

喷雾热解法制备氢氧化镧

边雪, 王振峰, 王金玉, 吴文远
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 以 H_2O_2 为助剂, 对氯化镧溶液通过喷雾热解法制备氢氧化镧的工艺进行了研究, 首先通过热力学分析获得了 H_2O_2 与氯化镧反应的起始温度为 $288\text{ }^\circ\text{C}$, 并进一步研究了热解温度、氯化镧溶液质量浓度、 H_2O_2 添加量及载气压力对氢氧化镧转化率的影响. 通过氯含量测定, XRD 及 SEM 分析, 获得了优化的工艺条件为: 热解温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 氯化镧溶液质量浓度 400 g/L , H_2O_2 加入量 5% , 载气压力 0.4 MPa , 在此条件下得到了转化率为 99.96% 的碎片状 $La(OH)_3$.

关键词: 氯化镧; 喷雾焙烧; H_2O_2 ; 氢氧化镧; 热力学

中图分类号: O 614.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)07-0966-04

Preparation of Lanthanum Hydroxide by Spray Pyrolysis of Lanthanum Chloride

BIAN Xue, WANG Zhen-feng, WANG Jin-yu, WU Wen-yuan

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: BIAN Xue, E-mail: bianx@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Using H_2O_2 as auxiliary reagent, the preparation of lanthanum hydroxide by spray pyrolysis of lanthanum chloride was studied. The thermodynamic principle was used to calculate the starting temperature of lanthanum chloride reaction with H_2O_2 , and it is $288\text{ }^\circ\text{C}$. The effect of pyrolysis temperature, $LaCl_3$ solution concentration, H_2O_2 addition and carrier gas pressure on the conversion ratio of $La(OH)_3$ was experimentally studied. The Cl content analysis, XRD and SEM indicate that the optimum conditions for the pyrolysis are temperature of $600\text{ }^\circ\text{C}$, $LaCl_3$ solution concentration of 400 g/L , H_2O_2 addition of 5% and carrier gas pressure of 0.4 MPa , resulting in the conversion of 99.96% with debris shape $La(OH)_3$.

Key words: lanthanum chloride; spray pyrolysis; H_2O_2 ; lanthanum hydroxide; thermodynamics

氢氧化镧在工业中有着广泛的用途, 多被用作三元催化剂. 同时在玻璃、陶瓷、电子工业等领域, 也有着广泛的使用. 由于氢氧化镧在加热干燥时很容易脱出水分并分解, 所以氢氧化镧还可以作为生产氧化镧的原材料^[1]. 目前氢氧化镧作为 PVC 热稳定剂应用已引起广泛关注. 近年来有研究表明氢氧化镧是一种有效的协效热稳定剂. 在提高 PVC 材料的热稳定性和电绝缘性上, 氢氧化镧都有着良好的性能. $La(OH)_3$ 是镧产品的重要中间产物, 经过煅烧处理可得到 La_2O_3 , 而且在整个加热分解的过程中除了氧化镧的生成之外, 副

产物只有水, 所以氢氧化镧可以作为氧化镧生产的优质原料. 目前主要采用化学沉淀法制备 $La(OH)_3$, 以氯化镧为原料采用氢氧化钠直接沉淀法制备氢氧化镧. 为了使沉淀完全, 氢氧化钠的加入量需要达到理论量的 3 倍以上, 或者首先向氯化镧溶液中加入理论量 1.8 倍的草酸制备草酸镧后再焙烧制备氢氧化镧^[2], 上述方法将产生大量的钠碱或草酸废水. 另外也有采用离子膜电解法制备 $La(OH)_3$, 该方法不需加入沉淀剂, 可避免沉淀剂及反应生成盐的污染, 然而随电解时间的延长溶液中氢离子浓度不断增加, 阴极表面析

收稿日期: 2014-06-09

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE01B02); 国家自然科学基金资助项目(51274060).

作者简介: 边雪(1980-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学副教授; 吴文远(1951-), 男, 黑龙江哈尔滨人, 东北大学教授, 博士生导师.

