磷氟协同利用制备人造萤石技术及应用进展

杨子旺[1,2,3]，姜　威[1,2,3]，龚　丽[1,2,3]

（1. 云南磷化集团有限公司，云南 昆明　650600；2. 云南云天化股份有限公司 研究院，云南 昆明　650228；
3. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明　650600）

［摘　要］我国高品位天然萤石日趋紧缺、对外依存度上升，磷化工副产氟资源利用率偏低，推动磷氟协同制备高纯人造萤石成为行业绿色转型的关键路径。本文系统梳理全球及中国萤石资源供需格局，重点评述氟硅酸氨解法、氟硅酸钙热解法、碳酸钙法、多源含氟废料法及磷石膏法等主流人造萤石制备工艺，对比各路线的产品纯度、能耗、副产物及工业化成熟度；阐明高纯人造萤石在氟化工、冶金、电池材料、光学元件及生物医学等领域的高值化应用场景与品质匹配要求。研究表明，氟硅酸氨解法、氟硅酸钙热解法工艺成熟、产品纯度高（≥97%），适配酸级萤石需求；磷石膏法等固废利用技术兼具环保与资源效益，具备工程化潜力。未来需聚焦绿色高效工艺开发、跨领域应用拓展及产业链自主可控能力建设，为保障我国氟资源安全、推动磷氟产业低碳循环发展提供技术支撑。

［关键词］磷氟协同；人造萤石；制备工艺；高纯氟化钙；资源利用；高值化应用

［中图分类号］TQ124.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）07-0076-10

Progress in technology and application of phosphorus fluorine synergistic utilization for the preparation of artificial fluorite

YANG Ziwang[1,2,3], JIANG Wei[1,2,3], GONG Li[1,2,3]

（1. *Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*; 2. *Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*; 3. *National Engineering and Technology Research Center for the Development and Utilization of Phosphorus Resource, Kunming* 650600, *China*）

Abstract: China's high-grade natural fluorite is becoming increasingly scarce and its dependence on foreign countries is increasing. The utilization rate of by-product fluorine resources of phosphorus chemical industry is low. The preparation of high-purity artificial fluorite by phosphorus and fluorine synergy has become a key path for the industry's green transformation. The supply and demand patterns of fluorite resources in global and China are systematically reviewed, with a focus on mainstream artificial fluorite preparation processes such as fluorosilicate ammonolysis, fluorosilicate calcium pyrolysis, calcium carbonate method, multi-source fluorine-containing waste method, and phosphogypsum method. The product purity, energy consumption, by-products, and industrial maturity of each route are compared; The high-value application scenarios and quality matching requirements of high-purity artificial fluorite in fields such as fluorine chemical industry, metallurgy, battery materials, optical components, and biomedical research are elucidated. Research has shown that the fluorosilicate ammonium hydrolysis and pyrolysis processes are mature, with high product purity (≥97%), and are suitable for the demand of acid grade fluorite; Solid waste utilization technologies such as phosphogypsum method have both environmental and resource benefits, and have engineering potential. In the future, we need to focus on the development of green and efficient processes, cross disciplinary application expansion, and the construction of independent and controllable capabilities in the industrial chain, in order to provide technical support for ensuring the security of China's fluorine resources and promoting the low-carbon and circular development of the phosphorus and fluorine industry.

收稿日期:2026-05-07

作者简介:杨子旺(2001—　),男,河北石家庄人,研究方向为磷化工领域。

通信作者:姜　威(1985—　),男,湖北鄂州人,正高级工程师,主要从事磷化工质量监督和磷化工研发工作。

基金项目:云南省科技人才与平台计划项目"技术人才培养对象项目姜威"(202405AD350014)

Key words: phosphorus fluorine synergy; artificial fluorite; preparation process; high purity calcium fluoride; resource utilization; high value applications

萤石，主要成分为氟化钙（CaF_2），是自然界中最重要的含氟矿物，也是工业上氟元素的主要来源[1]。萤石凭借优异的化学稳定性与相容性，长期被用来生产氢氟酸，并广泛参与多种无机氟化物的合成过程[2-4]。随着社会的快速发展，其应用已从传统化工、冶金等领域，逐步扩展至新能源、光学器件、生物医药等战略性新兴产业，成为支撑高新技术产业发展的关键原料[5-7]。作为不可再生的战略性资源，萤石的稳定供应对国家经济与战略安全具有重要意义。我国在“十三五”时期已将萤石列为战略性矿产资源，“十四五”时期进一步将其纳入国家资源安全保障体系。

然而，目前我国湿法磷酸生产过程中，氟资源的回收率仍存在较大提升空间。大量氟元素以氟硅酸形式富集，若不能实现高效定向转化，不仅造成战略性氟资源的流失，更会给磷化工企业带来巨大的环保压力。因此，从湿法磷酸源头构建磷氟协同回收体系，发展以工业氟资源为原料的人造萤石制备技术，将含氟副产物转化为高纯人造萤石，已成为磷化工行业实现生态化转型的迫切需求[8]。

本文在梳理萤石资源分布与供需态势的基础上，综述了人造萤石的主要制备路径与应用进展，旨在为构建绿色可持续的磷、氟资源循环利用体系提供理论支撑与技术参考，助力我国人造萤石产业高质量发展。

1　萤石资源概况

1.1　全球天然萤石资源分布格局

萤石作为珍贵的战略性矿产资源，具有不可再生性，广泛分布于亚洲、欧洲、北美洲和非洲四大洲的40多个国家[9]。从区域分布来看，亚洲的萤石资源主要集中在蒙古、中国、泰国；欧洲主要分布在俄罗斯、西班牙及意大利；北美洲主要分布在美国、加拿大和墨西哥；在非洲，南非、摩洛哥、纳米比亚是资源集中地。2018—2025年全球萤石储量变化情况（数据来自美国地质调查局（USGS）《Mineral Commodity Summaries）（2019—2026）》）见图1。从图1可以看出，近年来全球萤石储量总体呈增加趋势。

根据USGS在《Mineral Commodity Summaries 2026》的初步统计，截至2025年年底，全球萤石探明储量为3.244亿t。萤石资源高度集中于少数国家，中国、墨西哥、南非、蒙古4国合计储量约占全球总量的71.5%。如表1所示，中国以约8 720万t的储量位居全球首位，占世界总储量的26.9%；墨西哥以6 850万t（占比21.1%）位列第二；南非与蒙古紧随其后，储量分别为4 150万t（占比12.8%）与3 450万t（占比10.7%）。其他国家萤储量合计占全球总储量的28.5%。

