盐酸体系中制备氢氧化铈的工艺研究*

张永华,李婷婷,邢全生

(中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 研究了用氯化铈溶液为原料制备氢氧化铈,考察了氯化铈溶液浓度、H_2O_2 加入量、$NH_3 \cdot H_2O$ 用量及反应温度对氢氧化铈中铈氧化率的影响,确定最优工艺条件。结果表明:在氯化铈质量浓度120 g/L、H_2O_2 用量为 CeO_2 质量的0.7倍、$NH_3 \cdot H_2O$ 用量为理论量130%、反应温度50 ℃条件下,得到铈氧化率大于97%,$w(Cl^-) < 0.15\%$ 的氢氧化铈,且在常温下能溶于 HNO_3 溶液。

关键词: 氯化铈;氢氧化铈;盐酸体系;制备

中图分类号: TQ133.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)02-0034-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.02.011

Technical Study on Preparing Cerium Hydroxide in Hydrochloric Acid System

Zhang Yong-hua, Li Ting-ting, Xing Quan-sheng

(*China Northern Rare Earth (Group) High-tech Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In the paper, it is studied the preparation of cerium hydroxide with cerium chloride solution as raw material as well as investigated the concentration of cerium chloride solution, quantity of H_2O_2 added, amount of $NH_3 \cdot H_2O$ and the effects of reaction temperature on oxidation rate of cerium in cerium hydroxide to determine the optimum technological conditions. The results showed that the cerium hydroxide with oxidation rate of cerium greater than 97%, $w(Cl^-) < 0.15\%$ and could be dissolved in HNO_3 solution was obtained when the mass concentration of cerium chloride was 120 g/L, amount of H_2O_2 was 0.7 times of mass of CeO_2, amount of $NH_3 \cdot H_2O$ was 130% of theoretical mass and reaction temperature was at 50 ℃.

Key words: cerium chloride; cerium hydroxide; hydrochloric acid system; prepare

氢氧化铈是重要的四价铈原料,是合成硝酸铈铵、硫酸铈等化合物的原料,也用于生产玻璃脱色澄清剂、荧光玻璃添加剂等[1];近几年,也有利用氢氧化铈去除水中杂质离子的研究[2]。氢氧化铈的制备方法主要有(氧化沉淀)沉淀氧化法和碱转化法。目前的研究主要集中在以硝酸铈、硫酸铈或碳酸铈为原料[3-9]制备氢氧化铈,在盐酸体系中直接制备氢氧化铈尚未见有文献报道。

在非盐酸体系下的铈溶液中制备氢氧化铈,一般需要通过氯化铈溶液转化。广泛应用的在硝酸体系中制备氢氧化铈的工艺,工序长,原料消耗大。对于一些要求氧化率大于95%,$w(Cl^-) < 0.15\%$ 的产品,直接以萃取工序的产品氯化铈溶液为原料,不经体系转化制备氢氧化物就可以满足,可以减少加

* 收稿日期:2020-01-07

作者简介:张永华(1985-),男,内蒙古呼和浩特市人,硕士,工程师,主要从事稀土湿法冶金工作。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

工工序和废水量，对于降低生产成本有实际意义。

1　试验部分

1.1　试验原料与仪器

试验原料：氯化铈溶液，由中国北方稀土（集团）高科技股份有限公司冶炼分公司提供（REO 质量浓度 280 g/L，CeO_2/REO > 99.99%）；过氧化氢，工业级（体积分数 30%）；氨水，工业级（2 mol/L）；工业纯水。

盐酸、磷酸、硫酸、高氯酸、尿素、硫酸亚铁铵、邻氨基苯甲酸、六次甲基四胺、EDTA 和二甲酚橙，均为分析纯。

试验设备：JB50 - D 型电动搅拌器。

1.2　试验方法

在一定量氯化铈溶液中，加入工业纯水对溶液进行稀释，缓慢滴加稀氨水调溶液 pH 至 6 左右，然后在一定温度下加入氨水和过氧化氢混合溶液，反应完全后，加热到 80 ℃后保持一段时间，待生成浅黄色氢氧化铈颗粒物后过滤洗涤，得到氢氧化铈固体。

