

Nghiên cứu florua hóa dysprozi oxit bằng tác nhân amoni biflorua điều chế muối dysprozi florua

Nguyễn Trọng Hùng, Lê Bá Thuận, Nguyễn Thanh Thủy*

Viện Công nghệ xạ hiếm

Ngày nhận bài 28/4/2021; ngày chuyển phân biện 3/5/2021; ngày nhận phân biện 31/5/2021; ngày chấp nhận đăng 10/6/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, dysprozi florua (DyF_3) - nguyên liệu cho quá trình điều chế dysprozi (Dy) đã được điều chế từ quá trình florua hóa dysprozi oxit (Dy_2O_3) bằng muối NH_4HF_2 . Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành của muối florua đã được nghiên cứu. Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của các sản phẩm thu được sau quá trình điều chế được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Phương pháp phân tích nhiệt được áp dụng để xác định dải nhiệt độ nghiên cứu. Hình thái học và thành phần các nguyên tố hóa học của các mẫu thí nghiệm được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ nhiễu xạ năng lượng (EDS). Kết quả nghiên cứu cho thấy, muối DyF_3 với độ tinh khiết cao đã được hình thành tại nhiệt độ $>350^\circ C$, thời gian nung >1 h. Sản phẩm thu được hoàn toàn phù hợp cho quá trình điều chế Dy kim loại bằng phương pháp nhiệt kim.

Từ khóa: dysprozi florua, dysprozi kim loại, florua hóa, nhiệt kim.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Dysprozi - một trong các nguyên tố đất hiếm (RE), là thành phần không thể thiếu trong sản xuất nam châm Nd-Fe-Dy-B, vật liệu từ giáo terfenol-D, vật liệu laser, vật liệu hấp thụ neutron và nhiều ứng dụng công nghệ cao khác. Ngày nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ của ngành chế tạo ô tô điện - xăng (hybrid), ô tô (xe máy) điện, turbin gió... thì nhu cầu Dy nói riêng và các nguyên tố đất hiếm khác như Pr, Nd, Tb, Y... là rất lớn [1-4].

Hai phương pháp được sử dụng chủ yếu để điều chế Dy nói riêng và các kim loại đất hiếm (REM) nói chung là điện phân nóng chảy và nhiệt kim các muối halogenua đất hiếm. Các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ (từ La đến Nd) có nhiệt độ nóng chảy thấp ($<1030^\circ C$) nên có thể điều chế bằng cả hai phương pháp. Trong khi đó, các nguyên tố đất hiếm nhóm trung và nhóm nặng (từ Sm đến Lu và Y) có nhiệt độ nóng chảy cao nên thường được điều chế bằng phương pháp nhiệt kim [2-10]. Các muối halogenua đất hiếm REF_3 và $RECl_3$ được sử dụng như là nguyên liệu cho cả hai phương pháp trên. Trong hai muối được sử dụng, muối $RECl_3$ có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn REF_3 nên thuận lợi hơn cho quá trình điều chế REM. Tuy nhiên, muối $RECl_3$ lại có tính hút ẩm cao và rất khó khan hóa, trong khi muối REF_3 lại khắc phục được nhược điểm đó. Tùy thuộc vào kim loại đất hiếm cần điều chế và chất khử (đối với phương pháp nhiệt kim) sẽ sử dụng muối clorua hay florua cho phù hợp [2-10].

Để điều chế muối REF_3 khan, có hai phương pháp là phương pháp ướt đi từ dung dịch $RECl_3$ và phương pháp khô đi từ oxit RE_2O_3 [4, 11-13]. Phương pháp khô là phương pháp phổ biến hơn do quá trình thực hiện dễ dàng và không phải khan hóa muối trong quá trình điều chế. Các phản ứng florua hóa diễn ra như sau [4, 11-13]:



Tác nhân florua hóa amoni biflorua $NH_4F.HF$ được ưa chuộng hơn vì quá trình dễ dàng triển khai trên quy mô lớn và yêu cầu thiết bị đơn giản [11-13].

