冰晶石合成研究进展

黄天应[1]，赵英刚[2]，夏飞龙[3]，毛炜祺[3]

（1. 云南瓮福云天化氟化工科技有限公司，云南 昆明 650000；2. 贵州瓮福开磷氟硅新材料有限公司，贵州 开阳 550300；
3. 贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司，贵州 福泉 550500）

［摘 要］冰晶石（Na_3AlF_6）作为电解铝工业不可替代的助熔剂，其高效、绿色合成技术的开发对铝工业节能减排与氟资源循环利用意义重大。系统综述了冰晶石合成技术的最新研究进展，根据氟原料来源的不同，重点阐述氢氟酸法、氟硅酸法/氟硅酸盐法以及其他方法。氢氟酸法工艺可控性强、产品品质高，但面临萤石资源依赖与强腐蚀性难题；氟硅酸法原料成本低廉且能协同回收硅资源，但需解决硅杂质深度脱除的挑战；利用铝电解废渣、二次铝灰等二次资源的新兴方法，在废弃物资源化与氟污染协同控制方面潜力巨大，然而亟须突破复杂体系中杂质分离与工程放大等瓶颈。分析指出，当前研究存在对杂质遗传演化规律认识不足、工程放大基础薄弱以及合成品质与电解应用性能脱节等共性问题。展望了未来发展方向，应强化多工序系统集成与优化，并构建以电解应用数据为核心的逆向设计体系，推动冰晶石合成技术的转型升级。

［关键词］冰晶石；合成工艺；资源化利用；铝电解
［中图分类号］TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）08-0063-06

Advances in cryolite synthesis research

HUANG Tianying[1], ZHAO Yinggang[2], XIA Feilong[3], MAO Weiqi[3]

（1. *Yunnan Wengfu Yuntianhua Fluorchem Technology Co., Ltd., Kunming* 650000, *China*; 2. *Guizhou Wengfu Kailin Fluorosilicon New Materials Co., Ltd., Kaiyang* 550300, *China*; 3. *Guizhou Wengfu Lantian Fluorchem Co., Ltd., Fuquan* 550500, *China*）

Abstract: Cryolite（Na_3AlF_6）serves as an irreplaceable flux in the aluminum electrolysis industry, and the development of efficient and green synthesis technologies for cryolite is of great significance for energy conservation, emission reduction, and the cyclic utilization of fluorine resources in the aluminum industry. The latest research progress in cryolite synthesis technologies is reviewed. Based on the different sources of fluorine raw materials, the review focuses on the hydrofluoric acid method, the fluorosilicic acid / fluorosilicate method, and other approaches. The hydrofluoric acid method offers strong process controllability and high product quality, yet it faces challenges including dependence on fluorite resources and severe corrosivity. The fluorosilicic acid method features low raw material costs and enables synergistic recovery of silicon resources, but it must overcome the difficulty of deep silicon impurity removal. Emerging methods that utilize secondary resources such as aluminum electrolysis waste residues and secondary aluminum dross show great potential for waste resource utilization and synergistic control of fluorine pollution; However, they urgently need to break through bottlenecks in impurity separation from complex systems and in engineering scale-up. The analysis indicates that current research exhibits common problems, including an insufficient understanding of the inheritance and evolution of impurities, a weak foundation for engineering scale-up, and a disconnect between the quality of synthesized products and their performance in electrolysis applications. Future development directions are proposed, emphasizing that multi-process system integration and optimization should be strengthened, and an inverse design framework centered on electrolysis application data should be established, thereby promoting the transformation and upgrading of cryolite synthesis technology from mere composition compliance to a service-performance-oriented paradigm.