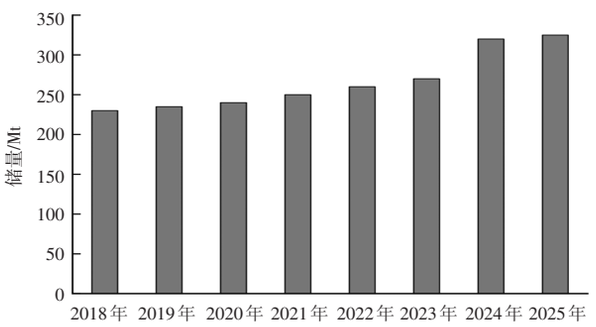

图1　2018—2025全球萤石储量

Fig. 1　Global fluorite reserves from 2018 to 2025

表1　2025年部分国家萤石资源探明储量

Table 1　Proven reserves of fluorite in selected countries in 2025

项目	探明储量/万t	占全球比重/%
全球合计	32 440	100.0
中国	8 720	26.9
墨西哥	6 850	21.1
南非	4 150	12.8
蒙古	3 450	10.7
其他国家合计	9 100	28.5

注：数据来源于USGS《Mineral Commodity Summaries 2026》。

1.2　我国天然萤石资源分布格局

2018—2024年我国萤石查明资源量与探明储量变化情况（数据来源于《中国矿产资源报告》（2025年）及自然资源部矿产资源储量统计表）见表2[10]。表2数据显示，受下游市场需求及技术升级拉动，我国萤石查明资源量呈现稳步增长态势，但其储采比（年末探明储量/产量）却偏低[9]。据美国地质调查局数据显示，2016—2023年，中国萤石平均储采比不到6，国际矿产资源安全警戒线储采比为10，这表明我国萤石资源供给日趋紧张[11]。在此背景下，突破传统依赖天然矿山的模式，聚焦高品位萤石回收与高纯人造萤石制备工艺技术已成为共识。

表2 2018—2024年我国萤石查明资源量与探明储量

Table 2 Identified resources and proven reserves of fluorite in China from 2018 to 2024

年份	查明资源量/万t	探明储量/万t
2018	5 200	4 200
2019	5 300	4 300
2020	5 400	4 200
2021	5 900	5 400
2022	6 300	5 700
2023	7 200	8 600
2024	7 500	8 800

1.3 萤石供需情况

为进一步了解全球萤石的供给格局，本文基于2024年主要生产国的产量进行了分析（见表3），USGS的数据显示，中国以590万t的年产量位居全球首位，占全球总产量（约951万t）的62.0%；墨西哥与蒙古并列第二，产量均为120万t，各占12.6%；南非以38万t（占比4.0%）位列第三。上述4国合计贡献了全球91.2%的供应量，其余国家总和仅占8.8%。中国在萤石产量领域的主导地位，既源于相对丰富的资源储量，也得益于成熟的规模化开采能力及完善的产业链体系。

表3 2024年主要生产国家萤石产量及其占比

Table 3 Fluorite production and share of major producing countries in 2024

项目	产量/万t	占全球总产量比重/%
中国	590	62.0
墨西哥	120	12.6
蒙古	120	12.6
南非	38	4.0
其他国家合计	83	8.8

注：数据来源于USGS《Mineral Commodity Summaries 2025》。

2018—2025年我国萤石进出口情况见图2。由图2可以看出，2018—2021年，我国萤石贸易长期保持净出口格局，年均出口量超过30万t，而进口量不足10万t；2022年，在政策调控与市场供需变化的共同影响下，出口量升至47.7万t；2023年，进口量首次突破百万吨，且规模持续扩大，标志着我国已由传统萤石出口国转变为萤石净进口国；2025年我国萤石进口量超过160万t。进口量持续增加反映出我国萤石产业对外依赖度显著上升，正面临严峻的需求挑战。尽管我国萤石产量占全球总量的70%，但国内高品位天然萤石资源逐渐枯竭，难以满足新兴产业对高纯萤石日益增长的需求。“自给率下降”与“外部依赖上升”的矛盾，迫切需要通过技术创新来实现萤石资源的高效利用与替代。

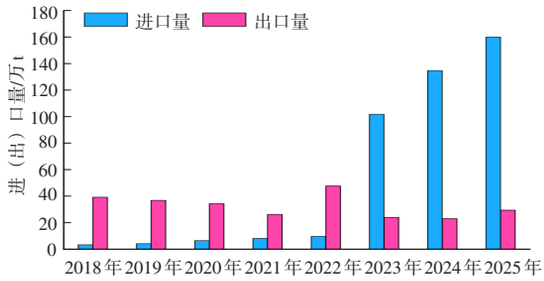

图2 2018—2025年我国萤石进口量、出口量

Fig. 2 Import and export volumes of fluorite in China from 2018 to 2025

注：数据来源于中国海关总署2019—2026年度统计数据；2025年数据为初步统计。

2018—2024中国萤石产量、表观消费量变化情况见图3。数据显示，尽管我国天然萤石产量从420万t提升至650万t，增幅达55%，但同期在新能源、半导体及高端含氟聚合物等战略性新兴产业的强劲拉动下，我国萤石表观消费量由2018年的460万t攀升至2024年的720万t，增幅达57%。消费量增速高于产量增速，导致供需缺口从2018年的40万t持续扩大至2024年的70万t以上，国家萤石资源的供需矛盾日趋凸显。

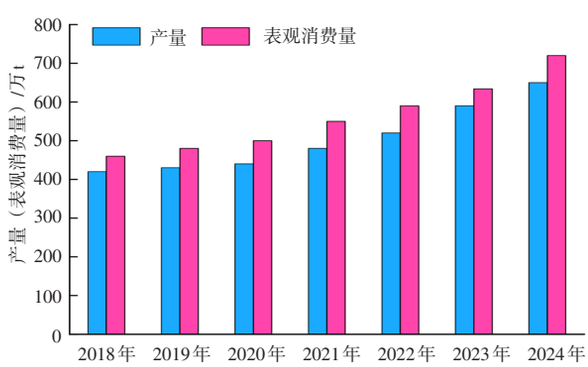

图3 2018—2024年中国萤石产量、表观消费量

Fig. 3 Production and apparent consumption of fluorite in China from 2018 to 2024

注：数据来源于USGS《Mineral Commodity Summaries（2019—2025）》。

综上所述，面对高品位天然萤石资源日益紧张的供给形势，需要实施双轮驱动策略：一方面需要提升高品位萤石资源综合回收技术水平，提高现有资源的循环利用效率；另一方面需要加快推进人造萤石技术攻关，实现工业副产磷、氟资源的高值化定向转化与高纯人造萤石制备。同时，应将萤石资源安全保障纳入国家矿产资源战略体系，为氟化工产业高质量发展和产业链韧性建设提供支撑。