Trước đây, Viện Công nghệ xạ hiếm đã thực hiện các nghiên cứu chế biến quặng đất hiếm, từ giai đoạn tuyển thu nhận tinh quặng đất hiếm và thủy luyện thu nhận tổng oxit đất hiếm (TREO) đến phân chia tinh chế riêng rẽ TREO để thu nhận một số nguyên tố RE có độ sạch cao như La, Ce, Nd, Pr và một số nguyên tố RE nhóm trung, nhóm nặng như Sm, Eu, Gd [4, 14-16]. Mặt khác, Viện cũng đã thực hiện đề tài khoa học công nghệ cấp nhà nước thuộc Chương trình KH&CN trọng điểm về công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản [4]. Nhằm nâng cao giá trị kinh tế của nguồn tài nguyên đất hiếm trong nước, việc nghiên cứu điều chế các REM cần được tiến hành. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp khô với muối NH_4HF_2 và oxit Dy_2O_3 là các tác nhân phản ứng để điều chế muối DyF_3 dùng làm nguyên liệu để điều chế kim loại Dy.

*Tác giả liên hệ: Email: ntthuy.k51a@gmail.com

Study on the fluorination of dysprosium oxide by ammonium bifluoride for the preparation of dysprosium fluoride

Trong Hung Nguyen, Ba Thuan Le, Thanh Thuy Nguyen*

Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements

Received 28 April 2021; accepted 10 June 2021

Abstract:

In this report, dysprosium fluoride (DyF_3) - a material for the preparation of dysprosium (Dy) metal was prepared by the fluorination of dysprosium oxide (Dy_2O_3) by ammonium bifluoride (NH_4HF_2) reagent. The effect of reaction time and temperature on the formation of dysprosium fluoride salt has been studied. The phase composition and crystal structure of the obtained products were analysed by X-ray diffraction (XRD). Thermal analysis techniques were applied to determine the temperature range of the fluorination. Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) was used for external morphology observation and chemical elemental composition analysis. The results showed that the high purity phase of DyF_3 was formed at the conditions: reaction time and temperature of >1 h and >350°C, respectively. The product is available for the preparation of Dy metal by metallothermic reduction.

Keywords: dysprosium fluoride, dysprosium metal, fluorination, metallothermic reduction.

Classification number: 1.4

Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

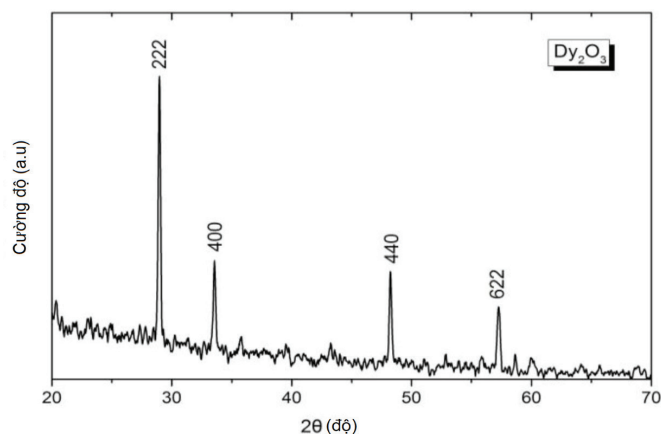
Các hóa chất được sử dụng bao gồm: Dy_2O_3 có độ tinh khiết 99,9% (xuất xứ Trung Quốc) và muối NH_4HF_2 (>98%, xuất xứ Trung Quốc). Với mỗi thí nghiệm, 5 g Dy_2O_3 được trộn đều với muối NH_4HF_2 theo tỷ lệ NH_4^+/Dy^{3+} được lựa chọn là 3,9/1,0 (mol/mol), tương ứng với lượng NH_4HF_2 dư 30% so với lý thuyết. Hỗn hợp được cho vào chén nung molybden và nung trong lò ống kín khí. Khí argon được nạp vào lò trong suốt quá trình nung với tốc độ 5 lít/phút. Nhiệt độ nung được thay đổi từ 250 đến 450°C, thời gian nung dao động từ 1 đến 3 h để đánh giá sự hình thành của vật liệu.