前期氧化沉淀反应中，反应温度应控制在 50 ℃以下，温度超过 50 ℃，反应体系中溶解的氧会在瞬间使部分铈离子以氧化铈形式出现在氢氧化铈沉淀中，在后续工序中无法酸溶。待反应完全后，对沉淀体系搅拌加热至 80 ℃并保持 1 h，以便转化为氢氧化铈和排出体系中残留的过量过氧化氢。具体反应过程如下。

首先生成红褐色的过氧化铈沉淀，其中氨水的作用是中和生成的盐酸，调节反应体系的酸度，保持过氧化氢的氧化性（pH ≤ 2 时，Ce^{4+} 氧化性大于过氧化氢）。

$$2CeCl_3 + 3H_2O_2 + 4H_2O = 2Ce(OH)_3O \cdot OH \downarrow + 6HCl \quad (1)$$

$$HCl + NH_3 \cdot H_2O = NH_4Cl + H_2O \quad (2)$$

然后加热使过氧化铈沉淀转化为氢氧化铈。

$$2Ce(OH)_3O \cdot OH = 2Ce(OH)_4 \downarrow + O_2 \quad (3)$$

1.3　分析方法

采用 EDTA 容量法测定溶液中三价稀土质量浓度，采用硫酸亚铁铵容量法测定溶液中四价铈及总铈质量浓度。

2　试验结果与讨论

2.1　氯化铈溶液浓度对产品氧化率的影响

在反应温度 50 ℃，过氧化氢加入量为 H_2O_2: CeO_2 = 0.7∶1，氨水加入量为理论值的 130% 的条件下，考查氯化铈浓度对铈的氧化率影响，结果见图 1。由图 1 可知，随着氯化铈溶液浓度增大，铈的氧化率先升高后降低。在氯化铈溶液浓度为 120 g/L（折合 REO）最佳。

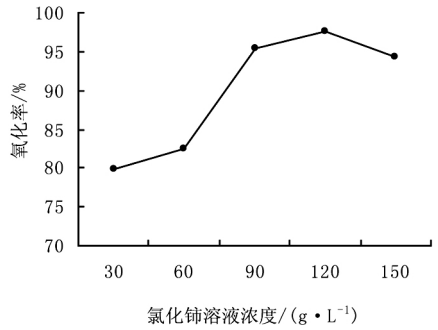


图 1　氯化铈浓度对产品氧化率的影响

料液浓度对沉淀物的影响主要是其晶体形成和长大过程，合适的浓度可以平衡二者之间的关系，一般在液相中沉淀时，料液浓度不易过高，否则会使结晶过程晶化程度降低，晶体物化性能变差。

2.2　过氧化氢加入量对产品氧化率的影响

在反应温度 50 ℃，氯化铈浓度 120 g/L（折合 REO），氨水加入量为理论值的 130% 的条件下，考查过氧化氢加入量对铈的氧化率的影响，结果见图 2。由图 2 可知，随着过氧化氢加入量的增多，铈的氧化率先升高后降低；当过氧化氢加入量增加到 H_2O_2∶CeO_2 = 0.7∶1 时，氧化率达到最佳值 97.08%。

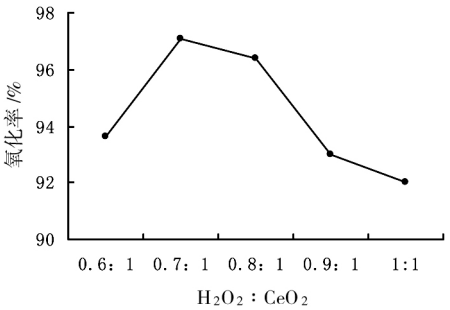


图 2　过氧化氢加入量对产品氧化率的影响

氧化率降低的原因是分析过程中造成的，生产的氢氧化铈产品中夹杂氯离子，在化学分析检测酸溶解试样时（pH < 1），氯离子对 Ce^{4+} 有还原作用，其反应式为：

