

# 稀土氟化物制备方法研究进展

卢文礼<sup>1,2,3</sup>, 苗睿瑛<sup>1,2,3\*</sup>, 潘 博<sup>1,2,3</sup>, 杨秉政<sup>1,2,3</sup>, 张小伟<sup>1,2,3</sup>, 陈德宏<sup>1,2,3</sup>

1. 有研稀土高技术有限公司, 河北 廊坊 065201;
2. 有研稀土新材料股份有限公司, 北京 100088;
3. 稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088)

**摘 要:**对现有干法氟化工艺和湿法氟化工艺进行详细总结,具体围绕干法氟化工艺中氟化氢气体法和氟化氢铵法以及湿法氟化工艺中氢氟酸沉淀法、碳酸稀土转型氟化法和草酸稀土氟化法进行研究总结。从氟化温度、时间、氟化率以及产品品质等多个维度对各种氟化工艺进行对比并提出展望,为后续探索稀土氟化物制备新工艺奠定基础。

**关键词:**干法氟化;湿法氟化;稀土氟化物;氟化氢气体;氢氟酸

**中图分类号:**TF845 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-0277(2023)03-0118-14

稀土氟化物最常见的应用是钙热还原法和熔盐电解法制备稀土金属及合金的原料<sup>[1]</sup>,例如在熔盐电解制备镧、铈、镨钕以及镓铁合金的过程中,氟化镧、氟化铈、氟化镨钕以及氟化镓是熔盐的重要组成部分<sup>[2,3]</sup>。在钙热还原制备钇、铽、镝等中重稀土金属的过程中,氟化钇、氟化铽以及氟化镝则是不可或缺的原料之一<sup>[4,5]</sup>。此外,稀土氟化物因其具有独特的光、电、磁等性能,从而被广泛应用于氟化物光纤、红外增透膜材料、发光材料、润滑剂等新材料中<sup>[6-8]</sup>。

目前稀土氟化物的制备工艺主要分为两种,湿法氟化工艺和干法氟化工艺。前者主要以稀土碳

酸盐、氯化物、硝酸盐等和氢氟酸或氟化铵为原料得到稀土氟化物,其优点是设备简单,成本低,但是得到的产物杂质含量高,过滤困难。后者主要以稀土氧化物或者碳酸盐和氟化氢气体或氟化氢铵为原料得到稀土氟化物。其中,氟化氢气体法得到的产物质高,但是反应温度高,气体存在泄漏的风险,而且过量的氟化氢尾气处理困难。氟化氢铵法因为反应所需温度低,所以风险系数相对较低,但是产物中残留的氟化铵会影响后期使用<sup>[9,10]</sup>,并且氟化铵回收再利用困难。

近年来,随着传统稀土冶金领域和新材料、高科技领域对稀土氟化物日益增长的需求和品质要

收稿日期:2021-03-15

基金项目:河北省重点研发计划项目(19211503D)

作者简介:卢文礼(1992-),男,河南信阳人,硕士研究生,工程师,主要从事稀土金属及其化合物制备及提纯技术研究,E-mail: lone-ly1304178568@163.com

\* 通讯作者:苗睿瑛,高级工程师,E-mail:ruiyingmiao@163.com

DOI:10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.202303012

求,需要在原有稀土氟化物制备工艺基础上推陈出新。本文基于此背景,对过往稀土氟化物干法氟化和湿法氟化制备工艺进行详细汇总并提出展望,为开发新工艺提供参考。

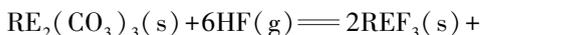
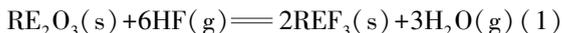
## 1 稀土氟化物制备方法

### 1.1 干法氟化工艺

干法氟化工艺根据选择的氟源不同可分为氟化氢气体法和氟化氢铵法,两者反应机理和制备工艺大不相同。

#### 1.1.1 氟化氢气体法

该法主要是稀土氧化物或碳酸盐与氟化氢气体反应生成稀土氟化物、水以及二氧化碳,化学反应方程式分别如下:



早在二十世纪五六十年代, Czochralski、Stockbarger 和 Robinson M 等<sup>[11]</sup>国外专家已采用  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和 HF 气体作为原料制备得到  $\text{LaF}_3$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{PrF}_3$  和  $\text{NdF}_3$ , 反应温度在  $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , HF 气体过量 10%, 流速  $20\text{ g/h}$ , 反应盛具是

贵金属铂托盘,具体的反应装置如图 1 所示。

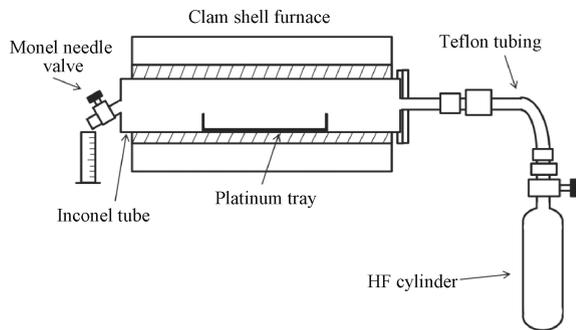


图 1 稀土氧化物转换装置

Fig. 1 Rare earth oxide conversion device

国内关于氟化氢气体法制备稀土氟化物的研究也比较深入,1997 年北京有色金属研究总院颜世宏等<sup>[12]</sup>以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和 HF 气体为研究对象,以镍制坩埚作为盛具,深入探索稀土氧化物氟化过程。如图 2 所示,通过热力学计算得出,在  $298\text{ K} \sim 1000\text{ K}$  时,该氟化反应是个放热过程,且反应的吉布斯自由能为负值,反应可自发进行。此外,该反应平衡常数很大,说明反应可充分进行。此外,颜世宏等人探究氟化反应温度、反应时间等参数对氟化效果的影响,最终确定随着反应温度的升高,氟化效果也随之增强。

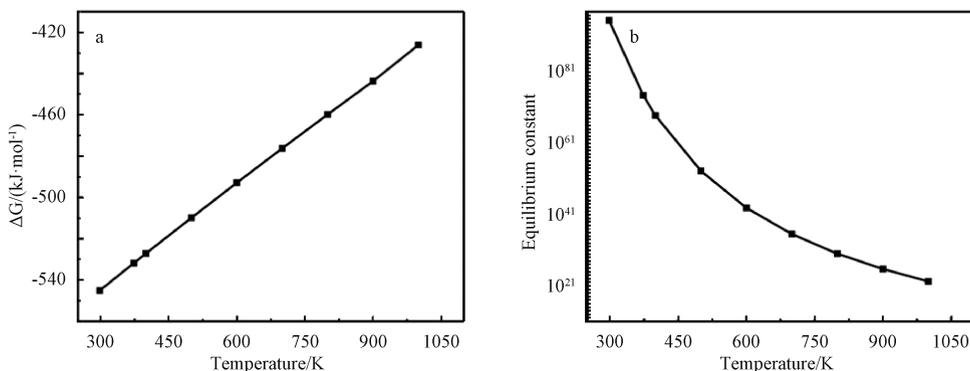


图 2  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和 HF 反应吉布斯自由能  $\Delta G$  和平衡常数  $K_p$

Fig. 2 The  $\Delta G$  and equilibrium constant  $K_p$  of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and HF reaction

内蒙古大学刘文生等<sup>[13]</sup>以  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和 HF 气体作为研究对象,以镍制料槽为盛具,通过自主开发的干法氟化炉,对氟化氢气体法制备稀土氟化物的工

