

基于热力学分析的氯化镧沉淀法除氟工艺条件优化

田 皓^{1,2}, 裴 宇², 白宇峰¹, 郭金铨², 郭瑞华¹, 郝喜红¹

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010;

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

摘要:针对含氟水体污染问题,研究了采用氯化镧沉淀法去除其中的氟。通过深入剖析溶液化学特性与热力学反应机制,揭示了 La^{3+} 与 F^- 在水溶液中的相互作用规律,并采用单因素试验考察了溶液初始 pH、氯化镧用量、反应温度及时间等对除氟效果的影响,确定了优化工艺参数。结果表明:针对氟离子质量浓度为 0.1~1.0 g/L 的含氟模拟溶液,在溶液初始 pH 为 3.0、氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应温度为 50 °C、反应时间为 10 min 条件下,除氟率达 95% 以上,除氟后液中剩余氟离子质量浓度低于 30 mg/L,符合国标规定的氟化物排放限值。该法在较宽的氟浓度范围内具有较好的工艺适用性,具有一定应用价值。

关键词:含氟废水;氯化镧;沉淀法;去除;氟;热力学

中图分类号:TF845;TF803.27

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)03-0423-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.03.018

随着冶金、磷化工、半导体、光伏、制药等行业的快速发展,含氟废水排放量与日俱增,氟污染日趋严重^[1-3]。钢铁行业的氟污染主要来源于原料铁矿石及作为助溶剂添加的萤石(CaF_2)^[4],电解铝行业的氟污染主要来源于核心工艺材料冰晶石(Na_3AlF_6)等氟盐熔剂^[5];磷化工行业的氟污染主要来源于磷矿石原料,其中含 2%~4% 的氟,这些氟会在生产过程中释放^[6];半导体行业的氟污染主要来源于对硅晶圆二氧化硅(SiO_2)进行湿法蚀刻和表面清洗的电子级氢氟酸(HF)及其他氟基材料^[7];光伏行业在硅片制绒、清洗、刻蚀工序大量使用氢氟酸,是含氟废水增长最快的行业之一^[8];制药行业含氟废水的产生与药物合成工艺紧密联系,如在氟化反应后,对反应混合物进行淬灭、洗涤、分离时会产生含氟废水^[9]。这些行业的含氟废水中氟化物质量浓度通常在 100 mg/L 以上,部分可达数百上千 mg/L,特殊情况下甚至超过 10 000 mg/L。而《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)明确规定氟化物排放限值为 10~30 mg/L,具体数值因行业和排放去向而不同^[10]。因此,含氟废水的深度处理已成为

亟待解决的问题。

目前,常见的除氟技术有吸附法、膜分离法、离子交换法、电化学法及化学沉淀法等^[11-18],其中吸附法和化学沉淀法因实用性更强,成为了工业废水除氟主流技术。吸附法在除氟领域中的研究广泛,吸附剂种类多样且理论上可实现深度净化;但其功能材料在强酸性、高盐度及多离子共存的复杂体系中,普遍面临吸附容量骤降、选择性较差或成本较高等瓶颈;另外,在实际工业应用中吸附剂吸附饱和后还需强酸、强碱清洗再生,而再生会产生大量含氟废水,这类废水的处理难度较大且处理成本较高,给生产企业带来巨大负担。相比之下,化学沉淀法因具有工艺操作简单、对高氟负荷耐受性强且处理成本较低等优点,在工业实践中更具普适性。在众多沉淀剂中,传统钙盐通过与氟形成氟化钙(CaF_2)实现除氟目的,应用较为广泛。但由于氟化钙溶解度较高($K_{sp} \approx 3.9 \times 10^{-11}$),需投加过量钙盐沉淀剂(通常为理论值的 2~3 倍)才能控制实际出水残留氟离子质量浓度在 20~30 mg/L。此外,钙盐作为沉淀剂时,污泥生成量也较大,且在