2　人造萤石的制备方法

随着高品位天然萤石储量持续减少与供应日益趋紧，单纯依赖天然萤石难以支撑新兴产业的持续发展。与此同时，磷化工副产氟资源组分复杂、处理难度大，面临高效利用的技术瓶颈，构建磷氟协同的循环体系已成为行业共识[12]。本节聚焦人造萤石的制备路径，评述氟硅酸氨解、氟硅酸钙热解、碳酸钙法等主流工艺，旨在通过工艺对比优化，为解决磷化工废料难题、缓解天然萤石短缺、实现氟资源的高效循环利用提供理论依据与技术支撑。

2.1　氟硅酸氨解法

磷肥生产副产的氟硅酸（H_2SiF_6）是一种强腐蚀性产物。传统处理方式多采用中和或稀释排放，这种做法不仅容易造成环境污染，还会导致氟资源的浪费[13]。而将副产氟硅酸定向转化为人造萤石，成功实现了含氟废弃物的资源化利用。典型的氟硅酸氨解法工艺流程如图4所示。具体反应如下：

$$H_2SiF_6 + 6NH_3 + 2H_2O \longrightarrow 6NH_4F + SiO_2\downarrow ; \quad (1)$$

$$2F^- + Ca^{2+} \longrightarrow CaF_2 。 \quad (2)$$

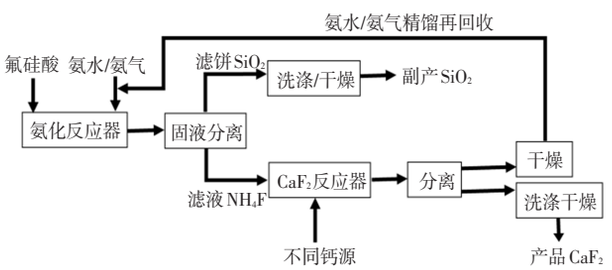

图4　氟硅酸氨解法工艺流程

Fig. 4　Ammonolysis process of fluorosilicic acid

王向新等[14]以磷肥副产氟硅酸为原料，通过氨解反应得到氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，固液分离后，滤饼经洗涤及干燥制得二氧化硅；氟化铵滤液经熟石灰中和生成氟化钙，释放出的氨气经回收后返回氨化工段循环利用。整个工艺流程实现了氟、氨及工艺水的循环，反应条件温和，流程简洁。

施浩进等[15]利用氨气与氟硅酸反应，生成氟化铵溶液及二氧化硅沉淀，经固液分离后，将所得氟化铵溶液用氢氧化钙处理，生成CaF_2并释放氨气，后者经回收后循环利用。最终制得的CaF_2经洗涤、干燥处理后，质量分数可达97.7%，尽管氢氧化钙的原料成本高于碳酸钙，但该工艺实现了氟与氨的高效回收，构建了环境友好的闭环体系。

杨华春等[16]以磷肥副产氟硅酸为原料与氨水进行氨解反应，得到氟化铵溶液和二氧化硅滤饼。所得氟化铵溶液进一步与硫酸钙粉末发生复分解反应，生成CaF_2沉淀；产物经热水洗涤、干燥后，可得质量分数不低于98%的CaF_2产品。该工艺不仅有效利用了磷肥副产氟硅酸，还实现了磷石膏的资源化利用。

2.2　氟硅酸钙热解法

氟硅酸钙作为含氟工业副产物，长期堆放会导致氟离子浸出，不仅引发环境污染，还造成氟、硅等元素的浪费。采用热解法将其转化为人造萤石，是实现氟硅酸钙无害化处置与资源化利用的有效途径之一。该工艺流程简短、环境友好，所得萤石的纯度可达冶金级或化工级标准，由此构建起氟硅协同回收的闭环体系，实现了环境安全与价值提升[17]。氟硅酸钙热解法工艺流程如图5所示。反应如下：

$$CaSiF_6 \xlongequal{} CaF_2\downarrow + SiF_4\uparrow ; \quad (3)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \xlongequal{} 2H_2SiF_6 + SiO_2\downarrow 。 \quad (4)$$

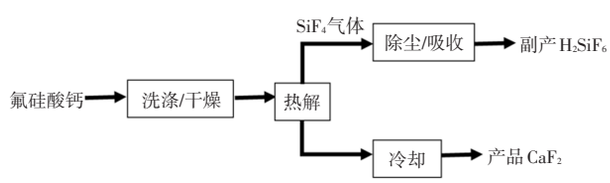

图5　氟硅酸钙热解法工艺流程

Fig. 5　Thermal decomposition process of calcium fluorosilicate

希格尼伦·劳伦特首次以磷矿酸解副产的粗氟硅酸为原料，通过与无水氯化钙反应制备氟硅酸钙，反应产物经固液分离后，再经制浆、过滤、脱水得到氟硅酸钙滤饼；随后将该滤饼进行高温热解，可转化为CaF_2与四氟化硅（SiF_4）气体[18]。研究表明，通过优化氟硅酸浓度及钙盐投加比，该工艺能在温和条件下实现CaF_2的高效合成。这一成果为磷肥行业副产氟资源向高纯氟化钙及氟硅酸的高值化转化提供了切实可行的技术路径。

金桥等[19]将氟硅酸盐在120 ℃下真空干燥3 h，随后置于回转窑中热解，使氟硅酸钙转化为CaF_2和SiF_4。所得CaF_2产品质量分数达98.7%；逸出的SiF_4气体经除尘净化后，可制得质量分数为32.5%的工业级氟硅酸，副产高品质白炭黑（SiO_2纯度达99%）。该工艺流程简洁、无“三废”排放，在实现氟化钙高值化生产的同时，实现了氟硅资源的高效利用。

苗延军[20]以磷肥副产氟硅酸制得的氟硅酸钙二水合物为原料，先在170 ℃下干燥90 min，得到无水氟硅酸钙；再于380 ℃热解80 min，使其分解为CaF_2和SiF_4。所得CaF_2纯度不低于96%，铁、铝、钾等杂质含量低，各项指标符合市售萤石标准。

张小霞[21]开发了一种以磷肥副产氟硅酸与电石灰（主要成分为$Ca(OH)_2$）为原料，联产四氟化硅和高纯人造萤石的工艺。该工艺首先采用盐酸溶解电石灰制得氯化钙溶液，随后将该溶液与氟硅酸反应生成氟硅酸钙，再经热解得到CaF_2及SiF_4。所得CaF_2质量分数达96.0%，指标均符合萤石行业标准YB/T 5217—2019要求。