艺进行深入研究,氟化率达到 99.9%。该团队研究了氟化温度、氟化氢气体流量以及用量对氟化率的影响,其中氟化率  $k\%$  的计算式如下:

$$k\% = \frac{\text{氟化物重量实测值}}{\text{氟化物重量理论值}} \times 100\% \quad (3)$$

各变量参数对  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和 HF 气体反应氟化率的影响如图 3 所示,随着氟化温度的升高,氟化率随之升高,由于温度过高时,氟化氢气体对设备炉体腐蚀严重,故而氟化温度控制在  $600\text{ }^\circ\text{C} \sim 650\text{ }^\circ\text{C}$  之间比较

合适。氟化氢气体流量则需控制在  $3\text{ kg/h} \sim 4\text{ kg/h}$ , 过低条件下,氟化反应时间延长,生产效率降低,过高条件下,氟化率略微降低,从  $99.96\%$  降低到  $97.86\%$ 。此外,氟化氢气体用量比理论值过量  $100\%$  为最佳,过低时氟化效果差,只有  $80.30\%$  (最佳氟化率  $99.96\%$ ), 过高时则造成氟化氢气体浪费。

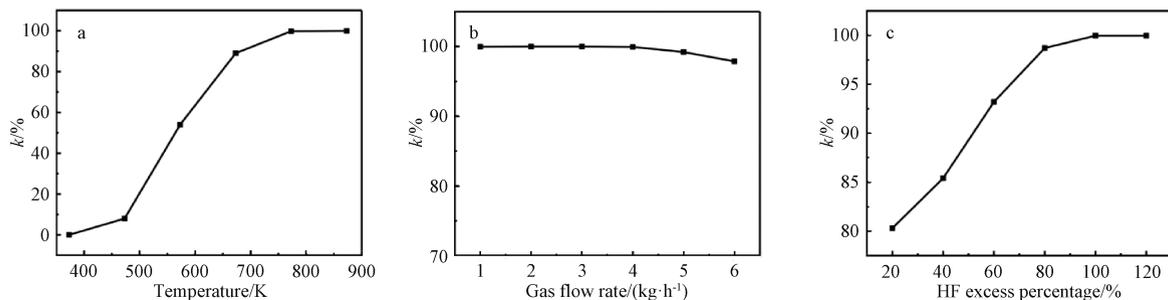


图 3 氟化反应温度 (a)、HF 气体流量 (b) 和用量 (c) 对氟化率的影响

Fig. 3 The effects of temperature (a), HF flow rate (b) and dosage (c) on fluorination rate

包头稀土研究院尹祖平等<sup>[14]</sup>以  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  和 HF 气体氟化反应为研究对象,通过热力学计算和实验深入探索  $\text{NdF}_3$  制备过程。该团队控制氟化反应温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,通过查询  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、HF、 $\text{NdF}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的热力学数据以及计算得出该温度下  $\text{NdF}_3$  制备过程是一个放热反应,反应平衡常数为  $6.63 \times 10^5$ , 依此判断该反应可充分进行,此结果与颜世宏团队研究结果类似。在理论结果的指导下,尹祖平等人通过实验探索出氟化反应温度以及时间对氟化率的影响,实验过程中 HF 气体过量  $20\%$ ,其结果如图 4 所示,氟化反应温度越高,时间越长,氟化率越高。同

年,尹祖平等<sup>[15,16]</sup>以氧化镨钕为原料,采用氟化氢气体法制备  $(\text{PrNd})\text{F}_3$ ,并通过自行设计氟化装置,建成年产 800 吨  $(\text{PrNd})\text{F}_3$  生产线。该研究团队在探究氟化反应温度对氟化率的影响之外,同时探究了料层厚度对最终产品氟化率的影响,如图 5 所示,氟化反应温度对氟化率的影响与其关于  $\text{NdF}_3$  研究工作所得结论一致,而料层厚度越厚,氟化率越低。根据实验结果,该研究团队最终确定  $(\text{PrNd})\text{F}_3$  制备工艺:氟化反应温度  $450\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,料层厚度  $40\text{ mm}$ ,通气速度  $5\text{ kg/h} \sim 8\text{ kg/h}$ ,通气时间  $40\text{ h}$  左右, HF 过量  $20\%$ ,最终产品氟化率在  $99\%$  以上。

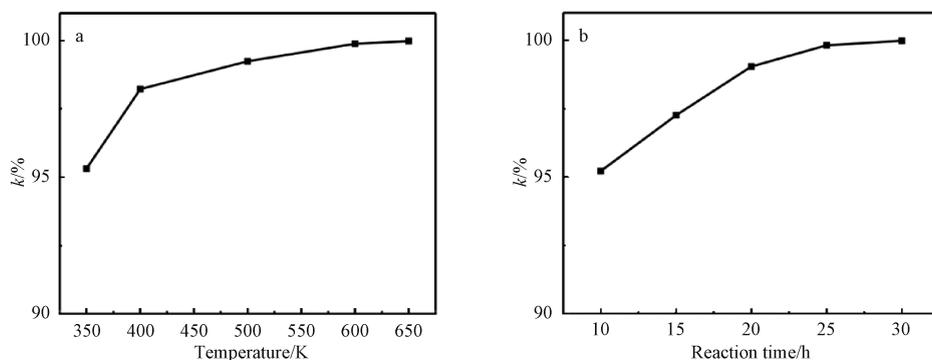


图 4  $\text{NdF}_3$  氟化反应温度 (a) 和时间 (b) 对氟化率的影响

Fig. 4 The effects of  $\text{NdF}_3$  reaction temperature (a) and time (b) on fluorination rate

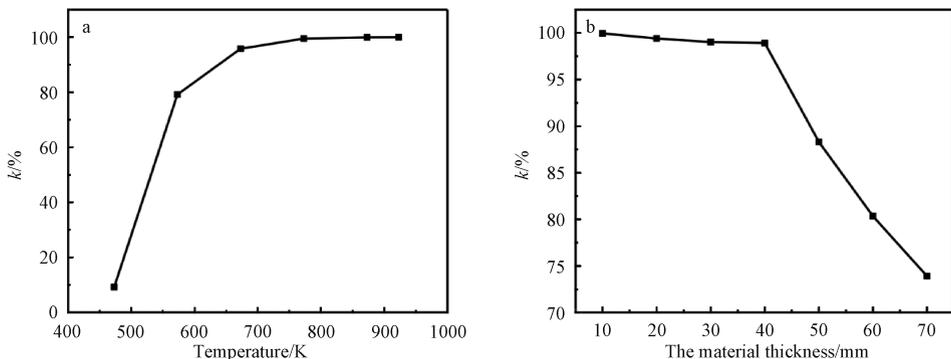


图5 (PrNd)F<sub>3</sub> 氟化反应温度 (a) 和料层厚度 (b) 对氟化率的影响

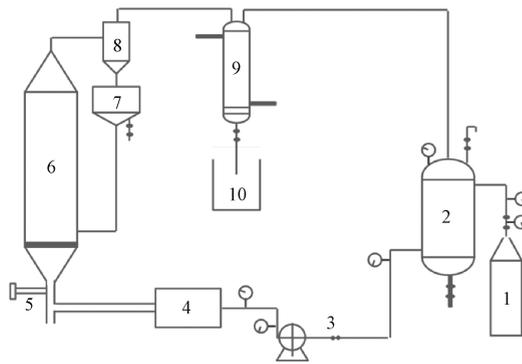
Fig. 5 The effects of (PrNd)F<sub>3</sub> reaction temperature (a) and material thickness (b) on fluorination rate