出的氢氧化物会反溶,使电解法制备大量氢氧化物无法实现。

金属氯化物溶液喷雾热解方法被广泛地应用于钢铁行业,其目的是回收盐酸和制备氧化铁^[3-5]。此外该方法也见于氧化铝、氧化钛、氧化镁、氧化镍的制备^[6-9]。喷雾热解法在稀土方面的应用多见于由硝酸稀土溶液制备稀土氧化物^[10]。而氯化稀土溶液喷雾热解制备稀土氧化物,由于除铈元素外其他稀土元素的反应温度均较高,尤其是镧,这使其应用受到了限制。同时由稀土氯化物溶液喷雾热解制备氢氧化稀土未见报道,因此本文从热力学的角度分析了添加剂 H_2O_2 存在下喷雾热解制备氢氧化镧的可能性,并考察温度、时间等因素对氢氧化镧转化的影响,本文的研究能够对氢氧化镧的制备提供一个新思路。

1 实验材料和实验方法

结晶氯化镧由包钢稀土科技股份有限公司提供,纯度大于 99%。氯化镧溶液由结晶氯化镧溶于纯水制得 $LaCl_3$ 质量浓度为 200 ~ 400 g/L 的溶液。 H_2O_2 为市售分析纯试剂。

实验设备采用自制的喷雾热解系统(如图 1 所示),由喷雾系统、焙烧炉、产物回收系统及酸回收系统组成。实验中通过二流体喷头载气将稀土溶液雾化喷雾炉管,在炉管内雾滴停留时间为微秒级,产物颗粒经旋风分离器收集,分离后气体经气液分离冷凝收酸器,在集酸器内收集到高浓度盐酸。产品进行化学分析、X 射线衍射分析及扫描电镜分析。分别测定焙烧产物氯和镧的含量,并由此可以计算获得氢氧化镧的转化率。镧元素的分析采用美国利曼等离子发射光谱仪检测。X 射线

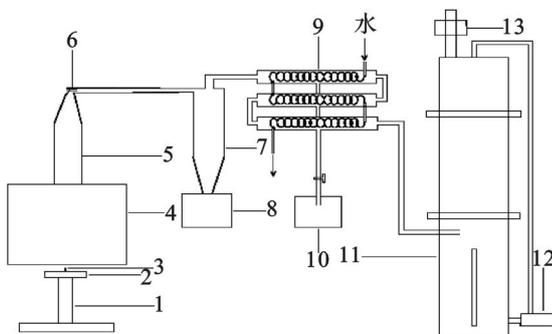


图 1 氯化物溶液喷雾热解系统设备图

Fig. 1 Diagram of chloride solution spray pyrolysis system

1—三维立体滑台; 2—收料托盘; 3—二流体喷头; 4—炉体; 5—加长炉管; 6—炉管罩; 7—旋风收尘器; 8—产品收集器; 9—气液分离冷凝收酸器; 10—集酸器; 11—吸收塔; 12—循环水泵; 13—风机。

衍射实验在 X'pert PRO DY2198 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司生产)上进行,采用 $Cu K\alpha$ 辐射。在 SUPER35 型扫描电子显微镜下观察试样的微观形貌。

$$\Delta H_T^\ominus = \Delta H_f^\ominus + a(T - 298) + \frac{1}{2} \times 10^{-3} b(T^2 - 298^2) - 10^5 c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{1}{3} \times 10^{-6} d(T^3 - 298^3), \quad (1)$$

$$\Delta S_T^\ominus = \Delta S_f^\ominus + a(\ln T - \ln 298) + 10^{-3} b(T - 298) - \frac{1}{2} \times 10^5 c \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) + \frac{1}{2} \times 10^{-6} d(T^2 - 298^2). \quad (2)$$

式中: $\Delta H_f^\ominus, \Delta S_f^\ominus$ 分别为 298 K 下的物质的标准相变热和标准摩尔熵; a, b, c, d 为热容温度系数。

2 结果与讨论

2.1 氯化镧热分解过程的反应

为了判断焙烧过程主要化学反应存在的可行性,利用热力学原理计算了氯化镧热分解过程的标准 Gibbs 自由能变化。计算过程分为两步,首先应用物质的标准相变热 (ΔH_T^\ominus) 和标准摩尔熵 (ΔS_T^\ominus) 的积分式(1),式(2)计算生成物和反应物的标准生成 Gibbs 自由能与温度的关系式 $\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - \Delta S_T^\ominus \times T$ 。由热力学数据代入式(1)和式(2)得出表 1 中所示的结果。若氯化镧在直接焙烧的条件下生成氧化镧的理论温度达到了 1 180 °C,但在常规的氯化镧焙烧过程中,氯化镧会首先脱水然后生成 $REOCl$,反应式如下:



$LaOCl$ 继续反应生成氢氧化镧的理论温度更是高达 1 704 °C,这影响了该方法在工业上的应用,而添加双氧水后生成氢氧化镧的理论温度降低到了 288 °C。

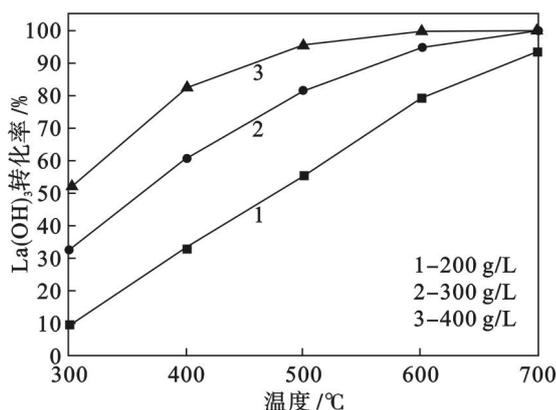
2.2 温度对氢氧化镧转化率的影响

根据热力学分析,氯化镧与 H_2O_2 反应生成氢氧化镧的理论起始温度为 288 °C。因此实验中考察了在载气压力 0.4 MPa,双氧水添加量 5% 时,300 ~ 700 °C 范围内温度对氢氧化镧转化率的影响,见图 2。图 2 的实验结果显示:氢氧化镧的转化率随着热解温度的升高而提高。另外喷雾热解过程中反应速度快,而氯化镧浓度较低时,分解产生的水蒸气会携带走大量的热能,造成反应不完全。因此随着氯化镧溶液质量浓度的提高转化率明显提高。当氯化镧质量浓度为 400 g/L 时,热解温度 600 °C 条件下,氢氧化镧的转化率达到 99.96%。

表 1 不同条件下各氧化镧制备过程的自由能变化及起始反应温度

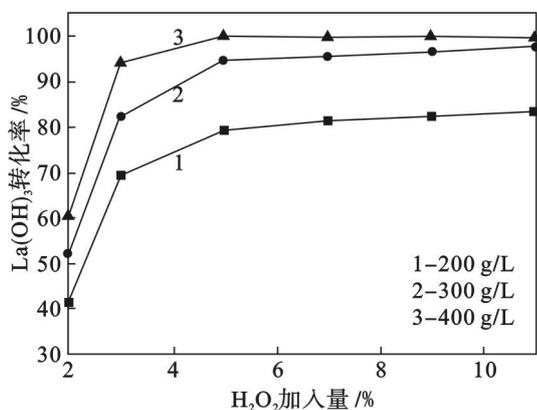
Table 1 Gibbs free energy change and starting temperature of reactions for lanthanum oxide and lanthanum hydroxide preparation

反应方程	ΔG^\ominus	$t_{\Delta G^\ominus}/^\circ\text{C}$
$2\text{LaCl}_3(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$	$407.90 - 0.28T$	1 180
$2\text{LaOCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{La}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	$296.5 - 0.15T$	1 703
$2\text{LaCl}_3(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = \text{La}(\text{HO})_3(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{g})$	$196.07 - 0.35T$	288

图 2 温度对 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转化率的影响Fig. 2 Effect of temperature on conversion ratio of $\text{La}(\text{OH})_3$