$$2Ce^{4+} + 2Cl^- = 2Ce^{3+} + Cl_2 \quad (4)$$

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

为了研究氯化铈为原料氧化率降低的原因，实验中改用硝酸铈为原料，采用上述的条件制得氢氧化铈，溶解后发现同样用量的过氧化氢的产物，硝酸体系下的氧化率偏高。在 H_2O_2∶CeO_2 = 0.5∶1 较低用量时，硝酸体系氧化率可以高达 99% 左右。这说明过量的过氧化氢对产品氧化率是有利的，但反应结束后残留较多的话，在后续分析中会出现氧化率下降的现象，这主要与分析方法有关。

2.3 氨水加入量对产品氧化率的影响

在反应温度 50 ℃，氯化铈浓度 120 g/L（折合 REO），过氧化氢的加入量 H_2O_2∶CeO_2 = 0.7∶1 的条件下，考查氨水用量对氧化率的影响，结果见图 3。

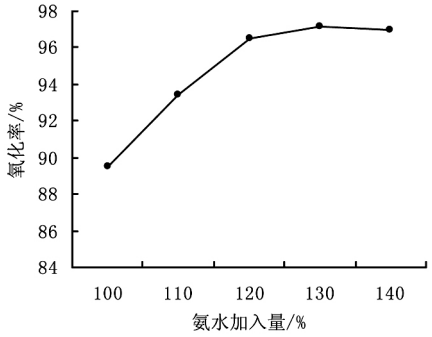


图3 氨水加入量对产品氧化率的影响

由图 3 可知，随着 $NH_3 \cdot H_2O$ 加入量的增加，铈的氧化率缓慢升高，当 $NH_3 \cdot H_2O$ 加入量大于理论值的 130%（相对于铈）时，氧化率基本不变。因此，选择 $NH_3 \cdot H_2O$ 加入量为理论值的 130% 左右（相对于铈）为宜。此时铈的氧化率为 97.08%，说明由于共沉淀等原因的影响仍有少量以三价 $Ce(OH)_3$ 形式存在而没有被氧化。

2.4 反应温度对产品氧化率的影响

在氯化铈的浓度 120 g/L（折合 REO），过氧化氢加入量为 H_2O_2∶CeO_2 = 0.7∶1，氨水加入量为理论值的 130% 的条件下，考查反应温度对氧化率的影响，结果见图 4。

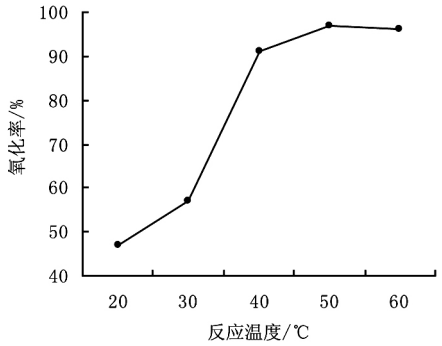


图4 反应温度对产品氧化率的影响

随着反应温度升高，铈的氧化率显著升高；当氢氧化铈温度达到 50 ℃时，氧化率最高，继续升温，氧化率变化不大。

当反应温度超过 50 ℃时，铈的氧化率开始下降，主要原因是氧化过程中过氧化氢的挥发开始加剧；另外，温度升高会有部分三价铈离子被氧气氧化生成 CeO_2。因此，选择反应温度 50 ℃为宜。

2.5 技术指标对比

工业生产氢氧化铈，一般在硝酸体系中制备，将本试验制备的氢氧化铈产品 a 与硝酸体系中制备的氢氧化铈产品 b 的技术指标（氧化率、酸溶条件、生产废水量）进行对比，具体见表 1。

表1 两种体系下制备氢氧化铈的技术指标对比

产品	氧化率/%	$w(Cl^-)$/%	硝酸(6 mol/L)溶解条件	氯化铵废水/($m^3 \cdot TREO^{-1}$)	硝酸铵废水/($m^3 \cdot TREO^{-1}$)
a	97.56	0.12～0.14	常温,30 min	27.38	
b	98.50	0.05～0.08	60 ℃,1 h	9.65	26.42