Key words: cryolite; synthesis process; resource utilization; aluminum electrolysis

收稿日期：2026-06-24

作者简介：黄天应（1989— ），男，云南昭通人，工程师，从事无机氟化工研究。
通信作者：赵英刚（1985— ），男，云南鲁甸人，工程师，从事磷矿伴生氟硅资源综合利用研究。

冰晶石（化学式为Na_3AlF_6）作为一种重要的氟铝酸盐化合物，因其独特的物理化学性质在工业领域占据关键地位。其晶体结构属单斜晶系，通常呈无色或白色结晶态，具有较低的莫氏硬度（2 ~ 3）和密度（2.95 ~ 3.10 g/cm^3），同时具备良好的热稳定性和化学惰性[1]。冰晶石的优异特性使其成为电解铝工业中不可或缺的助熔剂，其核心作用在于显著降低氧化铝（Al_2O_3）的电解温度——通过形成冰晶石–氧化铝熔融体系，可将电解温度从氧化铝的熔点（约2 050 ℃）降至950 ~ 970 ℃，大幅度降低电解能耗并提升电流效率[2-3]。此外，冰晶石还能用作抑制剂在酒精生产中抑制副发酵，作为非金属矿的冶炼助剂、有机合成的催化剂，因此其功能特性与合成技术的研究，持续受到学术与工业界的广泛关注。

本研究聚焦冰晶石合成技术的最新进展，以期为开发高效、绿色的冰晶石合成工艺提供理论依据与技术参考，推动该技术向科学化、精细化方向发展，从而助力电解铝工业的节能减排与可持续转型，并为氟化工领域的功能材料创新提供基础支撑。

1 冰晶石制备研究进展

历经多年发展，冰晶石的合成方法已形成多种技术路线，可根据氟原料来源分为氢氟酸法、氟硅酸法及其他方法[4-5]。

1.1 氢氟酸

氢氟酸法是最经典和成熟的合成工艺之一，至今仍在部分地区使用。其基本原理是，无水氢氟酸（HF）或副产的氢氟酸与铝盐和钠盐在特定条件下反应生成冰晶石。廖贻鹏[6]探索了以氟氯混酸、碳酸钠及偏铝酸钠为起始原料制备冰晶石的工艺路线。实验证实，在反应温度80 ℃、中和阶段pH 2.5、合成终点pH 6.0 ~ 6.5、氟铝摩尔比6∶1的条件下，所得产物为高分子比冰晶石。该产品杂质含量符合GB/T 4291—2017《冰晶石》要求，氟元素脱除效率高达99.90%，脱氟后废水中氟离子质量浓度低于0.030 g/L，可满足锌电解工序的回用要求。李凌云等[7]将稀氢氟酸送入溶解釜，并向釜中加入单冰晶石进行溶浆；随后将所得料浆与烧碱按比例引入结晶釜的导流筒内，调节pH并控制反应终点。在搅拌器的作用下，料浆与烧碱被充分混合并沿导流筒向上输送，流出导流筒后，釜体底部的浆液重新进入导流筒，形成持续循环。结晶后的浆料进入过滤器，过滤获得的软膏状冰晶石送入干燥器干燥，即得成品冰晶石，滤液则返回溶解釜继续使用。该方法有效改善了料浆与烧碱的混合均匀性和降温均匀度，避免了溶液局部产生过饱和现象，有助于提高冰晶石产品的松装密度。结晶釜导流筒内壁设计有若干个圆润的凹陷结构，呈现类似水立方的形貌，可显著提升换热系数。李世江等[8]提出了一种副产含氟废料与氢氟酸协同处置的转化工艺。该方法首先使副产含氟废料中的氟化钠与氢氟酸溶液发生反应，定向生成可溶性的氟氢化钠（$NaHF_2$），经固液分离获得固体渣及富含$NaHF_2$的滤液；随后，将该滤液与单冰晶石及氢氧化钠在高温环境中进行搅拌合成，通过精确调控反应物比例，最终制得高纯度冰晶石或亚冰晶石产品，实现了对副产含氟废料中微细颗粒氟化钠及氟氢化钠的高效资源化回收。张朝钧等[9]使用半导体集成电路副产的废氢氟酸制备冰晶石，实现资源利用，且制备的冰晶石符合标准要求。段利中等[10]通过在脱色湿法磷酸中添加氟化钠和氢氟酸，除氟的同时制取冰晶石，发现在脱色湿法磷酸量为400 g、氟化钠总投加量为28 g（分2次投加）、氢氟酸总投加量为13 g（滴加速率为1.6 mL/min）、反应温度为60 ℃、反应时间为1 h时，脱氟制得的冰晶石分子比高达2.92，达到GB/T 4291—2017中CH–1型高分子比冰晶石指标要求。罗立汉等[11]提出一种低硅高分子比冰晶石的制备方法，该制备方法向质量分数12% ~ 18%的氢氧化钠水溶液中加入氢氧化铝，在60 ~ 80 ℃下搅拌溶解，并控制氢氧化钠与氢氧化铝的摩尔比为1.8 ~ 2.0，得到铝酸钠溶液；将二氧化硅质量分数不超过0.5%的氟化钠加入质量分数10% ~ 20%的氢氟酸中搅拌溶解，氟化钠与氢氟酸的摩尔比为0.16 ~ 0.25，得到二氟化钠酸液；将所得铝酸钠溶液与二氟化钠酸液同时加入反应釜中进行反应，得到冰晶石料浆；该料浆经过滤、离心和干燥后，即制得低硅高分子比冰晶石。Le等[12]以500 mg/L氢氟酸为原料，在pH 5.0 ~ 5.5及旁路回流比1∶1的操作条件下，成功实现了冰晶石的有效合成，并证实氢氟酸浓度与体系产热量之间存在显著线性相关（R^2= 0.99）。

