

稀土冶金含氟废酸诱导结晶制备轻稀土氟化物的关键技术研究

高 婷^{1,2}, 崔建国^{1,2}, 徐 萌^{1,2}, 张升强^{1,2}, 陈禹夫^{1,2},
蔚腊先^{1,2}, 李雪菲^{1,2}, 高海娟^{1,2}, 侯晓玲^{1,2}

(1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014030;

2. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用全国重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘要:针对稀土这一战略性资源及其共存氟资源的综合开发利用, 鉴于白云鄂博特色产业对高丰度轻稀土与功能性氟化物的迫切需求, 以稀土冶炼、稀土金属电解等行业普遍存在的低浓度含氟废酸为研究对象, 研究开发了酸碱介质循环诱导结晶技术, 并根据反应动力学原理及模板效应, 设计诱导结晶稀土氟化物微观模型, 综合考察了温度、浓度、瞬间相对物质的量、酸度等工艺条件对合成晶型稀土氟化物的影响规律, 揭示了氟与诱导剂、稀土的晶化化合与置换机制, 解决了液相合成稀土氟化物胶状沉淀的关键科学问题。整套技术能够实现共伴生氟资源高值化利用, 保障共伴生氟资源作为战略性矿产资源萤石的重要补充, 经济社会效益显著, 应用前景广阔。

关键词:含氟废酸; 诱导结晶; 稀土氟化物; 制备

中图分类号: TF845 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)02-0158-13

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.004

在我国稀土产业中, 氟元素是非常重要的元素之一, 贯穿选矿、冶炼至材料制备等整个产业链中^[1-2]。特别是在白云鄂博混合型稀土精矿中, 氟不仅存在于氟碳铈矿中, 还广泛分布于萤石、磷灰石等含氟矿物资源中。经浓硫酸高温焙烧工艺处理后, 氟以氟化氢、四氟化硅形式与硫氧化物混合形成酸性尾气。通过喷淋吸收、蒸发分离, 可得到氟浓度为 7%~12% 的低浓度氟硅混合废酸; 此外, 在稀土金属熔盐电解过程中, 采用 $RE_2O_3-REF_3-LiF$ 电解体系时, 电解尾气的吸收同样也会产生大量低浓度氢氟酸^[2-5]。以中国北方稀土标志性工程——北方稀土绿色冶炼升级改造项目为例, 该项目建成后可实现年处理混合稀土精矿折氧化物 11.5 万 t, 随之可回收的氟资源也将达 1.4 万 t/a(质量分数 7% 左右)。但目前, 这类低浓度含氟废酸回收难度较大, 尚未获得明显

经济效益。

早期对于含氟混合废酸的处置主要以石灰中和法为主, 该法可将废酸转化为固废。但近年来, 采用更多的方法是氨中和法, 可制备氟化铵、氟化氢铵等常规化学品, 但使用的前提是要求氟硅混酸浓度低于 8%^[6]。另外, 也有将含氟废酸通过循环吸收工艺转化为氟硅酸产品^[7], 或通过氟盐中间体循环工艺生产氟化氢、冰晶石等氟制品的处理方法^[8-9]。这些方法虽能实现氟资源的综合回收, 但设备投入成本高, 且仅是将稀土精矿中氟资源简单处理为初级的常规化工品, 产品附加值较低。因此, 针对稀土冶金含氟废酸, 亟需开发氟资源的高值化利用技术。

稀土氟化物在稀土功能材料, 如稀土抛光粉、金属熔盐电解质、有机润滑剂、焊剂, 以及永磁材料等多个领域同样发挥着重要作用^[10-13]。随着

收稿日期: 2024-08-16

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909104)。

第一作者简介: 高婷(1984—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为稀土湿法冶金与资源综合利用。

通信作者简介: 崔建国(1982—), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为稀土矿物、稀土二次资源和高纯稀土化合物清洁开发及资源综合利用。E-mail: cuijianguosky@163.com。

稀土应用领域的拓宽和应用技术的不断进步,稀土氟化物产品的质量要求和需求量均呈上升趋势。因此,将稀土冶金含氟废酸的治理策略与含氟功能材料的制备技术相结合,不仅有望实现氟资源的高值化利用,也可将伴生氟资源作为矿产战略资源萤石的重要补充^[14-15]。

稀土氟化物的制备方法主要分为干法和湿法 2 种工艺。干法工艺流程短,产品晶型完整,无杂质夹带,具有明显优势;但存在氟化氢气体成本高、合成温度高、设备腐蚀严重,以及同样存在尾气治理等问题,严重制约了产品升级与发展^[16-18]。传统湿法工艺的产品呈胶状,存在杂质夹带高、工况环境差等问题,在金属电解原料领域已被视作落后技术面临淘汰^[19-20]。但稀土冶金含氟废酸主要采用湿法工艺处理,当前亟需解决的核心问题是研发胶状物质结晶重构的关键技术,以提升产品质量并优化工艺环境。

近年来,关于合成品型稀土氟化物的方法已有大量研究^[19-27],如在传统液相合成的基础上,通过改变沉淀剂为氢氟酸与氨水的混合沉淀剂来制备晶型稀土氟化物^[23];将稀土溶液与沉淀剂形成带晶核的浆料,进行均匀晶化恒温陈化,获得 D_{50} 为 $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ 的稀土氟化物微粉^[24]。上述直接液相合成的方法所得产物粒径小,需通过长时间陈化来增大粒径,且混合沉淀剂过量会形成含氟废水。针对这些问题,有一些研究团队提出了草酸稀土/碳酸稀土氟化转化工艺,如用草酸稀土直接制备氟化稀土,再加入 120% 的氢氟酸可得到稀土回收率 $>99\%$ 的稀土氟化物^[25];用草酸与氢氟酸的混合沉淀高纯稀土溶液,再添加氟化铵晶体颗粒或使用氟化氢气体保护进行高温氟化,可得到颗粒粒径 D_{50} 为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的稀土氟化物产品^[26];采用碳酸稀土氟化转化法,利用碳酸氢铵先合成碳酸稀土,然后加入过量 10% 的氢氟酸(浓度为 40%)可制备出粒径为 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的稀土氟化物^[27-30]。这些转化法的沉淀剂用量较大,还需用过量氢氟酸或采用高温氟化来提升转化率,且转化产物粒径偏小,分离困难,此外还会形成含氢氟酸、沉淀剂等的混合有毒废水,需要进一步处理,导致成本增加。

试验研究了一套以氟硅混合废酸和除硅后形成的碱性氟溶液为原料、分别引入极微量的酸性/碱性诱导结晶剂、基于难溶物溶度积原理设计循

环诱导结晶微观模型、制备大颗粒晶型含/低硅稀土氟化物的完整工艺,以期解决合成的胶状物质过滤困难、氟转化率低、盐转化成本高,以及产生含氟含盐或含有机废水等技术难题,为稀土冶金行业氟/硅资源高值化开发提供重要理论依据和技术支撑。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

原料:稀土冶炼氟硅混合废酸(F:7%~12%,Si:0.7%~1.2%)、氯化轻稀土溶液(REO:270%~300%),均由中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司提供。

试剂:碳酸氢铵,食品级,包头北科亿力科技有限公司;草酸、丙二酸、丙酸,均为分析纯,天津市华盛化学试剂有限公司;氨水(25%),分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司。水为自制去离子水。

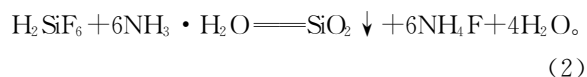
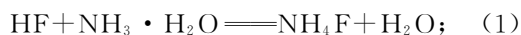
1.2 试验方法

