◆含氟固废资源利用◆

含氟固体废弃物中氟资源回收现状及发展趋势

许恩乐[1,2]，钟文晨[1,2]，祖义涵[1,2]，江晓凤[1,2]，苗真勇[1,2]，冉进财[3,2]

（1. 中国矿业大学 炼焦煤资源绿色开发全国重点实验室，江苏 徐州 221116；2. 中国矿业大学 化工学院，江苏 徐州 221116；3. 新疆工程学院，新疆 乌鲁木齐 830000）

［摘 要］含氟化合物因氟原子独特的性能广泛应用于氟化工、光电、半导体等行业。随着含氟产业的高速发展，氟资源日渐枯竭且在生产过程中产生大量的含氟固体废弃物，因此对含氟固体废弃物的高效回收利用意义重大。阐明典型含氟固体废弃物（电解铝、氯化工、萤石尾矿）中氟元素的赋存形态与分布特征，阐述采用物理分选、湿法处理、高温转化等技术回收氟资源的现状，总结现有技术的难点，展望氟资源未来的应用和发展趋势，为氟化工行业的发展提供参考。

［关键词］氟资源；赋存形态；含氟固体废弃物；资源化利用

［中图分类号］X781 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）07-0105-09

Current status and development trends of comprehensive utilization of fluorine resources in fluorine-containing solid waste

XU Enle[1,2], ZHONG Wenchen[1,2], ZU Yihan[1,2], JIANG Xiaofeng[1,2], MIAO Zhenyong[1,2], RAN Jincai[3,2]

(1. *State Key Laboratory of Coking Coal Resources Green Exploitation, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, *China*; 2. *School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, *China*; 3. *Xinjiang Engineering College, Urumqi* 830000, China)

Abstract: Fluorine-containing compounds are widely used in fluorine chemical, optoelectronic, semiconductor and other industries due to the unique properties of fluorine atoms. With the rapid development of fluorine-containing industries, natural fluorine resources are depleting and a large amount of fluorine-containing solid wastes are generated during the production process, so it is of great significance to efficiently recycle and utilize fluorine-containing solid wastes. The existence and distribution characteristics of fluorine in typical fluorine-containing solid wastes (electrolytic aluminum, chlorine chemical industry, fluorite tailings) are elucidated, the current situation of using physical sorting, wet treatment, high-temperature conversion and other technologies to recover fluorine resources is elaborated, and the difficulties of existing technologies are summarized. The future application and development trends of fluorine resources are analyzed to provide reference for the development of fluorine chemical industry.

Key words: fluorine resources; occurrence form; fluorine-containing solid waste; resource utilization

0 引言

含氟化合物因氟原子的高电负性、碳氟键（C—F）的强稳定性，具备耐高温、耐腐蚀、低摩擦、绝缘性优异等独特性能，在水泥、玻璃、陶瓷、冶金、制冷、航空、医药、化工等领域展现出卓越的性能和广泛的应用前景[1]。因此，在现代工业体系中，氟元素是不可或缺的战略资源。

氟资源在自然界中主要来源于萤石及磷矿石。萤石是全球最主要的氟来源，约占全球氟产量的95%以上[2]，具有不可替代性。萤石与稀土类似，是世界级稀缺资源，根据《全国矿产资源规划（2016—2020年）》，萤石被列入我国“战略性矿产目录”。我国萤石储量不到全球的20%，而产量却接近1/3，其中单一萤石矿山的储采比仅10余年，且60%以上为低品位伴生萤石，资源保障能力

［收稿日期］2025-06-15

［作者简介］许恩乐（1989-），男，山东济宁人，副教授，研究方向为电解铝废弃物资源化利用。

［通信作者］苗真勇，教授，研究方向为矿产资源废弃物（煤基固废、冶金固废等）增值化利用。

［基金项目］中央引导地方科技发展资金项目（2025ZY0052）；内蒙古自治区重点研发和成果转化计划（2025YFDZ0001）；通辽市科技计划项目（TL2024TW009）；天池英才引进计划资助

严重不足。磷矿石中氟含量较低但全球磷矿石储量为740亿t，伴生氟资源总量非常可观，是工业氟元素的重要补充[3]。传统开采与加工过程中产生大量含氟固体废弃物，部分w(F)高达60%，通过二次提取可有效降低对自然界中氟资源的依赖[4-5]。此外，含氟固体废弃物未经处理直接堆填会污染周边土壤与水体，从而导致植被退化、农作物减产，甚至威胁人体健康[6-7]。通过将氟元素转化为高附加值产品，有助于实现绿色生产和可持续发展。因此，回收含氟废弃物中的氟资源对我国氟资源的增储具备战略意义。

1　典型含氟固体废弃物中氟的赋存形态与分布特征

含氟固体废弃物主要包括电解铝与氟化工行业产生的含氟废弃物以及萤石矿物分选后的尾矿。电解铝生产过程产生的含氟废弃物中氟主要存在形式为NaF、CaF_2以及冰晶石（Na_3AlF_6）等无机物，属于危险废弃物。氟化工行业产生的含氟废弃物中氟主要存在形式为CaF_2、无机催化剂等无机物，以及氟塑料加工过程中产生的含氟聚合物等有机物，部分属于危险废弃物。萤石矿物分选后的尾矿主要成分为CaF_2等无机物，属于固体废弃物。氟在不同固体废弃物中主要以NaF、CaF_2以及冰晶石等形式存在，但含量有所不同，所以针对不同行业产生含氟固体废弃物中氟元素的赋存形态与分布特征，开发合适的氟元素回收技术是利用含氟固体废弃物中氟资源的关键。

1.1　电解铝过程产生的含氟固体废弃物及特征

1886年美国化学家Charles Martin Hall与法国化学家Paul Héroult提出的冰晶石-Al_2O_3熔盐电解法，是目前世界上唯一工业制铝方法。因此，电解铝生产过程中产生的固体废弃物均为含氟固体废弃物[8]。电解铝生产过程产生的含氟固体废弃物主要为炭渣、大修渣、铝灰。据估算，每生产铝1 t会产生炭渣10～12 kg、大修渣15～20 kg、铝灰25～50 kg[9]。按照2024年我国原铝产量4 400.5万t计算，共计产生炭渣44万～53万t、大修渣66万～88万t、铝灰110万～220万t。