2.3 碳酸钙法

在磷肥副产氟硅酸废液亟须无害化处置的背景下，以碳酸钙（$CaCO_3$）为钙源制备人造萤石的工艺展现出广阔的应用前景。该路线利用来源广泛且廉价的$CaCO_3$生产高附加值的人造萤石产品，实现了生态效益与经济效益的双重提升。随着天然萤石品位下降和环保成本增加，该法在全成本核算下将更具竞争力。碳酸钙法工艺流程如图6所示，其反应如下：

$$3CaCO_3 + H_2SiF_6 \longrightarrow 3CaF_2 + SiO_2 + 3CO_2\uparrow + H_2O。 \quad (5)$$

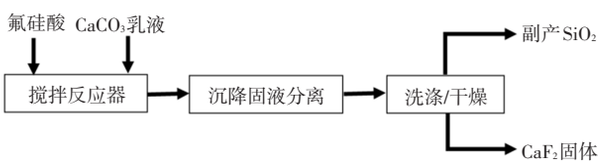

图6 碳酸钙法工艺流程

Fig. 6 Calcium carbonate-based process

Fedorov等[22]开发了一种基于碳酸钙与氟化钾溶液反应制备高纯人造萤石的工艺。研究采用方解石悬浮液与氟化钾溶液在常温常压下反应1 ~ 3 d，成功制得质量分数高达98%的立方晶系CaF_2，且产物分散性高、流动性好。该路线条件温和、形貌可控，实现了碳酸钙向人造萤石的高值转化。但反应周期长、原料成本高及循环利用困难等问题制约了其工业化应用，工艺流程尚待进一步优化。

Bayer/Kahchemie公司采用碳酸钙与氟硅酸反应制得氟化钙[23]。该工艺通过调控反应体系中的水含量以维持碳酸钙的饱和浓度环境，并将反应pH控制在3.9，所得CaF_2质量分数可达98%以上。然而，产物氟化钙与副产二氧化硅的分离是该技术面临的挑战。有研究提出引入微量絮凝剂来提高固液分离效率，但絮凝剂会影响产物纯度，仍需进一步探索。

Kim等[24]通过调控碳酸钙与氟硅酸反应的化学计量比，成功制备出高纯度CaF_2。研究表明，氟硅酸逐步解离释放F^-，与$CaCO_3$溶解释放的Ca^{2+}结合生成CaF_2晶体；与此同时，水相中的SiF_6^{2-}发生水解，会与生成的SiO_2及CaF_2晶体在颗粒表面反应，形成一层复合包覆结构，该结构可以提升CaF_2纯度与热稳定性。

薛彦辉等[25]提出了一种以氟硅酸与石灰石为原料，联产高纯氟化钙与偏硅酸钠的工艺。该工艺将氟硅酸与石灰石反应，生成含CaF_2和SiO_2的混合料浆；混合料浆中的SiO_2与氢氧化钠溶液反应，转化为偏硅酸钠；经固液分离后，所得CaF_2收率超过95%。该技术具有流程简洁、CaF_2纯度高及氟资源利用率高等优势；但受限SiO_2的反应活性，偏硅酸钠的产率有待提高。

2.4 含氟废液法

化工、冶金、电子、光伏等行业排放的废水中常含有高浓度氟化物，易造成水体氟污染，因此含氟废液的处理一直是国内外研究的热点。目前，化学沉淀法是处理含氟废液的主流工艺，即向含氟废液中加入钙源，生成氟化钙，从而实现氟的去除。

翁祖增等[26]开发了一种“混凝沉淀–流化床结晶”技术用于含氟废水的净化。首先向含氟废水中加入氢氧化钙进行混凝沉淀，沉淀输送至人造萤石制程装置，上层清液进入流化床结晶反应器，通过氯化钙与氢氧化钠调控体系pH，使残余氟离子成核并定向生长，最终制得质量分数为90% ~ 95%的CaF_2，输送至人造萤石制程与混凝沉淀按不同比例混合，最终生成不同类型、不同级别的萤石成品。该工艺适用于不同浓度的含氟废水处理，具有氟资源回收率高、无二次污染等优点，但工程化应用需配套流化床结晶器及造粒、干燥等设备，投资较大。

徐兵等[27]提出了一种基于含氟废酸制备高纯人造萤石的工艺。首先将$Ca(OH)_2$、$CaCO_3$、CaO、$CaCl_2$等钙源与废酸混合搅拌，加入NaOH调节体系pH，经分离、洗涤后得到CaF_2粗品。对于杂质含量较低的粗品，经干燥、破碎即可得到纯度不低于98%的CaF_2；对于杂质含量较高的粗品，则需进行煅烧与细化处理，并结合多级除渣工艺去除杂质，直至CaF_2纯度达到特级品标准（质量分数≥98%）。该技术实现了含氟废酸中氟资源的高效回收与高纯人造萤石的绿色制备，但操作烦琐、化学试剂种类复杂，成本较高。

2.5 含氟废渣法

在铝电解、磷化工、冶炼及钢铁生产等工业过程中，会产生大量含氟固体废弃物（如铝电解废渣、大修渣、氟化盐废渣等）。目前，填埋是处理这些含氟废渣的主要方法，但该法易造成土壤和地下水的二次污染。因此，如何安全、高效地资源化利用含氟废渣，实现“以废治废、变废为宝”的双

重目标，成为该领域的关键方向。

马红周等[28]开发了一种处理含氟废渣（主要成分为CaF_2、$CaCO_3$、$Al(OH)_3$和SiO_2）并制备氟化钙的工艺。该工艺首先利用乙酸选择性溶解$CaCO_3$释放Ca^{2+}；随后加入氟化铵引入F^-，促使游离Ca^{2+}沉淀为CaF_2。该工艺流程简短、试剂可循环、无二次污染，有效消除了产物包裹导致的反应抑制，大幅度提高了氟和钙回收率。

Baranov等[29]对电解铝行业产生的含氟废渣进行处理，并将其转化为氟化钙。首先用氢氧化钠溶液对含氟废渣进行碱浸，使其中的氟以氟化钠（NaF）形式溶出；随后向浸出液加入石灰乳，生成CaF_2。经固液分离、洗涤及干燥后，所得CaF_2可回用于铝电解质体系，实现了氟的循环利用。目前，该工艺已在俄罗斯布拉茨克铝厂实现工业化应用，有效缓解了电解铝行业废渣的处理压力，兼具良好的环境效益与经济效益。反应如下：

$$2NaF + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaF_2\downarrow + 2NaOH。 \quad (6)$$

