

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.018

# 含氟污泥除杂工艺优选及机理分析

吉栋梁<sup>1</sup>, 郎玉冬<sup>2</sup>, 丁莹<sup>3</sup>, 赵泽华<sup>4</sup>, 黄兆琴<sup>1</sup>, 庞舒蕾<sup>3</sup>, 程俊华<sup>2</sup>

(1. 江苏开放大学 环境生态学院, 南京 210036; 2. 杭州乾智新材料研究院, 杭州 310000;  
3. 南京晓庄学院 环境科学学院, 南京 211171; 4. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

**摘要:**光伏发电行业产生的含氟污泥中氟化钙的含量较高, 具有资源化利用潜质, 其循环利用可实现含氟污泥的减量化、无害化、资源化。以含氟污泥作为研究对象, 研究多元处置对含氟污泥中杂质的去除效果, 基于含氟污泥的含水率、形貌观测、化学组成及结构分析和沉降性能测试结果, 优化氟化钙污泥资源化的技术路线。结果表明: 相比两步、三步组合处理, 由盐化、酸化、氟化、碱化组成的四步处理更能有效去除硅、非氟化钙形态的钙和重金属等杂质, 四步法处理后的含氟污泥中氟化钙质量分数可达 85%, 且最终收率可达 72.53%。

**关键词:**含氟污泥; 氟化钙; 多元处置; 除杂工艺

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2023)09-0143-07

## Optimization and Mechanism Analysis of Impurity Removal Process of Fluorine-Containing Sludge

JI Dongliang<sup>1</sup>, LANG Yudong<sup>2</sup>, DING Ying<sup>3</sup>, ZHAO Zehua<sup>4</sup>,  
HUANG Zhaoqin<sup>1</sup>, PANG Shulei<sup>3</sup>, CHENG Junhua<sup>2</sup>

(1. College of Environment and Ecology, Jiangsu Open University, Nanjing 210036, China;

2. Hangzhou Qianzhi New Material Research Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

3. College of Environmental Sciences, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing 211171, China;

4. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecological Environmental, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** A large number of fluorine-containing sludge generated by photovoltaic power generation industry contains high content of calcium fluoride, which can be used as a resource recycling to realize the reduction, harmless and resource utilization of fluorine-containing sludge. The fluorine-containing sludge was used as raw materials for impurity removal treatment, and the influence of multiple disposals on impurity removal was explored. Based on the moisture content, morphology observation, chemical composition and structure analysis and sedimentation performance test results of fluorine-containing sludge, the technical route of resource utilization of calcium fluoride sludge was optimized. The results show that compared with the two-step and three-step combined treatment, the four-step combined treatment of salinization, acidification, fluorination and alkalization can remove silicon, calcium and heavy metals in non calcium fluoride form more effectively. The mass fraction of calcium fluoride in the fluoride sludge treated by four-step process can reach 85%, and the final yield can reach 72.53%.

**Key words:** fluorine-containing sludge; calcium fluoride; multiple disposal; impurity removal process

收稿日期: 2023-05-18

基金项目: 江苏省产学研合作项目(BY2022669); 江苏省高校青蓝工程优秀青年骨干教师培养项目(2021SZJS-003)

作者简介: 吉栋梁(1984-), 男, 博士, 高级工程师; 通信作者: 程俊华(1961-), 男, 硕士, 教授

21世纪以来,光伏发电作为我国重要的可再生能源,在全国发电中占比接近4%,已发展成为我国战略性新兴产业之一<sup>[1-3]</sup>,对碳减排具有重要意义。然而随着光伏发电行业、尤其是硅质光伏电池的飞速发展,其生产过程中产生大量的含氟废水,年均排放量达到1 200 m<sup>3</sup>/MW。目前通常采用投加钙盐或石灰形成氟化钙沉淀的方法处理含氟工业废水<sup>[4-7]</sup>,虽然该处理过程中产生的氟化钙沉淀毒性低,但在雨水长期冲刷的作用下会重新形成极易被动植物吸收的氟离子,对生态环境和人类健康构成极大威胁<sup>[8-12]</sup>。

氟化钙是重要的“可用尽不可再生的宝贵矿物资源”,是生产各种有机和无机氟化物的关键原料,广泛应用于冶金、化工和建材领域。然而由于前期开采不规范导致我国易开采的萤石矿及高品位萤石矿资源日趋减少,随着国家相关部委对氟化钙资源开采实施总量控制等措施的实施,氟化钙生产厂家不得不开发低度、难选及尾矿来进行补充,因此,拓宽氟化钙资源的生产渠道对该行业的发展至关重要。