1) 酸性介质下制备含硅稀土氟化物

量取一定量氯化镧铈溶液置于烧杯中,按 $n(\text{F}^-):n(\text{La}^{3+})=2.96:1$ 量取氟硅混合废酸加入到塑料烧杯中;另取一塑料烧杯,加入 1% (相对氧化镧铈质量) 的草酸酸性诱导剂和 10% (相对烧杯体积) 的去离子水,作为底液;将底液置于水浴锅中,加热至一定温度,在搅拌速度为 $200 \sim 220 \text{ r/min}$ 条件下匀速搅拌,将氯化镧铈溶液、氟硅混合废酸溶液通过蠕动泵以一定速率分别缓慢加入到底液中;待反应完毕后,为保证废水符合回收或排放标准,使用氨水调节溶液 $\text{pH} \approx 4 \sim 5$,过滤洗涤,滤液可作为底液回用,滤饼在 $60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,得含硅氟化镧铈。

2) 氟硅混合废酸除硅

量取一定量氨水溶液置于烧杯中,开启搅拌,控制搅拌速度为 $200 \sim 250 \text{ r/min}$;将氟硅混合废酸通过蠕动泵以一定速率反向加入至氨水溶液中,直至溶液 $\text{pH}=8.5 \sim 9.0$ 时,停止滴加;继续搅拌 30 min,过滤洗涤,滤液为除硅后的氟化铵与氨水的混合溶液(简称碱性含氟溶液,下同),滤饼为 SiO_2 副产品。主要反应如下:



3) 碱性介质下制备低硅稀土氟化物

量取一定量氯化镧铈溶液置于烧杯中,再量取一定量碳酸氢铵碱性诱导剂,与碱性含氟溶液配成混合沉淀剂,置于塑料烧杯中,使得混合沉淀剂($n(\text{F}^-) + n(\text{HCO}_3^-)$): $n(\text{La}^{3+}) = 3 : 1$;另取一塑料烧杯加入 10% (相对烧杯体积) 的去离子水作为底液,将底液置于水浴锅中,加热到一定温度,匀速搅拌,将氯化镧铈溶液、混合沉淀剂分别通过蠕动泵以一定速率缓慢加入到底液中,控制搅拌速度为 200~220 r/min;待反应结束后,过滤洗涤,滤液可作为底液回用,滤饼在烘箱中于 60~80 °C 下烘干,得低硅氟化镧铈、氟碳酸镧铈。

工艺流程如图 1 所示。

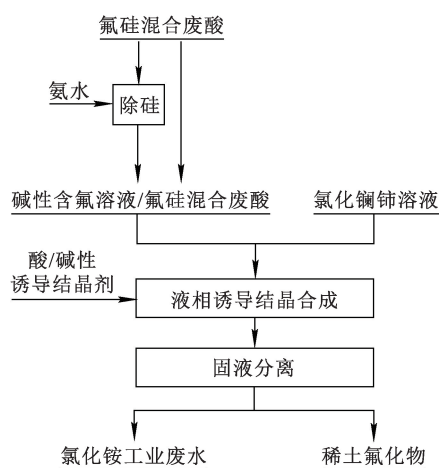


图 1 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of process

采用 DANDONG HAUYUAN INSTRUMENT DX-27mini X-Ray Diffractometer 射线衍射仪对稀土氟化物粉体 XRD 进行表征,以铜靶 ($\text{Cu K}\alpha, \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 作辐射源测定,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,所制备的稀土氟化物的结构类型由 XRD 结果分析软件 Jade 6.0 比对标准卡片分析得到。采用丹东百特仪器有限公司 Bettersize260 激光粒度分析仪对粒度分布进行表征,采用德国蔡司 Sigma500 场发射扫描电子显微镜对形貌进行表征。

采用草酸重量法测定稀土氟化物粉体中稀土元素含量,采用水蒸气蒸馏-EDTA 容量法测定氟含量,其他微量元素含量由电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

1.3 循环诱导结晶作用原理

液相沉淀反应酸性介质下引入极微量的羧酸类诱导结晶剂(如草酸、丙酸、丙二酸等)能释放出羧酸根类的酸性物质,以及在氟硅混合废酸除硅后形成的碱性反应介质下引入碱性诱导结晶剂(如碳酸氢铵、碳酸铵等),能释放出碳酸根类的碱性物质,通过并流调控稀土与氟的瞬间相对物质的量,推动循环诱导结晶,可得到大颗粒的晶型稀土氟化物^[31-33]。不同酸碱循环诱导结晶剂作用下的稀土氟化物中心粒径 D_{50} 的对比结果见表 1。可以看出:在酸碱循环诱导结晶剂作用下所得稀土氟化物中心粒径 $D_{50} \geq 20 \mu\text{m}$ 。

表 1 酸碱诱导剂与稀土氟化物粒径的对比结果

Table 1 Comparison results of acid-base-induced crystallization agents and particle sizes of rare earth fluorides

酸碱循环诱导结晶剂	$D_{50}/\mu\text{m}$
草酸	23.41
丙二酸	22.51
碳酸氢铵	22.32

根据草酸稀土、碳酸稀土与稀土氟化物难溶物溶度积的不同^[34],针对酸碱介质下转化反应过程的化学平衡进行理论分析,可推算出整个转化反应平衡常数及反应化学方程,如式(3)~(11)所示。

$$\text{设 } \text{REF}_3 \text{ 溶度积 } K_{\text{sp}}[\text{REF}_3] = [\text{RE}^{3+}][\text{F}^-]^3, \quad (3)$$

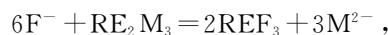
$\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 的溶度积分别为 (M 代表 C_2O_4 和 CO_3)

$$K_{\text{sp}}[\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = [\text{RE}^{3+}]^2[\text{M}^{2-}]^3, \quad (4)$$

可得

$$\frac{K_{\text{sp}}[\text{REF}_3]^2}{K_{\text{sp}}[\text{RE}_2\text{M}_3]} = \frac{[\text{F}^-]^6}{[\text{M}^{2-}]^3}. \quad (5)$$

而在 RE_2M_3 与 F^- 发生反应时,由于



其平衡常数

$$K = \frac{[\text{M}^{2-}]^3}{[\text{F}^-]^6}. \quad (6)$$

合并式(5)与式(6)可得

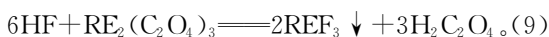
$$K = \frac{K_{\text{sp}}[\text{RE}_2\text{M}_3]}{K_{\text{sp}}[\text{REF}_3]^2}. \quad (7)$$

如: $K_{\text{sp}}[\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = 10^{-26.6}$, $K_{\text{sp}}[\text{La}_2(\text{CO}_3)_3] = 10^{-34}$, $K_{\text{sp}}[\text{LaF}_3] = 10^{-17.85}$, 因此,酸性介质的 $K(\text{La}) = 10^{0.1}$,碱性介质的 $K(\text{La}) = 10^{1.7}$ 。同样可以推算出, $K_{\text{sp}}[\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] = 10^{-25.5}$, $K_{\text{sp}}[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3] = 10^{-28}$,

$K_{sp}[\text{CeF}_3] = 10^{-14.17}$, 可得酸性介质的 $K(\text{Ce}) = 10^{2.84}$, 碱性介质的 $K(\text{Ce}) = 10^{0.34}$ 。可见, 轻稀土的转化平衡常数较大, 能实现草酸稀土或碳酸稀土向稀土氟化物的转化。由于大体积草酸根或碳酸根能增加空间位阻, 降低晶粒间碰撞概率, 而草酸稀土或碳酸稀土通常为大颗粒沉淀, 依据反应平衡常数原理, 氟原位可置换出羧酸根或碳酸根离子, 并保持其晶型不变, 形成大颗粒晶型稀土氟化物, 同时释放出的羧酸根或碳酸根继续与稀土离子结合, 形成结合-氟置换-结合的闭环式反应, 实现循环诱导结晶作用(图 2)。

