

氟化钙污泥脱硫工艺研究

王百年, 陈长铸, 张告时, 邬清臣, 杨保俊*
(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:以酸浸氟化钙污泥为原料, D-葡萄糖酸钠为脱硫剂, 采用酸浸-D-葡萄糖酸钠脱硫工艺制备冶金级助熔剂氟化钙, 并以氟化钙脱硫率为考察指标, 考察并确定了较佳的脱硫工艺条件: D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 3.5%、搅拌速率为 200 r/min、反应温度为 40℃、反应时间为 40 min。研究表明, 氟化钙污泥经脱硫处理后硫的质量分数从 1.209% 降低到了 0.046%, 由此进一步制备的氟化钙主要技术指标均符合冶金行业标准中萤石块矿 FL-85 的要求。

关键词:氟化钙; 助熔剂; 脱硫; D-葡萄糖酸钠

中图分类号: X789; TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0182-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.035

Study on desulfurization for calcium fluoride sludge

WANG Bai-nian, CHEN Chang-zhu, ZHANG Gao-shi, WU Qing-chen, YANG Bao-jun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Calcium fluoride for metallurgical grade fluxing agent is produced by acid leaching-sodium D-gluconate desulfurization process with acid leaching calcium fluoride sludge as raw materials and sodium D-gluconate as desulfurizer. Taking the desulfurization rate of calcium fluoride as main index, the desulfurization conditions are investigated and optimized as follows: the dosage of sodium D-gluconate is 3.5%, stirring rate is 200 r·min⁻¹, reaction temperature is at 40℃ and reaction spends 40 min. Experimental results show that the sulfur content of calcium fluoride sludge drops from 1.209% to 0.046% after desulfurization, and calcium fluoride after further preparation can meet the requirements of fluorite block FL-85 in metallurgical industry standard.

Key words: calcium fluoride; fluxing agent; desulfurization; sodium D-gluconate

萤石是以 CaF₂ 为主要成分的一种矿物, 是我国不可再生的战略性稀缺资源, 广泛应用于氟化工、金属冶炼、水泥和玻璃工业等领域^[1-3]。然而我国萤石资源有效储量不足且储采比严重失衡, 我国萤石资源基础储量大约为世界萤石资源总储量 16%, 年生产与出口量却达到世界二分之一以上^[4]。过度开采造成产业链上游的萤石原矿面临枯竭, 低附加值产品廉价出口使得萤石矿产及其衍生产业作为国家战略级资源的价值被严重低估^[5]。鉴于萤石资源日渐枯竭的现状, 需要寻找其他现有含氟资源来代替天然萤石矿产应用于氟化工、金属冶炼、水泥和玻璃工业等领域^[6]。

在光伏、电子和半导体等行业生产过程中产生大量含氟废水, 为了使含氟资源更加合理有效的再利用^[2,7-10], 最常见的做法是通过向含氟废水中投加生石灰等手段将氟离子以氟化钙污泥形式分离出来^[11-14], 但所生产的氟化钙污泥会夹杂 CaCO₃、

CaO、SiO₂、CaSO₄、金属氧化物及沙石等杂质, 导致其品位较低, 很难直接应用在工业领域中, 因此必须对氟化钙污泥进行提纯才能实现这种含氟资源的有效再利用。冶金级助熔剂氟化钙能够降低难溶物熔点、提高炉渣流动性, 使渣和金属实现分离^[15-16], 但高质量的助熔剂要求氟化钙质量分数不得低于 85% 且含硫质量分数不高于 0.1% (YB/T 5217—2019)。因此, 需要对提纯后的氟化钙进行脱硫, 以进一步制备高质量的冶金级助熔剂。

笔者以某光伏企业生石灰处理含氟废水时生成的氟化钙污泥为原料 (经检测, 其中含有 CaCO₃、CaSiO₄、SiO₂、CaSO₄ 等杂质成分), 提纯制备冶金用助熔剂。课题组前期研究中, 采用酸浸工艺对氟化钙污泥进行提纯处理, 有效降低了其中 CaSiO₃、CaCO₃ 等含量^[17], 为进一步达到 CaF₂ 助熔剂的技术要求, 在酸浸工艺基础上设计了 D-葡萄糖酸钠脱硫工艺路线^[18], 并对酸浸氟化钙污泥制备冶金级助