收稿日期:2026-01-07;修订日期:2026-02-03

基金项目:内蒙古自然科学基金(2024MS02019);内蒙古高等学校青年科技英才(NJYT22064)。

第一作者简介:田皓(1983—),女,硕士,正高级工程师,主要研究方向为稀土高值化合物制备及应用。

通信作者简介:郝喜红(1979—),男,博士,教授,主要研究方向为储能材料高值化应用。E-mail:Xihonghao2022@163.com。

处理含硫酸根水溶液的同时还会生成硫酸钙,进一步导致渣量增加。

根据硬软酸碱理论(HSAB)可知,硬酸倾向于与硬碱结合,而软酸倾向于软碱结合,这种结合方式可形成更稳定的化合物^[19]。稀土离子因具有高氧化态和弱极化的特点被归类为硬酸,氟离子由于电负性大、半径小、难氧化归类为硬碱,镧电负性为 1.10,氟电负性为 3.98,二者在电负性方面存在的显著差异赋予了 La—F 键明显的离子特性,且氟化镧的 K_{sp} 约为 10^{-19} 量级^[20],这在理论上具有将氟离子浓度降低至低水平潜力,有望通过沉淀法完成深度除氟。因此,试验研究了直接采用稀土工业萃取工段产出的氯化镧溶液为沉淀剂,通过生成难溶的氟化镧沉淀去除模拟含氟溶液中的氟。考察了各关键因素对除氟的影响,确定了优化工艺条件,并通过 XRD、XPS、SEM 等手段对除氟沉淀物进行了表征,以期对较宽浓度范围的含氟废水的除氟提供一种可选择的方法。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

氯化镧溶液:由中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司提供,化学成分见表 1。其中,La₂O₃ 在 REO 中占比≥99.99%。

表 1 氯化镧的主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of lanthanum chloride							
chloride g/L							
REO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻
298.7	0.1	0.02	0.023	0.051	0.012	<0.005	0.05

盐酸,分析纯,36.0%~38.0%;乙二胺四乙酸、二甲酚橙、抗坏血酸和六次甲基四胺,均为分析纯,用于滴定稀土浓度;氟化钠、氯化钠、硝酸钠、二水枸橼酸钠、冰醋酸、氢氧化钠,均为分析纯,用于测定氟离子浓度;水为去离子水。

试验用容量瓶、量筒、烧杯均为聚丙烯材料。

1.2 试验方法

用去离子水和氯化钠溶液配制不同氟离子浓度的模拟含氟溶液。量取 2 L 模拟含氟溶液置于 5 L 烧杯中,用盐酸调节体系初始 pH,并用梅特勒-托利多在线高精度 pH 计(Seven Excellence)监测体系 pH,利用恒温水浴控制溶液温度,并以 280 r/min 的转速搅拌。当温度升至设定温度后,加入一定量氯

化镧溶液,反应一定时间。待反应结束后,固液分离,用去离子水洗涤滤渣得到沉淀物,将沉淀物置于烘箱中于 80 ℃ 下干燥 3 h,滤液送分析。

1.3 分析方法

参照《水质氟离子选择电极法测定》(GB 7484—87),建立氟离子质量浓度对电极电位的标准曲线(图 1)。可以看出,采用电极法测定时,标准曲线的电极电位 E 与 $\lg \rho$ 的线性关系良好($R^2=0.9999$),表明氟离子质量浓度在 5~1 000 mg/L 范围内具有较高的测定精度与准确性。测定滤液中残留氟离子浓度,并计算除氟率 x 。计算公式如下:

$$x = \frac{\rho - \rho_1}{\rho} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ —溶液中 F⁻ 初始质量浓度,mg/L; ρ_1 —除氟后液中 F⁻ 质量浓度,mg/L。

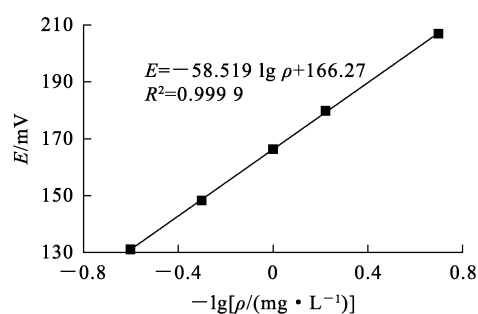


图 1 氟离子质量浓度对电极电位的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of fluoride ion concentration versus potential

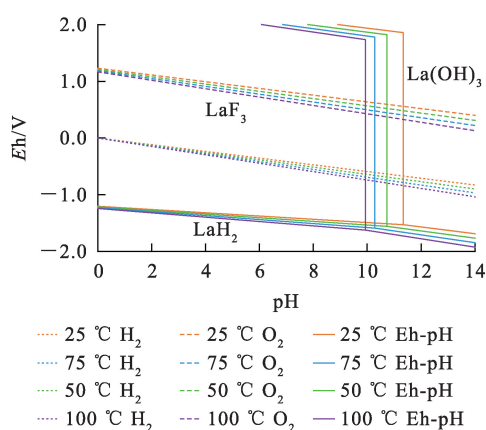
1.4 物理性能表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 衍射角为 10°~90°,扫描速度为 10°/min)测定固体样品的物相组成;通过配有能量色谱仪(EDS, QX200)的扫描电子显微镜(SEM, 日本 JSM-7001F)对沉淀物的形貌和元素分布进行表征;通过 X 射线光电电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞 Escalab127 250Xi)分析相关元素的价态;通过德国蔡司公司场发射扫描电子显微镜(ZEISS Sigma500)观察沉淀物的微观形貌及团聚情况。