综上所述, 推断整个沉淀过程的化学反应方程式为:

酸性介质:



碱性介质:

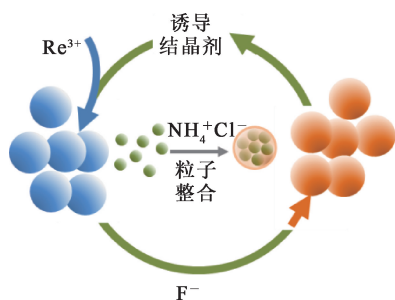
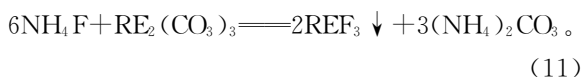
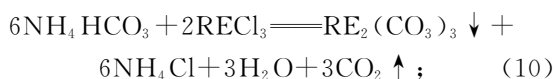


图 2 循环诱导结晶的模型

Fig. 2 Model of cyclically induced crystallization

1.4 氨水中和作用原理

酸性介质下, 稀土与氟反应完全后, 引入氨水中和溶液提高稀土收率并实现废水回用, 通过试验发现快速引入氨水可进一步促进颗粒团聚体长大。分析原因: 一方面是引入氨水形成氯化铵电解液, 氯化铵使沉淀颗粒的 Zeta 电位升高, 体系中铵根离子大量挤入到吸附层, 粒子的斥力势垒降低, 颗粒间团聚加剧, 导致晶粒变大; 另一方面, 利用氨水中的 N 原子与溶液中的 H、F 离子形成了 $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ 氢键桥连作用, 利用氢键作用将分子连接起来形成易过滤大颗粒沉淀, 并进一步增大氟化稀土转化率^[27]。

2 试验结果与讨论

2.1 酸性介质工艺过程研究

2.1.1 氟与稀土离子瞬间相对滴加物质的量比对氟化镧铈粒径的影响

以氟硅混合废酸和氯化镧铈料液为原料, 将二者以并流方式加入底液中, 通过液相沉淀合成含硅氟化镧铈粉体, 氟与稀土离子瞬间相对滴加物质的量比是沉淀反应过程中影响晶粒的生成和长大的重要影响因素之一。因此, 调节氟与稀土离子瞬间相对物质的量比, 在 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 1.0 : 1 \sim 4.6 : 1$ 条件下, 考察氟与稀土离子瞬间相对滴加物质的量比对氟化镧铈粒径的影响, 结果如图 3 所示。

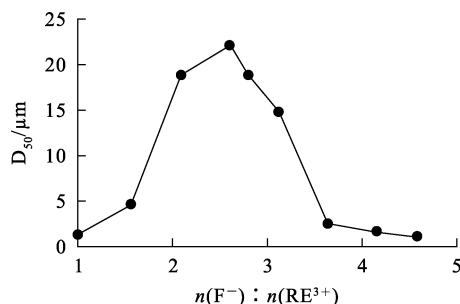


图 3 氟与稀土离子瞬间相对滴加物质的量比对氟化镧铈粒径的影响

Fig. 3 Effect of instantaneous relative molar ratio of substances added dropwise of fluorine and rare earth ions on particle size of lanthanum cerium fluoride

由图 3 可知: 随 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 增大, 氟化镧铈粒径先增大后减小, $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 2.6 : 1$ 时, 粒径最大。这是因为在 2 种原料滴入底液过程中, 稀土与低浓度草酸结合形成了大颗粒草酸稀土, 同时氟将草酸置换出来, 形成了大粒径稀土氟化物; 当 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 过大时, 多余的氟会直接与稀土快速成核, 形成细小无定型颗粒, 而因未经过诱导结晶作用, 导致产品粒径减小; 而当 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 过小时, 初期颗粒成核速度慢, 随着后期的氟不断滴入, 晶粒被破坏, 导致颗粒细化。进一步进行试验验证, 结果表明: $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 控制在 $2.08 : 1 \sim 3.12 : 1$ 范围内, 均可得到 $D_{50} > 10 \mu\text{m}$ 的晶型含硅氟化镧铈粉体, 其中 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+}) =$

2.6 : 1得到的粉体粒径最大;在氟不足量条件下,可最大限度地发挥酸性诱导结晶剂作用,借助反应熵增驱动力,推动诱导作用下的氟化反应,从而促进稀土氟化物颗粒粒径增长,避免胶性物质产生。因此,确定氟与稀土离子瞬间相对滴加物质的量比以 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 2.6 : 1$ 为宜。

2.1.2 沉淀温度对产品粒径、形貌的影响

沉淀温度是影响晶粒生成和成长的主要因素之一,在30~90℃条件下,考察沉淀温度对氟化镧铈粒径的影响,结果见表2。

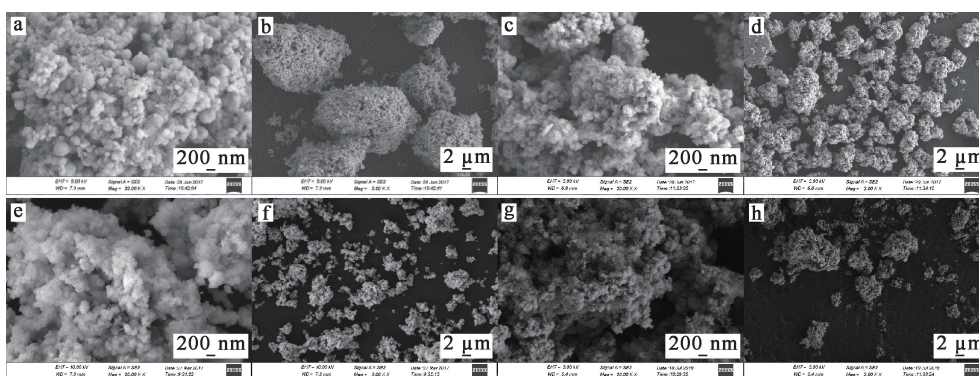
表2 不同沉淀温度下氟化镧铈粉体粒径 D_{50} 的对比结果
Table 2 Comparison results of particle size D_{50} of lanthanum cerium fluoride powder at different precipitation temperatures

T/℃	$D_{50}/\mu\text{m}$
90	21.18
80	23.41
70	22.51
60	5.72
50	3.85
40	2.51
30	1.74

由表2看出:随沉淀温度升高,氟化镧铈中心粒径 D_{50} 增大;当温度超过80℃后, D_{50} 呈减小趋势。

图4为不同温度下合成产品的SEM照片。可以看出:沉淀温度为80℃时,可得到表面由球型小颗粒团聚成类球形的大颗粒团聚体。由80℃下氟化镧铈的SEM-EDS分析结果(图5)可知,表面球型颗粒主要由氟化镧铈组成,而球型颗粒周围吸附的2~3nm无定型颗粒主要是二氧化硅。随温度降低,表面颗粒球形度变差,且颗粒间隙、疏松度增大,无法聚合成大颗粒。综上可知,温度控制在80℃可得到类球形大粒径团聚颗粒。