含氟污泥中氟化钙的含量较高,干污泥中氟化钙含量高达60%以上,可作为制备氟化钙的原料,一方面可实现含氟污泥的减量化,另一方面可以解决氟化钙资源短缺的难题<sup>[13]</sup>。因此,含氟污泥中氟化钙的提纯工艺成为其资源化利用的关键技术,目前含氟污泥提纯工艺普遍存在提纯效率低、且伴有二次污染等问题。目前常用的含氟污泥中氟化钙的提纯工艺主要有浮选工艺<sup>[14]</sup>和化学工艺<sup>[15]</sup>等。周维志<sup>[16]</sup>和杨金林等<sup>[17]</sup>对含氟污泥的浮选结果表明,可以采用一次粗选后再多次精选的浮选工艺。虽然其氟化钙品位可达到98%以上,但其影响因素多且容易产生二次污染。化学工艺法中,谢明等研究出常压蒸馏、一次酸化、沉淀转化、二次酸化等工艺流程处理含氟污泥制备氟化钙的新工艺<sup>[18-19]</sup>。但该工艺过程对反应温度要求较高,特别是最后煅烧温度达到1 000℃,制备工艺能耗一定程度上限制了该工艺的广泛应用。

本文以含氟废水处理后的含氟污泥为原料,研究二步(氟化、碱化)、三步(酸化、氟化、碱化)和四步(盐化、酸化、氟化、碱化)化学除杂工艺对含氟污泥中杂质的去除效果及影响规律,并基于XRD、XRF等理化特性探讨了含氟污泥各个除杂过程的反应机理,筛选最佳的含氟污泥资源化处理工艺。

## 1 材料与方 法

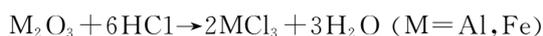
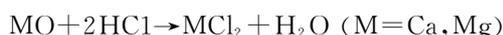
### 1.1 试验材料与仪器

试验用到的盐酸、硝酸、氯化钠、氢氟酸、碳酸铵、氢氧化钠均为分析纯化学试剂,含氟污泥取自盐城市天合公司,黄褐色,烘干前含水率为56.55%。主要仪器设备有:JA10001型电子分析天平、DL-101型电热恒温鼓风干燥箱、HHS-24型电热恒温水浴锅、Y500型粉末X射线衍射仪、Axios Pw4400型X射线荧光光谱仪、日本精工偏光显微镜等。

### 1.2 除杂工艺

除杂工艺的主要目的是去除含氟污泥中的硅、铝、硫、非氟化钙形态的钙或其盐和重金属杂。试验方案包括过筛、盐化、酸化、氟化及碱化等处理过程<sup>[20]</sup>。

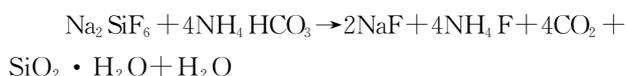
酸化处理利用反应:



氟化处理利用反应:



碱化处理利用反应



## 2 结果与讨论

### 2.1 含氟污泥的特性

#### 2.1.1 形貌与结构

图1为含氟污泥处理前后的SEM照片,其中图1(a)为未经处理的含氟污泥,图1(b)、图1(c)、图1(d)分别为两步、三步、四步处理后的含氟污泥。从图1(a)可以看出,该含氟污泥粒度细、分散性好,团粒间聚集体间和颗粒间均具有发达的空隙系统,基本上可称为“架空结构”。含氟污泥由不同粒径的粉末黏连在一起,呈现出粗糙多孔的松散状态。该含氟污泥虽然高孔隙、高含水,但风干15天,干燥失水后不发生收缩,说明高含水不是亲水矿物存在的结果。同时,也无膨胀性,且随干燥度的增加,发生胶结硬化,表面有白色盐类结晶。从图1(b)~1(d)可以看出,经盐化、酸化、氟化、碱化处理后污泥表面结构发生明显改变,Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、CaO等杂质被去除,破坏了原有的架空结构,使得污泥松散的状态变得更加紧实。