2 试验结果与讨论

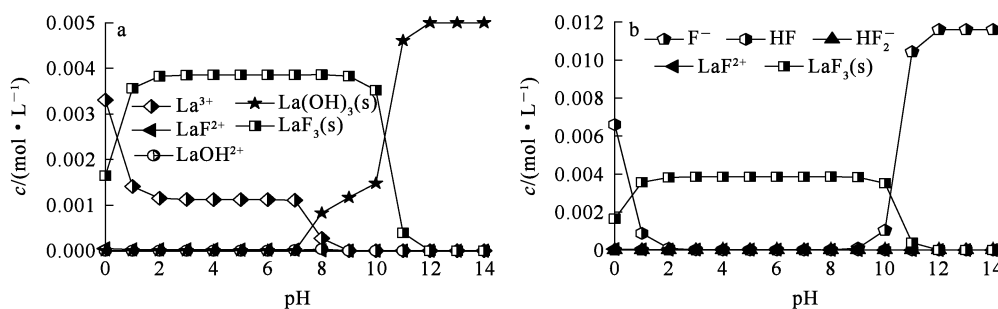
2.1 La-F-H₂O 体系的物种及分布分析

采用 HSC 化学软件绘制 La-F-H₂O 体系在不同温度下的 Eh-pH 关系图,如图 2 所示,La³⁺ 和 F⁻ 浓度分别设定为 0.005 0 和 0.011 6 mol/L。

图 2 La-F-H₂O 体系在不同温度下的 Eh-pH 关系Fig. 2 Eh-pH diagram of La-F-H₂O system at different temperatures

由图 2 可知:常压条件下,La³⁺在酸性或中性溶液中主要以 LaF₃形式存在,而在碱性溶液中以 La(OH)₃形式存在;物相分界线对应的 pH 随温度升高而降低,温度从 25 °C 升至 100 °C, pH 最大值从 11.3 降至 9.9。表明通过调节体系温度和酸碱度可使 LaF₃和 La(OH)₃发生物相转化。

温度为 25 °C 下,La-F-H₂O 体系 La 和 F 组分浓度随 pH 的变化曲线如图 3 所示。La³⁺和 F⁻的初始浓度分别设定为 0.005 0 mol/L 和 0.011 6 mol/L,体系中 La³⁺和 F⁻的种类和浓度数据源于 Visual MINTEQ 的模拟计算,图中的浓度值是每个物相的相对丰度。由图 3 看出:pH 在 2~10 范围内,LaF₃组分浓度最高,表明 LaF₃具有较宽的 pH 适应性。

图 3 La-F-H₂O 体系中 La(a)和 F(b)的组分浓度随 pH 的变化曲线Fig. 3 Variation curves of La (a) and F (b) concentration with pH in La-F-H₂O system

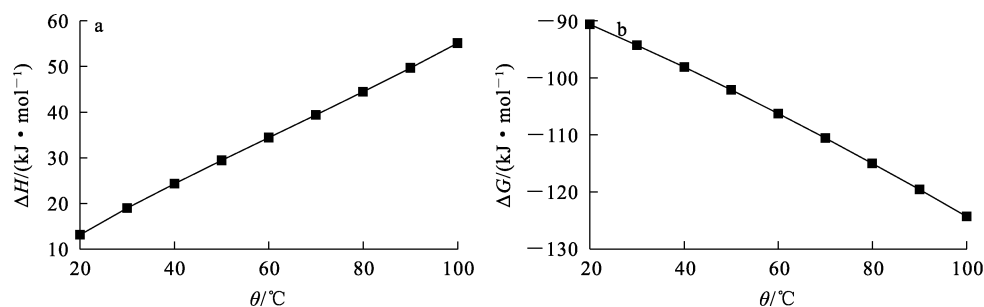
2.2 氯化镧除氟的热力学分析

镧离子与氟离子在溶液中发生的化学反应如下:



采用 HSC 化学软件绘制该反应的 $\Delta H-\theta$ 和

$\Delta G-\theta$ 关系图,如图 4 所示。可知: $\Delta H > 0$,说明反应过程吸热,升高温度有利于反应的正向进行;温度在 20~100 °C 范围内的 $\Delta G < 0$,表明反应可自发进行,进一步说明将镧应用于水体的除氟研究从理论上是可行的。