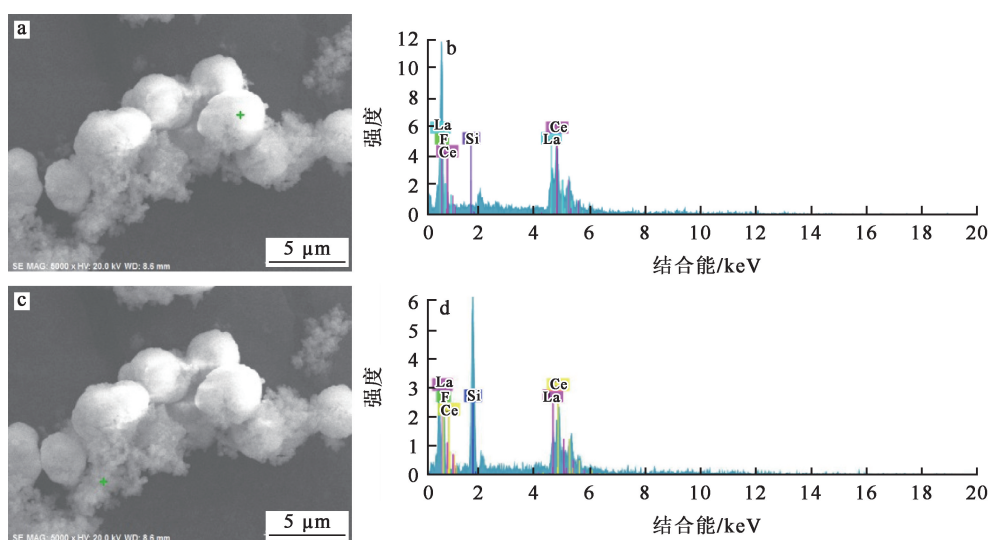
氟化镧铈颗粒大小受控于晶粒的成核和生长过程,若液相环境有利于氟化稀土晶核的生长和聚结,所得氟化镧铈颗粒越大,若条件不利,则所得氟化镧铈颗粒越小。温度较低时,溶液过饱和度较大,而溶质分子能量相对较低,有利于生成细小晶粒;随温度升高,溶液过饱和度降低,同时溶质分子能量增加,传质系数也随之增大,这些变化加速了晶粒生长速度,使得晶粒粒径趋于增大^[35]。



a—80℃,放大20 000倍;b—80℃,放大2 000倍;
c—70℃,放大20 000倍;d—70℃,放大2 000倍;
e—60℃,放大20 000倍;f—60℃,放大2 000倍;
g—50℃,放大20 000倍;h—50℃,放大2 000倍。

图4 不同温度下合成产品的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of synthetic products at different temperatures



a—大颗粒, SEM; b—大颗粒, EDS; c—小颗粒, SEM; d—小颗粒, EDS。

图 5 80 °C 下氟化镧铈的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 5 SEM-EDS analysis results of lanthanum cerium fluoride at 80 °C

2.1.3 反应体系 pH 对产品粒径的影响

通过添加氨水调节反应体系 pH。在反应体系 pH=1~4 条件下,考察 pH 对氟化镧铈粉体的氟化率、过滤周期及粒径的影响,结果见表 3。

表 3 反应体系 pH 对氟化镧铈粉体的氟化率、过滤周期及粒径的影响

Table 3 Effect of reaction system pH on fluorination rate, filtration cycle and particle size of lanthanum cerium fluoride powder

pH	氟化率/%	过滤周期/min	失水率/%	D ₅₀ /μm
1	99.51	<1	14.0	22.13
2	99.58	5	19.3	17.17
3	99.63	30	36.7	8.76
4	99.76	>30	68.0	4.62

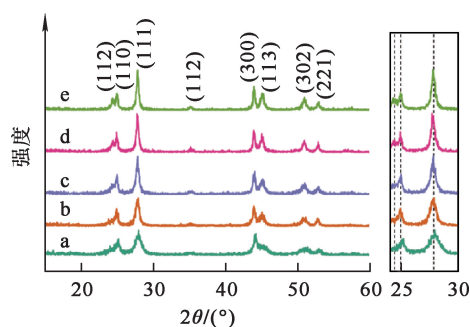
由表 3 看出:随反应体系 pH 升高,氟化率升高,但粒径及过滤性能下降。这是因为 HF 与 H₂C₂O₄ 均为弱酸,在不同 pH 条件下均有不同的酸效应系数,因此选择合适的 pH 有利于草酸稀土转化成稀土氟化物。酸度越高,草酸稀土配合物的酸效应作用越明显,更易于分解而被氟取代形成稀土氟化物,推动诱导结晶作用,进而使草酸稀土向氟化稀土转化;但从颗粒粒径、过滤周期分析来看,随酸效应弱化,诱导作用减弱,易于形成传统的胶状物。因此,控制反应 pH=1 较为适宜。

待反应完全后,加入氨水调节 pH=4~5,氟

化镧铈颗粒粒径明显增大,由 20.85 μm 增至 33.56 μm。因此,后续可向废水中加入氨水调节 pH,通过中和作用将强酸转化为氯化铵废水,确保达到排放标准。

2.1.4 诱导过程的产品 XRD 分析

在温度 80 °C、n(F⁻):n(RE³⁺)=2.6:1 的最优工艺参数下反应不同时间制备的氟化镧铈的 XRD 图谱如图 6 所示。



a—15 min; b—30 min; c—60 min; d—90 min; e—120 min。

图 6 不同反应时间的氟化镧铈的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of lanthanum cerium fluoride at different reaction times

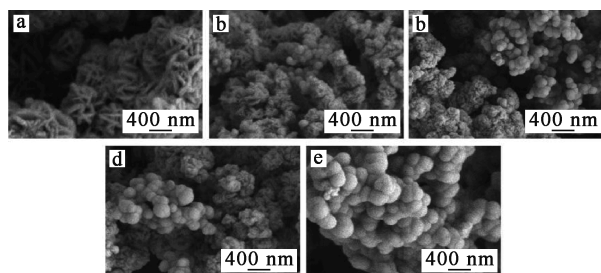
由图 6 看出:在 2θ 为 24°、25°、28°、35°、44°、45°、51°和 53°附近均出现了尖锐的衍射峰,表明

结晶度和成相质量均较高;氟化镧铈的 XRD 图谱与氟化铈的标准卡片号 08-0045 图谱相吻合,不仅峰值未明显偏移,而且未检测到其他明显杂质峰,说明所制备的粉体仅含有一种六方相的 CeF_3 。这是因为 CeF_3 晶格中有效地固溶了 Ce^{3+} 离子,而 Ce^{3+} 半径(1.034Å)与 La^{3+} (1.061Å)非常接近^[36],使得 La^{3+} 易混杂在 Ce^{3+} 中共同进入 CeF_3 晶粒,因此只形成了 CeF_3 物相^[37]。

由图 6 还可看出:不同反应时间下制备的氟化镧铈粉体的衍射峰峰位基本一致,说明随反应时间延长,氟化镧铈晶相未发生明显变化;反应 15 min 时,出现了氟化铈晶体的特征峰,但强度较小;反应 60 min 时,该特征峰更加明显,强度更大,说明氟化镧铈粉体结晶性随反应进行越来越完整;继续反应至 120 min 时,衍射峰强度变化不大。整个晶胞的 c 轴变化不大,约为 7.3 Å, a 轴与 b 轴由 4.14 Å 增至 7.20 Å,晶胞体积由 108.52 Å³ 增至 330.46 Å³,可见,随反应时间延长,晶粒逐渐长大,且趋向于三维球型形状。因此,确定反应时间以 120 min 为宜。

2.1.5 诱导过程的产品 SEM 分析

在温度 80 °C、 $n(F^-) : n(RE^{3+}) = 2.6 : 1$ 的最优工艺参数下反应不同时间制备的氟化镧铈的 SEM 分析结果如图 7 所示。可以看出:反应 15 min 时形成的氟化镧铈为二维片状相互穿插形成的团聚体;随反应时间延长,逐渐转变为三维球型颗粒团聚体。这一结果与 XRD 分析结果基本吻合。



a—15 min; b—30 min; c—60 min; d—90 min; e—120 min。

图 7 不同反应时间的氟化镧铈的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of lanthanum cerium fluoride at different reaction times