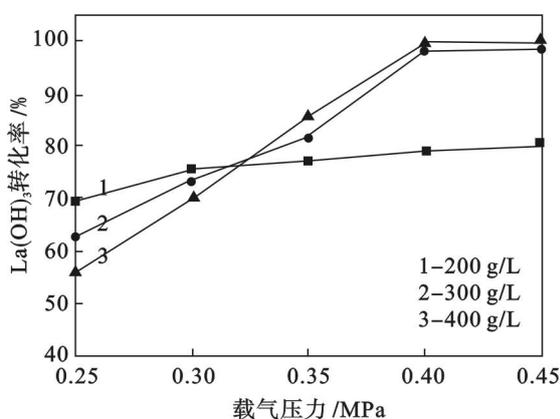
2.3 H_2O_2 加入量对氢氧化镧转化率的影响

根据表 1 氯化镧与 H_2O_2 的反应可见, H_2O_2 的理论添加量应约为 1.8%, 因此实验中考察了热解温度 600°C , 载气压力 0.4 MPa 时, H_2O_2 加入量为 2% ~ 11% 范围内氢氧化镧转化率的变化规律(见图 3). 结果显示: 当 H_2O_2 加入量由 2% 增加到 5% 时, 氢氧化镧的转化率提高明显, 而继续增加 H_2O_2 添加量对氢氧化镧转化率无明显影响. 当 H_2O_2 加入量为 5%, 氯化镧质量浓度为 400 g/L 时, 氢氧化镧的转化率为 99.96%.

图 3 H_2O_2 加入量对 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转化率的影响Fig. 3 Effect of H_2O_2 addition on conversion ratio of $\text{La}(\text{OH})_3$

2.4 载气压力对氢氧化镧转化率的影响

实验中采用 Steinen 型雾化喷头, 其特点是雾滴细小, 分散性好, 辐射角度 5° , 其要求的最低载气压力为 0.25 MPa , 且随载气压力增加雾化效果更佳. 因此实验中选取了 H_2O_2 加入量为 5%, 热解温度 600°C , $0.25 \sim 0.45\text{ MPa}$ 的载气压力范围进行考察, 实验结果见图 4. 结果显示: 当氯化镧溶液质量浓度较低时, 载气压力的影响不大. 而溶液质量浓度为 300 和 400 g/L 时, 氢氧化镧的转化率随载气压力增加而提高. 当载气压力为 0.4 MPa , 氯化镧溶液质量浓度为 400 g/L 时, 氢氧化镧的转化率达到到了 99.96%.

图 4 载气压力对 $\text{La}(\text{OH})_3$ 转化率的影响Fig. 4 Effect of carrier gas pressure on conversion ratio of $\text{La}(\text{OH})_3$

2.5 焙烧产物的表征

综合上述各因素对氢氧化镧转化率的影响可见, 优化的工艺条件为热解温度 600°C , 氯化镧溶液质量浓度 400 g/L , H_2O_2 加入量 5%, 载气压力 0.4 MPa 条件下, 氢氧化镧的转化率为 99.96%. 将有无 H_2O_2 添加情况下氯化镧溶液喷雾热解的产品进行 XRD 分析, 结果见图 5. $\text{La}(\text{OH})_3$ 产品的 SEM 和 EDS 分析见图 6, 结果显示 H_2O_2 存在下热解产品的主要成分为 $\text{La}(\text{OH})_3$, 且形貌主要为碎片状, 其原因主要是雾滴高温下首先形成球形外产物核, 此后核内反应继续进行, 产生的气体使球形产物核爆裂形成碎片.