作为发展最早、技术积淀最深厚的工艺路线，氢氟酸法的突出优势在于工艺可控性强、成品品质优异。通过精准调控合成温度、体系酸碱度及反应物料配比等条件，该方法能定向制备出符合国家标准要求的高分子比冰晶石产品，且产品的晶相纯度高、结晶状态良好。其另一大优势体现在氟的资源化利用层面，总回收水平可达到98.9% ~ 99.9%，从源头上遏制了氟污染。同时，该路径对原料的包

容度较高，不仅可使用氢氟酸，也能消纳多种工业副产或废弃的酸液。然而，这一技术也存在明显不足。首先，它对原生酸液的依赖度较高，而该类酸液主要源自战略性资源萤石，致使投入成本易受上游矿源牵制而产生波动。其次，生产过程中涉及的介质具有极强的腐蚀性和毒理活性，对装备耐蚀等级、人员操作规程及安全防护体系提出了极高的要求，作业过程中的泄漏与接触风险不容忽视。

1.2　氟硅酸/氟硅酸盐法

氟硅酸/氟硅酸盐法：以氟硅酸及铝酸钠溶液为核心原料进行反应，通过调控pH实现冰晶石的结晶沉淀，该法原料成本低廉且工艺成熟，但副产物的处理与回收是关键。

周漪雯等[13]向含氟蚀刻废液中加入偏铝酸钠浆液和硫酸钠溶液，用硫酸溶液调节pH至酸性，加热反应后离心分离，将所得冰晶石沉淀干燥；向含氟上清液中加入偏铝酸钠浆液，进一步处理得到除氟滤液；向除氟滤液中加入硫酸溶液进行中和反应，随后将含硫酸铵的反应混合液减压蒸发，冷却后离心分离，所得硫酸铵沉淀经干燥，即得硫酸铵产品。该发明可有效利用含氟蚀刻废液中的氟离子，制得的冰晶石产品能够达到国家标准要求的高分子比，且除氟滤液中氟离子含量低，可进入硫酸铵合成工序，全过程无废液产生。张自学等[14]以氟硅酸、硫酸钠及氢氧化钠为原料制备得到氟化钠，并与硫酸铝在pH 4～5、85 ℃条件下合成质量分数大于98%的冰晶石。王家明等[15]公开了一套以氟硅酸为原料制备冰晶石的装置系统，将质量分数18%～20%的氟硅酸溶液预热至约95 ℃后，分别与氢氧化铝（摩尔比2∶1）和纯碱（摩尔比3∶1）在90～95 ℃下反应约30 min，过滤分离出二氧化硅用于制备硅产品。两种滤液汇入冰晶石合成器，在93～97 ℃、氟化铝与氟化钠摩尔比约1∶3的条件下反应2～3 min，过滤得到冰晶石，滤液回收制氟硅酸。冰晶石先用>100 ℃干空气干燥至$w(H_2O)$ ≤0.5%，再用常温干空气冷却至≤50 ℃，即得成品。何然等[16]公开了一套从氟硅酸副产物白炭黑出发，同步获取精制白炭黑与冰晶石的连续操作流程。首先，对硼酸溶液进行预热处理，然后与氟硅酸反应制备白炭黑，接着加入酸性试剂使反应继续进行。待反应终止后，通过过滤得到第一份固相和液相。紧接着，将首次过滤获得的液相与钠盐试剂进行混合反应，通过监测并锁定特定的pH来终止反应，再次过滤得到的固体经干燥即为四氟硼酸钠。