对反应 120 min 所得结晶度高、球形规整的六方相晶型氟化镧铈进行面扫,结果如图 8 所示。可

以看出:La、Ce、F 元素在氟化镧铈颗粒中均匀分布,说明 La 原子以离子键的方式进入 CeF_3 晶格中。

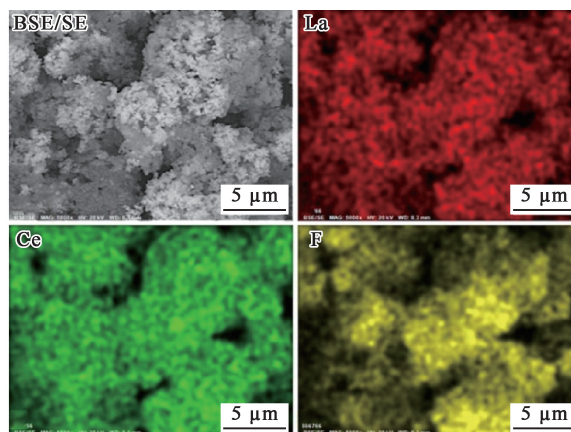


图 8 反应 120 min 的氟化镧铈的面扫分析结果

Fig. 8 Area scanning analysis results of lanthanum cerium fluoride at 120 min

2.1.6 诱导过程的产品粒径分析

在温度 80 °C、 $n(F^-) : n(RE^{3+}) = 2.6 : 1$ 的最优工艺参数下,诱导结晶所得产品粒径随反应时间的变化曲线如图 9 所示。可以看出:反应 5 min 时,粒径 D_{50} 达 18.01 μm,说明反应初期大颗粒晶粒即已形成;随反应进行,粒径呈长大趋势,反应 120 min 时粒径达最大,为 26.91 μm;继续延长反应时间,粒径趋于平稳。这说明反应初期诱导结晶开始发挥作用,形成大颗粒粉体,随反应时间延长,晶粒的晶型度不断完善,颗粒粒径呈长大趋势,反应时间延长至 120 min 时,颗粒长到最大,之后变化不明显。这一结果与 XRD、SEM 分析结果基本一致。

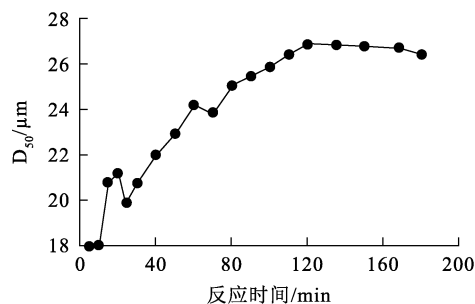


图 9 粒径随反应时间的变化曲线

Fig. 9 Variation curve of particle size with reaction time

2.2 碱性介质工艺过程研究

2.2.1 氟硅混合废酸脱硅

通过氨水调节氟硅混合废酸溶液 pH 脱除硅,溶液 pH 与硅去除率之间的关系曲线如图 10 所示。

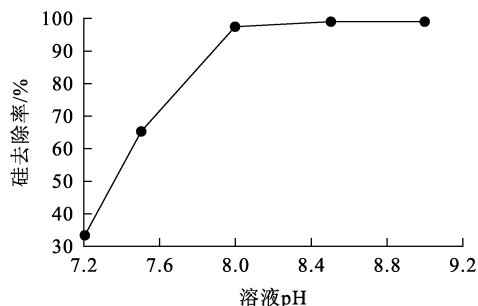


图 10 溶液 pH 与硅去除率之间的关系曲线
Fig. 10 Relationship curve between pH of solution and removal rate of silicon

由图 10 看出:随 pH 升高,硅去除率先升高后趋于稳定,试验中发现,F 含量呈小幅下降趋势;pH 升至 9.0 时,硅去除率可达 99.70%。放大除硅试验,将溶液中和至 pH 为 8.5 左右,即可实现除硅率 $\geq 99\%$,原料碱耗量降低的同时能确保溶液中硅质量浓度 $< 0.01 \text{ g/L}$ 。

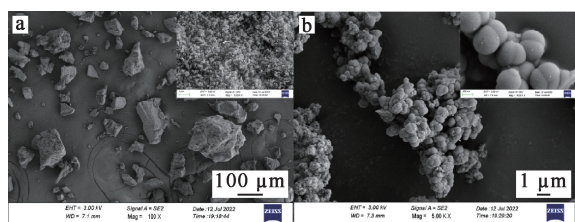
采用正向和反向 2 种滴加方式进行水解,所得 SiO_2 产品性能指标见表 4。试验中发现,正向水解所得 SiO_2 失水率较高,过滤慢,样品烘干后团聚严重且偏硬;而反向所得 SiO_2 失水率较低,过滤快且烘干后样品呈粉状,粒径 $D_{50} \geq 10 \mu\text{m}$ 。

不同滴加方式下水解所得 SiO_2 产品的 SEM 照片如图 11 所示。可以看出:正向沉淀 SiO_2 呈无定型团聚体,而反向沉淀 SiO_2 呈球形颗粒团聚体。这是因为中间产物 SiF_6^{2-} 在强碱性条件下易发生缩合反应,减缓水解速率,生成的纳米 SiO_2 晶粒呈球形,且形核均一^[27]。

表 4 不同滴加方式下水解所得 SiO_2 产品的物化性能指标

Table 4 Physical and chemical performance indicators of SiO_2 products obtained by hydrolysis under different drip adding methods

滴加方式	过滤周期/min	失水率/%	$D_{50}/\mu\text{m}$	$w(\text{F})/\%$	$w(\text{NH}_4^+)/\%$	F 损失率/%
正向	30	82.4	—	9.07	4.64	2.080
反向	5	70.7	10.33	0.02	0.05	0.037



a—正向滴加;b—反向滴加。

图 11 不同滴加方式下水解所得 SiO_2 产品的 SEM 照片

Fig. 11 SEM photos of SiO_2 products obtained by hydrolysis under different drip adding methods

2.2.2 混合沉淀剂与稀土物质的量比对产品粒径的影响

将碳酸氢铵诱导结晶剂加入至除硅后的碱性含氟沉淀剂配制混合沉淀剂,再将该混合沉淀剂与氯化镧铈溶液液相并流,沉淀合成低硅氟碳酸镧铈粉体。混合沉淀剂与稀土物质的量比 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 是沉淀反应过程中影响晶粒的生成和长

大的重要影响因素之一。混合沉淀剂与稀土物质的量比对产品粒径的影响结果如图 12 所示。

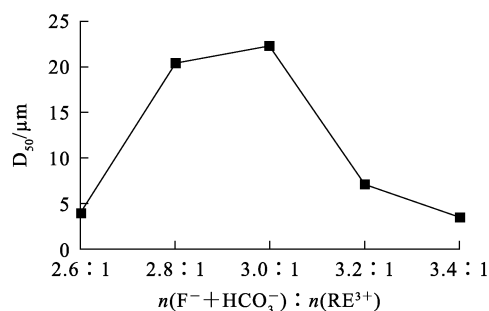


图 12 混合沉淀剂与稀土物质的量比对产品粒径的影响
Fig. 12 Effect of molar ratio of mixed precipitating agent to rare earth substance on particle size of product

由图 12 看出:随 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 增大,氟碳酸镧铈颗粒粒径呈先增大后减小趋势;当 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+})$ 控制在 $2.7 : 1 \sim 3.15 : 1$ 时, $D_{50} > 10 \mu\text{m}$,且 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+}) =$

3 : 1 时的 D_{50} 最大, 为 $22.32 \mu\text{m}$ 。这是因为当混合沉淀剂滴加量较少时, 稀土离子不断富集, 溶液酸度增大, 大量碳酸稀土分解生成胶状氟化稀土; 随混合沉淀剂不断滴入, 生成了氟碳酸稀土夹带胶状氟化稀土, 导致颗粒细化; 当沉淀剂过量时, 多余的氟与稀土离子快速成核, 直接生成颗粒细小的氟化稀土, 并未发挥诱导置换作用, 导致粒径减小。