沈阳化工学院的赵君勇等<sup>[17]</sup>抛弃传统的卧式氟化炉反应器,采用流化床反应器制备 NdF<sub>3</sub>,一方面可使 HF 气体实现循环再利用,避免了 HF 尾气产生的环境问题,另一方面保证 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 HF 气体接触良好,有效避免气固相反应外扩散的影响,显著缩短反应时间,如图 6 所示。此外,该团队考察了不同氟化反应温度和时间等参数对氟化率的影响,最终确定加料量为 0.45 kg,反应温度 500 ℃,时间 0.5 h,氟化率达到 93.5%,该研究为后续开发新型反应器奠定基础。2012 年,该研究团队王大维等<sup>[18]</sup>在前期工作的基础上进一步优化反应条件,在流化床反应器中加入振动功能,并提高反应温度至 600 ℃,反应时间仍为 0.5 h,氟化率提高至 95.0%。

郝占忠等<sup>[19,20]</sup>在固定床气体氟化反应器中采用氟化氢气体法制备得到 GdF<sub>3</sub>,并探究了氟化反应温度、时间、气体流量以及 HF 用量和料层厚度对产品氟化率的影响,得到与前人相似的结论,且最终确定料层厚度在 30 mm,氟化反应温度为 540 ℃,HF 过量 50%,通气速率为 1.5 kg/h,氟化反应时间为 7 h,所得产品氟化率在 99.95%。

除了上述以稀土氧化物作为原料之外,还有一些以稀土碳酸盐作为替代原料,方法仍是氟化氢气体法,这样可有效降低原料成本。尹祖平等<sup>[21]</sup>以碳酸稀土和 HF 气体作为原料,让两者在 300 ℃ ~ 600 ℃ 下,在氟化炉中反应得到稀土氟化物、CO<sub>2</sub> 和

H<sub>2</sub>O。南非丹尼尔·穆尔曼等<sup>[22]</sup>采用 Nd<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 HF 气体反应制备 NdF<sub>3</sub>。



1: HF 钢瓶; 2: 气体缓冲罐; 3: 增压风泵; 4: 气体预热器; 5: 振动器; 6: 流化床反应器; 7: 料斗; 8: 旋风分离器; 9: 冷凝器; 10: 回收装置

图6 流化床氟化反应装置

1: HF steel bottle; 2: Gas buffer tank; 3: Booster pump; 4: Gas preheater; 5: Vibrator; 6: Fluidized bed reactor; 7: Hopper; 8: Cyclone separator; 9: Condenser; 10: Recovery package

Fig. 6 Schematic diagram of fluidized bed equipment

综上所述,影响该方法氟化率的因素主要有氟化反应温度、反应时间、料层厚度和 HF 用量,具体变化规律见表 1,具体生产工艺需结合具体的生产设备和所生产的产品而定。

### 1.1.2 氟化氢铵法

该方法主要以氟化氢铵为氟源,让其与稀土氧化物反应制备得到稀土氟化物。在二十世纪九十年代初,中国研究人员就已开展氟化氢铵法制备稀

土氟化物的研究,路学民等<sup>[23]</sup>在镍管中将  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  与氟化氢铵混合,在 300 °C、保温 12 h 的条件下,令两

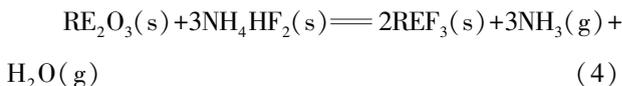
者反应,最后在 450 °C 下保温 1 h 以除去多余的氟化氢铵,得到  $\text{NdF}_3$ ,其中氟化氢铵过量 30%。

表 1 氟化率影响因素及规律

Table 1 The main factors and rules in fluoridation reaction

Influence factors	Rate of fluoride/%
Reaction temperature	With the rise of reaction temperature, it first increases and then keeps constant
Reaction time	As time goes on, the growth rate increases rapidly in the early stage, slows down in the later stage, and finally remains unchanged
Material thickness	Decrease with increasing thickness
Dosage of HF	With the increase of dosage, it increases first and the remains unchanged

随后,颜豪威等<sup>[24]</sup>通过理论计算和实验探究对氟化氢铵和稀土氧化物的化学反应进行深入探索。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  与氟化氢铵反应吉布斯自由能如图 7 所示,  $\Delta G_{298}^{\ominus}$  负值很大,说明氟化氢铵先离解为  $\text{NH}_3$  和  $\text{HF}$  气体,然后  $\text{HF}$  气体再与稀土氧化物反应,实验现象中出现刺鼻性气体同样证明该结论,并提出如下反应方程式:



此外,该团队研究了氟化氢铵实际用量和氟化反应真空环境对反应氟化率的影响,结果表明,按理论量加入过量 30% 的氟化氢铵所得产物氟化率更高,而且常压条件下该反应进行得更加充分,氟化率高于真空环境,如表 2 所示。

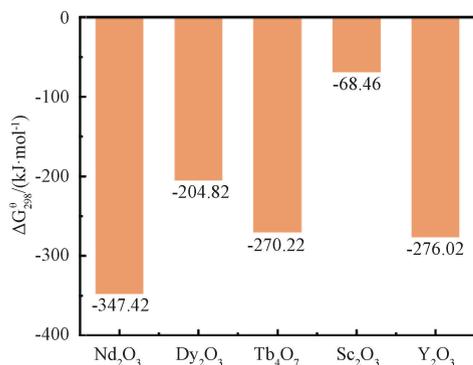


图 7 氟化氢铵法制备稀土氟化物反应吉布斯自由能变量

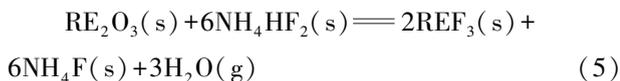
Fig. 7 The  $\Delta G$  of rare earth fluoride reaction prepared by  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  method

表 2 氟化氢铵用量以及真空环境对氟化率的影响

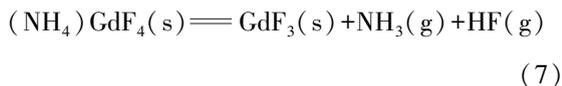
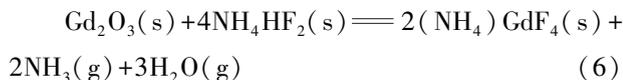
Table 2 The effect of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dosage and vacuum environment on fluoridation rate

Influence factors	Rate of fluoride/%	
Dosage of $\text{NH}_4\text{HF}_2$	Theoretical value	95.19
	Excess 30%	99.16
Vacuum environment	Fluoridation under vacuum condition	96.89
	Fluoridation under atmospheric condition	99.16

包头稀土研究院高俊梅等<sup>[25]</sup>以  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和氟化氢铵为研究对象,利用正交实验法,以氟化反应温度、反应时间、配料量为变量,探究了氟化氢铵法制备稀土氟化物的最佳工艺条件:反应温度 200 °C,时间 3 h,氟化氢铵过量 15%。并提出如徐光宪等在《稀土·中册》中提出的反应方程式:



内蒙古科技大学姜银举等<sup>[26,27]</sup>在前人的研究基础之上,同样以  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和氟化氢铵为研究对象,提出新的反应机理,式(6)为氟化反应,式(7)为脱氨反应:



相比于原有化学反应方程式(4)和(5),姜等提出氟化氢铵法制备稀土氟化物的过程中会生成 $(\text{NH}_4)\text{GdF}_4$ 中间产物,且通过实验验证该中间产物的存在。郝占忠等<sup>[28,29]</sup>通过实验同样验证 $(\text{NH}_4)\text{GdF}_4$ 中间产物的存在,有力支持姜军举等人的结论。同时,该研究团队在该反应机理的基础上,探究了反应温度、真空环境以及配料量等参数对最终产物的影响,基于经济、节能、高效的考虑,提出氟化氢铵法制备 $\text{GdF}_3$ 工艺路线,见图8。同年,郝占忠等<sup>[30]</sup>进一步将该理论延伸至氟化氢铵法制备 $\text{LaF}_3$ 领域,从理论和实验上论证该反应机理适用于解释其他稀土氧化物与氟化氢铵的反应过程。在明晰氟化氢铵法反应机理后,该研究团队以压力、温度、时间和原料摩尔比( $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ )为变量,研究四者对氟化产物氟化率、氧、氮含量的影响规律,为制备高纯氟化物奠定基础,研究结果如表3所示。

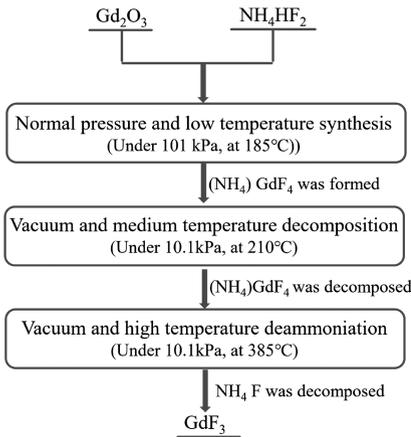


图8 氟化氢铵法制备 $\text{GdF}_3$ 工艺路线

Fig. 8 The process route of  $\text{GdF}_3$  prepared by

#### $\text{NH}_4\text{HF}_2$ method

印度 Abhishek Mukherjee 等<sup>[31]</sup>以 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和氟化氢铵为研究对象,发现该反应过程是先生成 $(\text{NH}_4)_3\text{Y}_2\text{F}_6$ ,再生成 $\text{NH}_4\text{Y}_2\text{F}_7$ ,最后得到 $\text{YF}_3$ 。同时该研究团队发现,氟化氢铵法制备低氧 $\text{YF}_3$ 的关键是在反应初始阶段保证 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和氟化氢铵充分转化为 $(\text{NH}_4)_3\text{Y}_2\text{F}_6$ ,而过量的氟化氢铵原料并不是

关键。

表3  $\text{GdF}_3$ 产品氟化率、氧含量、氮含量与系统压力、合成温度、反应时间和原料摩尔比之间的关系

Table 3 The relationship between the fluoridation rate, oxygen content, nitrogen content of  $\text{GdF}_3$  and the system pressure, temperature, reaction time, molar ratio of raw materials

Influence factors	Rate of fluoride/%	O content	N content
System pressure ↑	↑	↓	↑
Resultant temperature ↑	↑	First ↓ and then ↑	-
Reaction time ↑	↑	↓	↓
Molar ratio of raw material ↑	↑	↓	-

↑: Increase; ↓: Decrease

湖南有色金属研究院刘焱等<sup>[32]</sup>以 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和氟化氢铵为原料,通过自制氟化炉,采用氟化氢铵法制备得到高纯 $\text{ScF}_3$ 。该团队研究了氟化反应温度、原料摩尔比对最终产品品质和氟化率的影响规律,最终确定反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,时间为 $3\text{ h}$ ,脱铵温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ ,时间为 $10\text{ h}$ 以上,原料摩尔比( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :氟化氢铵)为 $1:6.1$ ,产物氟化率达到 $99.2\%$ ,且产品品质满足制备金属 $\text{Sc}$ 的原料要求。

氟化氢铵法制备稀土氟化物具备反应温度低(平均在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ )、工艺流程短、操作安全等优点。影响该制备方法氟化效果的因素主要有系统压力、合成温度、反应时间和原料摩尔比等,具体规律见表3。针对不同稀土氟化物的生产,需要结合氟化设备结构探索具体的工艺路线。

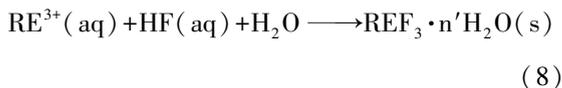
## 1.2 湿法氟化工艺

湿法氟化工艺是在稀土化合物溶液中加入氟化物,两者反应生成稀土氟化物沉淀。根据所选择的工艺路线的不同,湿法氟化工艺可分为如下三种路线,分别是氢氟酸直接沉淀法、碳酸氢铵转型氟化法、草酸转型氟化法。

### 1.2.1 氢氟酸直接沉淀法

该方法直接在稀土化合物溶液中加入氢氟酸

制备得到稀土氟化物,式(8)为直接氟化沉淀,式(9)为高温脱水:



高丽娟等<sup>[33]</sup>在研究湿法制备 NdF<sub>3</sub> 的最佳工艺时,先用盐酸将 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解成 NdCl<sub>3</sub> 溶液,然后加入稀氨水来调节溶液 pH 值,再加入 40% 的氢氟酸得到 NdF<sub>3</sub> 沉淀,最后在马弗炉中 800 °C 干燥 7 h,得到无结晶水的 NdF<sub>3</sub>,同年,张红英等<sup>[34]</sup>直接采用 DyCl<sub>3</sub> 溶液与氢氟酸反应得到 DyF<sub>3</sub> 沉淀,相比于使用稀土氧化物作为原料,缩短了氟化工艺流程,且降低了原料成本。

北京有色金属研究总院的龙志奇等<sup>[35]</sup>发表的专利中,采用氢氟酸直接沉淀法制备得到一系列稀土氟化物,首先将稀土氧化物和水混合加热到 30 °C 到 250 °C 之间得到稀土氢氧化物,然后加入 2%~40% 的氢氟酸直接沉淀得到稀土氟化物,其中稀土氧化物包括 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的一种或两种以上的复合物,该方法具备工艺流程简单、容易过滤洗涤、操作强度低、产能低等优点。后来,同团队的李明来等<sup>[36]</sup>深入探究了氢氟酸直接沉淀法制备 LaF<sub>3</sub> 工艺过程,研究了氢氟酸用量、温度、时间等因素对产物氟化率、氧杂质含量和过滤性能的影响。结果表明,当氢氟酸超过理论用量时,沉淀产物经过 120 °C 脱水干燥数小时,最终所得 LaF<sub>3</sub> 产品含氧量为 0.1%~0.2%,氟化率在 99% 以上。郝占忠在研究 GdF<sub>3</sub>·0.53H<sub>2</sub>O 的脱水机制时<sup>[37]</sup>,GdF<sub>3</sub> 的水合物制备方法采用的是氢氟酸直接沉淀法:先使用盐酸将 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解,然后加入 40% 氢氟酸直接沉淀。沉淀产物在空气中灼烧后加入 8% NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>,在 300 °C 下对该混合物进行真空脱水,可得氧含量为 0.09% 低氧 GdF<sub>3</sub> 产品。根据上述研究成果介绍可知,氢氟酸直接沉淀法工艺路线如图 9。

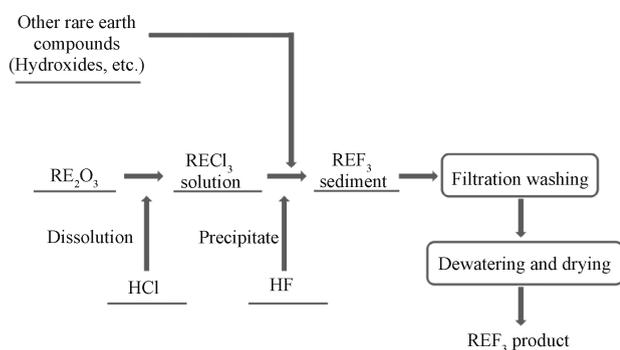
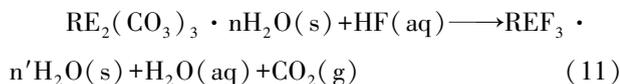
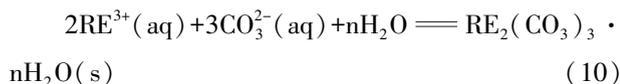