随后，将第二次过滤的母液维持在稳定的温度条件下，与钠盐试剂混合进行第三阶段反应，同样在达到预设pH时停止，最后经过滤、干燥和高温焙烧得到冰晶石。银庆志等[17]公开了一条同时产出氟化铝和低分子比冰晶石的低水耗工艺路线。该工艺以氢氧化铝和氟硅酸为起始原料，在水相中进行反应后过滤，得到硅渣与含氟滤液。分离出的结晶母液则与氟化钠混合，经反应后固液分离，获得的沉淀物经煅烧即制成冰晶石，同时产生冰晶石母液。刘泽君[18]提出了一种利用氟硅酸废液制备冰晶石的方法。首先，将氟硅酸废液与纯碱在70 ℃、pH 8～9条件下反应，除硅后得氟化钠溶液；其次，将氟硅酸废液与氧化铝在80 ℃下反应，除硅后得氟化铝溶液；最后，将两者以氟化铝过量9%～11%的比例混合，于95～100 ℃晶化合成冰晶石，经洗涤、甩干、干燥即得成品。该路线可显著提高氟硅酸废液利用率和产品质量。张军航[19]研究了一种氟硅酸高值化利用工艺，以氟硅酸、十水碳酸钠和氢氧化铝为原料，分步联产氟化钠、白炭黑和冰晶石。首先，氟硅酸与碳酸钠反应，产物经浮选分离获得氟化钠和白炭黑，母液部分回用、部分贮存；其次，氟硅酸与氢氧化铝反应，分离得到白炭黑和氟化铝母液；最后，2种母液合并反应制得冰晶石。该联产路线实现了氟和硅的同步资源化，有效降低了生产成本。颜恒维等[20]主要通过氟化铝与氟硅酸钠反应生成亚冰晶石和四氟化硅，生成的亚冰晶石又通过与氟化钠反应得到冰晶石。在反应过程中没有其他杂质气体的引入和生成，具有流程短、成本低、产品纯度高、生产效率高、产量大、生产过程对环境友好、产品附加值高等优点。Liu等[21]采用磷肥生产中的工业级氟硅酸钠制备无氨废水冰晶石的新工艺，氟硅酸钠分解的适宜反应条件为分解温度高于54 ℃、pH为8.4，合成冰晶石条件为pH为3.0～5.0、$n(Na)/n(Al)$为2.8～3.0、温度高于70 ℃，所制得的冰晶石能够达到国家一级质量标准。

氟硅酸/氟硅酸盐法最显著的特征在于将减轻环境负荷与创造经济价值融为一体，堪称循环经济模式的典型范例。该路线的起点是磷复肥等产业副产的含硅氟废酸，其来源充足且获取成本极为低廉，从而有效打破了对萤石单一矿源的依赖，在压低原料成本的同时缓解了环保压力。诸多技术方案还能同步提取酸液中的硅元素，并行产出二氧化硅粉体、氟盐等附加产品，进一步放大了全过程的综合收益。但该技术也

有其难以回避的弱点，集中体现在操作单元的繁复程度以及产品洁净化处理的挑战上。由于原料液中溶解态硅的存在，必须在合成主流程前设置脱硅工段，这使得整体工序拉长、参数控制节点增多。最大的工艺难题在于如何杜绝硅杂质进入晶格，若分离效果欠佳，析出的冰晶石中氧化硅组分极易越过标准红线。因此，往往需借助特定沉淀剂实施深度净化，才能保障终端产物质量合格。