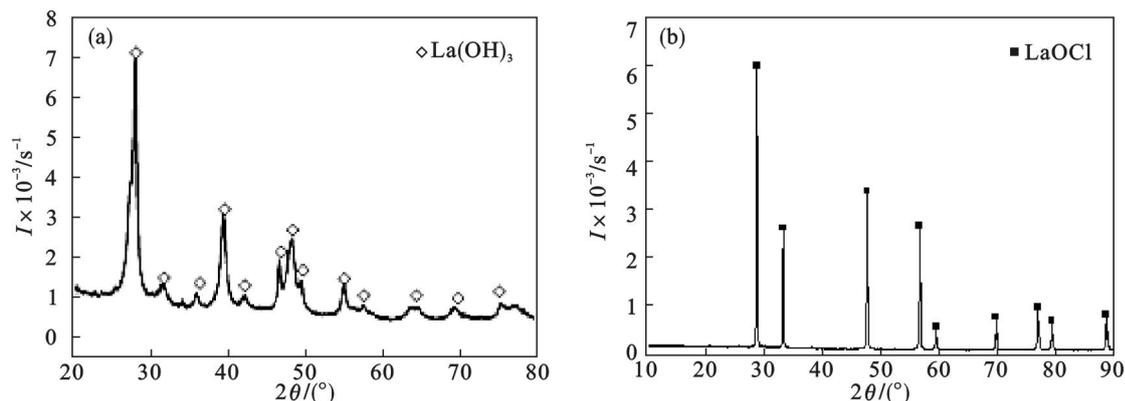
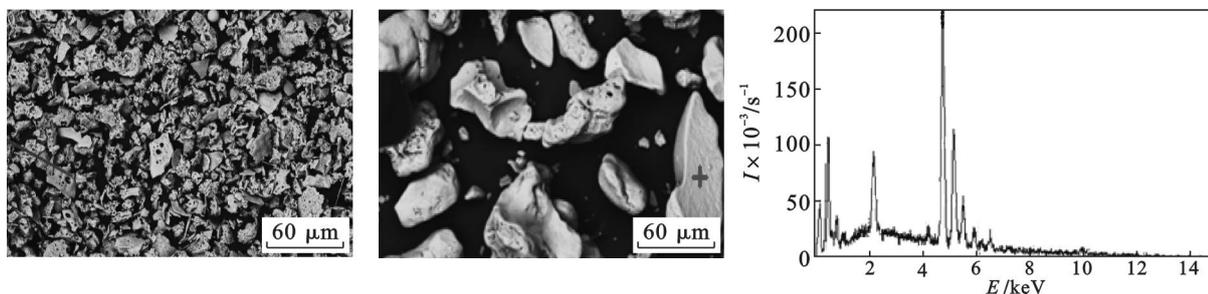


图5 热解产品的XRD分析

Fig. 5 XRD analysis of the product

(a) —有 H_2O_2 存在; (b) —无 H_2O_2 存在.图6 $La(OH)_3$ 产品的SEM及EDS分析Fig. 6 SEM and EDS analyses of $La(OH)_3$ product

3 结 论

1) 热力学分析表明:双氧水存在下氯化镧热分解生成氢氧化镧的理论温度为 $288\text{ }^\circ\text{C}$, 低于氯化镧热分解生成氧化镧的理论温度($1180\text{ }^\circ\text{C}$).

2) 氯化镧喷雾热解的优化工艺条件:热解温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 氯化镧溶液质量浓度 400 g/L , H_2O_2 加入量 5% , 载气压力 0.4 MPa ; 此时氢氧化镧的转化率为 99.96% .

3) XRD 及 SEM 分析显示, 热解产物的物相主要为氢氧化镧, 颗粒形貌为碎片状.

参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社, 1995:24-28.
(Xu Guang-xian. Rare earths [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995:24-28.)
- [2] 吴文远. 稀土冶金学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:13-165.
(Wu Wen-yuan. Rare earths metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:13-165.)
- [3] 洪运涛, 乔梁, 刘新华. Ruthner 喷雾焙烧法废盐酸再生技术在冷轧中的应用[J]. 现代化工, 2005, 25(1):48-50.
(Hong Yun-tao, Qiao Liang, Liu Xin-hua. Application of

Ruthner-spray hydrochloric acid regeneration technology in cold rolling[J]. *Modern Chemical Industry*, 2005, 25(1): 48-50.)

- [4] Todorovska R V, Groudeva-Zotova S, Todorovsky D S. Spray pyrolysis deposition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films using iron citric complexes[J]. *Materials Letters*, 2002, 56:770-774.
- [5] Amiri M C. Characterization of iron oxide generated in Ruthner plant of pickling unit in Mobarakeh steel complex [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2003, 19(6):596-598.
- [6] Sundari S T, Raut N C, Mathews T, et al. Ellipsometric studies on TiO_2 thin films synthesized by spray pyrolysis technique [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257:7399-7404.
- [7] Goyal A. ZnO thin films preparation by spray pyrolysis and electrical characterization [J]. *Materials Letters*, 2012, 58:354-356.
- [8] Dostanic J, Grbic B, Radic N, et al. Photodegradation of an azo pyridone dye using TiO_2 films prepared by the spray pyrolysis method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 180:57-65.
- [9] Caiut J M A. Elaboration of boehmite nano-powders by spray-pyrolysis [J]. *Powder Technology*, 2009, 190:95-98.
- [10] Kang H S, Kang Y C, Koo H Y, et al. Nano-sized ceria particles prepared by spray pyrolysis using polymeric precursor solution [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 127:99-104.