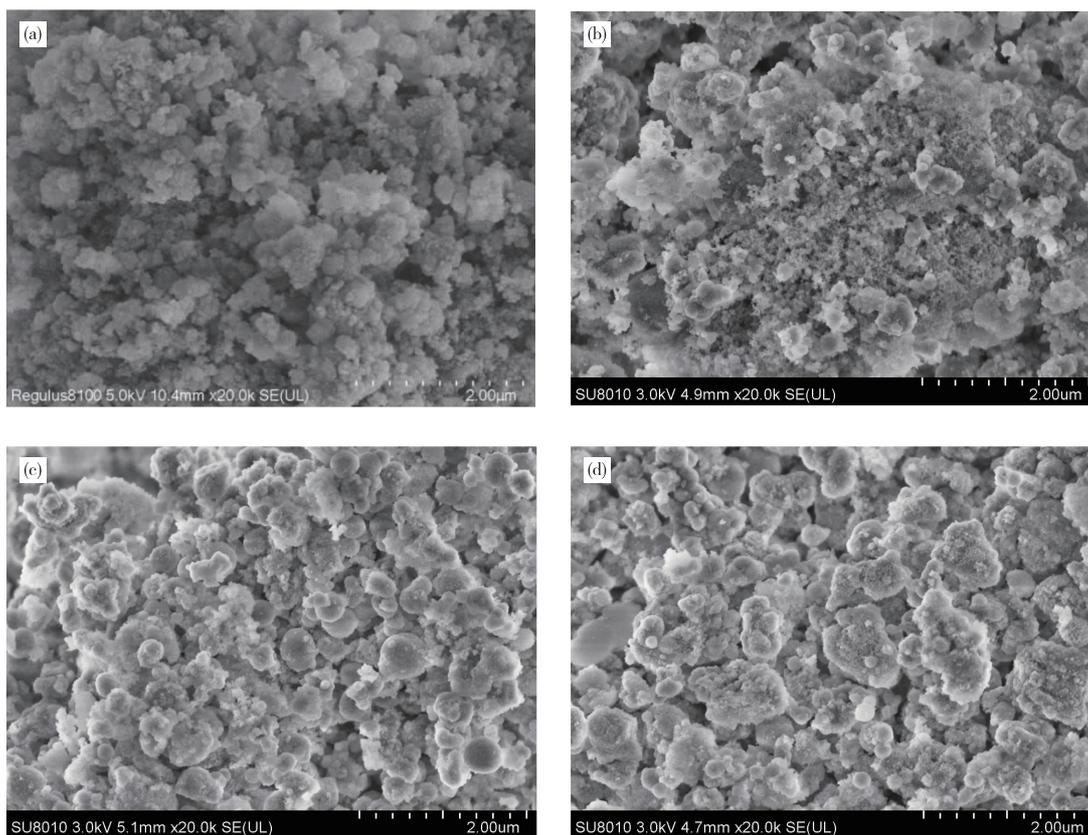


图 1 含氟污泥 SEM 表征图

Fig. 1 SEM characterization of fluoride sludge

图 2 为含氟污泥 XRD 谱,在  $2\theta$  为  $28.69^\circ$ 、 $47.17^\circ$ 、 $55.87^\circ$ 、 $69.01^\circ$ 、 $76.30^\circ$  处出现了  $\text{CaF}_2$  的特征衍射峰,说明该含氟污泥中  $\text{CaF}_2$  的含量高,同时还含有少量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,有一些矿物质没有显示出其特征峰,并且杂峰很多,个别矿物谱线重叠以致难以分辨,主要是含量太少或呈胶态物质。

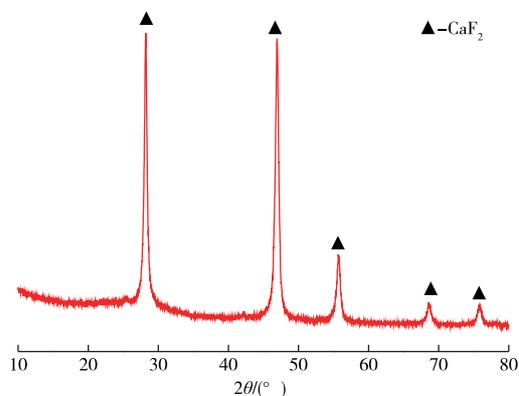


图 2 含氟污泥 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of fluoride sludge

表 1 为含氟污泥 XRF 分析结果,可以看出,含

氟污泥中的 Ca 元素含量最高,其次为 F 元素,经粗略折算,污泥中  $\text{CaF}_2$  含量约为 70%,且污泥中 Si、Al、Na、S 等杂质元素含量也较高,此外,还含有其他重金属杂质元素,如 Fe、Cr、Cu、Ni、Mn 等。结果表明,含氟污泥中  $\text{CaF}_2$  含量达 70%,是一种可利用的资源,但同时杂质多、纯度不高。非氟化钙形式的杂质元素含量较高,所以要想制备出纯度较高的  $\text{CaF}_2$ ,可以借助化学工艺对该含氟污泥进行除杂,特别需要去除污泥中的 Si、Al 杂质。