炭渣是由于炭素阳极在电解槽内不均匀燃烧、选择性氧化、铝液和电解质侵蚀与冲刷等原因，导致阳极炭块表面被氧化且变得疏松多孔，从而脱落进入熔盐电解质中，主要由炭粉和电解质组成，电解质占炭渣的60%～70%[10]，其主要成分为NaF、Na_3AlF_6以及CaF_2等。炭渣的元素分析结果见表1，物相组成见图1。

表1　炭渣的元素分析结果[11]

Table 1　Elemental analysis result of charcoal slag　%

w(C)	w(F)	w(Na)	w(O)	w(Al)	w(Ca)	w(K)	w(其他)
27.09	27.79	17.32	12.94	12.72	1.18	0.39	0.57

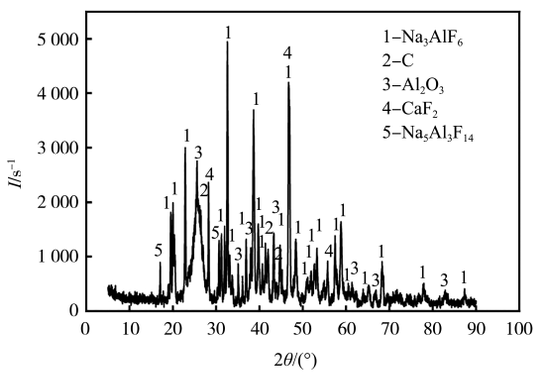


图1　炭渣的X射线衍射图[11]

Fig. 1　X-ray diffraction pattern of charcoal slag

大修渣是电解铝槽大修时更换的废旧内衬材料，主要包含废阴极炭块、废耐火保温材料等[12-13]。因长期受电解质和铝液不断侵蚀深入，其w(F)为2%～30%。大修渣的元素分析结果见表2，物相组成如图2所示。

表2　大修渣的元素分析结果[14]

Table 2　Elemental analysis result of overhaul slag　%

w(F)	w(O)	w(Si)	w(Al)	w(Na)	w(K)	w(Ca)	w(其他)
25.86	21.96	20.23	18.14	7.88	2.34	1.24	2.35

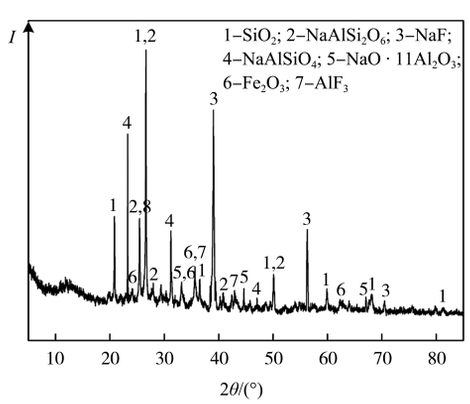


图2　大修渣的X射线衍射图[14]

Fig. 2　X-ray diffraction pattern of overhaul slag

铝灰的主要来源是原铝冶炼、铝合金生产及废铝回收时产出的废渣[15]。铝灰可以分为一次铝灰和二次铝灰，一次铝灰主要为金属铝，二次铝灰中主要为氧化铝以及其他物相，w(金属铝)可达15%～75%，氟元素主要以CaF_2的形式存在。二次铝灰的元素分析结果见表3，物相组成见图3。

表3　二次铝灰的元素分析结果[16]

Table 3　Elemental analysis result of secondary aluminum ash　%

w(Al)	w(Cl)	w(Mg)	w(Si)	w(Na)	w(Ca)	w(F)	w(其他)
60.36	12.91	4.74	4.40	4.35	3.09	2.38	5.16

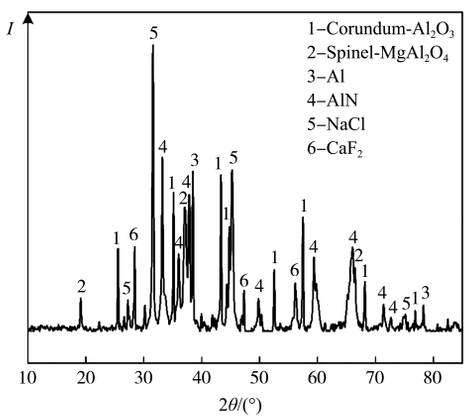


图3　二次铝灰的X射线衍射图[16]

Fig. 3　X-ray diffraction pattern of secondary aluminum ash

1.2　氟化工行业产生的含氟废弃物

氟化工行业是指以氟资源为基础，通过化学合成、加工等工艺，生产一系列含氟化学品的工业过程。氟化工产生的含氟固体废弃物根据来源可分为4类：一是含氟废水经过化学沉淀产生的含氟污泥，主要成分为氟化钙，部分氟化钙质量分数高达60%以上[17]；二是氟化工生产中失去催化活性的催化剂，其氟含量根据催化剂的种类和使用情况而定，质量分数一般在5%～20%[18]；三是氟塑料（如聚四氟乙烯、聚全氟乙丙烯等）加工过程中产生的一些废料，含氟聚合物中氟含量较高，w(F)一般在30%～70%；四是在全氟和多氟烷基化合物（PFASs）的生产及使用过程中产生的一系列固体废弃物，如废槽渣、反应残余物、废滤渣等，受生产工艺、原料组成以及操作条件等多种因素的综合影响，这些固体废弃物中PFASs的浓度水平差异较大[6-7, 19]。雒海通等[20]对3家典型涉氟危险废物处置企业废水样品中13种传统PFASs进行分析，其检出率在14.20%～100.00%，而PFASs的总质量浓度范围则为2.11～8 709.89 ng/L，表明了涉氟固体废弃物中PFASs浓度的复杂性和多样性。此外，在光电、半导体等氟化工下游产业，企业末端产生的含氟废弃物经过“化学+絮凝沉淀”处理后会成为大量含氟污泥，虽然其主要成分同为氟化钙，但伴随碳酸钙及二氧化硅等，且微观形貌呈颗粒团聚状且晶体特征不明显，导致氟资源直接回收利用价值低[21-22]。