收稿日期: 2021-05-10; 修回日期: 2022-02-14

基金项目: 安徽省科技重大专项 (18030901100)

作者简介: 王百年 (1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为非金属矿产和大宗城市矿产资源综合利用, 284855884@163.com; 杨保俊 (1970-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为无机纳米材料的制备与应用, 通讯联系人, bj_yang@hfut.edu.cn。

熔剂氟化钙的工艺条件进行优化。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用氟化钙污泥来源于某光伏企业,经烘干后球磨得白色粉末,经 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析其成分如表 1 所示。

表 1 氟化钙污泥烘干成分元素分析结果

元素	Ca	F	C	Si	S
质量分数/%	35.505	23.79	2.1	10.684	1.209
元素	O	Mg	Fe	Al	
质量分数/%	26.018	0.52	0.11	0.064	

1.2 实验药品和仪器

实验药品:盐酸、D-葡萄糖酸钠、氯化钡等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:固定靶 X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、循环水式多用真空泵、电热恒温鼓风干燥箱、电子天平(精确到 0.000 1 g)、数显恒温水浴锅、集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.3 脱硫剂的筛选

氟化钙污泥经盐酸浸取、过滤、烘干得酸浸氟化钙污泥,取 50 g 酸浸氟化钙污泥,固定脱硫剂添加质量分数为 1%、搅拌速率为 300 r/min、反应温度为 30℃、反应时间为 30 min 的条件下进行脱硫反应,筛选适宜的脱硫剂。每种脱硫剂做 5 组平行实验取其脱硫率平均值,筛选结果如表 2 所示。

表 2 脱硫剂筛选结果

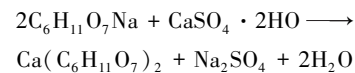
脱硫剂	碳酸钠	碳酸钾	D-葡萄糖酸钠	碳酸氢铵
脱硫率/%	71.98	74.05	71.07	68.77

由表 2 中可以看出,相同条件下碳酸钠和碳酸钾的脱硫率比 D-葡萄糖酸钠略高,碳酸氢铵的脱硫率最低。从实验结果看,仅考虑脱硫率,碳酸钾、碳酸钠是更好的脱硫剂,但是碳酸根与氟化钙污泥中硫酸钙反应会留下碳酸钙杂质,增加酸洗工序操作难度,而选用 D-葡萄糖酸钠在脱硫率影响不大的前提下不会引入新杂质,综合考虑,后续实验选择 D-葡萄糖酸钠作为脱硫剂。

1.4 实验原理

前期酸浸主要目的是碳酸钙的去除和硅酸钙向原硅酸的转换,同时也能除去一部分 SO_4^{2-} 。氟化钙

污泥原样含硫酸钙 6.505% (含硫 1.209%),在盐酸浓度为 1.5 mol/L、液固比为 4 (HCl 溶液:CaF₂污泥液固比为 400 mL:100 g)、反应温度为 30℃、反应时间为 2 h 的条件下进行酸浸,所得滤饼含硫质量分数为 0.349%,不能达到技术指标要求。因此,需要对残余硫进行进一步脱除。D-葡萄糖酸钠是一种对钙离子有良好螯合作用的多羟基有机酸盐^[19],且与氟化钙难以反应,因此可以作为氟化钙污泥的脱硫剂。采用单因素条件实验和正交实验,考察不同因素(添加量、搅拌速率、温度、时间)对氟化钙污泥脱硫率的影响^[20]。脱硫主要反应为 D-葡萄糖酸钠与氟化钙污泥中硫酸钙反应生成可溶性的葡萄糖酸钙,从而可水洗除去硫酸根。其反应方程式如下:



1.5 实验方法

实验步骤:在盐酸浓度 1.5 mol/L、液固比为 4 (HCl 溶液:CaF₂污泥液固比为 400 mL:100 g)、反应温度为 25℃、反应时间为 2 h 的条件下对氟化钙污泥酸浸、烘干,得酸浸氟化钙污泥脱硫原料。取 50 g 酸浸氟化钙污泥样品与 D-葡萄糖酸钠在反应器中进行脱硫反应,反应后抽滤、洗涤得到滤饼氟化钙。

