件下,加入  $K_1 = 1.1 \sim 1.5$  的  $\text{NH}_4\text{F}$ , 转型溶液初始 pH 在 2.1~2.2 之间,而转型终点溶液 pH 在 3.6~4.0 之间,说明转型过程中溶液 pH 均有所升高。结合图 2(c)可知,在溶液 pH = 4.0 时,Al 元素大部分以  $\text{AlF}_4^-$  形式存在于溶液中,少量以  $\text{AlF}_3$  形式存在于滤渣中。结合图 2(d)可知,Si 元素以  $\text{SiF}_6^{2-}$  形式存在于溶液中,少量以  $\text{SiO}_2$  形式存在于滤渣中。乙酸在水溶液中部分离解产生的  $\text{H}^+$  能够满足含氟渣中的  $\text{CaCO}_3$  溶解所需酸用量,同时不会因溶液 pH 过低引起  $\text{CaF}_2$  分解。因此,以乙酸-氟化铵作为含氟渣转型剂较为合适。

### 2.6 不同转型条件下含氟渣的转型机制及乙酸-氟化铵转型渣物相研究

对比氟化铵、氢氟酸-氟化铵、乙酸及乙酸-氟化铵等不同转型条件下的试验结果可知,乙酸-氟化铵转型产物中  $\text{CaF}_2$  质量分数和  $\text{CaF}_2$  转型率最大。一方面,以乙酸作为 pH 调节剂,可避免 HF 离解产生的  $\text{F}^-$  与原料中  $\text{CaCO}_3$  反应生成  $\text{CaF}_2$ , 降低转型后渣中  $\text{CaF}_2$  含量;另一方面,氢氟酸-氟化铵转型终点溶液 pH 为 1.8~2.0,乙酸-氟化铵转型终点溶液 pH 为 3.5~4.0;结合图 2 可知,当

转型结束时,溶液 pH 为 3.5~4.0,含氟渣中的 Si 和 Al 进入溶液中,  $\text{AlF}_3$  含量较低,因此该 pH 条件更适合  $\text{CaF}_2$  转型。

$\text{CaF}_2$  晶胞结构属于立方密堆积结构,其晶胞大小为  $5.463\ 05 \times 5.463\ 05 \times 5.463\ 05 \text{ \AA}$ ,远小于  $\text{CaF}_2$  原料粒度 ( $75\ \mu\text{m}$ )。在转型溶液溶解的同时,  $\text{CaCO}_3$  周围开始有  $\text{CaF}_2$  晶体形成,晶体在溶液中受静电作用附着在  $\text{CaCO}_3$  表面,且附着面积随反应进行不断增大,  $\text{CaF}_2$  大颗粒会覆盖在  $\text{CaCO}_3$  表面<sup>[11-12]</sup>,如图 7(a)所示,进而阻碍  $\text{CaCO}_3$  继续分解,内层的  $\text{CaCO}_3$  则与溶液中的  $\text{H}^+$  隔绝,形成一种  $\text{CaF}_2$  包裹  $\text{CaCO}_3$  的结构。

在乙酸-氟化铵转型过程中,乙酸在溶液中部分离解,可避免溶液 pH 过低导致  $\text{CaF}_2$  分解。具体转型过程如图 7(b)所示。  $\text{CaCO}_3$  与乙酸部分电解所产生的  $\text{H}^+$  反应生成  $\text{CO}_2$  气体和  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  以离子形式存在于溶液中;乙酸反应结束后,再向溶液中加入一定量  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  分解产生的  $\text{F}^-$  与溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成  $\text{CaF}_2$ , 其中部分  $\text{F}^-$  与原料中的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{SiO}_2$  反应生成  $\text{AlF}_4^-$  和  $\text{SiF}_6^{2-}$ 。乙酸-氟化铵转型终点溶液 pH 在 3.5~4.0,反应过程无须调节溶液 pH。通过乙酸-氟化铵转型处理后的物相如图 8 所示。可以看出,处理后的产物以  $\text{CaF}_2$  为主,这说明含氟渣中的  $\text{CaCO}_3$  全部转型成  $\text{CaF}_2$ 。