Phương pháp nghiên cứu

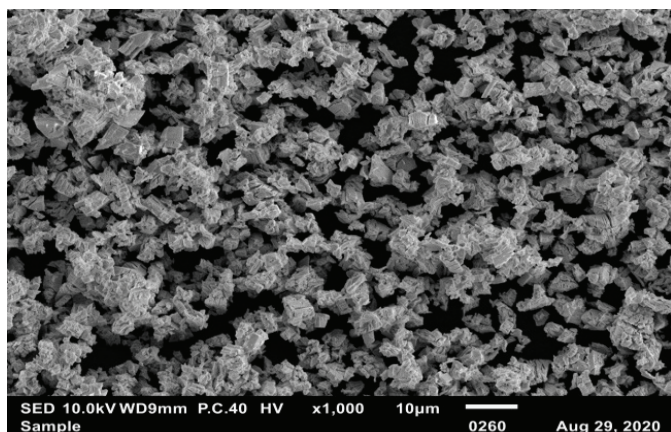
Phương pháp phân tích nhiệt (sử dụng thiết bị SETARAM Thermal Analyzer tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) được áp dụng nhằm xác định quá trình florua hóa, từ đó xác định khoảng nhiệt độ khảo sát. Phương pháp XRD (sử dụng thiết bị SIEMENS D5005 instrument tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội) được sử dụng để xác định thành phần pha của nguyên liệu cũng như sản phẩm sau nung. Phương pháp SEM/EDS (sử dụng thiết bị JEOL JSM-IT100LV instrument tại Viện Công nghệ xạ hiếm) được sử dụng để xác định hình thái học và thành phần các nguyên tố hóa học; kích thước hạt được xác định thông qua ảnh SEM và phần mềm xử lý ảnh ImageJ. Phần mềm Origin được sử dụng để dựng lại giản đồ XRD từ file data gốc.

Kết quả và thảo luận

Nguyên liệu Dy_2O_3 đã được sơ bộ đánh giá cấu trúc tinh thể và hình thái học bằng phương pháp XRD và SEM (hình 1 và 2). Kết quả đánh giá cho thấy, nguyên liệu Dy_2O_3 được sử dụng có cấu trúc lập phương và kích thước hạt tương đối đồng đều, nằm trong khoảng 2-10 μm .



Hình 1. Giản đồ XRD của nguyên liệu Dy_2O_3 .



Hình 2. Ảnh SEM của nguyên liệu Dy_2O_3 .

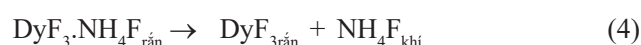
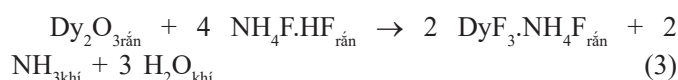
Xác định khoảng nhiệt độ florua hóa Dy_2O_3 bằng tác nhân NH_4HF_2

Quá trình florua hóa Dy_2O_3 bằng tác nhân NH_4HF_2 diễn ra ở nhiệt độ cao. Để xác định khoảng nhiệt độ phản ứng florua hóa diễn ra, phương pháp phân tích nhiệt được thực hiện: bột Dy_2O_3 được trộn với NH_4HF_2 theo tỷ lệ NH_4^+/Dy^{3+} là 3,9/1 (mol/mol), sau đó hỗn hợp được phân tích nhiệt trong môi trường khí argon; nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến $800^\circ C$, tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/phút$. Kết quả phân tích TGA/DTA cùng với đường DrTGA được thể hiện trong hình 3.

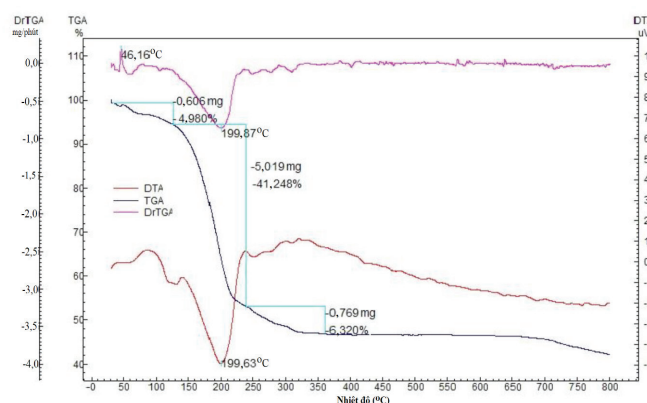
Đường nhiệt trọng lượng (TGA) cho thấy có sự sụt khối lượng từ 50 đến $350^\circ C$. Trong đó, sự mất khối lượng diễn ra mạnh mẽ trong khoảng nhiệt độ 125 đến $250^\circ C$, tương ứng với một pic lớn trên đường DrTGA với đỉnh pic tại $199,87^\circ C$. Như vậy có thể nhận thấy rằng, hiệu ứng hóa học diễn ra mạnh mẽ trong khoảng nhiệt độ này.