样品分析:脱硫产生滤液的硫采用硫酸钡沉淀法测定,沉淀以 X 射线衍射仪(XRD)确定其成分;滤饼成分采用 GB/T 5195.15—2017 中萤石成分分析(波长色散 X 射线荧光光谱法)和 X 射线光电子能谱仪(XPS)检测结果共同确定。以滤液中硫质量及酸浸氟化钙污泥中硫质量计算脱硫率 η :

$$\eta = (m_2/m_1) \times 100\%$$

式中: η 为脱硫率,%; m_1 为酸浸氟化钙污泥含硫质量,g; m_2 为滤液中含硫质量,g。

1.6 实验流程

酸浸氟化钙污泥脱硫反应流程如图 1 所示。



图 1 酸浸氟化钙污泥脱硫反应流程

2 实验结果与讨论

2.1 D-葡萄糖酸钠质量分数对氟化钙脱硫率影响

在搅拌速率为 300 r/min、反应温度为 30℃、反应时间为 30 min 的条件下进行脱硫反应,考察 D-葡萄糖酸钠质量分数对氟化钙脱硫率的影响,结果

如图 2 所示。

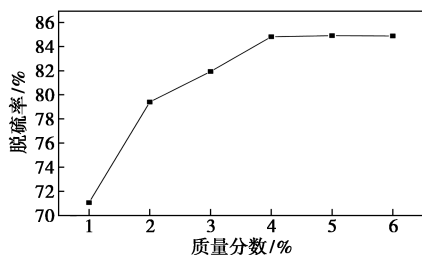


图 2 D-葡萄糖酸钠添加质量分数对氟化钙脱硫率的影响

由图 2 可以看出,随着 D-葡萄糖酸钠质量分数的增大,酸浸氟化钙污泥的脱硫率呈现先增大后趋于平缓的趋势。当 D-葡萄糖酸钠质量分数从 1% 增加至 4%,得到氟化钙污泥的脱硫率从 71.07% 增加至 84.81%,原因是酸浸氟化钙污泥中硫酸钙固体首先与脱硫剂反应生成葡萄糖酸钙,硫酸根被相转移释放到液相中,这阶段 D-葡萄糖酸钠量较少,增加添加质量分数有利于脱硫反应进行。进一步增加 D-葡萄糖酸钠的质量分数至 5% 和 6% 时,体系中硫酸钙几乎全被相转移至液相中,氟化钙污泥的脱硫率不再提升。综合考虑到经济性和脱硫效率,初步选择适宜的 D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 4%。

2.2 搅拌速率对氟化钙脱硫率的影响

在 D-葡萄糖酸钠添加质量分数 4%、反应温度为 30℃、反应时间为 30 min 的条件下进行二次脱硫反应,考察搅拌速率对氟化钙脱硫率的影响,结果如图 3 所示。

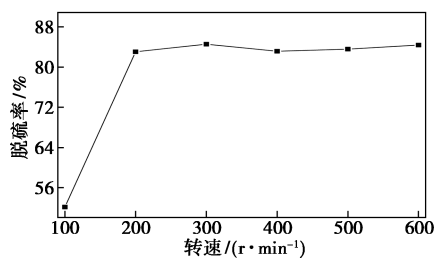


图 3 搅拌速率对氟化钙脱硫率的影响

由图 3 中可以看出,在 100~200 r/min 转速区间脱硫率显著提高,从 52.13% 增加到 83.26%;在 200~600 r/min 转速区间氟化钙污泥脱硫率变化趋势很小。原因是在低转速下,增大搅拌速率有利于 D-葡萄糖酸钠与氟化钙污泥中含硫组分充分接触,促进脱硫反应的进行,在 200 r/min 转速以后,转速对脱硫反应的促进作用达到最大,继续提高转速对氟化钙脱硫率无明显影响。综上分析,后续实验选

择搅拌速率为 200 r/min。

2.3 反应温度对氟化钙脱硫率影响

在 D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 4%、搅拌速率为 200 r/min、反应时间为 30 min 的条件下,考察反应温度对氟化钙脱硫率的影响,结果如图 4 所示。