1.3 其他方法

其他方法：涵盖利用含氟废水、冶金废渣、二次铝灰等多元工业废弃物为氟铝源的新兴路径，代表了氟资源循环利用的发展趋势。

江俊等[22]研究了铝电解大修渣中氟、钠、铝等元素在不同浸出条件下的迁移特征，探讨了利用浸出液再生制备冰晶石的工艺参数。发现在NaOH质量浓度50 g/L、反应温度120 ℃、液固质量比5∶1、物料粒径180 ~ 250 μm、反应时间3 h的方案下，钠、氟、铝的浸出效率可达到80% ~ 85%，剩余残渣符合无害化标准；当反应时间控制在4 h、温度设为90 ℃、酸碱液体积比为1.0∶3.5时，再生冰晶石的纯度可达90%，满足铝电解过程回用的技术需求。邹维等[23]探索了以铝电解废旧阴极的碱性浸出液为原料、利用二氧化碳气体进行碳酸化分解制备冰晶石的技术路径。实验结果表明，在CO_2气体流量0.7 L/min、室温、反应时间2.0 h、终点pH维持9 ~ 10的工艺参数下，所得固相产物中冰晶石质量分数约为60%，主要杂质组分为硅酸铝、结晶水及氢氧化铝。为进一步提升产品品质，采用氢氟酸对碳酸化分解产物进行纯化处理。在氢氟酸添加量为理论用量的1.75倍、反应温度60 ℃、反应时间2.0 h、液固体积质量比3 mL/g的除杂条件下，冰晶石纯度可提高至99.50%以上，达到电解铝工业的使用标准。曹晓蒙等[24]以氟化钠和铝酸钠模拟配制铝电解槽炭渣纯碱焙烧后的浸出液，采用化学沉淀法以冰晶石形态回收氟元素，并探讨了浸出液中铝氟摩尔比、反应终点pH以及温度对氟回收率的作用规律。结果显示，在氟铝配合离子的优势生成区域内，冰晶石的合成更为有利；当铝氟摩尔比为1:6、终点pH控制为8、反应温度为20 ℃时，所得冰晶石颗粒形貌规整，氟回收率可达98.89%。刘秀等[25]将含氟铝废渣、氧化钙和碳酸钠混合，得到混合物料；将混合物料与溶出试剂水、碳酸钠溶液、碳酸氢钠溶液或碳酸钠与碳酸氢钠的混合溶液混合，得到混合溶液；向混合溶液中加入含氟化合物或含铝化合物以调控氟铝原子比，随后通入二氧化碳进行碳化分解，得到混合物；将混合物进行陈化，得到滤液和高分子比冰晶石。该发明将含氟铝废渣、氧化钙、碳酸钠与二氧化碳系统性地结合，成功将危险废物转化为高价值的高分子比冰晶石，实现了“以废治废、资源循环”。Wang等[26]提出了一种通过外加铝源并加酸调控体系pH，从铝电解工业废水中合成冰晶石并用作铝电解电解质的工艺。在合成温度30 ℃、终点pH=7、铝氟摩尔比为1:6的优化条件下，氟回收率最高可达98.7%。所得产物冰晶石分子比为2.815，平均粒径约为20 μm；将其用作电解质时，液相线温度为950 ℃，氧化铝溶解度为6.94%。Wan等[5]以二次铝灰为铝源，通过水洗、碱熔—浸出—净化和碳分沉淀三步工艺制备冰晶石。优化后，AlN水解率约为68.3%，铝提取率可达91.5%。碳分最优条件为：温度75 ℃、偏铝酸钠浓度0.11 mol/L、$n(F)/n(6Al)$ 1.10、CO_2压力0.2 MPa、流量0.5 L/min。所得产物为单晶Na_3AlF_6相，呈多面体形貌，粒径约1 μm且明显团聚，品质满足GB/T 4291—2017要求。陈程[27]采用碱性含氟滤液添加铝酸钠作为铝源的方式制备冰晶石，通入CO_2气体调节溶液pH；在反应温度30 ℃、反应时间10 min、pH为9、$n(Al)/n(F)$为1:6的较佳条件下，F回收率为91.08%，获得的冰晶石产品结晶度较好，主要呈颗粒状。张雅琪等[28]为实现阳极炭渣的资源化增值利用，通过在阳极炭渣中添加反应助剂进行催化焙烧，实验最优条件为：焙烧温度760 ℃、保温时间2.5 h、反应助剂添加量为5%（质量分数），该条件下脱碳率达到97.75%。对添加5%反应助剂的炭渣进行差热分析，得到了添加反应助剂催化焙烧阳极炭渣的燃烧规律，随着温度的升高先后发生结晶水的分解、反应助剂的燃烧、炭渣中碳的燃烧及电解质的挥发。所得到的产品中未见明显的碳残留，主要成分为冰晶石，且催化焙烧过程中未引入新杂质，回收的冰晶石中铁硅杂质含量低、品质高，可直接返回电解槽循环使用。电解铝大修渣的资源化处理是铝工业亟待解决的问题，Dong等[29]采用低温硫酸焙烧–水浸工艺合成冰晶石，低温硫酸焙烧可有效将Na_3AlF_6、CaF_2、NaF等氟化物以HF形式挥发进入烟气并回收，同时铝化合物（Al_2O_3、Na_3AlF_6，刚玉除外）转化为$NaAl(SO_4)_2$。水浸工艺可有效提取焙烧熟料中的铝、钠化合物进入溶液。在最优焙烧与浸出条件下，氟挥发率、铝浸出率、钠浸出率分别达到