图 9 氢氟酸直接沉淀法工艺路线

Fig. 9 Direct precipitation process of HF

### 1.2.2 碳酸稀土转型氟化法

该方法有别于氢氟酸直接沉淀法,是先将稀土化合物与碳酸氢铵反应得到碳酸稀土沉淀,然后令碳酸稀土与氢氟酸反应得到稀土氟化物沉淀,式(10)为碳酸沉淀,式(11)为氟化反应,式(12)为高温脱水:



二十世纪末,内蒙古工业大学王亚军等<sup>[38,39]</sup>在探究 NdF<sub>3</sub><sup>[40]</sup>、PrF<sub>3</sub><sup>[41]</sup>、SmF<sub>3</sub><sup>[42]</sup>、TbF<sub>3</sub><sup>[43]</sup> 和 DyF<sub>3</sub><sup>[44,45]</sup> 湿法制备工艺时,在氢氟酸直接沉淀法的基础之上,引入碳酸氢铵转型氟化法。该团队以稀土氧化物为原料,先是用盐酸将氧化物溶解,然后向其中加入 0.16 g/mL 浓度的碳酸氢铵溶液至不再产生沉淀,最后加入 40% 的氢氟酸即可得到稀土氟化物沉淀,再经过 150 °C 烘干数小时,即可得到稀土氟化物固体。在实验过程中,该团队对氢氟酸直接沉淀法和碳酸氢铵转型氟化法进行对比,结果表明后者稀土收率更高。此外,还探究了氢氟酸用量对于稀土收率的影响,随着氢氟酸用量的增加,稀土收率降低,归因于过量的氢氟酸增强了络合效应,使产物溶解度增大。在此类工作的基础上,该团队发现碳酸氢铵转型氟化法,沉淀速度缓慢,沉

淀产物在洗涤过程中澄清速率极慢,料液难以分离,故而创造性地引入大分子助沉剂(例如聚乙二醇等),结果所得氟化产物颗粒大,易于分离,纯度高。

赣州虔东稀土集团股份有限公司祝文才等<sup>[46]</sup>发表的专利中表明,工艺初期先利用  $N_{235}$  萃取剂除 Fe、Zn 等杂质,其他杂质是在后续碳化沉淀过程中去除的,再经过碳酸氢铵转化为碳酸稀土沉淀,最后通过与复合氟化剂反应得到高纯稀土氟化物。其中,复合氟化剂为去离子水、氨水和氢氟酸混合溶液,反应温度在  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该专利所得氟化产物颗粒粗大,所以沉降速度快,易于洗涤、过滤。郑艳岭等<sup>[47]</sup>在进行低 C、O 含量氟化稀土的制备工艺研究时,以  $YCl_3$  作为原料,采用碳酸氢铵制备碳

酸钇,再通过复合氟化剂得到  $YF_3$  沉淀。沉淀经过过滤、洗涤、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥脱水,最后得到无水  $YF_3$ 。其中复合氟化剂是  $NH_4F$  和  $HF$ ,且随着该氟化剂含量的增加,稀土收率呈增加的趋势,最终可达到 98%。高习贵等<sup>[48]</sup>在研究氟化镨钆绿色制备工艺的过程中,有别于以往采用碳酸氢铵,该团队使用碳酸钠制备碳酸稀土,然后氢氟酸的作用下得到氟化镨钆沉淀,再经过  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  干燥至恒重,即得到无水氟化镨钆。碳酸钠的使用有效避免了以往碳酸氢铵工艺产生的氨氮废水。此外,该研究发现随着碳酸钠加入量的增加,稀土收率先增加后降低,最终收率在 99% 以上。综上可知,碳酸稀土转型氟化法具体工艺路线如图 10 所示。

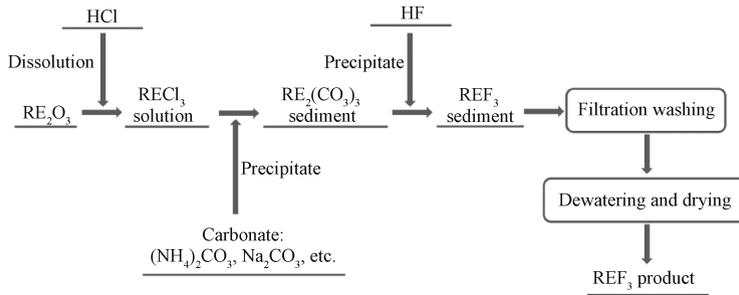
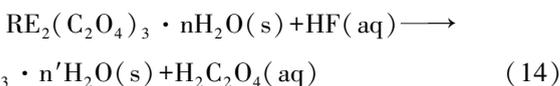
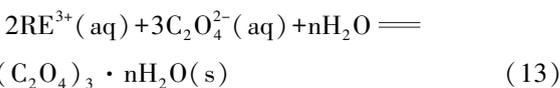


图 10 碳酸稀土转型氟化法工艺路线

Fig. 10 The transformation fluorination method of rare earth carbonate

### 1.2.3 草酸稀土转型氟化法

该方法与碳酸稀土转型氟化法类似,只是将碳酸稀土沉淀物换为草酸稀土沉淀物,然后在氟化剂的作用下,制备稀土氟化物,式(13)为草酸沉淀<sup>[49]</sup>,式(14)为氟化反应<sup>[50]</sup>,式(15)为高温脱水<sup>[51]</sup>:



甘肃稀土公司苗广礼<sup>[52]</sup>提出在可溶性稀土盐水溶液中,先加入草酸得到草酸稀土沉淀,再加入氢氟酸,进行固液分离得到稀土氟化物,分离出稀

土氟化物后的液体用于下一批料液的草酸沉淀,实现重复利用。该方法成本低,回收率 98% 以上,且无含氟废水排放。赣州有色冶金研究所的董素霞<sup>[49]</sup>对草酸稀土转型氟化法的工艺进行深入研究,文中提出该方法避免了碳酸稀土转型氟化法产生  $CO_2$  以及含氟废水等缺点,并从理论上得出草酸稀土溶度积大于稀土氟化物溶度积,置换反应可发生。置换反应发生后产生的滤液主要成分为草酸溶液和过量的氢氟酸溶液,基于此,该团队进行了滤液重复利用研究,经过 4 次循环实验,所得稀土氟化物均易沉淀和过滤。此外,研究人员还探究了氢氟酸用量对稀土收率的影响规律,用量为 100%、105%、110%、120% 对应的收率分别是 97.68%、98.79%、98.03%、99.06%。最后,沉淀产物经过

500 °C、6 h 脱水干燥处理,即可获得无水稀土氟化物。王建萍等<sup>[51]</sup>在介绍  $\text{LaF}_3$  制备工艺时同样提到草酸稀土转型氟化法,以  $\text{LaCl}_3$  和草酸为原料,在氢氟酸的氟化作用下制备  $\text{LaF}_3$ ,收率可达到 90% 左右。包头稀土研究院崔建国等<sup>[53]</sup>提出以可溶性稀土盐溶液、含氟酸性溶液和酸性诱导结晶剂为原料

制备稀土氟化物,其中含氟酸性溶液中含有氢氟酸、氟硅酸和氟氢化铵中的一种或多种作为氟化剂,酸性诱导结晶剂选自草酸、草酸铵、草酸钠、稀土草酸盐等,该方法所得产物粒径大,且氟的转化率高。综上所述,草酸稀土转型氟化法工艺路线如图 11 所示。