图 4 除氟反应的 $\Delta H-\theta$ (a)和 $\Delta G-\theta$ (b)关系Fig. 4 Relationship of $\Delta H-\theta$ (a) and $\Delta G-\theta$ (b) for reactions of fluoride removal

2.3 各因素对除氟的影响

2.3.1 氟化钠溶液 pH 的影响

取 2 L 配制好的 0.5 g/L 氟化钠溶液,用盐酸分别调节溶液 pH 为 6.0、5.0、4.0、3.0、2.0 和 1.0,在氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应温度为 50 ℃、反应时间为 30 min 条件下,考察溶液 pH 对溶液中剩余氟离子质量浓度和除氟率的影响,如图 5 所示。鉴于冶金、磷化工、半导体、光伏、制药等行业含氟废水普遍偏酸性,因此试验设计未考虑 $\text{pH} > 7.0$ 的条件。

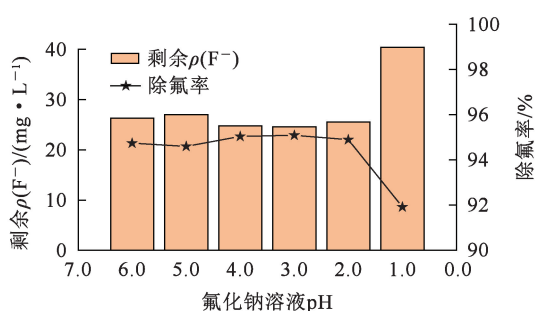


图 5 氟化钠溶液 pH 对除氟的影响

Fig. 5 Effect of pH value of NaF solution on fluoride removal

由图 5 可知,以氯化镧为沉淀剂时,可在较宽的 pH 范围内高效去除氟离子:pH 在 6.0~1.0 范围内,除氟率均大于 90% 以上;其中 pH 为 3.0 和 4.0 时最高,达 95% 以上,此时溶液中剩余氟离子质量浓度均低于 25 mg/L;值得注意的是,当体系 pH 降至 1.0 时,除氟率明显降低,此时剩余氟离子质量浓度大于 40 mg/L,这是由于沉淀反应后液 $\text{pH} < 1.0$,导致所生成 LaF_3 沉淀再次溶解,从而抑制了正向沉淀反应进行。这与上述 Visual MINTEQ 模拟计算结果一致,即在 pH 为 0~12 范围内存在 LaF_3 沉淀,其中 pH 在 2~10 范围内, LaF_3 组分浓度最高。因此,确定氟化钠溶液 pH 宜控制在 1.0 以上,若条件许可,调控 pH 在 3.0~4.0 范围内更佳。

2.3.2 氯化镧用量的影响

取 2 L 配制好的 0.5 g/L 氟化钠溶液,用盐酸调节溶液 pH 至 3.0,在反应温度为 50 ℃、反应时间为 30 min 条件下,考察氯化镧用量对剩余氟离子质量浓度和除氟率的影响,结果如图 6 所示。

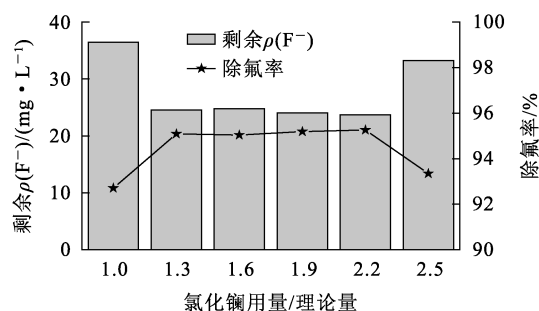


图 6 氯化镧用量对除氟的影响

Fig. 6 Effect of LaCl_3 dosage on fluoride removal

由图 6 可知:当氯化镧用量为理论量时,剩余氟离子质量浓度高于 30 mg/L,未达到排放标准;而将氯化镧用量增至理论量的 1.3 倍时,剩余氟离子质量浓度降至 25 mg/L 以下,除氟率升至 95% 以上,高于理论量的部分可克服反应动力学阻力,确保氟离子充分沉淀;进一步增加氯化镧用量,剩余氟离子质量浓度变化不明显;当氯化镧用量增至理论量的 2.2 倍时,溶液中剩余氟离子质量浓度降至 23.7 mg/L;继续增加氯化镧用量至理论量的 2.5 倍时反而升至 33.2 mg/L,除氟率明显下降,这可能是因为过高浓度的 La^{3+} 在溶液中反应生成可溶性的 LaF_2^+ 等中间配合物所致。综合考虑除氟率和生产成本,确定选择氯化镧用量为理论量的 1.3 倍。