99.21%、73.95%和95.01%。随后，将纯化后的HF通入溶液中合成冰晶石，冰晶石回收率为98.69%，质量分数为99.34%。Cao等[30]分析了含氟溶液碳酸化过程中各组分的转化与反应行为，基于群体平衡方程（PBE）进行了Na_3AlF_6的结晶动力学计算，明确了其结晶特性，研究了晶种种类、添加量及陈化时间对Na_3AlF_6粒径的影响。采用X射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）和激光粒度分析对原料及产物进行了表征，发现外加晶种有效增大了Na_3AlF_6的粒径并改善了其均匀性。Quedi等[31]采用绿色技术从模拟高氟废水中回收氟化物，采用Box-Behnken设计对流化床均相结晶（FBHC）工艺进行优化，在初始摩尔比为2∶1、进料流量为8 mL/min时，氟去除率达到93%，结晶率达到91%，所得产物的峰位和组成与冰晶石（Na_3AlF_6）相似。

以铝电解废槽内衬、二次熔炼铝渣、粉煤灰及含氟工艺废水等二次物料为对象的其他方法，其核心价值在于将“废物解毒”与“有价元素回收”双重功能融于一体。这些路线的出发点不再是天然矿物，而是几乎无需材料成本且亟待处置的危险固体废物或液体排放物，真正做到了消除环境隐患和提取有价值元素的统筹兼顾。然而，这类方法所面临的限制也颇多，核心症结在于技术的产业化完备程度以及复杂基体中目标产物的提纯困境。目前多数方案仍停留在实验室阶段或中试探索期，其规模化运行时的稳定性与重现性尚需工业实践的进一步检验。固废化学构成极为庞杂，伴生的多种杂质元素严重干扰了冰晶石相的单一析出，直接获得的产品品位常不尽如人意，多数情况下不得不借助如酸液回洗等外加的精制工序来提升纯度，这无疑增加了工艺的投资与操作开销。

2 存在的问题与展望

尽管现有冰晶石制备技术已发展出氢氟酸法、氟硅酸/氟硅酸盐法及其他多种资源化路径，并在特定条件下可产出符合国家标准的产品，但其工业化进程仍面临若干共性挑战与技术瓶颈，亟须深入探索。复杂废料源中杂质的遗传演化规律与深度分离难题并存。首先，当前路线大多聚焦于氟回收率，而对硅、铝、钠之外微量杂质在产品中的残留、嵌布形式及对电解槽运行的影响缺少系统评估。其次，部分新兴技术的工程放大基础与流程衔接薄弱。利用废阴极、炭渣、二次铝灰乃至稀氟废水等二次资源制备冰晶石的路径，在实验室规模上展现了良好的氟回收潜力。然而，这些方法普遍依赖强碱浸出、高温焙烧或旁路循环等步骤，反应条件较为苛刻，核心设备材质要求高，且合成终点母液中残余氟的深度处理与循环利用尚未形成闭环。单元操作之间的匹配性、全流程的水盐平衡及能量网络优化，仍是其迈向工业级应用前必须克服的障碍。最后，现有技术评价多以产品国标符合度为终点，缺乏面向电解槽实际服役性能的反馈与迭代。对冰晶石品质的判别大多仍停留在化学成分和物相层面，而有关产物熔点、氧化铝溶解能力、挥发特性及与现行电解质体系的相容性等应用指标的研究明显不足。这种基础研究与工业应用间的脱节，制约了工艺优化方向的精确性。