Đường phân tích nhiệt vi sai (DTA) cho thấy một số hiệu ứng tỏa/thu nhiệt khác nhau. Tại nhiệt độ dưới $80^\circ C$ xuất hiện một pic tỏa nhiệt, tương ứng với đó là một pic có cường độ nhỏ trên đường DrTGA. Điều này được nhận định là do sự bay hơi chậm của muối NH_4HF_2 trước khi quá trình nóng chảy của muối này xảy ra [11-13, 17-19]. Khối lượng mẫu bay hơi trong trường hợp này là không đáng kể. Pic thu nhiệt xuất hiện ngay sau đó với đỉnh pic tương đối bằng tại nhiệt độ khoảng $125^\circ C$, cùng với hiệu ứng rất nhỏ trên đường DrTGA. Điều này là do sự nóng chảy của muối NH_4HF_2 [11-13, 17-19]. Sau khi nóng chảy, quá trình bay hơi vẫn tiếp tục diễn ra với một pic tỏa nhiệt tại khoảng $150^\circ C$. Sau nhiệt độ này, quá trình sụt giảm khối lượng diễn ra rất mạnh cùng với pic thu nhiệt có đỉnh tại $199,63^\circ C$.

Điều đó cho thấy phản ứng giữa Dy_2O_3 và NH_4HF_2 diễn ra mạnh mẽ. Quá trình phản ứng giữa hai chất trên diễn ra trong thực tế tương đối phức tạp với nhiều sản phẩm trung gian được hình thành. Phương trình phản ứng được mô tả theo phương trình sau [11-13]:



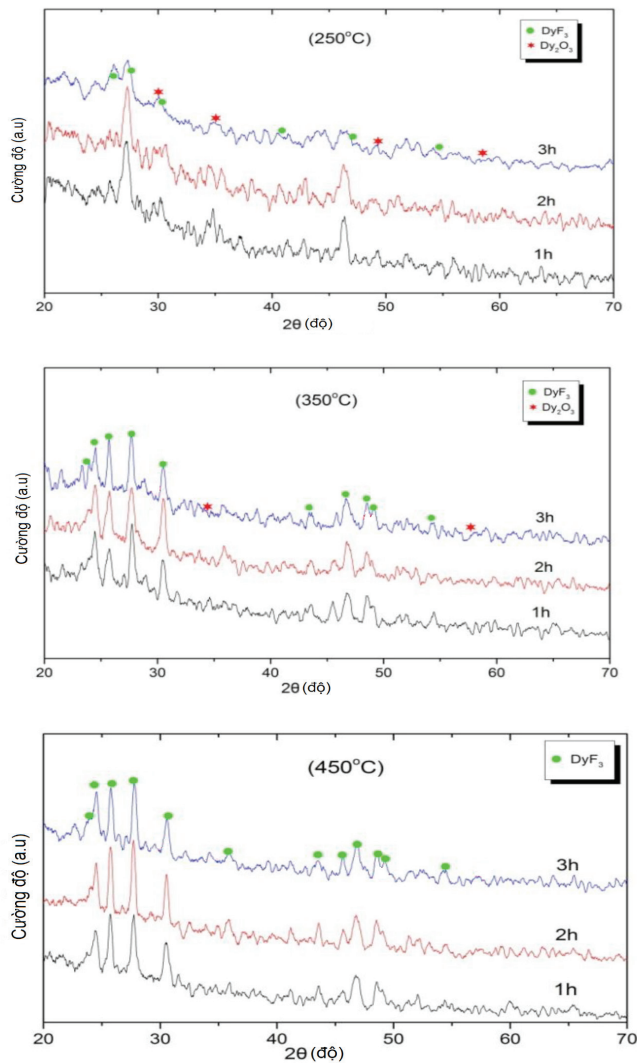
Phản ứng (3) xảy ra trước trong giai đoạn nhiệt độ từ 150 đến $250^\circ C$. Sự sụt giảm khối lượng mạnh mẽ (41%) trong giai đoạn này là do sự bay hơi của các sản phẩm khí NH_3 , H_2O và một phần nhỏ của muối NH_4HF_2 . Kết thúc giai đoạn này sản phẩm trung gian $DyF_3.NH_4F$ được hình thành và tiếp tục bị phân hủy khi nhiệt độ tăng lên. Nhiệt độ hình thành và phân hủy các hợp chất trung gian không được xác định một cách chính xác. Tuy nhiên, quá trình kết thúc phản ứng có thể đạt trước $400^\circ C$ do không có hiệu ứng nhiệt cũng như sự sụt khối lượng nào đáng kể khi nhiệt độ lớn hơn $400^\circ C$. Khi nhiệt độ lớn hơn $700^\circ C$, đường DTG cho thấy sự sụt giảm khối lượng tương đối chậm. Đường DrTGA không xuất hiện đỉnh pic, cùng với đó là không xuất hiện hiệu ứng thu/tỏa nhiệt trên đường DTA. Điều này có thể là do sự chuyển hóa từ từ của muối DyF_3 do nhiệt độ cao.