2.3.3 反应温度的影响

取 2 L 配制好的 0.5 g/L 氟化钠溶液,用盐酸调节溶液 pH 至 3.0,在氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应时间为 30 min 条件下,考察反应温度对剩余氟离子浓度和除氟率的影响,结果如图 7 所示。

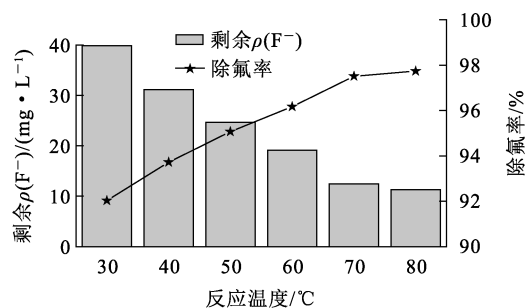


图 7 反应温度对除氟的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on fluoride removal

由图 7 可知:反应温度低于 50 ℃ 时,溶液中剩余氟离子质量浓度高于 30 mg/L,除氟率低于

95%;反应温度升至 50 ℃ 时,除氟率升至 95% 以上,剩余氟离子质量浓度约为 24 mg/L;继续升高反应温度,剩余氟离子质量浓度明显降低。这说明升高温度利于除氟,该结果与上述热力学分析结论一致。这是因为该反应吸热,升高温度能促进反应正向进行,且能降低反应体系黏度,提高溶液中各种离子扩散速度,此外溶液的表面张力也会随温度升高而升高,从而促进氟化镧快速形成。综合考虑除氟效率和生产能耗,确定反应温度以 50 ℃ 为宜。

2.3.4 氟化钠初始质量浓度的影响

取 2 L 配制好的质量浓度分别为 100、200、500、800、1 000、1 300 mg/L 的氟化钠溶液,用盐酸调节溶液 pH 至 3.0,在氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应温度为 50 ℃、反应时间为 30 min 条件下,考察氟化钠初始质量浓度对溶液中剩余氟离子质量浓度和除氟率的影响,结果如图 8 所示。

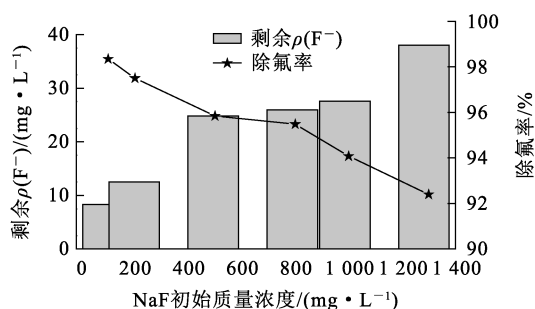


图 8 氟化钠初始质量浓度对除氟的影响

Fig. 8 Effect of initial mass concentration of NaF on fluoride removal

由图 8 可知,除氟率随氟化钠初始质量浓度升高而降低,这可能是因为试验用沉淀剂氯化镧呈酸性($\text{pH}=1.5\sim 2.0$),将其加入到含氟模拟溶液时,体系 pH 会急剧下降,而为达到目标投加比,氟离子初始质量浓度越高,所需氯化镧绝对量越大,导致反应体系终点 pH 进一步降低。在较低 pH 环境下,氟离子以 HF 形式存在,相较于 F^- ,HF 与 La^{3+} 的反应活性较低,与此同时,强酸环境会增大 LaF_3 沉淀的溶解度^[21],从而抑制沉淀反应进行,进而导致除氟效率降低。综合来看,氟化钠初始质量浓度在 0.1~1.0 g/L 的考察范围内,溶液中剩余氟离子质量浓度均低于 30 mg/L,表明直接

采用萃取工段的氯化镧溶液进行沉淀除氟,在较宽的氟浓度范围内均具有较好的工艺适用性。

2.3.5 反应时间的影响

取 2 L 配制好的 0.5 g/L 氟化钠溶液,用盐酸调节溶液 pH 至 3.0,在氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应温度为 50 ℃ 条件下,考察反应时间对剩余氟离子质量浓度和除氟率的影响,结果如图 9 所示。