2.6 磷石膏法

磷石膏作为湿法磷酸生产过程中的主要固体废弃物，其大量堆存不仅占用土地资源，还存在环境污染风险，成为制约磷化工行业绿色发展的关键瓶颈。传统磷石膏处理方式以堆存或建材利用为主，但存在附加值低、消费量有限等问题。近年来，基于磷石膏中钙资源的高效转化利用，开发以磷石膏为原料制备人造萤石的新技术，已成为实现磷化工固废资源化与氟资源协同开发的重要路径。

Dong等[30]开发了一种基于电解铝大修渣与脱硫磷石膏反应制备萤石的工艺。该技术将大修渣（富含NaF、Na_3AlF_6等可溶性氟化物及碳质）与脱硫磷石膏（主要成分为$CaSO_4$）混合，在还原性气氛下进行焙烧，促使$CaSO_4$与氟化物发生固相复分解反应，焙烧熟料经浮选分离后，CaF_2质量分数达87.4%。该技术通过特定化学反应将磷石膏中的钙转化为CaF_2，不仅解决了电解铝大修渣的环境风险难题及脱硫磷石膏堆放困扰，还实现了从废弃物到高附加值氟化工原料的转化，契合循环经济与生态产业发展的核心要求。主要反应式如下：

$$2NaF + CaSO_4 \longrightarrow CaF_2 + Na_2SO_4; \quad (7)$$

$$2Na_3AlF_6 + 3CaSO_4 \longrightarrow 3CaF_2 + 3Na_2SO_4 + 2AlF_3; \quad (8)$$

$$2AlF_3 + 3CaSO_4 \longrightarrow 3CaF_2 + Al_2(SO_4)_3。 \quad (9)$$

Zhou[31]以磷石膏为原料制备高纯人造萤石。该方法首先通过多级净化去除磷石膏中的杂质，再与活性炭混合，在氮气氛围下煅烧，使$CaSO_4$分解，最后将酸浸钙液与氟化铵反应生成CaF_2。通过优化实验条件，制备出质量分数>98%、平均粒径约为70 nm的CaF_2（具有较高的比表面积和反应活性）。该工艺实现了磷化工与氟化工的有效衔接，为磷石膏高值化利用、缓解天然萤石资源短缺、解决磷石膏堆存污染问题提供了技术路径。

2.7 其他方法

Pandurangappa等[32]以氯化钙和氟化铵为前驱体，在水相中分别采用共沉淀法与水热法合成了CaF_2，并比较了两种方法对产物结构与性能的影响。结果表明，两种方法均成功制备出立方结构的萤石晶体。其中，水热法所得样品晶粒更小（20～28 nm）、团聚程度更低、形貌均匀分散；而共沉淀法产物粒径较大（30～35 nm），团聚明显。

Bartůněk等[33]以生物质灰为钙源，绿色合成了氟化钙。该工艺首先通过水洗、煅烧和碱浸处理木屑灰，去除残余碳、硅、铝等杂质，获得高纯钙源；随后将钙源与氟化铵在乙酸钠三水合物熔体中进行反应，得到纯度较高、形貌均一且分散性良好的CaF_2。虽然该方法目前多处于实验室阶段，且与磷化工关联度不如前述工艺紧密，但其契合绿色化工理念，为人造萤石的绿色制备开辟了新途径。

云南磷化集团有限公司[34]针对磷酸生产过程中副产的含氟硅胶，开发了一种利用含氟硅胶制备白炭黑并联产氟化钙的清洁工艺。该技术首先在超声振荡辅助下，利用NaOH溶液溶解含氟硅胶中的二氧化硅生成水玻璃，随后向水玻璃溶液中加入CaO或$Ca(OH)_2$沉淀氟离子并过滤分离。洗涤、烘干得CaF_2产品（质量分数＞97%），最后通过喷雾反应器使滤液与硫酸快速反应制得高纯度的白炭黑（质量分数>98%）。该路线实现了磷化工废酸的全组分高值化利用，具有反应效率高、能耗低、无废水废渣排放等优点。但该工艺对原料中硅氟含量有一定要求，且需配套超声与喷雾设备，初期投资成本相对较高。

2.8 各工艺路线对比及下游应用标准匹配性分析

通过对比上述几种主要的人造萤石制备工艺（表4）可以看出，氟硅酸氨解法、氟硅酸钙热解法及碳酸钙法凭借产品纯度高、副产物附加值高以及工艺成熟度高等优势，目前已成为工业化应用的主流技术路线，是适合磷化工企业氟资源回收的首选路线。

各工艺路线制备的人造萤石，其实际应用价值

表4 人造萤石制备工艺对比

Table 4 Comparison of preparation processes for synthetic fluorite

项目	$w(CaF_2)$/%	主要副产物	原子经济性	能耗	环境效益	适合规模	成熟度
氟硅酸氨解法	≥97	白炭黑、氨水	高(氨循环,钙氟利用率高)	中(常温常压为主)	实现氨循环利用,无废液排放	大型	工业化
氟硅酸钙热解法	≥96	氟硅酸、白炭黑	高(氟硅联产,循环利用)	高(>300 ℃高温热解)	实现了氟硅全资源化	大型	工业化
碳酸钙法	≥95	白炭黑	中(产生CO_2气体)	低(常温反应)	解决了磷肥废酸,但产生CO_2气体	大型	工业化
含氟废料法	≥90		中(取决于废料组成)	中(视具体工艺而定)	消纳环境风险高危废	中型	中试/工业化
磷石膏法	87.4 ~ 98.0		高(固废协同利用)	中高(涉及焙烧)	消纳大宗磷石膏固废	中大型	中试
其他法				低		中小型	实验室阶段

最终取决于产品纯度及杂质含量能否满足下游行业的要求。在现行评价体系中，通常将萤石产品划分为高纯级（≥99.5%）、酸级（≥97%）、陶瓷级（85% ~ 96%）及冶金级（≥65%）；对于不同的氟化钙产品，还需进一步参照GB/T 27804—2011《氟化钙》的相关指标。各品级人造萤石的核心指标与应用场景详见表5。

氟硅酸氨解法所制CaF_2产品质量分数可达97% ~ 98%，与酸级萤石品级吻合，是氟化工生产优选的工艺路线。该路线制备的CaF_2可直接用于生产无水氟化氢，推动“磷肥副产–人造萤石–无水氟化氢”的闭环利用。

表5 各品级人造萤石的核心指标与应用场景

Table 5 Key indicators and application scenarios of different grades of artificial fluorite