Hình 3. Biểu đồ phân tích nhiệt của hỗn hợp Dy_2O_3 và NH_4HF_2 .

Nghiên cứu quá trình florua hóa Dy_2O_3 bằng tác nhân NH_4HF_2

Dựa trên kết quả thu được từ phương pháp phân tích nhiệt, nhiệt độ khảo sát quá trình florua hóa Dy_2O_3 bằng NH_4HF_2 được lựa chọn ở các nhiệt độ 250, 350 và $450^\circ C$. Qua tham khảo các tài liệu [11-13], nhóm tác giả lựa chọn thời gian của quá trình florua hóa Dy_2O_3 từ 1 đến 3 h. Các nghiên cứu được thực hiện với các điều kiện nêu trên, kết quả phân tích XRD của các mẫu thí nghiệm được chỉ ra trong hình 4.



Hình 4. Giảm đồ XRD của các mẫu thu được ở các điều kiện nhiệt độ và thời gian khác nhau.

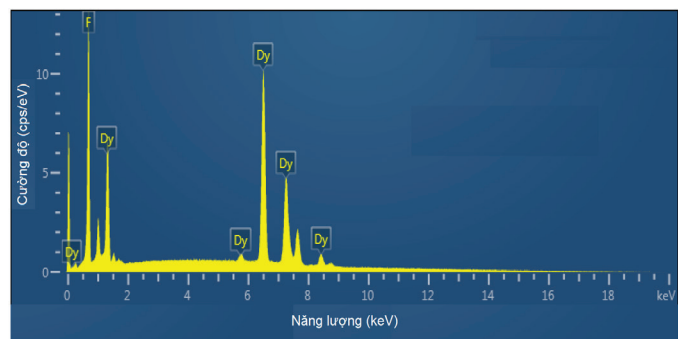
Kết quả phân tích XRD cho thấy, tại nhiệt độ 250°C hầu như chưa xuất hiện các pic đặc trưng cho DyF_3 tại tất cả các thời gian nghiên cứu. Quá trình phản ứng vẫn chưa diễn ra hoàn toàn mà mới hình thành hợp chất trung gian như $DyF_3 \cdot NH_4F$ tại nhiệt độ này. Tại nhiệt độ 350°C, các pic đặc trưng cho pha tinh thể của DyF_3 đã xuất hiện một cách rõ nét. Các pic có cường độ lớn xuất hiện trong khoảng góc $2\theta=18-30^\circ$. Giảm đồ XRD tại nhiệt độ này cũng cho thấy cường độ pic tăng lên khi thời gian nung tăng, thời gian 1-2 h là chưa đủ để phản ứng diễn ra hoàn toàn. Giảm đồ XRD của các mẫu thu được khi nung ở 450°C cho thấy DyF_3 đã xuất hiện ngay tại thời gian 1 h. Cường độ các pic của mẫu nung trong 1 h tương đương với mẫu thu được khi nung ở nhiệt độ 350°C/3 h. So sánh các pic tại thời gian nung 2 và 3 h nhận thấy, với nhiệt độ 450°C, thời gian nung 2 h là đủ để thu được được sản phẩm DyF_3 có độ tinh khiết cao.