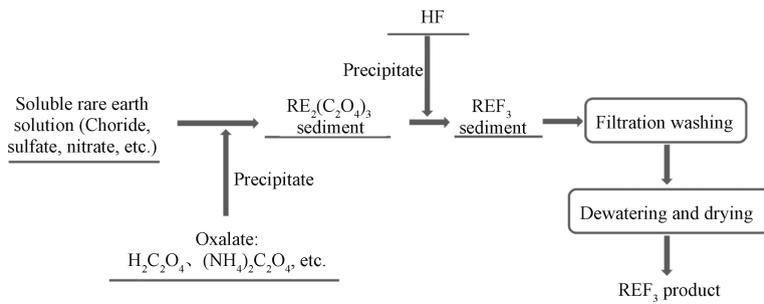


图 11 草酸稀土转型氟化法工艺路线

Fig. 11 The transformation fluorination method of rare earth oxalate

对比三种湿法氟化工艺,氢氟酸直接沉淀法工艺流程短,但是所得沉淀产物粒径小,呈胶体状,过滤困难。为此,研究人员提出碳酸稀土转型氟化法和草酸稀土转型氟化法,这两种方法各有优势,所得沉淀产物粒径都较大,易于过滤。但是,前者反应过程会产生  $\text{CO}_2$ ,影响氢氟酸添加速度,而且还会产生氨氮废水,污染环境。后者草酸成本高,而且酸性环境对设备腐蚀严重。在生产过程中,需要结合具体情况选择合适的湿法氟化工艺。

## 2 展望

针对高功率激光光纤、激光晶体、光学镀膜等对超高纯稀土氟化物迫切需求,开发超高纯稀土氟化物制备新方法是当前以及未来几年不容忽视的重要方向。稀土氟化物制备技术主要分为干法氟化和湿法氟化工艺两种,从反应温度、流程和操作、氟化率、产品品质等角度对两种方法进行对比可知,干法氟化温度一般在  $300\text{ °C} \sim 800\text{ °C}$ ,氧含量在 0.1% 以下,而湿法氟化在室温下即可进行,但氧含量较高,在 0.1%~0.2%。因此,本文认为干法氟化工艺在制备超高纯稀土氟化物仍有潜力可挖,需要

重视。同时,随着国家对环保的日益重视,干法氟化工艺产生的 HF 气体以及湿法氟化工艺产生的氨氮废水都是需要重点解决的问题,HF 气体可通过淋洗塔回收再利用,湿法氟化工艺中碳酸稀土氟化法可以选用其他不含铵的碳酸盐进行沉淀,例如碳酸钠等。

虽然两种氟化工艺仍存在各种问题,但是两者均已投入大规模工业化生产,供应稀土金属冶炼、氟化物光纤等领域,随着新材料、新技术的进步,在众多科研工作者的努力下,稀土氟化物制备工艺会更完善,产品品质会更高。

### 参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土-中[M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 1995.  
Xu G X. Rare Earths[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [2] 廖春发, 林觉远, 蔡伯清, 陈淑梅, 王旭, 曾颜亮.  $\text{LiF-DyF}_3\text{-Cu}_2\text{O-Dy}_2\text{O}_3$  熔盐体系的粘度特性研究[J]. 中国稀土学报, 2019, 37(5): 589-595.  
Liao C F, Lin J Y, Cai B Q, Chen S M, Wang X, Zeng

- Y L. Viscosity characteristics of  $\text{LiF-DyF}_3\text{-Cu}_2\text{O-Dy}_2\text{O}_3$  molten salt system[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2019, 37(5): 589-595.
- [3] 庞思明, 颜世宏, 李宗安, 陈德宏, 徐立海, 赵斌. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展[J]. *稀有金属*, 2011, 35(3): 440-450.
- Pang S M, Yan S H, Li Z A, Chen D H, Xu L H, Zhao B. Development on molten salt electrolytic methods and technology for preparing rare earth metals and alloys in China[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(3): 440-450.
- [4] 成维, 黄美松, 王志坚, 杨露辉. 钙热还原法制备高纯金属镧的研究[J]. *矿冶工程*, 2013, 33(3): 104-106, 109.
- Cheng W, Huang M S, Wang Z J, Yang L H. Preparation of high-purity lanthanum by calciothermic reduction [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2013, 33(3): 104-106, 109.
- [5] 云月厚, 黄焦宏, 刘文生, 邵显康, 李国栋. 钙热还原及熔盐萃取联合法一次性制备低氧低氟金属镧[J]. *稀土*, 2006, 27(3): 91-93.
- Yun Y H, Huang J H, Liu W S, Tai X K, Li G D. One time to produce low oxygen and low fluorine dysprosium metal by the combining method of calcium reducing agent and fused-salt extraction [J]. *Chinese Rare Earths*, 2006, 27(3): 91-93.
- [6] 程蓓, 李迎春, 邱明, 张亚涛, 许艳雷.  $\text{CeF}_3$  改性  $\text{MoS}_2$  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, 35.
- Cheng B, Li Y C, Qiu M, Zhang Y T, Xu Y L. Preparation and tribological properties of  $\text{MoS}_2$ -based lubricating coatings with modified with  $\text{CeF}_3$ [J]. *Materials Protection*, 2019, 52(10): 15-19, 35.
- [7] 程海娟, 杨伟声, 蔡毅, 于晓辉, 李汝劼, 王柯, 赵劲松, 王岭雪.  $\text{LaF}_3$  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 H J, Yang W S, Cai Y, Yu X H, Li R J, Wang K, Zhao J S, Wang L X. High-performance LWIR antireflective films fabrication on Ge substrate using  $\text{LaF}_3$  as low refractive index material [J]. *Infrared Technology*, 2020, 42(8): 758-762.
- [8] 冯寅楠, 黄亚博, 刘金龙, 陈良贤, 魏俊俊, 李成明. 稀土红外增透膜的研究进展[J]. *稀有金属*, 2019, 43(12): 1346-1356.
- Feng Y N, Huang Y B, Liu J L, Chen L X, Wei J J, Li C M. Research progress of rare earth infrared anti-reflection films[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2019, 43(12): 1346-1356.
- [9] 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 L P, Li D Y. Preparation technology and market analysis of rare earth fluoride [J]. *Chemical Production and Technology*, 2013, 20(6): 15-19.
- [10] 刘龙平, 李飞跃, 周伟, 刘磊, 李冬永. 氟化稀土干法制备新探[J]. *湖南有色金属*, 2015, 31(4): 61-62, 74.
- Liu L P, Li F Y, Zhou W, Liu L, Li D Y. The new exploration of dry preparation of rare earth fluoride [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2015, 31(4): 61-62, 74.
- [11] Robinson M, Cripe D M. Growth of laser-quality rare-earth fluoride single crystals in a dynamic hydrogen fluoride atmosphere [J]. *Journal of Applied Physics*, 1966, 37(5): 2072-2074.
- [12] 颜世宏, 李宗安, 杨广禄, 张世荣, 刘期虎, 李作顺. 稀土氧化物氟化反应过程的研究[J]. *稀土*, 1997, 18(4): 16-19, 63.
- Yan S H, Li Z A, Yang G L, Zhang S R, Liu Q H, Li Z S. Study on fluoridation behavior of rare earth oxides [J]. *Chinese Rare Earths*, 1997, 18(4): 16-19, 63.
- [13] 刘文生, 云月厚, 王利刚. 静态干法氟化法制备稀土氟化物工艺研究[J]. *稀土*, 2005, 26(6): 20-22.
- Liu W S, Yun Y H, Wang L G. Processing study of static xeransis fluorination for preparing rare earth fluoride [J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(6): 20-22.
- [14] 尹祖平, 琚建勇, 刘云义. 氟化氢气体法制备氟化钕热力学计算及实验[J]. *包钢科技*, 2010, 36(1): 32-35.
- Yin Z P, Ju J Y, Liu Y Y. Thermodynamic calculations and experiments for preparation of neodymium fluoride