品级	$w(CaF_2)$/%	核心指标	主要应用场景
高纯级	≥99.5	各类杂质(金属离子、有机物等)质量分数控制到10^{-6}级	电池、光学器件、生物材料等高端应用
酸级	≥97	$w(SiO_2)$≤1.5%,$w(CaCO_3)$≤1%,另需控制Pb、As等有害元素	氟化工(氢氟酸、氟化物)
陶瓷级	85~96	$w(SiO_2)$≤3%,$w(CaCO_3)$≤1.5%,$w(Fe_2O_3)$≤0.2%	玻璃、水泥、陶瓷等建材行业
冶金级	≥65	$w(SiO_2)$≤32%,$w(CaCO_3)$≤5%,需额外控制$w(S)$≤0.3%和$w(P)$≤0.05%	钢铁、有色金属冶炼助溶剂等

氟硅酸钙热解法所得CaF_2产品质量分数可达96% ~ 98%，匹配于陶瓷级和冶金级萤石的应用场景，部分高纯产品也满足酸级萤石要求。

碳酸钙法的CaF_2产品质量分数在95% ~ 98%。经工艺优化后的CaF_2（质量分数≥97%）可用于酸级萤石场景；质量分数在85% ~ 96%的产品则适用于陶瓷级或冶金级领域。

含氟废液法和含氟废渣法是以化学沉淀法为主，所得CaF_2质量分数通常在90% ~ 95%，杂质含量较高，主要用于钢铁及有色金属冶炼助熔。

磷石膏法的产品质量分数波动范围较大（87.4% ~ 98%），低纯度CaF_2（质量分数87% ~ 90%）可满足冶金级萤石要求；高纯度CaF_2（质量分数≥97%）经净化后可满足酸级萤石要求，进入氟化工市场。

其他方法（如水热法、生物质灰合成法等实验室阶段路线）的产物纯度达到高纯级标准（质量分数≥99.5%），但受限于生产成本和规模放大等问题，目前仍难以实现工业化应用。

总体而言，未来人造萤石产业的发展将呈现并行的格局：一方面继续优化成熟工艺以生产高纯萤石替代天然资源；另一方面，应着力突破磷石膏法或固体废弃物利用技术的工程化难题，以实现磷化工产业的绿色闭环。

3 人造萤石的应用场景

近年来，随着制备工艺日益成熟，人造萤石凭借可控的纯度、粒径、形貌及独特的功能，其应用已突破单一的替代角色，逐步拓展至氟化工、冶金助熔、电池材料、高端光学元件及生物医学等领域，成为支撑行业发展的关键功能材料。在此背景下，系统梳理人造萤石的应用场景，不仅有助于推动其高值化利用，也对促进氟资源的循环利用与可持续发展具有重要意义。

3.1 化工行业

无水氟化氢（AHF）作为氟化工产业链的基石，其原料品质制约着下游高附加值产品的性能。面对高品位天然萤石供应日益严峻的趋势，高纯度人造萤石凭借其超低杂质含量显著降低了AHF产品的金属残留风险，成为保障氟化工产业安全及AHF品质稳定的新来源[35]。

以人造萤石为原料制备AHF的工艺路线一般分为3个阶段：一是高纯前驱体的制备，以磷肥副产氟硅酸为氟源，在钙源种类、pH环境、晶型导向等协同调控下，制备出质量分数≥98%的高纯人造萤石。二是反应与提纯，将人造萤石与酸源（由发烟硫酸、回收浓硫酸及稀硫酸配成）在回转窑或反应炉中反应，生成氢氟酸气体，再经高效除尘、多级冷凝、精馏提纯及脱气处理等工序，制得AHF[36]；三是尾气循环回收，利用浓硫酸吸收及水洗系统回收尾气中残留氟组分，副产工业级氟硅酸，实现了氟元素的闭环循环[37]。该路径构建了“磷肥副产–人造萤石–无水氟化氢–高端氟材料”的绿色产业链闭环，推动氟化工行业可持续高质量发展。

3.2　冶金行业

萤石作为传统冶金工艺中的核心助熔剂，对冶炼效率、能耗控制及金属纯度具有决定性影响。面对天然萤石资源日益枯竭的挑战，人造萤石凭借其稳定可控的高纯度与极低的杂质含量，成为替代传统萤石助熔剂的理想选择。作为高效助熔剂，它可精准调控熔渣熔点与流动性，有效规避因杂质波动引发的质量问题，从而显著提升钢铁及有色金属冶炼的效能与稳定性，在冶金工业中获得广泛应用[38]。

在粉末冶金与高能燃烧领域，Ji等[39]将人造萤石作为燃烧强化剂应用到工业铝粉燃烧过程。研究发现，掺入微量氟化钙后能降低局部温度，改善高温熔体的流动性，从而提升铝粉的燃烧反应速率，并抑制高温下颗粒的团聚。

在金属还原冶炼领域，Jiang等[40]将萤石引入氧化镁真空碳热还原炼镁工艺中。结果表明，萤石凭借优异的助熔特性，有效解决了因界面接触受限而引发的传质问题。同时，萤石表现出的独特化学活化效应，使反应能够在更低温度和更短时间内完成。

在金属回收领域，针对锡铁合金中回收难度大、运行成本高的问题，Su等[41]利用人造萤石优异的助熔与活化特性，降低了锡铁高效分离的能垒，在温和条件下实现了锡的选择性提取。该方法不仅提高了锡回收率与产品纯度，还缩短了反应时间、降低了热能消耗，为解决合金中金属的回收难题提供了新思路。

3.3　电池材料

随着全球能源转型的深入，传统电池体系正面临稳定性不足、效率偏低及安全性差等问题，面临技术迭代压力[42]。高纯人造萤石凭借其高纯度、高比表面积、高反应活性和精确可控的晶体结构，在新能源电池材料中展现出独特优势，它可显著提升电池的离子电导率、循环稳定性和热安全性[43]。因此，高纯人造萤石正成为推动电池产业向“高效率、长寿命、高安全”发展的关键材料，助力固态电池等新一代技术的突破。

在光伏电池领域，萤石已成功应用于高性能表面防护涂层的工业化制备。Maqsood等[44]研究表明，将高纯度萤石引入太阳能电池表面防护体系，可显著提升电池组件的光捕获能力和转换效率，有效抑制雨水滞留和灰尘附着，减少因表面污染导致的光学损耗，确保光伏电池持续稳定的高发电量输出。

在高能锂硫电池领域，人造萤石作为关键功能组分被引入电池隔膜修饰工艺。Jing等[45]研究发现，经人造萤石修饰的电池隔膜可构建特殊的离子传输通道：一方面有效阻断硫化物的跨膜穿梭，抑制正极活性物质流失；另一方面保障锂离子流均匀分布，遏制负极锂枝晶的生长，从而显著提升锂硫电池体系的循环稳定性与器件安全性。