Để đánh giá chính xác hơn độ tinh khiết của sản phẩm thu được ở các thời gian và nhiệt độ khác nhau, nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích EDS các mẫu thu được khi nung ở 450 và 350°C/3 h. Kết quả được chỉ ra trong bảng 1 và hình 5.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDS của các mẫu thí nghiệm và mẫu tinh khiết.

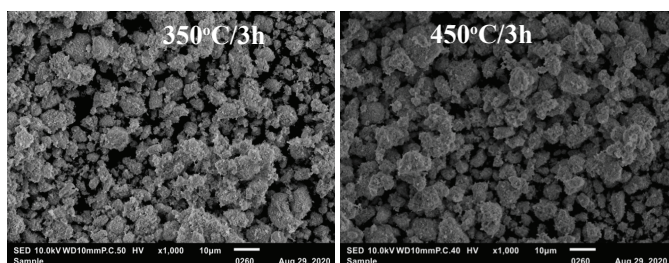
Nguyên tử	Thành phần nguyên tử trong hợp chất (%)				DyF_3
	350°C/3 h	450°C/1 h	450°C/2 h	450°C/3 h	
Dy	31	27	29	31	31
F	69	73	71	69	69
Tỷ lệ F/Dy	2,23	2,70	2,45	2,23	2,23

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, ở tất cả các mẫu thí nghiệm đều không có sự xuất hiện của nguyên tử oxy (O). Điều này cho thấy Dy_2O_3 đã được chuyển hóa hoàn toàn thành các hợp chất florua. Kết quả này cũng đã chứng minh nhận định dựa trên kết quả phân tích nhiệt là quá trình florua hóa diễn ra mạnh mẽ tại nhiệt độ khoảng 200°C. Thành phần nguyên tử Dy và F trong hợp chất DyF_3 lần lượt là 31 và 69%; tỷ lệ nguyên tử F/Dy là 2,23. Đối với các mẫu nghiên cứu, tỷ lệ F/Dy phụ thuộc rất lớn vào thời gian nung. Tại thời gian nung 1 và 2 h, tỷ lệ F/Dy lần lượt là 2,70 và 2,45. Điều này chứng tỏ còn dư một lượng ion flo trong sản phẩm cuối cùng. Tại thời gian nung 3 h (đối với cả hai nhiệt độ nung 350 và 450°C), tỷ lệ trên là 2,23. Giá trị này tương đương với giá trị của DyF_3 tinh khiết. Điều đó nói lên rằng nhiệt độ nung 350-450°C và thời gian nung 3 h là đủ để phản ứng xảy ra hoàn toàn.



Hình 5. EDS của muối DyF_3 .

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy kích thước hạt của các mẫu thu được không có sự thay đổi nhiều so với nguyên liệu Dy_2O_3 (hình 6). Bề mặt các hạt không còn nhẵn như ban đầu mà xuất hiện nhiều lỗ xốp. Điều này chứng tỏ quá trình phản ứng diễn ra trên bề mặt hạt oxit Dy_2O_3 rồi tiến dần vào bên trong hạt. Các hạt thu được sau khi phản ứng không bị co cụm mà vẫn có biên giới hạt rõ ràng.



Hình 6. Ảnh SEM của các mẫu thu được.

Kết luận

Quá trình điều chế muối DyF_3 từ Dy_2O_3 bằng phương pháp khô sử dụng muối NH_4HF_2 làm tác nhân fluorua hóa đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy hợp chất DyF_3 đã được hình thành khi nhiệt độ nung đạt $350^\circ C$. Các hạt hình thành có biên giới rõ ràng và kích thước nhỏ hơn $10 \mu m$. Để loại bỏ tạp chất flo còn lại trong sản phẩm cuối cùng thì quá trình phản ứng phải được thực hiện ở nhiệt độ $>350^\circ C$ và thời gian phản ứng ≥ 3 h. Sản phẩm thu được có thể được sử dụng là nguyên liệu cho quá trình nhiệt kim điều chế Dy kim loại.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài mã số: ĐTCB.11/19/VCNXH (VINATOM). Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Qi Dezhi (2018), *Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation*, Elsevier.