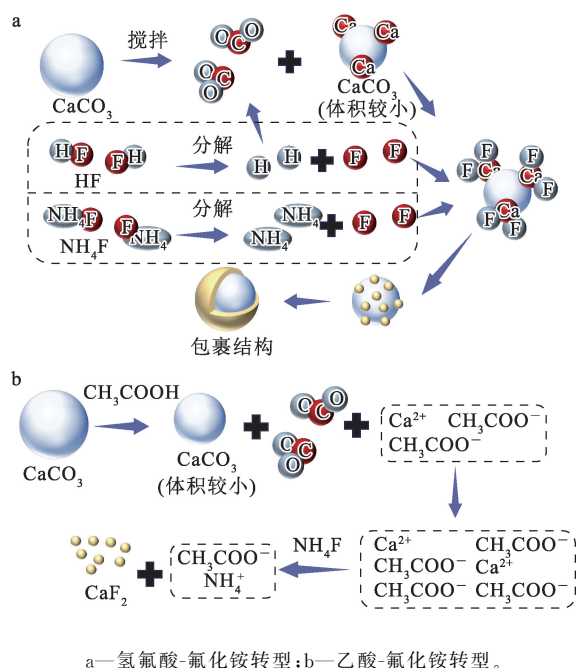


图 7 不同转型条件下 CaCO<sub>3</sub> 的反应行为  
Fig. 7 Reaction state of CaCO<sub>3</sub> under different transformation conditions

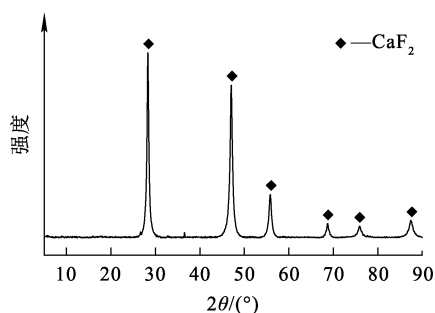


图 8 乙酸-氟化铵转型渣的主要物相  
Fig. 8 Main phase of acetic acid-ammonium fluoride transformation slag

### 3 结论

在计算含氟渣中 Ca、F、Si、Al 等元素在转型过程中的理论稳定区的基础上,分别用氟化铵、氢氟酸-氟化铵、乙酸及乙酸-氟化铵溶液对含氟渣进行了转型研究,结论如下:

1) 在乙酸用量  $n(\text{CH}_3\text{COOH})/[2 \times n(\text{CaCO}_3)] = 1.2$  和  $\text{NH}_4\text{F}$  用量  $n(\text{NH}_4\text{F})/[2 \times n(\text{Ca}) + 4 \times n(\text{Al}) + 6 \times n(\text{Si}) - n(\text{F}^-)_{\text{含氟渣}}] = 1.1$  条件下,乙酸-氟化铵溶液对含氟渣一步转型可获得  $\text{CaF}_2$  质量分数为 88.72% 的萤石粉,  $\text{CaF}_2$  转型率为 38.11%,  $\text{CaF}_2$  含

量能达到 FF-85 萤石矿粉的质量要求(YB/T 5217—2019),可实现含氟渣的短流程资源化利用。

2) 通过乙酸-氟化铵分步转型能够消除  $\text{CaCO}_3$  表层生成的  $\text{CaF}_2$  对内层  $\text{CaCO}_3$  进一步酸解的抑制作用,提高  $\text{CaF}_2$  含量和含氟渣转型率。

3) 本研究仅以含氟渣中钙的资源化利用为重点,对 4 种转型剂的转型效果进行了研究,渣中其他元素资源化有待进一步研究。

### 参考文献:

[1] 王彩红. 浅谈含氟废水的来源及氟化物执行标准和深度除氟方法[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(3): 16-18.  
WANG Caihong. On fluoride wastewater source and fluoride implementation standard and deep fluoride removal method[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023, 4(3): 16-18.

[2] 吴俊楠, 周晶. 高标准排放背景下的含氟废水深度处理技术研究及应用[J]. 广东化工, 2023, 50(20): 112-113.  
WU Junnan, ZHOU Jing. Analysis of advanced treatment technology for fluoride wastewater under the background of high emission standard[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 50(20): 112-113.

[3] 张丹丹. 含氟废水污泥资源化回收利用[J]. 山东化工, 2024, 53(12): 247-249.  
ZHANG Dandan. Study on the recycling and utilization of fluorine-containing wastewater sludge[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(12): 247-249.

[4] 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.  
ZHU Ping, XIA Bin, LIU Qiang, et al. Research status of purification and resource utilization of calcium fluoride sludge [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2022, 40(10): 104-111.

[5] 王俊杰, 赵娇娇, 孟旭超, 等. 光伏光电行业含氟废水及污泥利用处置研究现状及展望[J]. 环境工程技术学报, 2018, 8(3): 333-342.  
WANG Junjie, ZHAO Jiaojiao, MENG Xuchao, et al. Research status and prospect of fluorinated wastewater and sludge utilization in photovoltaic industry [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2018, 8(3): 333-342.

[6] 谢顺昕, 李育彪, 薛浩, 等. 氟化钙污泥性质分析及浮选提纯工艺研究[J/OL]. 矿产综合利用, 1-9 [2024-10-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231118.1440.002.html>.  
XIE Shunxin, LI Yubiao, XUE Hao, et al. Study on mineralogy and flotation purification of calcium fluoride sludge[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-9 [2024-10-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20231118.1440.002.html>.