3.4　光学材料

随着现代光学系统不断向“更高能量密度、更宽光谱响应范围、更小器件集成尺寸”的方向演进，其对光学材料的性能提出了前所未有的严苛要求。通过化学沉积或溶胶–凝胶法制备的人造萤石，可实现纳米级表面粗糙度和特定晶面取向，满足对光学元件的极端性能需求。在此背景下，高纯度人造萤石早已超越传统光学玻璃替代品的角色，正日益成为支撑下一代光子技术发展的核心基础材料。

在极端高能激光与精密制造领域，人造萤石解决了传统材料难以承受的强光损伤与大口径加工难题。Hu等[7]研究表明，采用高纯人造萤石制造的大尺寸核心光学元件，展现出优异的损伤耐受能力与精准调控能力，使激光装置能够保持高效的能量传输率及长期运行稳定性，为激光加工等前沿应用提供了关键材料保障。

在光电子系统领域，Loiko等[46]开创性地将高纯人造萤石引入集成光子学与紧凑型激光器的制备工艺。该研究证实，人造萤石凭借低光学吸收损耗与高热导率的优势，有效解决了光传输损耗与高热负荷难散热两大难题，使激光器在微米尺度下依然保持高能量转换率与稳定性。该策略显著缩小了器件体积并降低了系统复杂度，有力推动了光电子产业的发展。

3.5　生物医学

随着纳米合成技术与表面工程学的突破性进

展，人造萤石凭借其可调的表面化学特性、优异的生物相容性及独特的离子可控能力，在生物医学领域展现出广阔的应用前景。

在生物诊疗一体化领域，人造萤石纳米颗粒因其低细胞毒性、良好的生物相容性及可调控的表面功能化能力，成为构建诊疗一体化平台的理想载体[47]。在体内应用方面，可通过功能化修饰实现对特定细胞靶向识别，用于细胞标记及药物示踪；在体外诊断方面，则可实现对肿瘤标志物等疾病相关分子的高灵敏度检测，为早期疾病诊断提供了新型技术平台。

在口腔修复材料领域，高纯人造萤石作为关键功能性无机填料，同样展现出显著的应用潜力。Cao等[48]将氟化钙与二氧化硅组装为核壳结构的纳米颗粒，该结构在保持高比表面积与良好相容性的同时，提升了复合材料的弯曲强度、压缩强度和显微硬度。同时，采用化学共沉淀法合成的高纯人造萤石在口腔环境中可作为“活性氟离子储库”，维持局部氟浓度并实现氟离子的可控释放，从而赋予牙科复合材料内在的防龋与抗菌功能[49]。

4 结论与展望

我国萤石资源储量虽居全球前列，但存在高品位矿占比低、开采强度大、出口依赖度高和战略储备不足等问题，氟资源安全风险日益严峻。在此背景下，多种利用工业副产物制备人造萤石的工艺，不仅是缓解天然萤石供需压力的核心路径，更是推动磷、氟化工行业资源化利用与绿色低碳转型的战略突破口。本文梳理了多源氟资源制备高纯人造萤石的工艺路径及应用进展。结果表明，相较于天然萤石，人造萤石在化学纯度与微观形貌等方面表现更优，具备突出的发展潜力。在应用层面，其角色已从天然萤石资源替代品，跃升为支撑氟化工、新能源及生物医学等战略性产业发展的关键基础材料。

展望未来，推动人造萤石产业的高质量发展需在以下3个方面实现协同突破：一是深化磷氟协同的工艺创新。开发更绿色、高效、低成本的规模化制备技术，通过定向调控材料的结构与性能，满足多种应用场景的需求。二是强化跨领域融合与应用。深入挖掘人造萤石在高端含氟聚合物、电池、光学元件及其他高价值领域的应用潜力，构建多元化应用场景，提升产品附加值。三是提升战略定位与资源安全保障能力。将人造萤石纳入国家矿产资源安全保障体系，完善资源配置，着力构建自主可控、韧性安全的磷氟化工产业链，为我国人造萤石产业链安全稳定与相关产业高质量发展筑牢根基。

[参考文献]

[1] 李翠芬,孙景敏,李荣改,等. 河南某萤石矿选矿工艺流程试验研究[J]. 矿业研究与开发,2022,42(12):36-40.
Li Cuifen, Sun Jingmin, Li Ronggai, et al. Experimental study on beneficiation process of a fluorite ore in Henan [J]. Mining Research and Development, 2022, 42(12): 36-40.

[2] Cheng Sheng, Li Mei, Gao Kai, et al. Mechanism of phthalic acid collector in flotation separation of fluorite and rare earth[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(1): 118-126.

[3] Safronikhin A, Ehrlich H, Lisichkin G. Double-jet precipitation synthesis of CaF_2 nanoparticles: The effect of temperature, solvent, and stabilizer on size and morphology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 1182-1188.

[4] 刘正东,姜威,龚丽. 湿法磷酸生产中提高氟收率的技术方案[J]. 生态产业科学与磷氟工程,2025,40(7):41-45.
Liu Zhengdong, Jiang Wei, Gong Li. Technical scheme for improving fluorine yield in wet-process phosphoric acid production [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(7): 41-45.

[5] Britton R, Gouverneur V, Lin Jinhong, et al.Contemporary synthetic strategies in organofluorine chemistry [J]. Nature Reviews Methods Primers, 2021, 1(1): 2662-8449.

[6] 黄颖兴,杨选江,杜金花,等. 某萤石矿工艺矿物学与选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发,2023,43(7):199-204.
Huang Yingxing, Yang Xuanjiang, Du Jinhua, et al. Experimental study on process mineralogy and beneficiation of a fluorite ore[J]. Mining Research and Development, 2023, 43(7): 199-204.

[7] Hu Xiaolong, Li Wei, Qu Minhao, et al. Magnetically controlled homogenized plasma-assisted mechanochemical lapping of calcium fluoride optical components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2025, 343: 118993.

[8] 王振亮,鲁瑞君,林天亮,等. 浅谈世界萤石资源现状及萤石产业发展方向[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(3):3-5,8.
Wang Zhenliang, Lu Ruijun, Lin Tianliang, et al. Discussion on the situation of world fluorite resources and the development direction of fluorite industry [J]. China Non-Metallic Minerals Industry, 2013 (3): 3-5,8.

[9] 张必欣,李政,陈从喜,等. 中国萤石资源形势分析及开发利用现状研究[J]. 中国矿业,2025,34(2):306-313.
Zhang Bixin, Li Zheng, Chen Congxi, et al. Analysis of the situation of fluorite resource in China and research on the current status of development and utilization[J]. China Mining Magazine, 2025, 34(2): 306-313.