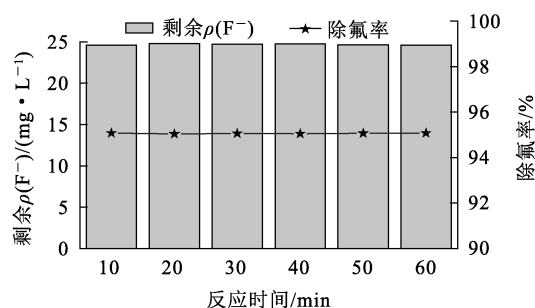


图 9 反应时间对除氟的影响

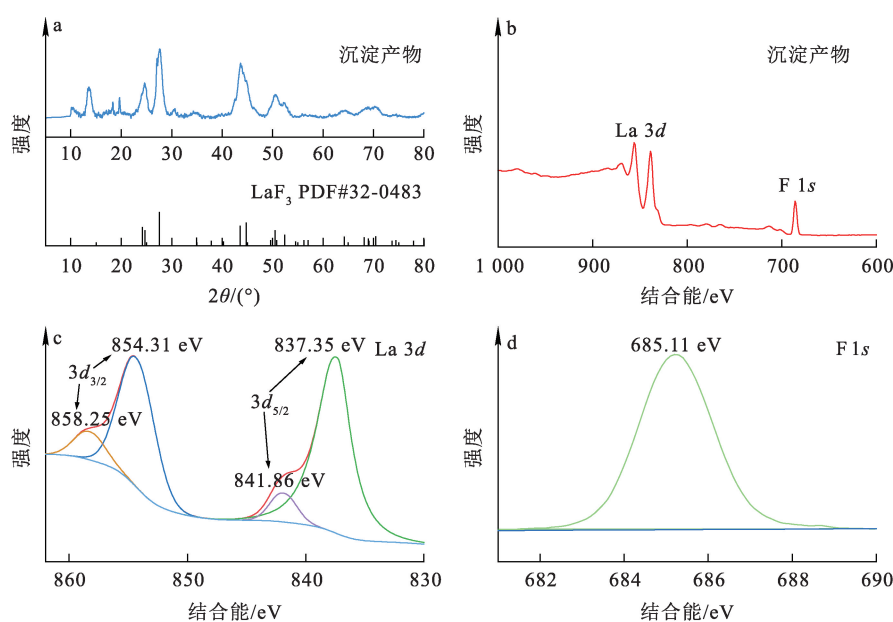
Fig. 9 Effect of reaction time on fluoride removal

由图 9 可知,反应时间对除氟效果的影响较小;反应 10 min 时,除氟率已达 95% 以上;继续延长反应时间,氟离子质量浓度和除氟率几乎没有变化。这是因为 La^{3+} 和 F^- 反应生成 LaF_3 的速率极快,几分钟内即可完成,反应时间过长反而会导致沉淀产物被机械搅拌进一步破碎,不利于过滤且会增加能耗。综合考虑生产效率和生产成本,确定反应时间为 10 min 即可。

2.4 除氟沉淀物的表征

2.4.1 物相结构表征

图 10 为除氟沉淀产物的 XRD 图谱和 XPS 图谱。由图 10(a) 看出:除氟沉淀物的 XRD 特征衍射峰与 LaF_3 (PDF # 32-0483) 的标准谱线基本吻合,说明沉淀物主要物相为 LaF_3 ;由图 10(b) 看出:沉淀产物的 XPS 图谱中出现了明显的 La 3d 和 F 1s 特征峰,进一步说明沉淀产物的主要物相为 LaF_3 ,这与 XRD 分析结果一致;由图 10(c) 看出:841.86 eV 和 837.35 eV 对应的峰属于 La 3d_{5/2} 能级,858.25 eV 和 854.31 eV 对应的峰属于 La 3d_{3/2} 能级;由图 10(d) 看出:F 1s 的具体位置在 685.11 eV 处^[22-23]。



a—XRD 图谱;b—XPS 图谱;c—La 3d 的高分辨 XPS 光谱;d—F 1s 的高分辨 XPS 光谱

图 10 沉淀产品的结构表征

Fig. 10 Characterization of precipitation product

2.4.2 形貌表征

图 11 为除氟沉淀物的 SEM 照片。可以看出:沉淀物是由片状六边形堆叠聚集而成,每个片状单体的横向尺寸在 100~200 nm 之间,厚度为几十 nm,且单一片层堆叠形成花状聚集体,片层之间存在缝隙,该片状形貌与氟化镧的六方晶系结构密切相关^[24]。