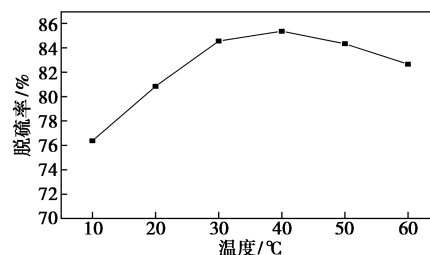


图 4 反应温度对氟化钙脱硫率的影响

由图 4 中可以看出,氟化钙脱硫率随反应温度的升高呈现先增加后下降的趋势。当反应温度从 10℃ 升高到 40℃,氟化钙污泥的脱硫率由 76.38% 增加至 85.36%;继续升温至 60℃,氟化钙污泥的脱硫率从 85.36% 下降至 82.66%。原因是在实验温度低于 40℃ 时,随着实验温度的升高,D-葡萄糖酸钠在液相中扩散速率变快,更容易与固相中反应物接触而反应,与此同时,相转移出固相中硫酸根离子也更易释放至溶液中,有利于氟化钙污泥脱硫。当温度高于 40℃ 时,脱硫率反而下降,原因是此时质点运动速度都加快,钙离子和硫酸根离子的接触机会随之增加,重新结合为硫酸钙,导致脱硫率下降^[21]。综上分析,后续实验选择反应温度为 40℃。

2.4 反应时间对氟化钙脱硫率影响

在 D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 4%、搅拌速率为 200 r/min、反应温度为 40℃ 的条件下,考察反应时间对氟化钙脱硫率的影响,结果如图 5 所示。

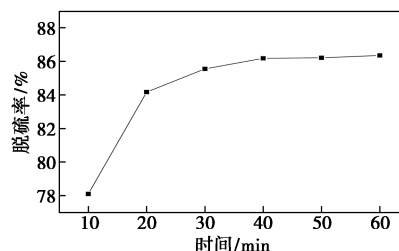


图 5 反应时间对氟化钙脱硫率的影响

由图 5 中可以看出,随着反应时间的延长,氟化钙脱硫率呈现先增加后趋于平缓的趋势。当反应时间从 10 min 增加到 40 min,氟化钙污泥的脱硫率由 78.1% 增加至 86.18%;随着反应时间的延长,脱硫率增加不明显,到 60 min 只达到 86.35%。原因是随着反应时间的增加,待相转移脱除的硫酸钙能和

D-葡萄糖酸钠接触更充分而迅速增大脱硫率,到达 40 min 后对氟化钙污泥中硫酸钙的量已经很少,相转移作用趋于最大,脱硫率增加不明显。因此,后续实验选择反应时间为 40 min。

2.5 氟化钙脱硫的正交实验

由单因素条件实验结果可知,D-葡萄糖酸钠添加质量分数、反应温度、反应时间、搅拌速率均对氟化钙脱硫率有影响,为了进一步优化脱硫工艺参数,设计四因素四水平正交表 $L_{16}(4^4)$,进一步考察氟化钙脱硫的最佳工艺条件,因素水平表如表 3 所示。

表 3 正交因素和水平表 $L_{16}(4^4)$

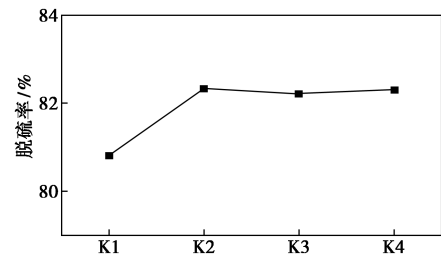
因素水平	A 添加质量 分数/%	B 反应温度/ ℃	C 反应时间/ min	D 搅拌速率/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$)
1	3.0	20	10	200
2	3.5	30	20	300
3	4.0	40	30	400
4	4.5	50	40	500

正交实验结果如表 4 所示,其中 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 分别是某一单因素对应四个水平实验脱硫率结果之和, K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 分别是某一单因素对应四个水平实验平均脱硫率。由极差 R 分析可得,各因素对氟化钙污泥脱硫率影响的顺序为:反应温度(B)>反应时间(C)>D-葡萄糖酸钠质量分数(A)>搅拌速率(D)。各因素水平与氟化钙脱硫率的关系如图 6 所示。以脱硫率为考察指标,得出最佳工艺的优化水平组合为: $A_2B_3C_4D_1$,即 D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 3.5%、反应温度为 40℃、反应时间为 40 min、搅拌速率为 200 r/min。