表 1 含氟污泥 XRF 分析

Table 1 XRF analysis of fluoride sludge /%

名称	含量	名称	含量	名称	含量
CaO	53.93	Cl	0.475	CuO	0.005 5
F	29.87	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.417	ZnO	0.003 4
$\text{SiO}_2$	4.85	$\text{TiO}_2$	0.082 4	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.003 3
$\text{Na}_2\text{O}$	4.15	$\text{P}_2\text{O}_5$	0.076 9	NiO	0.002 7
$\text{SO}_3$	3.47	SrO	0.045 7	MnO	0.002 4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.95	$\text{K}_2\text{O}$	0.021 6	$\text{ZrO}_2$	0.002 4
MgO	0.642	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.008 2	$\text{V}_2\text{O}_5$	0.001 8

### 2.1.2 沉降性能

将含氟污泥加水稀释 100 倍后,对含氟污泥上清液浊度进行检测,结果如图 3 所示。起初由于污泥浆

pH 较高,达到 8.7 左右,使得污泥浆颗粒表面负电荷更大,在污泥颗粒之间产生了较强的空间位阻效果,同时产生更大的静电排斥力,所以颗粒在浆中完全分散,难以沉降。当 pH 接近中性时污泥浆沉降速度很快,沉降 2 h 后浆中 70% 为澄清液,可作为回水循环使用,这是因为用酸化抑制剂,同时污泥浆 pH 接近中性,浆中颗粒表面电荷较小,产生的静电排斥力更小。

### 2.2 氟化、碱化两步处理的除杂效果

氟化、碱化两步处理条件及收率如表 2 所示。可以看出,含氟污泥 30 g 经氟化、碱化两步处理后氟化钙的收率为 82.71%,收率较高,其中在第一步处理氟化过程中样品失重 3.859 g,失重率 12.86%。表 3 为氟化、碱化两步处理后污泥的 XRF 分析结果,通过与表 1 比较得出,经过氟化、碱化两步处理后,污泥中 Si、S、Mg、Fe 等杂质元素的含量明显降低,Ca 元素含量略有降低,F 元素含量提高,但 Si、Al 杂质元素没有去除完全。结果表明,试验方案中所进行的氟化、碱化两步处理来进行去 Si 方案是可行的,对 Si 杂质的去除有一定的效果,并且收率较高,但制

备出的 CaF<sub>2</sub> 的纯度仍需提高。并且经氟化、碱化处理后,一些重金属杂质元素 Cu、Ni、Cr 仍然存在。因此,需要继续进一步优化调整其中的工艺路线条件与操作方式,来尽可能制备出纯度更高的 CaF<sub>2</sub>。

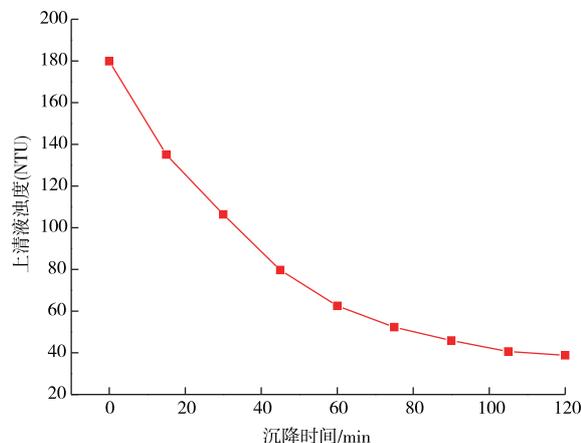


图 3 静置沉淀 2 h 前后含氟污泥上清液浊度变化  
Fig. 3 Turbidity change of fluorine-containing sludge supernatant before and after static settlement for 2 h

表 2 两步处理的条件及收率

Table 2 Processing conditions and yield in two-step treatment

工序	试剂名称	试剂用量	加水量/mL	溶液浓度/%	处理温度/°C	失重/g	收率/%
氟化处理	HF	15 mL	100	5.75	室温	3.859	87.14
碱化处理	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	15 g	100	13.04	50	1.329	82.71