冰晶石合成的发展应聚焦以下几个方向：一是推动二次资源化工艺的系统集成与强化，将浸出、除杂、合成、废水资源化等工序嵌入整个冶金或化工生态中，进行多目标协同优化，在显著降低“三废”排放的同时，实现从“合规处置”到“增值创造”的跨越。二是构建以应用数据为核心的逆向设计体系，将电解工业的需求直接反馈至合成端，确立影响电解质流动性能、电流效率及电解槽寿命的核心质量指标，从而驱动制备技术从以纯度为中心的单一目标，向以服役效能为中心的多元目标转型升级。

3 结论

本文围绕冰晶石合成技术的最新进展，从工艺路线、原料特性及产业应用等维度进行了系统分析，厘清了不同技术路线的优劣势与适用场景，并揭示了制约其工业化进程的关键瓶颈。研究表明，氢氟酸法凭借高可控性和优异产品纯度，仍是生产高品质冰晶石的可靠选择，但其经济性易受萤石资源波动影响，且安全环保要求苛刻；氟硅酸/氟硅酸盐法在成本控制和循环经济方面优势突出，其产业化关键在于突破硅杂质深度脱除的技术瓶颈；以铝电解废渣、二次铝灰等工业废弃物为原料的新兴方法，代表了氟资源循环利用的发展方向，但目前多处于实验室探索阶段，亟须解决复杂基体中多杂质干扰下的产品提纯难题与全流程工程放大问题。综合来看，当前领域内普遍存在对杂质迁移转化规律缺乏系统评估、水盐平衡及能量网络优化等系统集成研究薄弱，以及产品评价标准与电解槽实际服役性能严重脱节等共性问题。未来研究应聚焦两大方向：一是将浸出、除杂、合成及废水资源化等多工序进行深度系统集成，通过多目标协同优化实现从合规处置到增值创造的跨越；二是建立以熔盐体系流动性、氧化铝溶解能力及电解质相容性等应用

指标为核心的逆向设计体系，将电解铝工业的真实需求精准反馈至合成端，驱动冰晶石制备技术从以纯度为中心的单一目标，向以服役效能为中心的多元目标转型升级，为电解铝工业的节能减排与可持续发展提供关键技术支撑。

[参考文献]

[1] 张城,薛济来,刘轩,等.基于霍尔—埃鲁特电解法制备铝合金技术研究进展[J].工程科学学报,2019,41(7):835-846.
Zhang Cheng, XUE Jilai, Liu Xuan, et al. Production of aluminum alloys in electrolysis cells based on Hall-Héroult process: a review [J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(7): 835-846.

[2] 尤文存.氧化铝、电解铝的冶炼技术及发展探析[J].中国金属通报,2023(4):19-21.

[3] 王玉军.浅谈氧化铝、电解铝的冶炼技术及发展动向[J].中国金属通报,2019(10):8,10.

[4] 刘海霞,韩建军,杨水艳,等.冰晶石生产工艺现状及发展方向[J].无机盐工业,2009,41(11):8-10.
Liu Haixia, Han Jianjun, Yang Shuiyan, et al. Current status and development direction of cryolite production technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(11): 8-10.

[5] Wan Bingbing, Li Wenfang, Sun Wanting, et al. Synthesis of Cryolite (Na_3AlF_6) from Secondary Aluminum Dross Generated in the Aluminum Recycling Process[J]. Materials, 2020,13(17): 3871.

[6] 廖贻鹏.氟氯混酸脱氟制备冰晶石的研究[J].湖南有色金属,2025,41(3):22-26,30.
Liao Yipeng. Study on the Preparation of Cryolite by Defluorination of Hydrofluoric Acid and Chloric Acid[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2025, 41(3): 22-26, 30.

[7] 多氟多新材料股份有限公司.一种冰晶石的生产工艺:CN119219042A[P].2024-12-31.

[8] 多氟多新材料股份有限公司.一种无水氟化氢生产中副产含氟废料的利用方法:CN120364733A[P].2025-07-25.

[9] 台湾积体电路制造股份有限公司,锋霈环境科技股份有限公司.用于将废氢氟酸转化为冰晶石的系统和方法:CN119455815A[P].2025-02-18.

[10] 段利中,高璐阳,王硕,等.湿法磷酸除氟制冰晶石[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(12):45-49.
Duan Lizhong, Gao Luyang, Wang Shuo, et al. Production of synthetic cryolite by wet-process phosphoric acid defluorination [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(12): 45-49.