1.3　萤石矿物分选后的尾矿

萤石矿物浮选产生的含氟尾矿，其成分多为残留萤石[23]。根据来源可分为两种。一是从萤石矿石中分离和富集萤石后排出的尾矿，主要成分为石英（SiO_2）、方解石（$CaCO_3$）、重晶石（$BaSO_4$）、长石、云母等，具体成分取决于原矿类型（如硅酸盐型、碳酸盐型萤石矿）。残留w(CaF_2)主要取决于原矿萤石品位和浮选工艺，一般w(CaF_2)为1%～8%，但早期生产工艺条件落后，尾矿CaF_2含量高，如早期赣州某萤石矿尾矿，w(CaF_2)在20%左右[24]。二是从低品位伴生萤石矿中分离和富集非萤石产物后排出的尾矿，其具有萤石品位低、单体解离度较差、连生体较多的特点，残留萤石含量取决于原矿萤石品位，w(CaF_2)在7%～15%[25-27]。

2　含氟固体废弃物中氟元素回收技术

2.1　浮选法回收氟化钙或有机质

浮选法是根据不同溶液化学体系下目标物相与杂质物相存在显著的疏水性差异，在浮选药剂协同作用下实现初步分离。该方法具有单位处理量大、成本低、操作简便、劳动环境友好及回收产品质量稳定等优势，是现阶段应用较广的方法。

氟化钙属于典型非极性矿物，因晶体结构中氟钙化学键的强离子性使其具有较强表面疏水性，且其密度（3.18 g/cm^3）与石英（2.65 g/cm^3）等无机固体废弃物存在差异，可辅助分离过程，降低机械夹带并提升分选效率。冯青舒等[25]采用一粗一扫四精的浮选流程，结合萤石高效浮选药剂，从w(CaF_2)为14.82%的湖南某钨多金属尾矿中，获得了w(CaF_2)为96.39%、回收率为62.65%的萤石精矿。陈文平等[26]采用一粗一扫六精的浮选流程从w(CaF_2) 7.92%的云南某尾矿中，获得了w(CaF_2)为90.05%、回收率为62.05%的萤石精矿。周政等[27]通过自主研发的复配脂肪酸皂捕收剂和碱土金属盐矿物高效抑制剂，经过“浮选脱硫–混合浮选–萤石、锶钡一粗五精浮选分离”选矿工艺流程，从w(CaF_2)为15.71%的四川大陆槽稀土尾矿中，获得了w(CaF_2)为94.39%、回收率为51.41%的萤石精矿。谢顺昕等[28]以典型光伏企业的两种污泥为研究对象，开发了氟化钙污泥酸洗解聚–浮选提纯工艺，最终得到w(CaF_2)为76.93%、回收率为84.79%的萤石精矿。从上述研究可以看出，通过多次精选可以提高萤石品位，但其回收率会显著降低，因此，在保证萤石品位的前提下，提高萤石的回收率是亟待解决的难题。

由于电解铝中阳极脱落和阴极炭块更换，炭渣和大修渣中多含有大量的炭粉，虽然炭粉的变质程度较高，但由于其表面孔隙发达、比表面积大的特点不利于炭粉的浮选分离[29]。任昊晔等[30]通过调整矿浆浓度、搅拌转速获得最佳工艺条件，最终从废阴极炭块中回收的炭纯度为64%，且回收率为78%。WANG等[31]通过单级浮选并调控多因素匹配最优条件，从电解铝炭渣中回收的炭粉纯度为69%，再生冰晶石回收率达到91%。ZHENG等[32]采用多级浮选的方法，通过调整搅拌转速、捕收剂与起泡剂用量，从炭渣中回收的炭粉和再生的冰晶石的纯度分别为89%和93%。总体而言，浮选法存在工艺流程长、操作阶段多、化学品消耗大及固体废弃物中氟含量高等弊端，需经二次处理，导致回收成本增加。

2.2　湿法处理技术回收氢氟酸或氟化盐

湿法处理技术是含氟固体废弃物与酸、碱、盐在溶液化学体系中进行化学反应，使氟等有价元素以离子或分子形态存在于气、液或固相，实现有价元素的回收。近年来，湿法处理常被用于从电解铝废弃物中回收锂，但对氟的系统研究和回收利用仍相对薄弱[33]。考虑到电解铝废弃物中普遍存在大量氟化物（如冰晶石、氟化铝等），湿法处理不仅可用于锂的提取，也具备高效回收氟资源的潜力[9]。

酸性体系通过质子交换促使氟化物溶解进入液相。王建萍等[34]采用浓硫酸浸取电解铝废渣，最后通过碳化反应回收碳酸锂，副产HF。铝盐体系如$AlCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$等可与氟离子形成稳定络合物，进而提高氟的溶解度。铝盐体系常用于改善酸性体系中的选择性与反应速率，适合温和条件下对含氟废弃物的处理。许恩乐等[35]研究$AlCl_3$–HCl体系下Na_3AlF_6的动力学浸出过程和机制，研究表明，在Al^{3+}浓度为1 mol/L、液固体积质量比为25 mL/g、温度为85 ℃、pH=1的稀盐酸溶液反应条件下，氟浸出率在5 min内可达91.3%。MENG等[36]研究电解铝废渣在硫酸铝溶液中的浸出行为和机制，研究表明，在Al^{3+}浓度为1.25 mol/L、液固体积质量比为10 mL/g、浸出温度为80 ℃的条件下，pH=2的稀硫酸溶液配制的浸出剂中，氟浸出率可在30 min内达到98%，Al^{3+}使冰晶石转化为锥冰晶石（$Na_5Al_3F_{14}$）并进一步分解为可溶性氟铝络合物，浸出机制如图4所示。