2.2.3 沉淀温度对产品粒径的影响

沉淀温度是影响晶粒生成和成长的主要因素之一。在 $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 考察沉淀温度对氟碳酸镧铈粉体粒径的影响, 结果如图 13 所示。

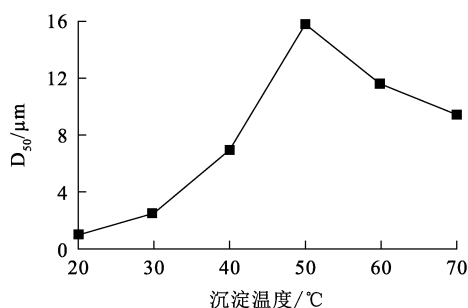


图 13 沉淀温度对产品粒径的影响

Fig. 13 Effect of precipitation temperature on particle size of product

由图 13 看出: 随沉淀温度升高, 产品粒径呈先增大后减小趋势, 这是因为温度过高时, 碳酸氢铵易受热分解, 造成体系中分子动能过大, 使结晶过程不稳定; 温度控制在 $40 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间时, $D_{50} > 5 \mu\text{m}$, 易过滤, 其中 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时粒径 D_{50} 最大, 为 $15.95 \mu\text{m}$ 。从工业生产经济性角度考虑, 建议将温度由 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 采用板框装置进行固液分离, 以节约蒸汽能源费用, 进一步降低生产成本。

2.2.4 沉淀剂浓度对产品过滤性能的影响

不同温度下沉淀剂浓度对产品过滤性能的影响结果见表 5。可以看出: 当体系温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产品过滤性能均较好, 这与较高温下颗粒易于长大的结论相吻合, 此时沉淀剂浓度对产品过滤性能影响较小; 随温度降低, 产品过滤性能变差, 试验中发现降至室温 ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) 时, 合成的浆液出现大量泡沫, 反应过程产生的 CO_2 不易逸出, 不断释放出的 CO_2 严重影响颗粒的成核生长环境, 使得颗粒异相成核, 细化成胶状难过滤; 温度在 $30 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间

时, 沉淀剂浓度起到促进颗粒长大的关键作用, 沉淀剂浓度越低, CO_2 越易逸出, 从而降低 pH 波动对晶粒长大的不利影响, 此时沉淀剂浓度与温度共同作用优化了颗粒生产环境。

综上可知, 为实现颗粒的正常过滤, 并将废水回用于系统, 以达到节能降耗本的目的, 在工业化生产中, 建议控制沉淀温度在 $30 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 沉淀剂浓度为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mol/L}$ 。

表 5 不同温度下沉淀剂浓度对产品过滤性能的影响
Table 5 Effect of precipitator concentration on product filtration performance at different temperatures

温度/ $^\circ\text{C}$	沉淀剂浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	过滤周期/ min	温度/ $^\circ\text{C}$	沉淀剂浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	过滤周期/ min
50	1.0	<3	40	1.0	<10
	1.5	<3		1.5	<10
	2.0	<5		2.0	<20
	2.5	<5		2.5	<20
30	1.0	<20	20	1.0	>30
	1.5	~ 20		1.5	>30
	2.0	>30		2.0	>30
	2.5	>30		2.5	>30

2.2.5 反应体系 pH 对颗粒粒径及氟化率的影响

在温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 3.0 : 1$ 条件下, 反应体系 pH 对颗粒粒径和氟化率的影响结果如图 14 所示。

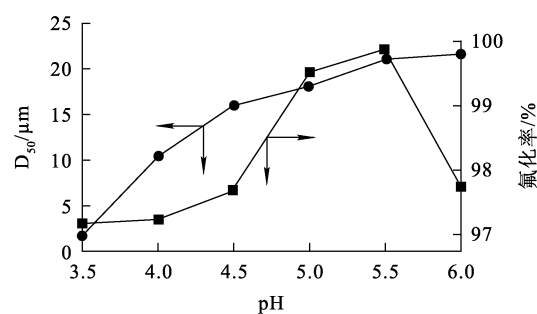


图 14 反应体系 pH 对产品粒径及氟化率的影响

Fig. 14 Effects of pH on particle size and fluorination rate of product

由图 14 看出: 随反应体系 pH 升高, 产品粒径呈先缓慢增大再快速增大而后减小趋势。这是因为在 $\text{pH} < 4.0$ 时, 碳酸氢根易于分解, 先生成胶状氟化稀土, 导致颗粒细化; 随溶液酸度降低, 诱导结晶机制发挥作用, 协同并流调控技术, 控制 pH 在 $5.0 \sim 5.7$ 范围内可制备 $D_{50} \geq 15 \mu\text{m}$ 的大颗粒

氟碳酸稀土;当溶液接近中性时,除生成氟碳酸稀土外,还会产生胶状氢氧化稀土,导致粒径减小。因此,宜控制反应体系 pH 在 5.0~5.7 范围内,当精准控制为 5.5 时,可制备大颗粒氟碳酸稀土。

由图 14 还可看出:随 pH 升高,氟化率也呈上升趋势。根据酸效应系数^[34]计算,pH 升高,酸系数增大,氟化反应的平衡常数也相应增大,可促进反应方程正向进行,使氟化率不断提高。综上可知,控制反应 pH 在 5.5~5.7 范围内,可制备出大颗粒、高收率的氟碳酸稀土粉体。

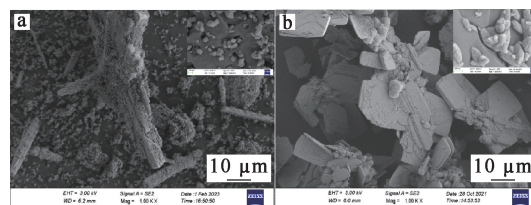
2.2.6 晶种滚晶对产品粒径的影响

晶种滚晶对产品粒径的影响结果见表 6。可以看出:以合成的氟碳酸镧铈为晶种,通过滚晶的方法可制备出大颗粒晶型氟碳酸镧铈;第 1 轮滚晶,粒径 D_{50} 可由 9.339 μm 增至 24.12 μm ,经过 4 轮滚晶,粒径 D_{50} 可突破 50 μm 。

表 6 晶种滚晶对与产品粒径的影响
Table 6 Effect of crystal seeding and tumbling on particle size of product

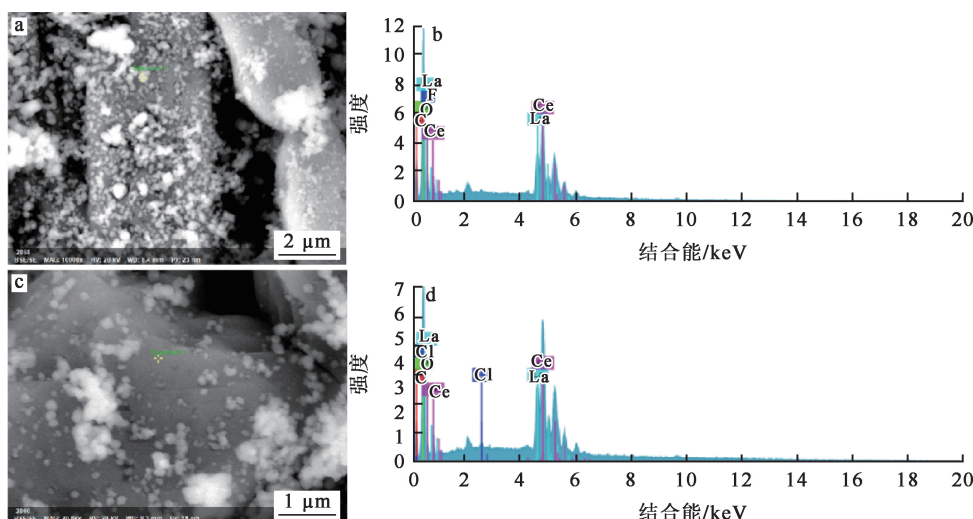
晶种滚晶	$D_{50}/\mu\text{m}$
无	9.34
第 1 轮	24.12
第 2 轮	28.92
第 3 轮	42.37
第 4 轮	51.27