表 3 氟化、碱化两步处理后 XRF 分析结果

Table 3 XRF analysis results after two-step treatment of fluorination and alkalinization /%

名称	含量	名称	含量	名称	含量
CaO	50.39	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.141	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002 9
F	40.51	Cl	0.112	ZrO <sub>2</sub>	0.002 5
SiO <sub>2</sub>	2.97	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.096 8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.002 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.33	SrO	0.095 8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.001 8
SO <sub>3</sub>	1.59	TiO <sub>2</sub>	0.066 2	NiO	0.001 7
Na <sub>2</sub> O	1.45	BaO	0.009 9	CuO	0.001 2
MgO	0.197	K <sub>2</sub> O	0.005 6	ZnO	0.001 1

### 2.3 酸化、氟化、碱化三步处理的除杂效果

酸化、氟化、碱化三步处理的处理条件及收率如表 4 所示。在两步法基础上增加了酸化处理,在去除 CaO 的同时去除 Mg、Fe、Al、S 等杂质和重金属杂质。从表 4 可以看出,含氟污泥 30 g 在酸化处理中失重最多,在氟化处理中失重最少,酸化处理对最后收率的影响最大,收率较低,为 68.79%,相比于二步除杂法降幅达 16.94%。

表 4 三步处理中的处理条件及收率

Table 4 Treatment conditions and yield in three-step treatment

工序	试剂名称	试剂用量	加水量/mL	溶液浓度/%	处理温度/°C	失重/g	收率/%
酸化处理	HCl	12 mL	100	4.47	室温	4.179	86.07
氟化处理	HF	15 mL	100	5.75	室温	1.720	80.33
碱化处理	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	15 g	100	13.04	室温	3.0463	68.79

表 5 为酸化、氟化、碱化三步处理后污泥的 XRF 分析结果,通过与表 1 的对比可以看出,含氟污泥经过酸化、氟化、碱化三步简单处理后,含氟污泥中各类元素的含量发生了变化,处理后 Ca 元素含量与处理

前相比略有降低,但处理后污泥中 F 元素含量很高,需要除去的 Si、S、Fe、Mg 杂质元素的含量明显降低,但 Si、Al 杂质含量仍然较高,去除不明显,因此需要进一步强化提纯工艺,提升含氟污泥的回收效率。

**表 5 酸化、氟化、碱化三步处理后 XRF 分析结果**  
**Table 5 XRF analysis results after acidification, fluorination and alkalization three-step treatment**

				/%	
名称	含量	名称	含量	名称	含量
CaO	50.08	Cl	0.72	BaO	0.010 4
F	41.74	MgO	0.197	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003 5
SiO <sub>2</sub>	2.75	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.117	ZrO <sub>2</sub>	0.002 0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.27	SrO	0.086 9	K <sub>2</sub> O	0.001 7
Na <sub>2</sub> O	0.981	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.084 3	NiO	0.001 7
SO <sub>3</sub>	0.892	TiO <sub>2</sub>	0.052 6		

通过与表 3 比较,发现增加酸化处理后,重金属元素如 Cu、Cr、Mn 三种杂质元素得到完全去除,说明盐酸酸化处理可以更好地去除重金属杂质。因此,酸化、氟化、碱化三步组合的处理除杂效果较好,能够去除非氟化钙形态的钙、硅、硫、钠、铁和重金属等杂

**表 6 四步处理中的处理条件及收率**

**Table 6 Treatment conditions and yield in four steps**

工序	试剂名称	试剂用量	加水量/mL	溶液浓度/%	处理温度/℃	失重/g	收率/%
盐化处理	NaCl	14.12 mL	80	15	室温	0.912	96.96
酸化处理	HCl	12 mL	70	6.06	室温	4.211	82.92
氟化处理	HF	20 mL	70	9.69	室温	1.231	78.82
碱化处理	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	20 g	90	18.18	50	1.886	72.53

与之前二步、三步的处理条件相比,本次试验在酸化处理之前增加了盐化处理操作,即用 15% 的 NaCl 溶液预先浸渍含氟污泥并洗涤,并在接下来的酸化、氟化、碱化处理中适当减少了水的用量、适当提高了一些试剂药品用量,碱化处理温度升高至 50 ℃,目的在于适当提高反应溶液浓度,加快反应速率,让反应更完全更充分,并在试验中延长了各处理的搅拌时间。