硝酸体系工艺的原料为硝酸铈，是硝酸溶解碳酸铈后的产物，制备碳酸铈产生的废水也计入其中。从表 1 中可以看到，盐酸体系下制备氢氧化铈，溶解条件易操作，氧化率略低，氯根（Cl^-）含量较高，但可以满足部分产品质量要求（氧化率 > 95%，$w(Cl^-)$ < 0.15%），废水量可减少 25%。综合比较，此工艺在生产废水的种类和数量的控制上优于硝酸体系工艺，对于减少生产成本有实际意义。

3 结论

（1）在盐酸体系下制得氢氧化铈工艺条件为：氯化铈的浓度为 120 g/L（折合 REO），反应温度为

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

50 ℃，过氧化氢的加入量 H_2O_2∶CeO_2 = 0.7∶1（质量比），$NH_3 \cdot H_2O$ 加入量为理论值的 130%。

（2）在盐酸体系下制得氢氧化铈是可行的，氧化率可达 97.5% 以上，制备的氢氧化铈在常温、6 mol/L的硝酸中具有良好的溶解性，且此工艺只产生的一种废水，废水总量为硝酸体系中的 75% 左右。

参 考 文 献

[1] 乔军，郝先库，柳召刚，等. $Ce_2(CO_3)_3$ 转化制备 $Ce(OH)_4$ 工艺研究 [J]. 稀土，1998，19（3）：66 – 67.

[2] LU Yan，LIU Yan – lei，JIANG Heng，GONG Hong，Discussion on Phosphate Adsorption Mechanism by Cerium Hydroxide [J]. Journal of Salt and Chemical Industry，2013，42（08）：27 – 29.

[3] 孙慧，殷恒波，姜本鹏，等. 硝酸铈铵复盐制备工艺研究 [J]. 无机盐工业，2005，37（2）：21 – 23.

[4] 王晓平，陈国奇，万军. 硝酸铈铵复盐制备工艺的研究 [J]. 宁夏工程技术，2008，7（1）：16 – 19.

[5] 钟学明，邓安民，舒红英，等. 氢氧化铈合成的新方法 [J]. 过程工程学报，2005，5（1）：74 – 76.

[6] 张兰生，方中心. 超高纯级氢氧化铈生产工艺及产业化研究 [J]. 无机盐工业，2010，42（9）：38 – 40.

[7] 李月红，李树胜，方中心. 高纯氢氧化铈生产工艺研究 [J]. 无机盐工业，2011，43（9）：40 – 42.

[8] 张其春. 制取纯氢氧化铈的工艺方法 [P]. 中国专利：CN1114564C，2003 – 07 – 16.

[9] 乔军，马莹，王晶晶，等. 高纯氢氧化铈的制备工艺研究 [J]. 湿法冶金，2015，34（2）：126 – 130.

（上接第 16 页）

压力，有效的延长布袋除尘器的使用寿命，从而降低设备使用费用。

4　结束语

通过对包钢两座 4 150 m^3 高炉粗煤气系统设备故障分析，在重力除尘器的荒煤气入口、本体结构支撑的改造、以及旋风除尘器内部导流板的改型并实施，解决了影响高炉连续生产的设备不稳定问题。现有改造充分体现了设备运行的可靠性和安全性，为高炉的稳产顺产起到积极作用，可在其他高炉的相关设备维护进行借鉴。

参 考 文 献

[1] 王义，王庆丰，韩云平，等. 高炉煤气重力除尘器局部磨损的改进措施 [J]. 河南冶金，2006，14（4）：26 – 27.

[2] 陈宏基，姜大志. 旋风除尘器的性能及改进方案 [J]. 化工环保，2005，25（5）：409 – 411.

[3] 严允进. 炼铁机械 [M]. 北京：冶金工业出版社，2004.

[4] 成兰伯. 高炉炼铁工艺及计算 [M]. 北京：冶金工业出版社，1991.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net