- with hydrogen fluoride [J]. *Science & Technology of Baotou Steel*, 2010, 36(1): 32-35.
- [15] 尹祖平, 徐志广, 贾恩泽, 梁行方, 琚建勇, 蔡曙光. HF 气体制备氟化(镨)钕产业化研究[J]. *稀土*, 2010, 31(1): 99-101.
- Yin Z P, Xu Z G, Jia E Z, Liang (H/X)F, Ju J Y, Cai S G. Study on industrialization of preparing neodymium fluoride with HF gas [J]. *Chinese Rare Earths*, 2010, 31(1): 99-101.
- [16] 尹祖平, 高浩军, 琚建勇. 氟化镨钕制备方法研究比较[J]. *包钢科技*, 2009, 35(6): 37-39.
- Yin Z P, Gao H J, Ju J Y. Study and compare preparation of praseodymium neodymium fluoride [J]. *Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation*, 2009, 35(6): 37-39.
- [17] 赵君勇, 李雪, 王大维, 尹祖平, 刘云义. 流态化法制备氟化钕的研究[J]. *化学工程师*, 2010, 24(3): 10-14.
- Zhao J Y, Li X, Wang D W, Yin Z P, Liu Y Y. Research on neodymium oxide fluorination by fluidized bed [J]. *Chemical Engineer*, 2010, 24(3): 10-14.
- [18] 王大维, 李雪, 尹祖平, 刘云义. 流态化法氧化钕氟化实验的研究[J]. *稀土*, 2012, 33(2): 60-63.
- Wang D W, Li X, Yin Z P, Liu Y Y. Research on making neodymium fluoride by fluidization method [J]. *Chinese Rare Earths*, 2012, 33(2): 60-63.
- [19] 郝占忠, 王斌, 张海玲. 固定床气体氟化反应器结构对氟化钷中氧的影响[J]. *稀土*, 2014, 35(1): 61-65.
- Hao Z Z, Wang B, Zhang H L. Effects of structure of fixed-bed fluorination reactor on oxygen in gadolinium fluoride [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(1): 61-65.
- [20] 郝占忠, 王斌, 张海玲. 新型固定床气体氟化法制备低氧氟化钷[J]. *稀土*, 2013, 34(5): 16-21.
- Hao Z Z, Wang B, Zhang H L. Preparation of hypoxia gadolinium fluoride with fixed-bed gas fluorination method [J]. *Chinese Rare Earths*, 2013, 34(5): 16-21.
- [21] 尹祖平, 琚建勇, 梁行方, 徐志广, 贾恩泽, 王远锡, 孟兆东, 孟剑鸿, 邱桦林. 一种稀土氟化物的制备方法[P]. 中国:CN101700902A, 2010-05-05.
- Yin Z P, Ju J Y, Liang X F, Xu Z G, Jia E Z, Wang Y X, Meng Z D, Meng J H, Qiu H L. A method for preparing rare earth fluoride [P]. China: CN101700902A, 2010-05-05.
- [22] 丹尼尔·穆尔曼, 雷诺·普雷托里奥斯, 约翰内斯·皮特鲁斯·勒·鲁克斯, 亨德里克·法乌里·尼曼. 稀土金属氟化物的制备方法[P]. 中国:CN110494393A, 2019-11-22.
- Daniel M, Ryno P, Petrus L R J, Faurie N H. Preparation method of rare earth fluoride [P]. China: CN110494393A, 2019-11-22.
- [23] 路贵民, 张日强. 无水氟化钕的制取方法研究[J]. *有色矿冶*, 1990, 6(5): 36-38.
- Lu G M, Zhang R Q. Study on preparation method of anhydrous neodymium fluoride [J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 1990, 6(5): 36-38.
- [24] 颜豪威.  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  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 H W. Chemical principle and process of preparing rare earth fluoride by fluorination of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Jiangxi Metallurgy*, 1995, 15(6): 31-32.
- [25] 高俊梅, 谢萍, 石红静, 张小琴, 姜银举, 黄红英. 氟化氢铵氟化法制备稀土氟化物工艺研究[J]. *稀土*, 2003, 24(6): 37-39, 73.
- Gao J M, Xie P, Shi H J, Zhang X Q, Jiang Y J, Huang H Y. Preparation of rare earth fluoride by fluorination with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Chinese Rare Earths*, 2003, 24(6): 37-39, 73.
- [26] 姜银举, 张小琴, 石红静, 代清. 氟化氢铵与稀土氧化物氟化反应机理研究[J]. *稀土*, 2005, 26(4): 39-41.
- Jiang Y J, Zhang X Q, Shi H J, Dai Q. Mechanism investigation of rare earth oxide fluorination with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(4): 39-41.
- [27] 姜银举, 张小琴, 石红静, 代清. 氟化氢铵与氧化钷氟化反应新机理条件试验[J]. *稀土*, 2005, 26(6): 90-91.
- Jiang Y J, Zhang X Q, Shi H J, Dai Q. Experiments based on new mechanism of rare earth oxide fluorination

- with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Chinese Rare Earths*, 2005, 26(6): 90-91.
- [28] 郝占忠, 王斌.  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$  系制备氟化钆机制及工艺研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(1): 97-101.
- Hao Z Z, Wang B. Craft of preparing gadolinium fluoride in  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(1): 97-101.
- [29] 郝占忠. 氟化氢铵氟化法合成氟化钆过程的基础研究[J]. *材料科学与工艺*, 2010, 18(5): 653-656, 661.
- Hao Z Z. Fundamental study on the synthesis of  $\text{GdF}_3$  by ammonium hydrogen fluoride fluorination method [J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 18(5): 653-656, 661.
- [30] 郝占忠, 张建良, 王斌.  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$  系合成稀土氟化物的反应规律[J]. *北京科技大学学报*, 2007, 29(3): 272-277.
- Hao Z Z, Zhang J L, Wang B. Principles of reactions in the synthesis of rare earth fluorides in  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-NH}_4\text{HF}_2$  systems [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2007, 29(3): 272-277.
- [31] Mukherjee A, Awasthi A, Mishra S, Krishnamurthy N. Studies on fluorination of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  by  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1-2): 145-152.
- [32] 刘焱, 陈海清, 魏威. 干法制备高纯氟化钪的技术[J]. *湖南有色金属*, 2017, 33(1): 53-57.
- Liu Y, Chen H Q, Wei W. Technology of xeransis fluorination for preparing high purity scandium fluoride [J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2017, 33(1): 53-57.
- [33] 高丽娟. 氟化钆制备的新工艺[J]. *化学世界*, 1998, 39(6): 291-293.
- Gao L J. New process for preparation of neodymium fluoride [J]. *Huaxue Shijie (Chemical World)*, 1998, 39(6): 291-293.
- [34] 张红英. 采用氯化镱溶液生产氟化镱的工艺研究[J]. *有色金属科学与工程*, 1998, 12(4): 29-31.
- Zhang H Y. Study on the technology of producing dysprosium fluoride from dysprosium chloride solution [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 1998, 12(4): 29-31.
- [35] 龙志奇, 崔大立, 李明来, 朱兆武, 赵娜, 鱼志坚, 王东辉, 黄小卫, 李红卫. 一种从稀土氧化物制备稀土氟化物的方法 [P]. 中国: CN1907859A, 2007-02-07.
- Long Z Q, Cui D L, Li M L, Zhu Z W, Zhao N, Yu Z J, Wang D H, Huang X W, Li H W. A method for preparing rare earth fluoride by rare earth oxide [P]. China: CN1907859A, 2007-02-07.
- [36] 李明来, 龙志奇, 朱兆武, 崔大立, 彭新林, 赵娜, 崔梅生, 黄小卫. 氢氧化镧湿法氟化法合成氟化镧工艺研究[J]. *稀有金属*, 2006, 30(3): 348-352.
- Li M L, Long Z Q, Zhu Z W, Cui D L, Peng X L, Zhao N, Cui M S, Huang X W. Hydro-fluorination synthesis of lanthanum fluoride using lanthanum hydroxide as raw materials [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(3): 348-352.
- [37] 郝占忠. 湿法氟化制备水合氟化钆的脱水机制及其氧的行为[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2010(5): 36-39.
- Hao Z Z. Dehydration mechanism and oxygen behavior of hydrous gadolinium fluoride by hydrofluoric acid precipitation [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2010(5): 36-39.
- [38] 王亚军, 王红宇, 索全伶, 郭峰, 刘前. 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 Y J, Wang H Y, Suo Q L, Guo F, Liu Q. A study on the preparation and component of rare earth fluoride [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol*, 1998, 29(5): 667-671.
- [39] 王亚军, 刘前, 索全伶, 郝东升, 郭峰. 稀土氟化物的沉淀方法及组成研究[J]. *稀土*, 2000, 21(1): 14-18.
- Wang Y J, Liu Q, Suo Q L, Hao D S, Guo F. Precipitation method and component of rare earth fluoride [J]. *Chinese Rare Earths*, 2000, 21(1): 14-18.
- [40] 王亚军, 王红宇, 索全伶, 刘前, 郭峰, 牛志刚. 氟化钆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 Y J, Wang H Y, Suo Q L, Liu Q, Guo F, Niu Z