- [7] 吉栋梁,赵泽华,程俊华,等. 四步法含氟污泥制备酸级氟化钙及其中试研究[J]. 四川环境,2022,41(6):18-25.  
JI Dongliang, ZHAO Zehua, CHENG Junhua, et al. Preparation of acid grade calcium fluoride by fluoride containing sludge using four step method and its pilot study [J]. Sichuan Environment, 2022, 41(6): 18-25.
- [8] 仇雅丽,郑宇,刘勇奇,等. 湿法冶炼氟化钙渣资源化利用实验研究[J]. 广东化工,2022,49(3):133-134.  
QIU Yali, ZHENG Yu, LIU Yongqi, et al. Experimental study on resource utilization of sodium fluoride calcium removal slag in hydrometallurgy [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(3): 133-134.
- [9] 陈献桃. 以  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  固相形式回收钙镁磷肥厂含氟废水中的氟[J]. 岳阳师范学院学报(自然科学版),2000(3):43-44.  
CHEN Xiaotao. Retrieving fluorine from waste water in factory which produces calcium magnesium phosphate through  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  which is in solid state[J]. Journal of Hunan Institute of Science and Technology (Natural Sciences), 2000(3): 43-44.
- [10] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究[J]. 环境化学, 1990(3):1-12.  
TANG Hongxiao. Basic research on inorganic polymer flocculant[J]. Environmental Chemistry, 1990(3): 1-12.
- [11] 蒯杰,赵宇. 含氟工业废水处理技术现状[J]. 资源节约与环保,2020(6):105-106.  
KUAI Jie, ZHAO Yu. Present situation of fluorine-containing industrial wastewater treatment technology [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2020(6): 105-106.
- [12] 程浩铭,张翠玲,任昊晔,等. 化学沉淀法处理高氟废水的工艺条件优化[J]. 兰州交通大学学报, 2018, 37(5): 80-84.  
CHENG Haoming, ZHANG Cuiling, REN Haoye, et al. Optimization of the technological conditions for the treatment of high fluoride wastewater by the chemical precipitation method[J]. Journal of Lanzhou Jiaotong University, 2018, 37(5): 80-84.

## Preparation of Calcium Fluoride by Transformation of Fluorine-containing Slag

MA Hongzhou<sup>1</sup>, DANG Yubo<sup>1</sup>, WANG Yaoning<sup>1</sup>, ZENG Jinyang<sup>1</sup>, WANG Shuaimin<sup>1</sup>,  
GUAN Minghua<sup>1</sup>, ZHANG Xing<sup>1</sup>, LI Hao<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,  
Xi'an 710055, China;

2. Shaanxi Nonferrous Mining and Metallurgical Technology Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

**Abstract:** To address the issue of resource utilization of fluoride-containing waste residues generated during the treatment of fluoride-containing wastewater from semiconductor manufacturing enterprises, a chemical transformation method is employed to convert fluoride residues into calcium fluoride, thereby achieving resource utilization of these residues. The transformation effects of different agents, including ammonium fluoride, hydrofluoric acid-ammonium fluoride, and acetic acid-ammonium fluoride were studied, focusing on the effects of the type of transformation agent, solution pH and fluoride concentration on the calcium fluoride content in the transformed residue. The results indicate that transformation rate is the highest for converting fluoride residues into calcium fluoride using acetic acid-ammonium fluoride as the transformation agent yields. Under conditions of liquid volume to solid mass ratio of 10 mL/1 g, acetic acid dosage of  $n(\text{CH}_3\text{COOH})/[2 \times n(\text{CaCO}_3)] = 1.2$ , ammonium fluoride dosage of  $n(\text{NH}_4\text{F})/[2 \times n(\text{Ca}) + 4 \times n(\text{Al}) + 6 \times n(\text{Si}) - n(\text{F}^-)_{\text{fluoride residue}}] = 1.1$ , stirring time of 1 h and solution pH between 3.5 and 4.0, the calcium fluoride content can reach 88.72%, with transformation rate of 38.11%. The stepwise transformation using acetic acid-ammonium fluoride can eliminate the inhibiting effect of calcium fluoride formed on the surface of calcium carbonate on the further acid dissolution of the inner layer of  $\text{CaCO}_3$ , thereby increasing the content of  $\text{CaF}_2$  and the transformation rate of the fluoride-containing residues. It can provide a technical reference for the resource utilization of fluoride-containing slag.

**Key words:** calcium fluoride; fluoride-containing slag; transformation; acetic acid; ammonium fluoride