滚晶后所得氟碳酸镧铈的 SEM 照片如图 15 所示。可以看出:通过滚晶的方式所得产品形貌由长条片状附着小颗粒逐步纵向长大为大块片状附着小颗粒物,EDS 能谱分析结果(图 16)表明,附着的小颗粒物主要是氟碳酸镧铈,大粒径片状主要是碳酸镧铈。可见,按照后端含氟稀土抛光粉对氟需求量的添加,引入的 F^- 全部与 CO_3^{2-} 、 RE^{3+} 均匀结合,形成氟碳酸稀土化合物 REFCO_3 ,并附着于 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 颗粒上。这一结论为工业化生产提供了重要的技术优化方向,通过采用滚晶工艺,可避免因工艺参数无法精准控制而导致的颗粒细化问题,从而确保产品顺利通过过滤板等后续处理工序。



a—初期;b—第 4 轮。

图 15 滚晶后所得氟碳酸镧铈的 SEM 照片
Fig. 15 SEM photos of obtained lanthanum-cerium fluorocarbonate after tumbling crystallization



a—附着小颗粒,SEM;b—附着小颗粒,EDS;c—主体大颗粒,SEM;d—主体大颗粒,EDS。

图 16 氟碳酸镧铈的 EDS 能谱
Fig. 16 EDS spectra of lanthanum cerium fluorocarbonate

3 结论

1) 针对稀土冶金过程产生的低浓度含氟废酸研究了酸碱诱导结晶技术合成大颗粒晶型轻稀土氟化物。确定酸性介质下控制液相并流反应条件为:温度 80 °C,物料瞬间相对物质的量比 $n(\text{F}^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 2.6 : 1$,反应过程 $\text{pH} \approx 1$;碱性介质下控制液相并流反应条件为:温度 50 °C,物料瞬间相对物质的量比 $n(\text{F}^- + \text{HCO}_3^-) : n(\text{RE}^{3+}) = 3 : 1$;反应过程 pH 控制在 5.0~5.7 范围内,采用多轮滚晶方式可制备出大颗粒晶型轻稀土氟化物。

2) 根据离子溶度积差异原理,设计稀土氟化物微观诱导结晶模型,解决了传统液相合成稀土氟化物呈胶状固液分离难、杂质夹带严重等关键科学问题。

3) 将含氟废酸治理与稀土功能含氟粉体材料的制备相结合,实现了稀土冶炼中氟/硅资源的高值化利用,且对于解决液相合成稀土磷酸盐、氢氧化物等胶体物质向晶型物质转变具有通用指导意义与广泛的适用性。

4) 目前企业采用简单中和的方法处理稀土冶金含氟废酸形成附加值较低的氟化氢铵产品,现行方法的经济效益较低。同时,较现行稀土氧化物、碳酸盐等氟化转化过程存在假晶结构、氟化效率低等难题提出的循环诱导结晶技术,解决了液相合成稀土氟化物氟化效率低、废水氟超标等难题,实现了战略资源稀土与共伴生氟资源的闭环开发,创造了新的经济增长点。

5) 本研究仅针对稀土冶金领域含氟废酸进行研究,而磷化工、有色冶金等领域存在大体量的含氟废酸治理难题,今后有必要开展多行业氟资源的高效提取,以及多领域氟功能材料应用研究。

参考文献:

[1] 谢美英,杨帆,薛丽燕,等. 稀土选矿药剂研究现状及展望[J]. 化学进展,2024,36(5):741-756.
XIE Meiyang, YANG Fan, XUE Liyan, et al. Rare earth mineral processing technology[J]. Progress in Chemistry, 2024,36(5):741-756.

[2] 马升峰,徐惠,高天佑,等. 稀土冶炼过程中氟资源回收利用技术及趋势[J/OL]. 中国稀土学报,1-44[2024-10-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20240821.1448.002.html>.
MA Shengfeng, XU Hui, GAO Tianzuo, et al. Research progresses and development tendency of fluorine recycling

technologies of rare earth metallurgy[J/OL]. Journal of Chinese Society of Rare Earths,1-44[2024-10-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.tg.20240821.1448.002.html>.

[3] 李良才. 稀土提取与分离[M]. 赤峰:内蒙古科学技术出版社,2011:8.

[4] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1995:8.

[5] ZHAO J, LI B, WEI X L. Dry processing technology of exhaust gas emitted by roasting of rare earth concentrates with concentrated sulfuric acid[J]. Journal of Cleaner Production,2021,327. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.129489.

[6] 罗英. 稀土含氟废酸资源化制备氟化氢铵的方法: ZL202010919061.3[P]. 2021-08-27.

[7] 李斌. 一种利用氢氟酸生产装置含氟尾气生产精制氟硅酸的方法: ZL200610154484.0[P]. 2008-11-19.

[8] 杨西萍,王益民. 稀土冶炼尾气中氟盐回收工艺研究[J]. 山东工艺技术,2018(23):24.
YANG Xiping, WANG Yimin. Research on the recovery process of fluoride salts from the tail gas of rare earth smelting[J]. Journal of Shandong Industrial Technology, 2018(23):24.

[9] 饶义平,杨丕坤. 稀土湿法冶炼废水处理与资源化研究[J]. 环境科学,1999(4):79-82.
RAO Yiping, YANG Pikun. Study on resources and separate treatment of wastewater from rare earths hydrosmelting[J]. Environmental Science,1999(4):79-82.

[10] 郭瑞华,李梅. 稀土抛光粉的发展现状及应用[J]. 稀土,2005,26(1):82-85.
GUO Ruihua, LI Mei. The development status and applications of rare earth polishing powders[J]. Chinese Rare Earths,2005,26(1):82-85.

[11] 程蓓,李迎春,邱明,等. CeF_3 改性 MoS_2 基润滑涂层的制备及其摩擦学性能[J]. 材料保护,2019,52(10):15-19.
CHENG Bei, LI Yingchun, QIU Ming, et al. Preparation and tribological properties of MoS_2 -Based lubricating coatings with modified with CeF_3 [J]. Materials Protection, 2019,52(10):15-19.

[12] 程海娟,杨伟声,蔡毅,等. LaF_3 作低折射率膜料制备 Ge 基底高性能长波红外增透膜[J]. 红外技术,2020,42(8):758-762.
CHENG Haijuan, YANG Weisheng, CAI Yi, et al. High-performance LWIR antireflective films fabrication on Ge substrate using LaF_3 as low refractive index material[J]. Infrared Technology,2020,42(8):758-762.

[13] 冯寅楠,黄亚博,刘金龙,等. 稀土红外增透膜的研究进展[J]. 稀有金属,2019,43(12):1346-1356.
FENG Yinnan, HUANG Yabo, LIU Jinlong, et al. Research progress of rare earth infrared anti-reflection films[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2019,43(12):1346-1356.

[14] 刘秋颖. 中国萤石资源供需形势分析及对策建议[J]. 矿产勘查,2023,14(10):1798-1804.