- G. A study on the composition and preparation conditions of neodymium fluoride[J]. Journal of Inner Mongolia Polytechnic University (Natural Science), 1998, 17(4): 45-50.
- [41] 王亚军, 索全伶, 刘前, 郭峰. 氟化镨的制备条件及组成研究[J]. 内蒙古石油化工, 1998, 24(2): 12-15.  
Wang Y J, Suo Q L, Liu Q, Guo F. Study on preparation conditions and composition of praseodymium fluoride[J]. Inner Mongolian Petrochemical Industry, 1998, 24(2): 12-15.
- [42] 王亚军, 郝东升, 张凤兰, 樊宏伟. 氟化钐的湿法制备方法[J]. 内蒙古石油化工, 1998, 24(4): 75-77.  
Wang Y J, Hao D S, Zhang F L, Fan H W. A study of the wet preparation of samarium fluoride[J]. Inner Mongolian Petrochemical Industry, 1998, 24(4): 75-77.
- [43] 王亚军, 樊宏伟, 张凤兰, 索全伶. 氟化铽的沉淀方法及组成研究[J]. 化学世界, 1999, 40(11): 575-578.  
Wang Y J, Fan H W, Zhang F L, Suo Q L. Study on the precipitation method and component of terbium fluoride[J]. Huaxue Shijie (Chemical World), 1999, 40(11): 575-578.
- [44] 王亚军, 索全伶, 刘前, 郭峰. 氟化镝的制备及组成研究[J]. 稀土, 1999, 20(1): 19-23.  
Wang Y J, Suo Q L, Liu Q, Guo F. Study on preparation and composition of dysprosium fluoride[J]. Chinese Rare Earths, 1999, 20(1): 19-23.
- [45] 王亚军, 张凤兰, 索全伶, 刘前, 郭峰. 氟化镝沉淀方法的研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(1): 3-5.  
Wang Y J, Zhang F L, Suo Q L, Liu Q, Guo F. Study on the precipitating method of dysprosium fluoride[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1999, 31(1): 3-5.
- [46] 祝文才, 高坡, 林伟清, 陈纪光, 钟正天, 龚斌. 无水高纯稀土氟化物及其制备方法[P]. 中国: CN101805008A, 2011-11-16.  
Zhu W C, Gao P, Lin W Q, Chen J G, Zhong Z T, Gong B. Preparation method of anhydrous high purity rare earth fluoride [P]. China: CN101805008A, 2011-11-16.
- [47] 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 Y L, Zhong L. Study on the preparation technology of rare earth fluoride with low carbon and oxygen production[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2012, 33(3): 131-134.
- [48] 高习贵, 林平, 孙明华, 李瑞宏, 程文琳. 氟化镨钕绿色制备生产工艺研究[J]. 科技创新与应用, 2020, (27): 113-114.  
Gao X G, Lin P, Sun M H, Li R H, Cheng W L. Study on green preparation and production technology of praseodymium neodymium fluoride[J]. Technology Innovation and Application, 2020, (27): 113-114.
- [49] 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, (4): 30-31, 34.  
Dong S X. Study on experiment of preparing RE fluoride from oxalate [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2000, (4): 30-31, 34.
- [50] 陈龙, 李平. 氟化稀土制备的研究[J]. 冶金信息导刊, 2013, 50(1): 35-38, 49.  
Chen L, Li P. Research on preparation of rare earth fluoride[J]. Metallurgical Information Review, 2013, 50(1): 35-38, 49.
- [51] 王建萍, 韩建军, 叶家铭. 氟化镧制备工艺研究[J]. 河南化工, 2019, 36(2): 29-33.  
Wang J P, Han J J, Ye J M. Study on preparation technology of lanthanum fluoride[J]. Henan Chemical Industry, 2019, 36(2): 29-33.
- [52] 苗广礼. 稀土氟化物的制取方法[P]. 中国: CN1048531A, 1993-05-12.  
Miao G L. Rare earth fluoride preparing method[P]. China: CN1048531A, 1993-05-12.
- [53] 崔建国, 徐萌, 陈禹夫, 张丽, 高婷, 王哲, 侯睿恩, 申孟林, 李雪菲. 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 [P]. 中国: CN111252797A, 2020-06-09.  
Cui J G, Xu M, Chen Y F, Zhang L, Gao T, Wang Z, Hou R E, Shen M L, Li X F. Method for preparing rare earth fluoride particles under acidic conditions and use of carboxylic acid or its salts [P]. China: CN111252797A, 2020-06-09.

## Research Process of Methods for Preparing Rare Earth Fluoride

LU Wen-li<sup>1,2,3</sup>, MIAO Rui-ying<sup>1,2,3\*</sup>, PAN Bo<sup>1,2,3</sup>, YANG Bing-zheng<sup>1,2,3</sup>,  
ZHANG Xiao-wei<sup>1,2,3</sup>, CHEN De-hong<sup>1,2,3</sup>

(1. GRIREM High Technology Co., Ltd., Langfang 065201, China;

2. GRIREM Advanced Materials Co., Ltd., Beijing 100088, China;

3. National Engineering Research Center for Rare Earth Materials, Beijing 100088, China)

**Abstract:** A detail introduction to the existing dry fluorination process and wet fluorination process is performed. The former includes HF gas method and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  method. The latter includes hydrofluoric acid precipitation process, rare earth carbonate transformation fluorination process and rare earth oxalate fluorination process. Compared with fluorination temperature, reaction time, fluorination rate and product quality of various fluorination processes, it is considered that the dry fluorination process is more promising in the preparation of ultra-high pure rare earth fluorides.

**Key words:** dry fluorination; wet fluorination; rare earth fluorides; HF; hydrofluoric acid