[2] Petra Zappa, Josefine Marx, Andrea Schreiber, Bernd Friedrich, Daniel Voßenkaul (2018), “Comparison of dysprosium production from different resources by life cycle Assessment”, *Resources, Conservation & Recycling*, **130**, pp.248-259.

[3] Sander Hoenderdaal, Luis Tercero Espinoza, Frank Marscheider-Weidemann, Wina Graus (2013), “Can a dysprosium shortage threaten green energy technologies?”, *Energy*, **49**, pp.344-355.

[4] Nguyễn Trọng Hùng (2016), *Nghiên cứu công nghệ điều chế một số sản phẩm đất hiếm có độ sạch cao từ nguồn khoáng đất hiếm Việt Nam*, Báo cáo đề tài cấp nhà nước mã số: 11.13/ĐMCNKK.

[5] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy (2013), “Oxide reduction processes in the preparation of rare-earth metals”, *Minerals & Metallurgical Processing*, **30 (1)**, pp.38-44.

[6] Hang Liu, Yao Zhang, Yikun Luan, Huimin Yu and Dianzhong Li (2020), “Research progress in reparation and purification of Rare Earth metals”, *Metals*, **10**, pp.1376.

[7] Trevor M. Riedemann, et al. (2011), *High purity Rare Earth metals preparation*, MPC Rare Earth Materials Section, Ames Laboratory, Iowa State University (USA).

[8] L. John, J. Moriarty (1968), “The industrial preparation of the Rare Earth metals by metallothermic reduction”, *The Journal of Metals*, **20(11)**, pp.41-45.

[9] Oscar Norman Carlson, et al. (1960), *Reduction of fluoride to metal*, US Patent No 2,950,962.

[10] Abhishek Mukherjee, A. Awasthi & N. Krishnamurthy (2016), “Studies on calcium reduction of yttrium fluoride”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **125(1)**, pp.26-31.

[11] Liu Qian, Guo Feng (1999), *Study on preparation and composition of dysprosium fluoride*, Chinese Rare Earths.

[12] Sofronov Vladimira, Ivanov Zakhar, Makaseyev Yuri, Kostareva Tamara (2016), “Research of dysprosium, Terbium and Neodymium oxides fluorination”, *Key Engineering Materials*, **683**, pp.345-352.

[13] Abhishek Mukherjee, et al. (2011), “Studies on fluorination of Y_2O_3 by NH_4HF_2 ”, *Thermochimica Acta*, **520**, pp.145-152.

[14] Nguyen Trong Hung, Le Ba Thuan, Nguyen Thanh Thuy, et al. (2020a), “Optimization of sulfuric acid leaching of a Vietnamese Rare Earth concentrate”, *Hydrometallurgy*, **191**, pp.105195.

[15] Nguyen Trong Hung, Le Ba Thuan, Nguyen Thanh Thuy, et al. (2020b), “Separation of Thorium and Uranium from xenotime leach solutions by solvent extraction using primary and tertiary amines”, *Hydrometallurgy*, **198**, pp.105506.

[16] Noboru Aoyagi, Thuy T. Nguyen, Hung T. Nguyen and Thuan Ba Le (2020), “Spectroscopic studies of mössbauer, infrared, and laser-induced luminescence for classifying Rare Earth minerals enriched in iron rich deposits”, *ACS Omega*, **5**, pp.7096-7105.

[17] M. Onishi, T. Kohgo, K. Amemiya, K. Nakazato, H. Kanamori and H. Yokota (1993), “Thermal and mass analyses of fluorination process with ammonium bifluoride”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **161**, pp.10-13.

[18] E.G. Rakov and E.I. Mel’nichenko (1984), “The properties and reactions of ammonium fluorides”, *Russian Chemical Reviews*, **53**, pp.9.

[19] J.E. House and Carol S. Rippon (1981), “ATG study of the decomposition of ammonium fluoride and ammonium bifluoride”, *Thermochimica Acta*, **47**, pp.213-216.