- LIU Qiuying. Analysis of supply-demand situation of fluorite resources in China and suggestions[J]. Mineral Exploration, 2023, 14(10): 1798-1804.
- [15] 田含笑,刘兴宝,郑原义,等. 中国萤石资源安全保障战略性新兴产业发展对策建议研究[J]. 地质评价, 2024, 70(1): 113-114.
- TIAN Hanxiao, LIU Xingbao, ZHENG Yuanyi, et al. Countermeasures and suggestions for the development of strategic emerging industries for fluorite resource security in China[J]. Geological Review, 2024, 70(1): 113-114.
- [16] 尹祖平,徐志广,贾恩泽,等. HF 气体制备氟化(错)钷产业化研究[J]. 稀土, 2010, 31(1): 99-101.
- YIN Zuping, XU Zhiguang, JIA Enze, et al. Research on the industrialization of preparing praseodymium (Pr) and neodymium (Nd) fluoride by HF gas preparation[J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(1): 99-101.
- [17] 刘龙平,李飞跃,周伟,等. 氟化稀土干法制备新探[J]. 湖南有色金属, 2015, 31(4): 61-74.
- LIU Longping, LI Feiyue, ZHOU Wei, et al. The new exploration of dry preparation of rare earth fluoride[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2015, 31(4): 61-74.
- [18] 颜豪威. NH_4HF_2 氟化制备稀土氟化物的化学原理及工艺探讨[J]. 江西冶金, 1995, 15(6): 31-32.
- YAN Haowei. Discussion on the chemical principles and processes of preparing rare earth fluoride by NH_4HF_2 [J]. Jiangxi Metallurgy, 1995, 15(6): 31-32.
- [19] 颜世宏,李宗安,杨广禄. 稀土氧化物氟化反应过程的研究[J]. 稀土, 1997, 18(4): 16-19.
- YAN Shihong, LI Zongan, YANG Guanglu. Study on fluoridation behavior of rare earth oxides[J]. Chinese Rare Earths, 1997, 18(4): 16-19.
- [20] 刘龙平,李冬永. 氟化稀土制备技术及市场分析[J]. 化工生产与技术, 2013, 20(6): 15-19.
- LIU Longping, LI Dongyong. Preparation technology and market analysis of rare earth fluoride[J]. Chemical Production and Technology, 2013, 20(6): 15-19.
- [21] 童兆达. 碳酸稀土转型制备氟化稀土[J]. 稀土, 1987, 8(1): 62-64.
- TONG Zhaoda. Preparation of rare earth fluoride by the transformation of rare earth carbonate[J]. Chinese Rare Earths, 1987, 8(1): 62-64.
- [22] 郑艳玲,钟亮. 低 C、O 含量氟化稀土的制备工艺研究[J]. 上海有色金属, 2012, 33(3): 131-134.
- ZHENG Yanling, ZHONG Liang. Study on the preparation technology of rare earth fluoride with low carbon and oxygen production[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2012, 33(3): 131-134.
- [23] 邝国春. 高品质氟化镱的制备[J]. 江西有色金属, 2001, 15(3): 30-38.
- KUANG Guochun. The preparation of high-quality dysprosium fluoride[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2001, 15(3): 30-38.
- [24] 李红卫,龙志奇,朱兆武,等. 一种制备稀土化合物均匀微粉的装备和工艺: ZL200710099360. 1[P]. 2011-04-20.
- [25] 董素霞. 稀土草酸盐直接制备氟化物的试验研究[J]. 江西有色金属, 2000, 14(4): 30-34.
- DONG Suxia. Study on experiment of preparing RE fluoride from oxalate[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2000, 14(4): 30-34.
- [26] 高亮,熊伟,祝文才,等. 一种应用于晶体材料的氟化稀土制备方法: ZL201910649456. 3[P]. 2019-10-29.
- [27] 王亚军,王红宇,索全伶,等. 氟化稀土的制备及组成研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 1998, 29(5): 667-671.
- WANG Yajun, WANG Hongyu, SUO Quanling, et al. A study on the preparation and component of rare earth fluoride[J]. Journal of Inner Mongolia University (Natural Science Edition), 1998, 29(5): 667-671.
- [28] 王亚军,王红宇,索全伶,等. 氟化钷的制备条件及组成研究[J]. 内蒙古工业大学学报(自然科学版), 1998, 17(4): 45-50.
- WANG Yajun, WANG Hongyu, SUO Quanling, et al. A study on the composition and preparation conditions of neodymium fluoride[J]. Journal of Inner Mongolia University of Technology (Natural Science Edition), 1998, 17(4): 45-50.
- [29] 王亚军,索全伶,刘前,等. 氟化钷的制备条件及组成研究[J]. 内蒙古石油大学, 1998, 24: 12-15.
- WANG Yajun, SUO Quanling, LIU Qian, et al. A study on the composition and preparation conditions of praseodymium fluoride[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 1998, 24: 12-15.
- [30] 王亚军,张凤兰,索全伶,等. 氟化镱沉淀方法的研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(1): 3-5.
- WANG Yajun, ZHANG Fenglan, SUO Quanling, et al. Study on the precipitating method of dysprosium fluoride[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1999, 31(1): 3-5.
- [31] 薛靖,王淑萍. 增大稀土氟化物结晶粒度的研究[J]. 天津化学, 1998(3): 30-31.
- XUE Jing, WANG Shuping. Research on increasing the crystal grain size of rare earth fluoride[J]. Tianjin Chemical Industry, 1998(3): 30-31.
- [32] 崔建国,徐萌,陈禹夫,等. 酸性条件下制备稀土氟化物颗粒的方法及羧酸或其盐的用途: ZL202010068893. 9[P]. 2022-07-01.
- [33] 崔建国,陈禹夫,徐萌,等. 碱性条件下制备稀土氟化物颗粒的方法及碱性物质的用途: ZL202010068895. 8[P]. 2022-05-24.
- [34] 张玉良. 生产氟化稀土新工艺的理论浅析[J]. 江南学院学报(自然科学版), 2001, 16(2): 10-12.
- ZHANG Yuliang. A Theoretical discussion about the transforming of rare earth oxalates to rare earth fluorides[J]. Journal of Jiangnan University (Natural Science Edition), 2001, 16(2): 10-12.

- tion), 2001, 16(2):10-12.
- [35] 李永绣, 刘艳珠, 周雪珍, 等. 分离化学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [36] 吴文远. 稀土冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [37] 弥宁, 杨来东. 氟化方式对含氟铈基稀土抛光粉性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(2):29-32.
- MI Ning, YANG Laidong. The influences of fluoridization methods on performance of fluorine-containing cerium-based rare earth polishing powder[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2015, 43(2):29-32.

Key Technology of Preparing Light Rare Earth Fluoride by Induced Crystallization of Fluorine-containing Waste Acid in Rare Earth Metallurgy

GAO Ting^{1,2}, CUI Jianguo^{1,2}, XU Meng^{1,2}, ZHANG Shengqiang^{1,2}, CHEN Yufu^{1,2}, WEI Laxian^{1,2}, LI Xuefei^{1,2}, GAO Haijuan^{1,2}, HOU Xiaoling^{1,2}

(1. Baotou Research Institute of Rare Earths, Inner Mongolia Autonomous Region, Baotou 014030, China;

2. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou 014030, China)

Abstract: In view of the comprehensive development and utilization of rare earth as a strategic resource and its co-existing fluorine resources, in light of the urgent demand of Bayan Obo characteristic industries for high-abundance light rare earth and functional fluoride, the acid-base medium circulation-induced crystallization technology was developed with low-concentration fluorine-containing waste acid commonly found in rare earth smelting, rare earth metal electrolysis and other industries as the research object. Based on the principle of reaction kinetics and template effect, a microscopic model of induced crystalline rare earth fluoride was designed. The influence of temperature, concentration, instantaneous relative material quantity, acidity and other technological conditions on the synthesis of crystalline rare earth fluoride was investigated, and the crystallization, combination and substitution mechanisms of fluorine, inducer and rare earth were revealed. The key scientific problem of colloidal precipitation of rare earth fluoride synthesized in liquid phase is solved. The entire set of technologies can realize the high-value utilization of co-associated fluorine resources, ensure that co-associated fluorine resources as an important supplement of strategic mineral resources fluorite, and have significant economic and social benefits and broad application prospects.

Key words: fluorine-containing waste acid; induced crystallization; rare earth fluoride; preparation