表 7 为经盐化、酸化、氟化、碱化四步处理后污泥的 XRF 分析结果。与表 5 相比,四步处理后 Si 杂质(氧化物形式)含量显著低于三步处理,非氟化钙形态的 Ca、Si、Al、S、重金属杂质元素含量也进一步降低,四步处理后污泥中的 CaF<sub>2</sub> 含量可达 85%,纯度提高 15%,除杂效果明显优于三步处理。由此可知,以 15% 氯化钠溶液浸渍含氟污泥,再进行酸化、氟化、碱化处理,并在各处理中适当减少水的用量、适当提高各试剂药品用量、碱化温度保持 50 ℃、延长搅拌时间等措施,能够制备出纯度较高的氟化钙。这是因为在酸化处理之前先进行盐化处理,可以使含氟污泥的失重减少,并能保障一定的收率,同时由于盐效应理论<sup>[22]</sup>,还能够去除污泥中 Ca、S 等杂质,有一定的除杂效果。

质,但还存在去杂不完全、收率低等问题,制备出的 CaF<sub>2</sub> 纯度并不高。酸化处理能够有效地去除含氟污泥中的 CaO,同时能够提高 CaF<sub>2</sub> 含量,但是酸化处理会使最终收率大大下降,仅为 68.79%。这是因为 CaF<sub>2</sub> 虽然难溶于水,但在酸性条件下, CaF<sub>2</sub> 电离出 Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> 和 F<sup>-</sup> 能结合成弱电解质 HF,这样可促进 CaF<sub>2</sub> 的溶解平衡,并且酸度越大,越有利于 CaF<sub>2</sub> 在酸中的溶解,从而导致收率不断降低<sup>[21]</sup>。

#### 2.4 盐化、酸化、氟化、碱化四步处理的除杂效果

含氟污泥 30 g 经盐化、酸化、氟化、碱化四步处理的条件及收率如表 6 所示。在三步法基础上增加了盐化处理,加入 15% NaCl 溶液浸渍污泥主要是根据盐效应理论,在加入没有相同离子的强电解质,增强离子间的相互牵制作用,增加 CaSO<sub>4</sub> 等难溶物质的溶解度。

**表 7 盐化、酸化、氟化、碱化四步处理后 XRF 分析结果**

**Table 7 XRF analysis results after four-step treatment of salinization, acidification, fluorination and alkalization**

				/%	
名称	含量	名称	含量	名称	含量
CaO	50.80	SiO <sub>2</sub>	0.183	BaO	0.013 7
F	44.41	SrO	0.092 8	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.17	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.087 0	K <sub>2</sub> O	0.002 2
Na <sub>2</sub> O	1.13	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.045 9	ZrO <sub>2</sub>	0.002 0
SO <sub>3</sub>	0.806	Cl	0.025 9	NiO	0.001 1
MgO	0.202	TiO <sub>2</sub>	0.022 8		

#### 2.5 XRD 分析

图 4 中谱线 a 为经氟化、碱化两步处理前后含氟污泥的 XRD 谱,与图 2 含氟污泥原料 XRD 谱对比可知,氟化、碱化后的样品中存在的物相有 CaF<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,其中一些谱线重叠以致难以分辨,主要是部分杂质成分含量太少。通过与 CaF<sub>2</sub> 标准卡片衍射图谱比较,发现污泥经氟化、碱化处理后的图谱与 CaF<sub>2</sub> 标准卡片衍射图谱的匹配度较高,酸化处理后 CaF<sub>2</sub> 衍射峰强度普遍提高,特别是在 2θ=47.17° 处的衍射峰强度增强明显,说明经氟化、碱化处理后污泥中 CaF<sub>2</sub> 的含量得以提高,即污泥中 CaF<sub>2</sub> 的纯

度得到了提高。氟化、碱化处理后污泥原料 XRD 谱上的一些杂峰消失和杂峰强度变低,说明一些杂质得到了去除。

图 4 谱线 b 为分别经三步处理后含氟污泥的 XRD 谱,对比分析可知,经酸化、氟化、碱化三步处理后不改变污泥中的主要物相,污泥中存在的物相主要有  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,杂质  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  还没有被完全去除。通过与  $\text{CaF}_2$  标准特征衍射图谱比较可发现,污泥经三步法处理后的图谱与  $\text{CaF}_2$  标准卡片衍射图谱的匹配度更高。三步处理后图谱中的  $\text{CaF}_2$  峰强明显高于两步处理后  $\text{CaF}_2$  峰强,并且三步处理后  $\text{CaF}_2$  峰型尖锐,说明三步处理进一步提高了污泥中  $\text{CaF}_2$  的含量,实现了含氟污泥氟化钙纯度的提升。