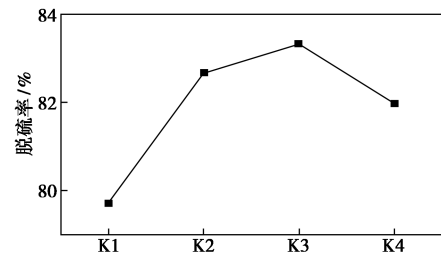
表 4 正交实验结果

编号	A 添加质量 分数/%	B 反应温度/ ℃	C 反应时间/ min	D 搅拌速率/ ($r \cdot \text{min}^{-1}$)	脱硫率/ %
1	3.0	20	10	200	76.83
2	3.0	30	30	500	81.93
3	3.0	40	40	300	83.91
4	3.0	50	20	400	80.55
5	3.5	20	20	300	79.56
6	3.5	30	40	400	83.81
7	3.5	40	30	200	84.99
8	3.5	50	10	500	80.99
9	4.0	20	30	400	80.85
10	4.0	30	10	300	80.42
11	4.0	40	20	500	84.17

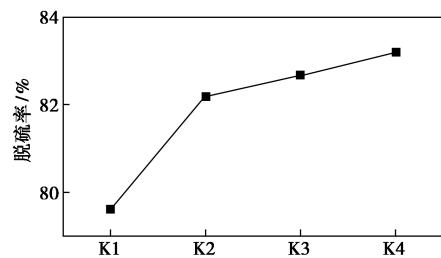
12	4.0	50	40	200	83.41
13	4.5	20	40	500	81.64
14	4.5	30	20	200	84.46
15	4.5	40	10	400	80.20
16	4.5	50	30	300	82.90
k_1	323.24	318.88	318.44	329.69	—
k_2	329.35	330.62	328.74	326.79	—
k_3	328.85	333.27	330.67	325.41	—
k_4	329.20	327.85	332.77	328.55	—
K_1	80.81	79.72	79.61	82.42	—
K_2	82.33	82.66	82.19	81.70	—
K_3	82.21	83.32	82.67	81.35	—
K_4	82.30	81.96	83.19	82.14	—
R	1.52	3.6	3.58	1.07	—



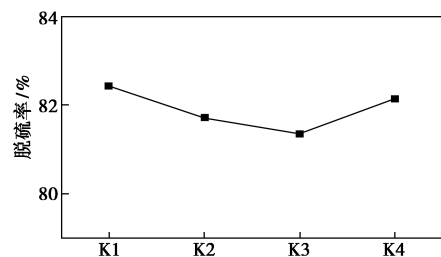
(a) 添加质量分数对脱硫率的影响



(b) 反应温度对脱硫率的影响



(c) 反应时间对脱硫率的影响



(d) 搅拌速率对脱硫率的影响

图 6 各因素水平对氟化钙脱硫率的影响

2.6 优化条件下的重复实验

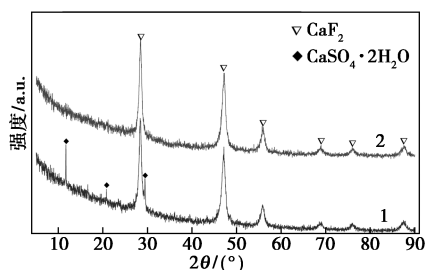
在 D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 3.5%、搅拌速率为 200 r/min、反应温度为 40℃、反应时间为 40 min 的优化实验条件下进行 3 组重复实验,结果如表 5 所示。

表 5 重复实验

实验组	1	2	3	平均值
脱硫率/%	86.76	86.40	87.01	86.72
滤饼含硫量/%	0.046	0.047	0.045	0.046

2.7 样品的 XRD 和 XPS 分析

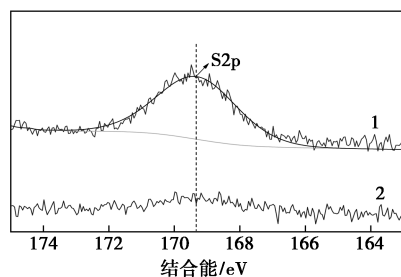
样品的 XRD 图谱如图 7 所示。由图 7 中可以看出,脱硫前后在 2θ 为 28.41、47.14、55.84、68.76、75.92、87.59° 处均存在 (111)、(220)、(311)、(400)、(331)、(422) 的尖锐特征峰,对应为 JCPDS 卡片号 70-2049 的立方氟化钙晶体。脱硫前在 2θ 为 11.73、20.82、29.27° 处可以观察到 (020)、(021)、(041) 的特征衍射峰,对应 JCPDS 卡片号 33-0311 的二水硫酸钙晶体,而脱硫后硫酸钙的特征衍射峰消失,表明脱硫效果良好,与脱硫率计算结果吻合,进一步说明 D-葡萄糖酸钠参与脱硫反应,硫酸根几乎完全转移至水溶液体系中。