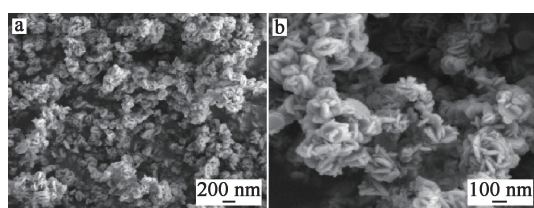


图 11 沉淀产品的 SEM 照片

Fig. 11 SEM images of precipitation product

3 结论

针对氟离子初始质量浓度在 0.1~1.0 g/L 范围内的含氟废水,开展了基于热力学分析的氯化镧沉淀法的除氟工艺优化研究,结论如下:

- 1) 氯化镧与氟的化学反应属于吸热且能自发进行的反应,LaF₃ 在 pH<10 条件下能稳定存在。
- 2) 氯化镧沉淀法能高效去除水体中的氟离

子。升高反应温度有利于提高除氟效果;溶液 pH 在 3.0~4.0 之间、氯化镧用量大于理论量的 1.3 倍时,除氟效果较好;反应时间对除氟效率影响不大;用萃取工段的酸性氯化镧作为除氟沉淀剂,除氟率随氟初始浓度增大而降低。

3) 调节含氟溶液初始 pH 为 3.0,在氯化镧用量为理论量的 1.3 倍、反应温度为 50 ℃、反应时间为 10 min 最优工艺条件下,除氟率保持在 95% 以上,除氟后液中剩余氟离子质量浓度低于 30 mg/L,可达标排放。该工艺可实现高效除氟的目标,具有一定推广应用潜力。

参考文献:

- [1] 严新美,陈辉,张莉.含氟废水处理研究方法研究进展[J].化工环保 2026,46(1):17-25.
YAN Xinmei, CHEN Hui, ZHANG Li. Research progress on treatment methods for fluorine-containing wastewater [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2026, 46(1): 17-25.
- [2] 张佳瑶,龚丹丹,邹博文,等.工业含氟废水处理技术研究进展[J].工业安全与环保,2025,51(9):79-84.
ZHANG Jiayao, GONG Dandan, ZOU Bowen, et al. Progress in industrial fluoride-containing wastewater treatment technology [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2025, 51(9): 79-84.
- [3] 王孟宇,刘玉玲,史娟华.工业含氟废水处理现状[J].广州