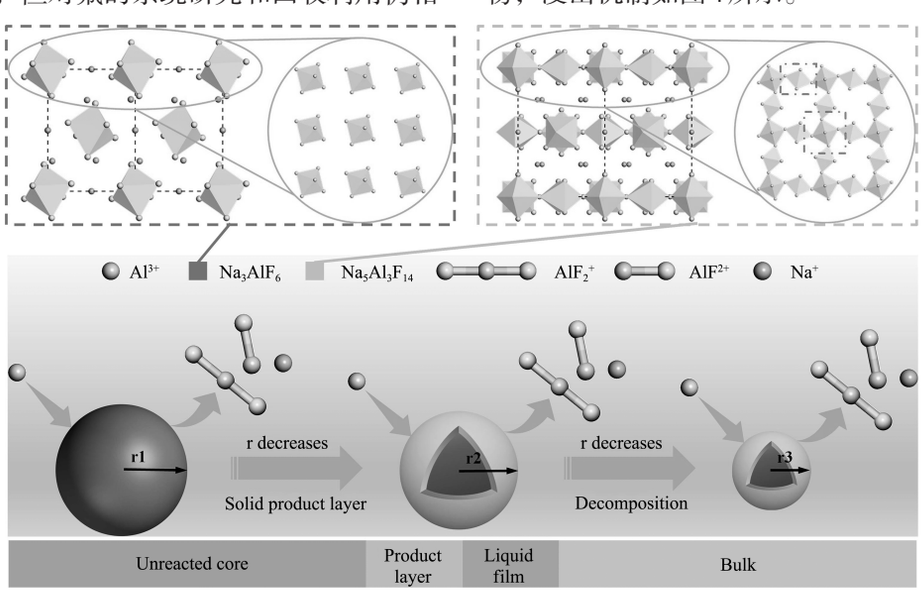


图4　铝盐浸出过程机制[36]

Fig. 4　Mechanism of aluminum salt leaching process

碱性体系主要依赖于F^-与Na^+或K^+结合形成可溶性氟盐，或通过沉淀形成不溶氟化物。刘志东等[37]利用NaOH浸出废阴极炭块，在3 h内氟浸出率约为80%。为提高效率，张选等[38]基于超声强化传质效应提出超声强化碱浸法，使氟浸出率提升至92.24%，同时显著缩短浸出时间。此外，电解铝废弃物中常含有锂元素，碱性条件下通过Na^+-Li^+置换反应可协同回收碳酸锂[39]。

浸出后氟元素常以F^-或$[AlF_6]^{3-}$等形式存在于液相中，可通过调控pH、添加沉淀剂等手段实现氟的回收与固化。YUAN等[40]以废铝电解质和丙二酸为原料，通过超声浸取、碱解等工艺，制备电池级碳酸锂，同时副产冰晶石，超声波辅助浸出机制如图5所示。江俊等[41]将大修渣加压浸出液和

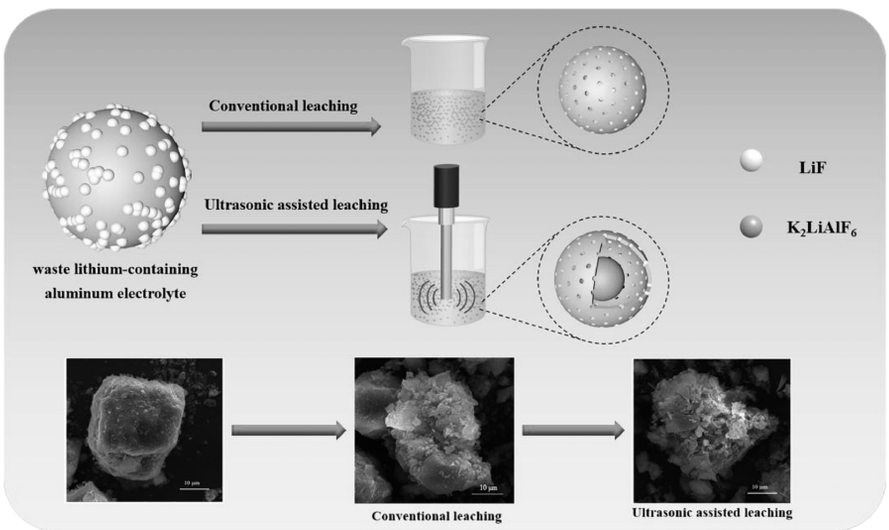


图5　超声波辅助有机酸浸出含锂废铝电解质的机制[40]

Fig. 5　Mechanism of ultrasound-assisted organic acid leaching of spent lithium-containing aluminum electrolyte

炭渣铝盐浸出液以体积比1.0∶3.5进行混合，得到纯度为90%的冰晶石。LI等[42]通过调节浸出液的pH，使得氟铝络合离子生成羟基氟化铝沉淀，并在85～135 ℃下进行低温煅烧，获得纯度为98.8%的氟化铝。YANG等[43]向电解质低温浸出液中添加CaO进行沉氟，并通过蒸发法提铝，得到CaF_2、$CaCO_3$、$Al(NO_3)_3$等产品。YANG等[44]用水热酸浸法处理电解铝废阴极炭块，并通过两次调节pH和蒸发结晶，从浸出液中成功析出氟化钙、冰晶石和氯化钠，完成了废阴极炭块无害处理和有价值组分回收。徐龙隆等[45]采用硫酸熟化–水浸工艺处理大修渣可实现锂的高效提取（浸出率87.48%），并向浸出液中加入NaF，使Al^{3+}以冰晶石形式沉淀去除，同时，熟化过程产生的HF气体经NaOH吸收后可转化为NaF，实现氟元素的循环利用。总体而言，湿法处理在氟资源回收效率和产物纯度上具有显著优势，但高成本、高污染风险及工艺复杂性限制了其大规模应用。

2.3　高温转化技术回收氟化盐

高温转化技术回收氟元素，一是将含氟固体废弃物与添加剂混合进行高温处理，使氟化物转化为含氟产品。基于钙元素与氟元素的结合能力较强、方式单一，常向含氟废弃物中添加含钙化合物，定向焙烧为CaF_2产品。由美铝公司和雷诺股份有限公司联合研发的Synthetic Sand[46–47]工艺是将石灰与破碎后的含氟物料混合后在600～870 ℃下焙烧，可使物料中94%以上的可溶性氟化物转化为CaF_2。WANG等[48]将白云石与废阴极炭块破碎混合后，在700～950 ℃下焙烧，利用添加剂高温分解生成的$CaCO_3$与废阴极中氟化物反应转化为CaF_2。ZHANG等[49]将电解质与$CaSO_4$在900 ℃下焙烧，所得产物主要为CaF_2、Al_2O_3、Li_2SO_4，再通过水浸萃取选择性提取锂元素。