图 4 谱线 c 为经盐化、酸化、氟化、碱化四步处理后污泥的 XRD 谱,物相主要为  $\text{CaF}_2$ ,达到了提纯目的。四步处理后的图谱中  $\text{CaF}_2$  衍射峰强度显著高于三步处理和两步处理后  $\text{CaF}_2$  衍射峰强度(具有较为一致的峰宽),说明四步处理后产物中  $\text{CaF}_2$  的含量更高了。四步处理后  $\text{CaF}_2$  的衍射峰强度很高,峰型更加尖锐,说明四步处理提纯制备出的  $\text{CaF}_2$  纯度较高,结晶度较好。四步处理后  $\text{CaF}_2$  的衍射谱与  $\text{CaF}_2$  标准卡片衍射峰图谱匹配相似度很高。因此,四步处理的除杂效果最佳,比三步除杂处理所得的氟化钙收率高,为 72.53%。因此,盐化、酸化、氟化、碱化四步组合处理具有一定的可行性,能够对含氟污泥进行成分的转化与分离,且盐化、酸化、氟化、碱化四步组合处理比三步组合处理能够更有效地去除硅、非氟化钙形态的钙和重金属等杂质,氟化钙质量分数可达 85%。

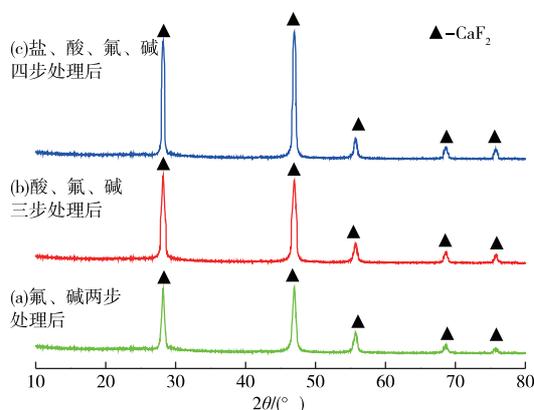


图 4 分别经过四步、三步、两步处理后污泥的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of sewage sludge treated by four steps, three steps and two steps, respectively

### 3 结论

1)经氟化、碱化两步组合处理后氟化钙收率为 82.71%,收率较高,但对含氟污泥中 Si、Al 等主要杂质去除不完全,制备出的  $\text{CaF}_2$  纯度并不高。

2)酸化、氟化、碱化三步组合的处理除杂效果较好,但最终氟化钙收率较低,为 68.79%,相比于二步除杂法降幅达 16.94%。

3)盐化、酸化、氟化、碱化四步组合处理相比三步组合处理能够更有效去除硅、非氟化钙形态的钙和重金属等杂质,氟化钙质量分数可达 85%,并且最终收率达 72.53%。

#### 参考文献

[1] 余红. 可再生能源发电对  $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$  减排的贡献核算[J]. 环境工程技术学报, 2014(4): 321-325.  
YU H. Emission reduction accounting for  $\text{PM}_{10}$  and  $\text{PM}_{2.5}$  by renewable energy power generation [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2014(4): 321-325.

[2] 程刚,黄翔峰,刘佳,等. 钙盐沉淀法处理集成电路工业含氟废水影响因素研究[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(4): 35-38.  
CHENG G, HUANG X F, LIU J, et al. Fluoride removal from integrated circuits wastewater with calcium precipitation[J]. Environmental Science Guide, 2007, 26(4): 35-38.

[3] 周芬,汪晓军. 化学—混凝沉淀处理含氟含重金属废水研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 445-450.  
ZHOU F, WANG X J. Study on treatment of wastewater containing fluoride and heavy metals by chemical coagulation process [J]. Environmental Engineering, 2012, 6(2): 445-450.

[4] 于波,任桐,都兴红,等. 含氟废水处理工艺研究[J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 192-195.  
YU B, REN T, DU X H, et al. Study on the treatment process of fluorine-containing wastewater [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 192-195.

[5] ZHANG B, ZHAO D X. A case of engineering design of fluoride-contained wastewater treatment [J]. Pollution Control Technology, 2015, 47: 432-439.