1—脱硫前;2—脱硫后

图 7 脱硫前后 XRD 衍射谱图

脱硫前后氟化钙污泥样品的 XPS 图谱如图 8 所示。由图 8 可知,脱硫前在电子结合能为 169.4 eV 处有 1 个明显的特征峰,对应硫酸盐中 S_{2p} 电子的特



1—脱硫后;2—脱硫前

图 8 脱硫前后硫元素的 XPS 精细谱图

征结合能,而脱硫后样品的脱 XPS 则未发现明显的峰形。通过对脱硫前后硫的半定量 XPS 分析,证明了脱硫后滤饼含硫质量分数极低,难以检测,与脱硫后滤饼含硫质量分数为 0.046% 相符合。

经过脱硫处理的氟化钙污泥进一步在现有工艺上脱硅制备得到氟化钙样品,所得样品与冶金行业标准 YB/T 5217—2019 中萤石块矿 FL-85 对比如表 6 所示。其中由于氟化钙污泥脱硅后损失一部分质量导致含硫质量分数略微上升,最终所制备氟化钙助熔剂主要技术指标均达到萤石块矿 FL-85 的要求。

表 6 萤石块矿 FL-85 与最终氟化钙样品成分对比

	质量分数/%			
	CaF ₂	SiO ₂	S	P
萤石块矿 FL-85 标准	≥85	≤14	≤0.15	≤0.06
氟化钙	89	3.8	0.057	0.025

3 结论

(1) 以 D-葡萄糖酸钠为脱硫剂,以氟化钙脱硫率为考察指标,采用单因素条件实验和正交实验考察并确定了较佳的脱硫工艺条件为:D-葡萄糖酸钠添加质量分数为 3.5%、搅拌速率为 200 r/min、反应温度为 40℃、反应时间为 40 min。优化条件下的重复实验结果表明,氟化钙污泥经脱硫后含硫质量分数从 1.209% 降低到了 0.046%。

(2) 利用 XRF、XRD、XPS 等手段对所制备样品进行表征,进一步证明脱硫后样品中的硫被转移至液相,实现了良好的脱硫效果。

(3) 脱硅所制备样品的成分分析结果表明,氟化钙质量分数为 89%,硫质量分数为 0.057%,二氧化硅质量分数为 3.8%,主要技术指标均符合冶金行业标准 YB/T 5217—2019 中萤石块矿 FL-85 的技术指标要求。

参考文献

- [1] 徐奔奔,王杨君,胡景辉,等.氟化钙污泥制备建筑陶瓷材料的研究[J].环境科学与技术,2019,42(S2):56-60.
- [2] 王亦呈.氟化工企业高浓度废水的治理研究[D].上海:华东理工大学,2019.
- [3] 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.
- [4] 陈石义,张寿庭.我国氟化工产业中萤石资源利用现状与产业发展对策[J].资源与产业,2013,15(2):79-83.

(下转第 191 页)