二是根据含氟固体废弃物中各物相挥发温度和沸点的差异性，在高温条件下挥发氟化物并进行收集，如虎兴茂等[50]将电解铝废阴极炭块通电加热到1 700 ℃以上挥发NaF，并冷凝结晶回收。针对高温挥发存在石墨化的碳质材料浪费和能耗高的问题，唐剑等[51]先用5%的碳素氧化催化剂对炭渣进行浸泡预处理后烘干，可加速碳材料的氧化过程，在600～700 ℃下进行一个周期焙烧，可将碳全部氧化，获得氟化物（白色块状电解质）。氟化铝可由含氟固体废弃物与铝盐在高温条件下焙烧定向转化，但氟铝元素易与其他元素结合产生杂质，如K_2NaAlF_6、α-Al_2O_3、$Na_5Al_3F_{14}$、$NaAlF_4$等，导致AlF_3纯度不高。为了提高AlF_3产品纯度，学者优选氟化物含量高的废铝电解质或炭渣为原料进行制备。高继岩[52]采用两次焙烧法，以炭渣和$Al_2(SO_4)_3$为原料，先在670 ℃条件下焙烧脱碳，再按比例加入铝盐，于670 ℃转化焙烧，所得产品w（氧化铝）为4.38%，w(AlF_3）达到94.28%。LAN等[53]将炭渣于700 ℃焙烧脱碳，冷却后按比例与铝盐混合，在600～700 ℃下二次焙烧，使NaF、Na_3AlF_6等与$Al_2(SO_4)_3$反应生成AlF_3，经水浸除杂后制得纯度为94.3%的氟化铝，氟回收率达94.56%。沈祥等[54]探究废铝电解质与硫酸铝焙烧中添加剂的添加量、反应温度与反应时间对氟化铝产率的影响规律，当$Al_2(SO_4)_3$与原料的比例为

1.8、反应时间3 h、反应温度600 ℃时，氟化铝产率为98.89%。总体而言，高温转化技术虽然能够得到纯度较高的产品，但是其反应温度高、能耗高的问题限制了其工业化应用。

2.4 含氟污泥在环保与能源领域应用技术

含氟污泥来源广泛，如氟化工、光电、半导体等行业，由于其掺杂Cr、Mn、Ni等重金属离子[55]或具有一定的酸碱性[21]，氟资源无法通过特定工艺回收，通常作为添加剂制备建筑材料。DA等[56]在水泥熟料制作中，将含氟污泥按比例添加后进行煅烧，水泥熟料的抗压强度达50.76 MPa。氟化钙污泥可作为添加剂固化飞灰，KIM等[57]分别采用普通水泥或白水泥与氟化钙污泥组合成添加剂，将飞灰、添加剂和水加入搅拌器中混合后倒入模具中，在一定温度和湿度的环境下固化，得到的材料抗压强度达280 kN/m^2，重金属和氟离子浸出量也远低于允许排放值。含氟污泥也可作为助熔剂生产高品质玻璃陶瓷，ZHAO等[58]以生活垃圾焚烧飞灰及废玻璃为原料并添加质量分数为22%的含氟污泥，高温环境下熔融结晶，采用一步法制备了微晶玻璃，维氏硬度和抗弯强度分别达到13.11 GPa和135.84 MPa。邢益强等[59]以铝矾土尾矿为原料，经破碎、球磨、煅烧、过筛制成高强骨料，添加质量分数3%的氟化钙与8%的花岗岩废料为高温黏结剂，采用两步煅烧法制备生态陶瓷透水砖，在特定压力和温度下，所得透水砖透水系数为13.2×10^{-2} cm/s，抗压强度40.4 MPa，表观性能优良。在玻璃、陶瓷掺烧过程中含氟污泥掺烧比例较低，且煅烧温度直接影响成本与能源消耗，所以含氟污泥掺量对煅烧温度的影响机制仍需深入研究与实践验证。

在磷肥工业副产氟硅酸制备无水氟化氢时会产生含氟硅渣，由于其活性低，无法作为橡胶等领域的填料。李世江等[60]提出一种含氟硅渣制备白炭黑的方法，首先硅渣与氨水反应后过滤、干燥得无水硅渣，再经造孔处理制得高比表面积白炭黑，该工艺流程简便、易操作、效率高、废水少，具备工业化潜力。

氟化工企业生产过程工艺繁杂，如产品脱氢、精炼等环节产生含氟固体废弃物的同时不可避免产生含氟有机废液。李文瀚[61]提出采用流化焚烧+水洗回收氟化氢的方式处置氟化工企业高含氟有机危废，通过配伍掺烧的方式控制氟含量，减轻腐蚀问题，引入余热锅炉以实现能源的充分利用，采用四级填料吸收塔回收氟化氢与氯化氢，焚烧系统如图6所示。

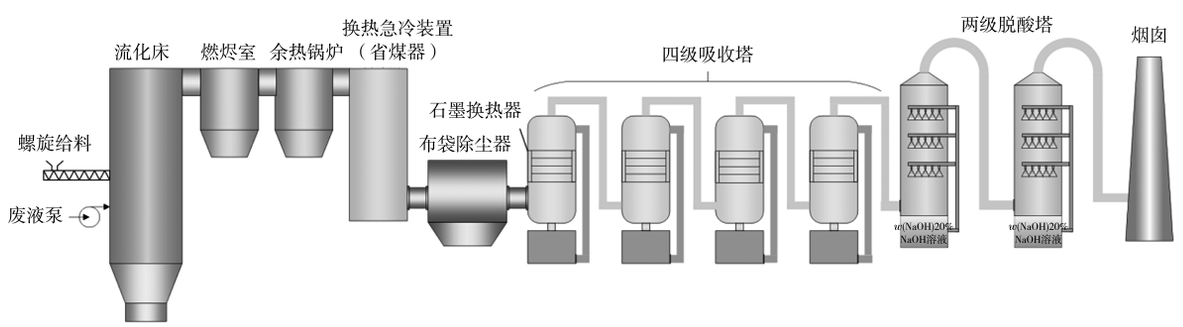


图6　焚烧系统示意图[61]