[6] 蒋颖. 化学沉淀—吸附复合工艺处理含氟选矿废水的研究[D]. 绵阳:西南科技大学, 2020.  
JIANG Y. Study on treatment of fluorine-containing beneficiation wastewater by chemical precipitation and adsorption composite technology [D]. Mianyang:

- Southwest University of Science and Technology, 2020.
- [7] 张小东,赵飞燕,王永旺,等. 废水除氟技术研究现状[J]. 无机盐工业 2019,51(12):6-9.  
ZHANG X D, ZHAO F Y, WANG Y W, et al. Research status of wastewater defluoridation technology [J]. Inorganic Salt Industry 2019,51(12):6-9.
- [8] 宋同安,苏燕彬,张天然,等. 多晶硅太阳能电池生产废水的除氟工艺:CN102234159[P]. 2011-11-09.  
SONG T A, SU Y B, ZHANG T R, et al. Fluoride removal process for polysilicon solar photovoltaic cell production wastewater:CN102234159[P]. 2011-11-09.
- [9] CHEN W, SHI W B. Study on treatment of photovoltaic solar energy high-concentration fluoride wastewater by two-stage chemical coagulation and sedimentation process [J]. Technology of Water Treatment, 2014,40(3):103-110.
- [10] 瞿露,付宏祥,汪诚文,等. 我国太阳能电池生产中的环境污染问题[J]. 环境工程, 2013, 31(增刊1): 398-400,628.  
QU L, FU H X, WANG C W, et al. Environmental pollution of solar panel production in our country[J]. Environmental Engineering, 2013, 31 (Suppl. 1): 398-400,628.
- [11] 瞿露,付宏祥,汪诚文,等. 钙盐法处理太阳能电池生产含氟废水的污泥产量及成分研究[J]. 环境工程, 2014, 32(1):147-152.  
QU L, FU H X, WANG C W, et al. Research on production and composition of sludge produced by the treatment of solar cell wastewater containing fluoride using calcium salt method[J]. Environmental Engineering, 2014,32(1):147-152.
- [12] 王方园,将正海. 含氟特种污泥理化特性分析及资源化利用研究[J]. 金华职业技术学院学报, 2006, 6(1): 13-14,24.  
WANG F Y, JIANG Z H. Analysis of physical and chemical features of special mud with fluorine and study of recycling treatment [J]. Journal of Jinhua College of Profession and Technology, 2006, 6(1): 13-14,24.
- [13] 蒋建国. 固体废物处置与资源化[M]. 北京:化学工业出版社,2008.  
JIANG J G. Solid waste disposal and recycling[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2008.
- [14] 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 utilization and disposal of fluorine-containing wastewater and sludge in photovoltaic photoelectric industry [J]. Journal of Environmental Engineering Technology 2018,8(3):333-342.
- [15] ROY S, SENGUPTA S, DAS P. Integral approach of adsorption and chemical treatment of fluoride containing wastewater: batch and optimization using RSM[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016,5(1):274-282.
- [16] 周维志. 从佛冈萤石矿中浮选超级萤石精矿的研究[J]. 矿产综合利用,1986(2):7-15.  
ZHOU W Z. Flotation of superfluorite concentrates from Fogang fluorite ore[J]. Comprehensive Utilization of Minerals,1986(2):7-15.
- [17] 杨金林,张红梅,姚燕燕,等. 常温浮选萤石研究[J]. 化工矿物与加工, 2005,34(8):5-7.  
YANG J L, ZHANG H M, YAO Y Y, et al. Research on flotation of fluorite at normal temperature [J]. Chemical Minerals and Processing, 2005,34(8):5-7.
- [18] 谢明,马小华. 从含氟底泥中提取氟化钙的研究[J]. 无机盐工业, 2014,46(10):65-66.  
XIE M, MA X H. Extraction of calcium fluoride from fluorine-containing sediments[J]. Inorganic Salt Industry, 2014,46(10):65-66.
- [19] 翁长周. 定向转化/提取电镀污泥中的镍及其高值化利用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2020.  
WENG C Z. Study on the targeted conversion/extraction of nickel in electroplating sludge and its high-value utilization [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [20] 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 D L, ZHAO Z H, CHENG J H, 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.
- [21] 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.  
XIN H X. Research on fluoride-containing wastewater treatment and sludge recycling[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [22] 吴辉,刘昌见,肖聪,等. 盐效应在分离技术中的应用[J]. 现代化工, 2015,35(7):14-18.  
WU H, LIU C J, XIAO C, et al. Application of salt effect in separation technology [J]. Modern Chemical Engineering, 2015,35(7):14-18.