[11] 宜昌晶能新材料有限公司.一种低硅高分子比冰晶石的制备方法及其产品:CN202510821795.0[P].2025-08-15.

[12] Le N, Wongphoom T, Ya V, et al.Sustainable fluoride removal with scrap aluminum: Co-producing cryolite and hydrogen[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6): 114466.

[13] 周漪雯,郭维林,邱立京.一种使用含氟蚀刻废液制备高分子比冰晶石和硫酸铵的工艺:CN122102184A[P].2026-05-29.

[14] 张自学,王煜,郑浩,等.用氟硅酸制备冰晶石联产水玻璃的新工艺[J].磷肥与复肥,2016,31(6):37-40.
Zhang Zixue, Wang Yu, Zheng Hao, et al. Co-production of cryolite and sodium silicate from fluorosilicic acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(6): 37-40.

[15] 王家明,徐卫亚.一种氟硅酸生产冰晶石的方法及系统:202210708747.7[P].2022-10-18.

[16] 科顺防水科技有限公司.一种提纯氟硅酸法副产白炭黑及制备冰晶石的方法:202210978224.4[P].2023-03-14.

[17] 达州励志环保科技有限公司.一种低水耗生产氟化铝联产低分子比冰晶石的方法:201811434585.2[P].2019-01-15.

[18] 达州励志环保科技有限公司.一种利用氟硅酸废液生产冰晶石的方法: 201711311636.8[P].2018-03-30.

[19] 江西渠成氟化学有限公司.一种氟硅酸生产氟化钠联产冰晶石白炭黑生产工艺:201410288309.5[P].2016-04-27.

[20] 昆明理工大学.一种利用氟化铝和氟硅酸钠生产四氟化硅和冰晶石的方法:202410688488.5[P].2026-07-17.

[21] Liu Ruiran, Qiu Yunren. Preparation of Cryolite from Industrial Grade Sodium Fluorosilicate[J]. Advanced Materials Research, 2013, 668: 149-152.

[22] 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 Jun, Yin Jian, Ma Lutong, 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.

[23] 邹维,刘俊场,付维琴,等.废旧阴极碱性浸出液制备冰晶石[J].有色金属(冶炼部分),2022(12):48-52.
Zhou Wei, Liu Junchang, Fu Weiqin, et al. Preparation of Cryolite from Alkaline Leaching Solution of Spent Cathode[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2022(12): 48-52.

[24] 曹晓蒙,彭建平,李轶斐,等.炭渣碱化焙烧模拟浸出液制备冰晶石[J].材料与冶金学报,2024,23(3):241-248.
Cao Xiaomeng, Peng Jianping, Li Yifei, et al.Preparation of cryolite from simulated leaching solution of alkaline roasting of carbon dust[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2024, 23(3): 241-248.

[25] 刘秀,闫飞飞,练以诚,等.一种含氟铝废渣制备高分子比冰晶石的方法:CN121948516A[P].2026-05-01.

[26] Wang Guangping, Yang Zhenhua, Liu Jianhua, et al. Study on preparation of cryolite by chemical precipitation of fluorine from aluminum electrolytic industrial wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 371: 123036.

[27] 陈程.碱法处理含氟硅渣并制备白炭黑及冰晶石[D].贵阳:贵州大学,2024.

[28] 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 Yaqi, Chen Xiping, Sun Ningning. Study on preparation process of cryolite from anode carbon slag by catalytic decarburization[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(3): 91-97.

[29] Dong Liangmin, Jiao Fen, Liu Wei, et al. Preparation of cryolite from overhaul slag by low-temperature sulfuric acid roasting and water leaching[J]. Minerals Engineering, 2025, 222: 109174.

[30] Cao Xiaomeng, Peng Jianping, Dong Wenxiong, et al. Theoretical study on the utilization of fluorine-containing wastewater in the aluminum industry: Crystallization characteristics and particle size control of cryolite prepared by carbonization[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113572.

[31] Quedi B B B, Ballesteros F C, Vilando A C, et al. Recovery of fluoride from wastewater in the form of cryolite granules by fluidized-bed homogeneous crystallization process[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 66: 106063.