Fig. 6　Schematic diagram of the incineration system

3　发展趋势

针对高品质氟资源日益匮乏的现状，需积极调整氟资源开发结构，推动产业发展重心从产业链上游向中下游转移，建立战略资源储备制度以保护优质单一萤石矿，开发磷矿、选矿尾矿等共伴生氟资源，构建多元供应体系，加强技术推广与行业协作，在矿山开发中严格落实“三率”标准，推进绿色矿山建设，提升共伴生氟资源综合利用率；针对我国氟资源利用集中于产业链中上游现状，加速产业升级，重点研发氟化工中下游高附加值、高技术含量产品，提升战略资源价值。

对于低品位含氟固体废弃物，目前处理技术多处于实验室研究阶段，实际工业化应用技术仍极为有限。未来需创新含氟固体废弃物利用思路，引入更多先进处理方法并开发多样化产品。从氟资源的角度看待氟处理问题，以提高含氟固体废弃物中氟元素的提取率和降低氟污染为目的，通过氟资源回收技术创新、工艺优化来实现清洁生产。

4　结论

面对高品质氟资源匮乏及低品位含氟固体废弃物污染加剧的现状，氟资源的回收与综合利用已成为行业发展的必然趋势。为了提高氟资源的综合利

用率，保障氟化工行业可持续发展，低品位含氟固体废弃物的高效回收工艺应根据含氟固体废弃物中氟的赋存形态、分布特征进行选择和调整，核心在于通过技术创新、工艺优化及环保升级，提升效率与产品质量，实现资源最大化利用，推动氟资源回收向绿色、高效、可持续方向发展。

未来氟资源综合利用及氟化工行业发展需聚焦技术创新、绿色发展与产业链协同。政府、企业及科研机构应协同合作，加大研发投入以推动技术创新与成果转化，强化产业链上下游协同，关注国际行业趋势，共同应对市场挑战，提升我国氟化工行业整体竞争力。

［参考文献］

［1］ GAO P, WANG X, YUAN S, et al. Mineral processing technology of fluorite: A review［J］. JOM, 2025, 77 (7): 5151-5181.

［2］ 李世江.氟硅资源综合利用现状及发展趋势［J］.生态产业科学与磷氟工程,2025,40(3):1-8.
LI S J. Current situation and development trend of comprehensive utilization of fluorine and silicon resources［J］. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(3):1-8.

［3］ 刘文凯,李彦春.湿法磷酸生产中氟资源回收利用提升改造［J］.生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):79-83.
LIU W K, LI Y C. Production transformation of wet-process phosphoric acid for improving fluorine resource recycling and utilization［J］. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(1):79-83.

［4］ 刘风琴,李劼,陈开斌,等.我国铝工业固危废资源化利用现状及发展趋势［J］.有色金属(冶炼部分),2024(9):1-13.
LIU F Q, LI J, CHEN K B, et al. Current Situation and Technology Development Trend of Resource Utilization for Solid Hazardous Waste in Aluminum Industry in China［J］. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2024(9):1-13.

［5］ 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 F Q,WANG Y,XIE M Z,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.

［6］ 孟令易,万瑞琪,何洁,等.中国含全氟辛酸工业固体废物的产生节点及处置技术总结［J］.环境污染与防治,2024,46(11):1543-1548.
MENG L Y, WAN R Q, HE J, et al. Summary for production nodes and disposal techniques of industrial solid waste containing perfluorooctanoic acid in China［J］. Environmental Pollution & Control,2024,46(11):1543-1548.

［7］ 张美,楼巧婷,邵倩文,等.全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展［J］.生态毒理学报,2019,14(3):30-53.
ZHANG M, LOU Q T, SHAO Q W, et al. Research Progress of Perfluorinated Compounds Pollution Status and Risk Assessment［J］. Asian Journal of Ecotoxicology,2019,14(3):30-53.

［8］ 高卫兵.工业冶铝的方法［J］.中国金属通报,2019(1):20,22.
GAO W B. Industrial methods for smelting aluminum［J］. China Metal Bulletin,2019(1):20,22.

［9］ 王丹琴,练以诚,杜心,等.铝电解含氟固废处理技术研究进展［J］.无机盐工业,2025,57(6):9-17.
WANG D Q, LIAN Y C, DU X, et al. Research progress on treatment technology for fluorine-containing solid wastes of electrolytic aluminum［J］. Inorganic Chemicals Industry,2025,57(6):9-17.

［10］ 张雅琪,陈喜平,孙宁宁.阳极炭渣催化脱碳制备冰晶石工艺研究［J］.无机盐工业,2024,56(3):91-97.
ZHANG Y Q, CHEN X P, SUN N N. Study on preparation process of cryolite from anode carbon slag by catalytic decarburization［J］. Inorganic Chemicals Industry,2024,56(3):91-97.

［11］ 李斌.机械活化辅助浮选法处理铝电解炭渣的研究［D］.贵阳:贵州师范大学,2022.
LI B. Study on the treatment of aluminum electrolytic spent carbon anode by mechanical activation assisted flotation［D］. Guiyang:Guizhou Normal University,2022.

［12］ DONG L M, JIAO F, LIU W, et al. An efficient comprehensive recycling process of overhaul slag via alkali roasting and two-stage leaching［J］. Construction and Building Materials, 2025,469:140537.

［13］ HU X, HOU W Y, LIU W, et al. Modeling and parametric study of spent refractory material dissolution in an aluminum reduction cell［J］. Metals,2024,14(10):1128.

［14］ 孙淑静.熔盐电解铝硅质大修渣制备Al-Si合金的研究［D］.长沙:中南大学,2023.
SUN S J. Study on Preparation of Al-Si Alloy by Electrolysisof Molten Salt from Spent Refractory Materials［D］. Changsha: Central South University,2023.

［15］ 王之.铝灰处理及资源化利用技术的发展现状［J］.生物化工,2023,9(3):186-189,208.
WANG Z. Development Status of Aluminum Ash Treatment and Resource Utilization Technology［J］. Biological Chemical Engineering,2023,9(3):186-189,208.