- 化工,2024,52(6):40-42.
- WANG Mengyu,LIU Yuling,SHI Juanhua. Current status of industrial fluoride-containing wastewater treatment[J]. Guangzhou Chemical Industry,2024,52(6):40-42.
- [4] 鄂文峰. 我国钢铁工业废水来源、污染特征及治理技术浅析[J]. 冶金标准化与质量,2023,61(3):33-36.
- E Wenfeng. Research progress of wastewater treatment in metallurgical industry[J]. Metallurgical Standardization & Quality,2023,61(3):33-36.
- [5] 梅向阳,卿华,刘群星,等. 电解铝材料生产中氟化物污染特征及形态[J]. 有色金属工程,2024,14(1):160-168.
- MEI Xiangyang, QING Hua, LIU Qunxing, et al. Characteristics and forms of fluoride pollution in electrolytic aluminum production[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2024,14(1):160-168.
- [6] 黄琴,廖秋实,田承涛,等. 磷化工行业磷氟硅资源协同利用及发展现状[J]. 生态产业科学与磷氟工程,2025,40(7):22-30.
- HUANG Qin, LIAO Qiushi, TIAN Chengtao, et al. Synergistic utilization and development status of phosphorus, fluorine and silicon resources in phosphorus chemical industry[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(7):22-30.
- [7] 李志伟. 含氟废水处理中可能遇到的问题及解决方法[J]. 广州化工,2024,52(17):89-90.
- LI Zhiwei. Possible problems and solutions in treatment of fluorine-containing wastewater [J]. Guangzhou Chemical Industry,2024,52(17):89-90.
- [8] 王健. 光伏行业高氟废水的高值回收及深度处理[D]. 合肥:合肥工业大学,2023.
- [9] SUN X Y, KE C P, LU Q F, et al. Recent advances in adsorption techniques for the removal of fluoride ions from wastewater: a review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2024,63(46):19936-19954.
- [10] 赖敏明,李忠岐,曾鹏,等. 钨冶炼废水深度除氟工艺研究[J]. 湿法冶金,2024,43(3):327-332.
- LAI Minming, LI Zhongqi, ZENG Peng, et al. Deep defluorination from tungsten smelting wastewater [J]. Hydrometallurgy of China,2024,43(3):327-332.
- [11] YANG W C, LI C F, TIAN S Q, et al. Influence of synthesis variables of a sol-gel process on the properties of mesoporous alumina and their fluoride adsorption[J]. Materials Chemistry Physics,2020,242:122499.
- [12] KUMAR R, SHARMA P, AMAN A K, et al. Equilibrium sorption of fluoride on the activated alumina in aqueous solution[J]. Desalination and Water Treatment,2020,197:224-236.
- [13] SAMAVATI Z, SAMAVATI A, GOH P S, et al. A comprehensive review of recent advances in nanofiltration membranes for heavy metal removal from wastewater [J]. Chemical Engineering Research and Design,2023,189:530-571.
- [14] 邹维,杨大锦,刘俊场,等. 硫酸锌溶液离子交换除氟工业化试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(11):11-14.
- ZOU Wei, YANG Dajin, LIU Junchang, et al. Industrial test on removal of fluorine and chlorine from zinc sulfate solution with ion exchange [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(11):11-14.
- [15] GAO H S, LI R, FAN C M. Treatment of acidic fluoride-containing wastewater by chemical sedimentation process [J]. Technology of Water Treatment,2014,40:107-110.
- [16] WANG L, ZHANG Y, SUN N, et al. Precipitation methods using calcium-containing ores for fluoride removal in wastewater[J]. Minerals,2019,9(9):511.
- [17] WANG S H, LUO Q Q, ZHANG N, et al. Solubility measurement of the systems MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$) + $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ and MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$) + $\text{ZnF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019,64(7):3078-3084.
- [18] ZHONG X C, CHEN C, YAN K, et al. Efficient coagulation removal of fluoride using lanthanum salts: distribution and chemical behavior of fluorine[J]. Frontiers in Chemistry,2022,10:859969.
- [19] XIA L, ZHANG W J, CHE J Y, et al. Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: thermodynamics, experiment and mechanism investigation[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,320:128872.
- [20] 高婷,崔建国,徐萌,等. 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[J]. 湿法冶金,2025,44(2):158-170.
- GAO Ting, CUI Jianguo, XU Meng, et al. Key technology of preparing light rare earth fluoride by induced crystallization of fluorine-containing waste acid in rare earth metallurgy[J]. Hydrometallurgy of China, 2025,44(2):158-170.
- [21] NIIZUMA Y, KOBAYASHI M, TOYAMA T, et al. Effect of etching with low concentration hydrofluoric acid on the bond strength of CAD/CAM resin block [J]. Dental Materials Journal,2020,39(6):1000-1008.
- [22] STECHER J T, ROHLFING A B, THERIEN M J. One-pot solvothermal synthesis of highly emissive, sodium-codoped, LaF_3 and BaLaF_5 core-shell upconverting nanocrystals [J]. Nanomaterials,2014,4(1):69-86.
- [23] WANG J, HAN W, WANG S, et al. Synergistic catalysis of carbon-partitioned LaF_3 - BaF_2 composites for the coupling of CH_4 with CHF_3 to VDF[J]. Catalysis Science Technology, 2019,9(6):1338-1348.
- [24] TEGZE B, YOLNAL G, HESSZ D, et al. Effect of heat treatment temperature on the morphology and upconversion properties of $\text{LaF}_3 : \text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticles [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2023, 148:10795-10802.

Optimization of Fluorine Removal Process Conditions by Lanthanum Chloride Precipitation Method Based on Thermodynamic Analysis

TIAN Hao^{1,2}, PEI Yu², BAI Yufeng¹, GUO Jincheng², GUO Ruihua¹, HAO Xihong¹

(1. *School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of
Science and Technology, Baotou 014010, China;*

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

Abstract: In order to solve the problem of fluorine-containing water pollution, lanthanum chloride precipitation method was used to remove fluorine from it. Through in-depth analysis of the chemical characteristics and thermodynamic reaction mechanism of the solution, the interaction between La^{3+} and F^- in aqueous solution was revealed. The effects of initial pH of the solution, the amount of lanthanum chloride, reaction temperature and time on the removal of fluoride were investigated by single factor test, and the optimized process parameters were determined. The results show that for the fluorine-containing simulated solution with fluoride ion mass concentration of 0.1—1.0 g/L, under the conditions of initial solution pH of 3.0, lanthanum chloride dosage of 1.3 times of the theoretical amount, reaction temperature of 50 °C and reaction time of 10 min, the fluoride removal rate is more than 95%, and the residual fluoride ion mass concentration in the liquid after fluoride removal is less than 30 mg/L, which meets the fluoride emission limit specified in the national standard. The method has good process applicability in a wide range of fluoride concentration and has certain application value.

Key words: fluoride-containing wastewater; lanthanum chloride; precipitation method; removal; fluoride; thermodynamics