参考文献

- [1] 许检红,王然,陈经坤,等.超级电容器在电动汽车上应用的研究进展[J].电池工业,2008,13(5):344-348.
- [2] John R Miller. Electrochemical capacitor thermal management issues at high-rate cycling[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(4): 1703-1708.
- [3] Li Qiang, Liu Jianhua, Zou Jianhua, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/MnO₂ ternary coaxial nanostructures for supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 565-572.
- [4] Farooq Warsi Muhammad, Imran Shakir, Shahid Muhammad, *et al.* Conformal coating of cobalt-nickel layered double hydroxides nanoflakes on carbon fibers for high-performance electrochemical energy storage supercapacitor devices [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 513-518.
- [5] Ge Xiang, Gu Changdong, Yin Zongyou, *et al.* Periodic stacking of 2D charged sheets: Self-assembled superlattice of Ni-Al layered double hydroxide (LDH) and reduced graphene oxide [J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 185-193.
- [6] Zhang Luojiang, Hui K N, Hui K S, *et al.* Role of graphene on hierarchical flower-like NiAl layered double hydroxide-nickel foam-graphene as binder-free electrode for high-rate hybrid supercapacitor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9443-9453.
- [7] 莫丽萍,石俊.片状 Co(OH)₂ 的制备及其对电化学性能的研究 [J]. 西北师范大学学报, 2008, 44(1): 56-68.
- [8] Jayashree R S, Kamath P Vishnu. Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 107(1): 120-124.
- [9] Ramesh T N, Rajamathi Michael, Kamath P Vishnu. Ammonia induced precipitation of cobalt hydroxide: Observation of turbostratic disorder [J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(5): 751-756.
- [10] Xie Lijing, Hu Zhongai, Lu Chunxiang, *et al.* Co_xNi_{1-x} double hydroxides nanoparticles with ultrahigh specific capacitances as supercapacitor electrode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78(1): 205-211.
- [11] Nagaraju Goli, Raju G Seeta Rama, Ko Yeonghwan, *et al.* Hierarchical Ni-Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: A cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 812-825.
- [12] Wang Hui, Xiang Xu, Li Feng. Facile synthesis and novel electrocatalytic performance of nanostructured Ni-Al layered double hydroxide/carbon nanotube composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(19): 3944-3952.
- [13] 赵芸.层状双金属氢氧化物及氧化物的可控制备和应用研究 [D].北京,北京化工大学,2002.
- [14] Lu Zhiyi, Zhu Wei, Lei Xiaodong, *et al.* High pseudocapacitive cobalt carbonate hydroxide films derived from CoAl layered double hydroxides [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(12): 3640-3643. ■
- [13] Chang M F, Liu J C. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater [J]. *Journal of Environmental Engineering (New York, N.Y.)*, 2007, 133(4): 419-425.
- [14] 琪姚,杰刁.氟化工“三废”的资源化利用 [J]. *化工环保*, 2017, 37(3): 289-293.
- [15] 彭其春,李海领.新型化渣剂与萤石的化渣及脱硫性能对比 [J]. *钢铁钒钛*, 2017, 38(1): 118-122.
- [16] 赵长亮,田志红,陈虎,等.首钢京唐 KR 高效脱硫技术 [J]. *中国冶金*, 2015, 25(4): 60-65.
- [17] Zhang C, Sun W, Hu Y, *et al.* Investigation of two-stage depressing by using hydrophilic polymer to improve the process of fluorite flotation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 193: 228-235.
- [18] 黄俊博.硫酸盐垢除垢技术进展 [J]. *清洗世界*, 2014, 30(5): 33-37.
- [19] Sonmez M S, Kumar R V. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 95(1-2): 82-86.
- [20] 柯海波,柯昌美,于锦昭,等.三乙胺法废铅膏脱硫工艺研究 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(4): 75-78.
- [21] 黄朝冉.废铅膏的脱硫转化及其火法冶炼铅迁移的影响研究 [D].南宁:广西大学,2020. ■

(上接第 186 页)

- [5] 王敬元,杜云,田磊,等.湖南省萤石资源开发利用现状及找矿方向 [J]. *国土资源导刊*, 2020, 17(2): 26-30.
- [6] Kang S, Tsai H, Nguyen N, *et al.* Treatment of volatile organic compounds with mesoporous materials prepared from calcium fluoride sludge [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(2): 1961-1966.
- [7] 林雨阳,吴文彪,徐文彬.含氟废液资源化利用研究进展 [J]. *广东化工*, 2019, 46(22): 94-95.
- [8] 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.
- [9] 樊健,陆朝阳,姚琪,等.典型行业含氟污泥组成及资源化利用分析 [J]. *污染防治技术*, 2017, 30(1): 46-49.
- [10] Lee T, Liu F. Recovery of hazardous semiconductor-industry sludge as a useful resource [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 359-365.
- [11] 辛海霞.含氟废水处理及其污泥资源化研究 [D].上海:东华大学,2015.
- [12] 姜科.晶种法处理高浓度含氟废水研究 [D].长沙:中南大学,2010.