［16］ 董学舒.二次铝灰制备聚合氯化铝及其净水效果研究［D］.赣州:江西理工大学,2024.
DONG X S. Preparation of polymeric aluminum chloride from secondary aluminum dross and its water purification［D］. Ganzhou:Jiangxi University of Science and Technology,2024.

［17］ 贾婧,王秋炜,吴旭.含氟污泥资源化利用的研究进展［J］.现代化工,2023,43(6):103-106,111.
JIA J, WANG Q W, WU X. Research progress on re-utilization of fluorine-containing sludge［J］. Modern Chemical Industry, 2023,43(6):103-106,111.

［18］ 杨仲苗,王树华.废氟化催化剂五氯化锑资源化处理［J］.化工生产与技术,2013,20(4):18-21.
YANG Z M, WANG S H. Resourceful Treatment of Antimony Pentachloride in Waste Fluorination Catalyst［J］. Chemical Production and Technology,2013,20(4):18-21.

［19］ 郝薛文,李力,王杰,等.全氟和多氟烷基化合物的环境风险评估研究现状、不确定性与趋势分析［J］.环境科学,2015,36(8):3106-3118.

HAO X W, LI L, WANG J, et al. Status Quo, Uncertainties and Trends Analysis of Environmental Risk Assessment for PFASs [J]. Environmental Science, 2015, 36(8): 3106-3118.

[20] 雒海通，王宁，鲁磊磊，等.典型涉氟固废处置行业废水中全氟和多氟化合物的污染特征及风险评价[J].环境化学，2025，44(2)：353-363.
LUO H T, WANG N, LU L L, et al. Pollution characteristics and risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substances in wastewater from typical fluorine-related solid waste disposal industries[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44(2): 353-363.

[21] 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 J J, ZHAO J J, MENG X C, 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.

[22] 何源，黄瑛，王瑞慧，等.氟化钙污泥处置及资源化利用[J].环境监测管理与技术，2014，26(2)：12-16.
HE Y, HUANG Y, WANG R H, et al. Disposal and Utilization of Calcium Fluoride Sludge [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(2): 12-16.

[23] 刘帅杰.我国氟化氢的生产现状及发展趋势[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(10)：44-48.
LIU S J. Current status and development trends of hydrogen fluoride production in China [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(10): 44-48.

[24] 马隆飞，廖寅飞，贺玉程，等.赣州某萤石尾矿浮选柱分选试验研究[J].矿产综合利用，2019(2)：89-93.
MA L F, LIAO Y F, HE Y C, et al. Experimental Study on Flotation Column Separation of Fluorite Tailingsin Ganzhou[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2): 89-93.

[25] 冯青舒，陈文胜，王舰，等.从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J].矿冶工程，2022，42(1)：68-71.
FENG Q S, CHEN W S, WANG J, et al. Recovering Associated Fluorite from Tailings of Tungsten-Containing Polymetallic Ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022, 42(1): 68-71.

[26] 陈文平，陈月花，洪发珺，等.云南某尾矿中极低品位萤石的回收试验研究[J].云南冶金，2024，53(5)：43-49.
CHEN W P, CHEN Y H, HONG F J, et al. Recovery Experimental Study of Ultra Low Grade Fluorite in One Tailings of Yunnan[J]. Yunnan Metallurgy, 2024, 53(5): 43-49.

[27] 周政，欧阳安妮，熊文良，等.四川大陆槽稀土尾矿回收萤石实验[J].矿产综合利用，2024，45(4)：43-49.
ZHOU Z, OU YANG A N, XIONG W L, et al. Recovery of Fluorite from a Low-grade Rare Earth Tailing in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 43-49.

[28] 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.https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231118.1440.002.
XIE S X, LI Y B, XUE H, et al. Study on Mineralogy and Flotation Purification of Calcium Fluoride Sludge [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources.https://link.cnki.net/urlid/51. 1251.TD.20231118.1440.002.

[29] HE L, WANG X, ZHOU J, et al. Study on the extraction of valuable components from aluminum electrolysis spent carbon anode by mechanical activation assisted flotation [J]. JOM, 2024, 76(3): 1408-1419.

[30] 任昊晔，张翠玲，常青，等.电解铝废阴极炭的浮选条件优化[J].轻金属，2017(9)：26-31.
REN H Y, ZHANG C L, CHANG Q, et al. Optimization of flotation conditions for spent pot lining carbon of aluminum reduction[J]. Light Metals, 2017(9): 26-31.

[31] WANG Y M, WANG X X, BILAL M. Recovery of carbon and cryolite from spent carbon anode slag of electrolytic aluminum by flotation based on the evaluation of selectivity index [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 1025990.

[32] ZHENG J W, WANG S, WANG X X, et al. Recovery of carbon and cryolite from spent carbon anode slag using a grinding flotation process based on mineralogical characteristics [J]. Separations, 2023, 10(3): 193.

[33] 王重庆，侯晴晴，张雨，等.含锂废铝电解质中回收锂的研究进展[J].金属世界，2024(5)：11-17.
WANG C Q, HOU Q Q, ZHANG Y, et al. Research Progress of Lithium Recovery from Waste Aluminum Electrolyte Containing Lithium[J]. Metal World, 2024(5): 11-17.

[34] 王建萍，叶家铭，林立丰，等.电解铝废渣提锂工艺研究[J].河南化工，2020，37(1)：36-39.
WANG J P, YE J M, LIN L F, et al. Study on the Process of Extrating Lithium Technology from Electrolytic Aluminum Waste Slag[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(1): 36-39.

[35] 许恩乐，覃仁国，郝天祥，等.氯化铝-盐酸体系下冰晶石的浸出动力学和机理[J/OL].化工进展.https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0240.
XU E L, QIN R G, HAO T X, et al. Kinetics and mechanism of cryolite leaching in aluminum chloride and hydrochloric acid system [J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress. https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0240.

[36] MENG L Q, HAO T X, XU E L, et al. Green and efficient separation of fluorine from spent aluminum electrolyte by aluminum sulfate solution: Leaching behavior and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 357: 130089.