[10] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告(2025)[M]. 北京: 地质出版社, 2025.

[11] 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 Chinese Journal of Process Engineering,

2023, 23(1): 1-14.

[12] 朱建国,袁浩. 磷矿加工中副产氟硅酸及其盐的综合利用[J]. 贵州化工,2007,32(3):34-36.
Zhu Jianguo, Yuan Hao. Comprehensive utilization of fluosilicic acid and silicofluoride as by product from processing the phosphate ore [J]. Guizhou Chemical Industry, 2007, 32(3): 34-36.

[13] 张永明. 磷矿加工中副产氟硅酸制氢氟酸工艺技术及研究进展[J]. 河南化工,2023,40(9):12-15.
Zhang Yongming. Process technology and research progress of hydrofluoric acid production from by-product fluosilicic acid in phosphate rock processing[J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(9): 12-15.

[14] 王向新,董文胜. 以氟硅酸为原料生产无水氟化氢新工艺[J]. 化工设计,2011,21(6):3-5.
Wang Xiangxin, Dong Wensheng. New process of production of anhydrous hydrogen fluoride from fluosilicic acid[J]. Chemical Engineering Design, 2011, 21(6): 3-5.

[15] 施浩进,丁铁福,杨波,等. 氟硅酸制备HF和CaF_2生产方法简述[J]. 有机氟工业,2019,9(3):54-57.
Shi Haojin, Ding Tiefu, Yang Bo, et al. Review on preparation of HF and CaF_2 by fluosilicic acid[J]. Organo-Fluorine Industry, 2019, 9(3): 54-57.

[16] 杨华春,岳浩东,崔艺馨,等. 一种基于氟硅酸氨解制备氟化钙联产氟化氢的方法:CN121020508A[P]. 2025-11-28.

[17] 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 Shijiang. Current status and development trends of comprehensive utilization of fluorine and silicon resources [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(3): 1-8.

[18] 赵陈,肖飞彪,王志昆,等. 氟硅酸制取氢氟酸研究进展[J]. 有机氟工业,2020,9(3):32-38.
Zhao Chen, Xiao Feibiao, Wang Zhikun, et al. Research progress in the preparation of hydrofluoric acid from fluosilicic acid[J]. Organo-Fluorine Industry, 2020, 9(3): 32-38.

[19] 金桥,舒伟锋,贾雪枫,等. 一种以氟硅酸盐为原料制备氟化盐联产氟硅酸的方法:CN113955721A[P]. 2022-01-21.

[20] 苗延军. 氟硅酸钙热解制备四氟化硅的工艺研究[J]. 当代化工研究,2022(7):153-155.
Miao Yanjun. Study on pyrolysis process of silicon tetrafluoride prepared from calcium fluosilicate [J]. Modern Chemical Research, 2022 (7): 153-155.

[21] 张小霞. 利用氟硅酸与电石灰制备四氟化硅工艺研究[J]. 无机盐工业,2021,53(9):88-91.
Zhang Xiaoxia. Study on preparation process of silicon tetrafluoride from fluosilicic acid and electric lime[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(9): 88-91.

[22] Fedorov P P, Luginina A A, Alexandrov A A, et al. Transformation of calcite $CaCO_3$ to fluorite CaF_2 by action of KF solution [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2021, 251: 109898.

[23] 樊惠,张宗凡,罗康碧,等. 人造萤石生产方法及应用进展[J]. 无机盐工业,2014,46(2):14-17.
Fan Hui, Zhang Zongfan, Luo Kangbi, et al. Production methods and application progress of synthetic fluorite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(2): 14-17.

[24] Kim D S, Lee C K. Surface modification of precipitated calcium carbonate using aqueous fluosilicic acid [J]. Applied Surface Science, 2002, 202(1-2): 15-23.

[25] 薛彦辉,郭婷婷,王坤,等. 氟硅酸钙法制氟化氢联产偏硅酸钠新工艺研究[J]. 无机盐工业,2011,43(12):45-46.
Xue Yanhui, Guo Tingting, Wang Kun, et al. New technology of copreparing hydrogen fluoride and sodium metasilicate by hydrofluosilicic acid method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(12): 45-46.

[26] 翁祖增,王文元,何平,等. 含氟废水回收制取高纯人造萤石工艺:CN105905933B[P]. 2018-03-30.

[27] 徐兵,杨文滨,陆美华,等. 一种利用含氟废酸制备人造萤石的方法和人造萤石:CN117843025A[P]. 2024-04-09.

[28] 马红周,党煜博,王耀宁,等. 含氟渣转型制备氟化钙试验研究[J]. 湿法冶金,2025,44(3):353-360.
Ma Hongzhou, Dang Yubo, Wang Yaoning, et al. Preparation of calcium fluoride by transformation of fluorine-containing slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 353-360.

[29] Baranov A N, Gavrilenko A A, Volyanskii V V, et al.Technology for Preparing Calcium Fluoride from Aluminum Production Waste [J]. Metallurgist, 2017, 61(5/6): 485-490.

[30] 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 Engineering, 2025, 13(5): 117881.

[31] Zhou Lushan. Preparation of Calcium Fluoride using Phosphogypsum by Orthogonal Experiment[J]. Open Chemistry, 2018, 16(1): 864-868.

[32] Pandurangappa C, Lakshminarasappa B N, Nagabhushana B M. Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2): 592-595.

[33] Bartůněk V, Ulbrich P, Pinc J, et al. Fine fluorite nanoparticles synthesized from biomass ash[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2018, 216: 112-117

[34] 徐忠兵,何宾宾,姜威,等. 一种含氟硅胶制备白炭黑联产氟化钙的方法:CN119143166A[P]. 2024-12-17.

[35] 高永璋,湛景震,高志勇. 我国萤石中氟资源开发利用进展及建议[J]. 生态产业科学与磷氟工程,2025,40(7):1-5.
Gao Yongzhang, Zhan Jingzhen, Gao Zhiyong. Progress and suggestions on the development and utilization of fluorine resources from fluorite in China [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(7): 1-5.

[36] 朱博超,章志成. 电子级氢氟酸研究进展[J]. 辽宁化工,2023,52(8):1217-1219.
Zhu Bochao, Zhang Zhicheng. Research progress on electronic-grade hydrofluoric acid [J]. Liaoning Chemical Industry, 2023, 52(8): 1217-1219.

[37] 刘禹博,郭其景,杨华春,等. 萤石生产高纯氢氟酸工艺研究进展[J]. 当代化工研究,2024(6):9-11.
Liu Yubo, Guo Qijing, Yang Huachun, et al. Research progress of high-purity hydrofluoric acid production from fluorite[J]. Modern

(下转第117页)