[37] 刘志东，俞小花，谢刚，等.碱浸浮选法处理铝电解废旧阴极的工艺研究[J].轻金属，2012(3)：30-33，59.
LIU Z D, YU X H, XIE G, et al. Study on alkaline leaching and flotation process to deal with spent pot linings[J]. Light Metals, 2012(3): 30-33, 59.

[38] 张选，许磊，任义尧，等.超声强化铝电解废阴极炭水浸-碱浸工艺研究[J].中国有色冶金，2025，54(1)：138-148.
ZHANG X, XU L, REN Y Y, et al. Ultrasonic enhanced water-alkali leaching process for aluminum electrolysis spent cathode carbon[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 138-148.

[39] 熊凤，田景卉，刘文芳，等.高压碱浸法处理铝电解废旧阴极炭块[J].有色金属(冶炼部分)，2022(7)：30-37.
XIONG F, TIAN J H, LIU W F, et al. Treatment of Spent Carbon Cathodes from Aluminum Electrolysis by High Pressure Alkali Leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(7): 30-37.

[40] YUAN Y, YU X H, SHEN Q F, 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.

[41] 江俊,尹剑,马路通,等.铝电解大修渣加压碱浸-再生冰晶石工业化技术研究[J].轻金属,2024(8):11-16,34.
JIANG J, YI J, MA L T, et al. Research on industrialization technology of pressurized leaching of overhauling slag and regeneration of cryolite from aluminum electrolysis process[J]. Light Metals, 2024(8): 11-16, 34.

[42] LI J M, YANG Y J, TAO W J, et al. Study on preparation of aluminum fluoride from cryolite [J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107440.

[43] YANG J X, TAO W J, LI J M, et al. Evironmentally friendly comprehensive utilization of retired waste electrolytes of aluminum electrolysis by calcification leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 357: 130175.

[44] YANG K, LI J, HUANG W L, et al. A closed-circuit cycle process for recovery of carbon and valuable components from spent carbon cathode by hydrothermal acid-leaching method [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 318: 115503.

[45] 徐龙隆,马保中,刘玉博,等.硫酸熟化—水浸法从铝电解大修渣中高效提取锂及氟资源化[J/OL].矿冶.https://link.cnki.net/urlid/11.3479.TD.20250522.1127.002.
XU L L, MA B Z, LIU Y B, et al. Efficient lithium extraction and fluorine recovery from aluminum electrolysis spent potlining via sulfation roasting-water leaching process[J/OL]. Mining and Metallurgy. https://link.cnki.net/urlid/11.3479.TD.20250522.1127.002.

[46] BROOKS D G, CUTSHALL E R, BANKER D B, et al. Thermal treatment of spent potliner in a rotary kiln[M]//TOMSETT A, JOHNSON J. Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production. Volume 4. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013: 1044-1048.

[47] HOLYWELL G, BREAULT R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining[J]. JOM, 2013, 65(11): 1441-1451.

[48] WANG Y F, CHEN X P, ZHANG S J, et al. Recycling of spent pot lining first cut from aluminum smelters by utilizing the two-step decomposition characteristics of dolomite [J]. Materials, 2020, 13(22): 5283.

[49] ZHANG T, LIU F P, CHEN H G, et al. Cleaner process for the selective extraction of lithium from spent aluminum electrolyte slag[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024, 12(31): 11797-11808.

[50] 虎兴茂,尚文祥.铝电解槽废阴极炭块高温处理技术的研究与应用[J].有色冶金节能,2020,36(4):22-25.
HU X M, SHANG W X. Study and Application of High Temperature Treatment Technology of Spent Cathode Carbon Block from Aluminum Reduction cell[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2020, 36(4): 22-25.

[51] 唐剑,陈湘清,王波,等.电解铝碳渣低温火法处理技术研究及应用[J].世界有色金属,2021(16):134-137.
TANG J, CHEN X Q, WANG B, et al. Research and application of low temperature fire treatment technology for electrolytic aluminum carbon slag[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 134-137.

[52] 高继岩.铝电解危废碳渣制备氟化铝的研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
GAO J Y. Research on the Preparation of Aluminum Fluoride from Hazardous Carbon Residue in Aluminum Electrolysis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.

[53] LAN J H, GAO J Y, YAN H W, et al. Preparation of aluminum fluoride from carbon residue in aluminum electrolysis cell by roasting-leaching method [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2024, 275: 110271.

[54] 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 X, CHEN R D, CHEN M. Research on Influencing Factors in the Process of Aluminum Fluoride Preparation from Spent Aluminum Electrolyte [J]. Metallurgy and Materials, 2024, 44(4): 157-159.

[55] 何廷树,王敏豪,达永琪,等.含氟污泥的理化性质及其对水泥性能和环境安全性的影响[J].硅酸盐学报,2020,48(8):1295-1301.
HE T S, WANG M H, DA Y Q, et al. Physicochemical Performance of Fluorine-Containing Sludge and Its Effect on Cement Properties and Environmental Safety[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(8): 1295-1301.

[56] DA Y Q, HE T S, SHI C, et al. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123692.

[57] KIM Y J, QURESHI T I. Recycling of calcium fluoride sludge as additive in the solidification-stabilization of fly ash [J]. Journal of Environmental Engineering and Science, 2006, 5(5): 377-381.

[58] ZHAO S Z, LIU B, DING Y J, et al. Study on glass-ceramics made from MSWI fly ash, pickling sludge and waste glass by one-step process[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 271: 122674.

[59] 邢益强,吴晓鹏,潘孟博,等.铝矾土尾矿基陶瓷透水砖的制备及其性能研究[J].中国陶瓷,2021,57(2):46-54.
XING Y Q, WU X P, PAN M B, et al. Research on Preparation and Performance of Bauxite Tailings-based Ceramic Permeable Brick[J]. China Ceramics, 2021, 57(2): 46-54.

[60] 李世江,杨华春,李凌云,等.一种含氟硅渣制备白炭黑的方法:CN118724000A[P].2024-10-01.

[61] 李文瀚.危险废物焚烧过程中重金属与氟的迁移转化及污染控制机理研究[D].杭州:浙江大学,2020.
LI W H. Mechanism study on the transfer and pollution control of heavy metals and fluorine in the incineration of hazardous wastes[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020.