

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ KHAN HÓA MỘT SỐ MUỐI ĐẤT HIẾM FLORUA LÀM NGUYÊN LIỆU CHO QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ ĐẤT HIẾM KIM LOẠI

NGUYỄN TRỌNG HÙNG, NGUYỄN THANH THỦY, NGUYỄN VĂN TÙNG

Viện Công nghệ xạ hiếm – 48, Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

Email: ntthuy.k51a@gmail.com

Tóm tắt: Neodim florua (NdF_3), prazeodim florua (PrF_3) và disprozi florua (DyF_3) - nguyên liệu cho quá trình điều chế neodim (Nd), prazeodim (Pr) và disprozi (Dy) kim loại đã được điều chế từ Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Dy_2O_3 và muối NH_4HF_2 . Ảnh hưởng của tỷ lệ chất phản ứng, thời gian và nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành muối florua đã được chỉ ra. Thành phần pha, cấu trúc tinh thể của các sản phẩm 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 nghiên cứu quá trình phân ứng của hỗn hợp từ đó xác định dải nhiệt độ nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy các muối NdF_3 , PrF_3 và DyF_3 khan với độ tinh khiết cao đã được hình thành ở các điều kiện phản ứng: thời gian 2h, nhiệt độ trên 350°C , tỷ lệ mol/mol của NH_4HF_2 /oxit đất hiếm lớn hơn hoặc bằng 3,5/1. Sản phẩm thu được hoàn toàn phù hợp cho quá trình điều chế Nd, Pr và Dy kim loại.

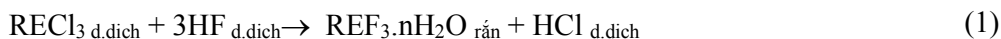
Từ khóa: *Prazeodim, neodim, disprozi, florua, khan hóa, đất hiếm.*

I. MỞ ĐẦU

Đất hiếm (RE) được sử dụng rộng rãi trong việc chế tạo các nam châm vĩnh cửu, vật liệu từ giảo, vật liệu siêu dẫn, thủy tinh quang học, chất xúc tác, laser...[1,3]. Chúng thường được sử dụng dưới dạng các kim loại, oxit hay các muối riêng rẽ. Trong đó, kim loại đất hiếm (REM) là sản phẩm cuối cùng của chu trình chế biến khoáng sản đất hiếm và là sản phẩm có giá thành cao hơn cả.

Phương pháp điều chế REM thường được áp dụng bao gồm hai phương pháp chính là điện phân muối nóng chảy và nhiệt kim từ các muối halogen đất hiếm [2-4]. Tùy thuộc vào tính chất hóa lý của chúng mà các phương pháp được áp dụng phù hợp. Nguyên liệu đầu cho cả hai phương pháp trên là các muối halogen của RE. Trong số các muối halogen RE, chỉ REF_3 và RECl_3 được sử dụng như là nguyên liệu đầu. REBr_3 và REI_3 có tính ăn mòn cao đối với vật liệu lò và chén phản ứng. Trong hai muối được sử dụng như là nguyên liệu đầu, muối clorua có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn florua. Muối clorua RE lại có tính hút ẩm cao và rất khó khan hóa, trong khi muối florua lại khắc phục được nhược điểm đó. Tùy thuộc vào từng nhóm RE, nhà sản xuất sẽ sử dụng clorua hay florua hoặc cả hai loại muối [2].

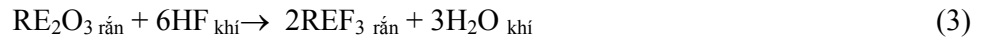
Để điều chế muối florua khan, có hai phương pháp là phương pháp ướt và phương pháp khô [2,3]. Phương pháp ướt dựa vào phản ứng sau:



Để thu được muối RE florua khan và loại bớt ion florua dư trong sản phẩm, $\text{REF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cần được khan hóa ở nhiệt độ $200\text{-}600^\circ\text{C}$ đôi khi đến 900°C như phản ứng sau:



Phương pháp khô là phương pháp phổ biến hơn. Nguyên liệu của phương pháp này là các RE_2O_3 , các tác nhân phản ứng thường là khí HF hoặc muối florua. Các phản ứng diễn ra như sau:



Tác nhân phản ứng $\text{NH}_4\text{F.HF}$ (NH_4HF_2) được ưa chuộng hơn HF vì lượng oxy trong florua sản phẩm nhỏ, dễ dàng triển khai trên quy mô lớn.

Việt Nam nói chung và Viện Công nghệ xạ hiếm nói riêng đã có kinh nghiệm trong việc nghiên cứu các phương pháp tuyển, thủy luyện và phân chia riêng rẽ một số nguyên tố RE như La, Ce, Nd và Pr [1]. 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 báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu sử dụng phương pháp khô với tác nhân phản ứng là $\text{NH}_4\text{F.HF}$ và các oxit Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Dy_2O_3 làm nguyên liệu để điều chế các muối NdF_3 , PrF_3 , DyF_3 . Ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng, tác nhân phản ứng đến sự hình thành của các muối florua sẽ được chỉ ra trong báo cáo này.

2. THỰC NGHIỆM

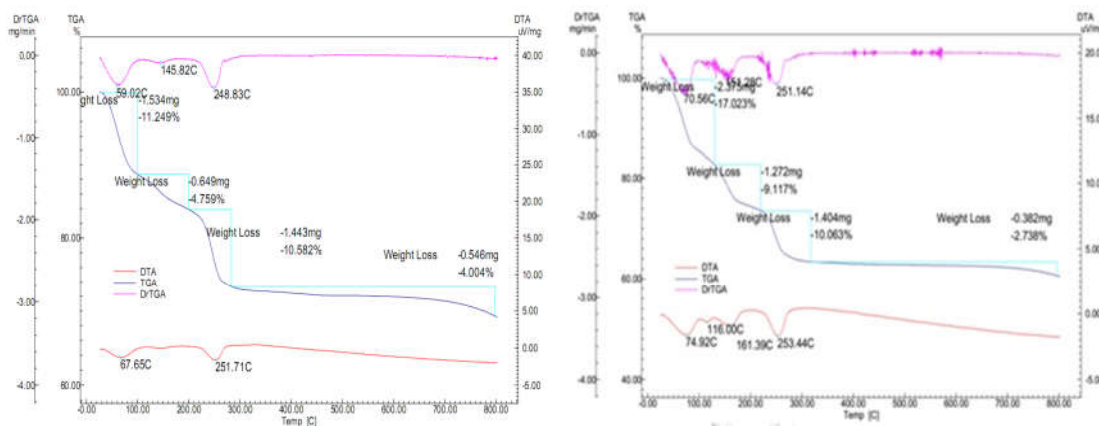
Các hóa chất được sử dụng báo cáo này bao gồm Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} có độ tinh khiết 99,9% (được cung cấp bởi Trung tâm nghiên cứu và chuyển giao công nghệ đất hiếm – Viện Công nghệ xạ hiếm), Dy_2O_3 (99,9%, Trung Quốc) và muối NH_4HF_2 (PA, Trung Quốc).

Với mỗi thí nghiệm, 5g oxit riêng rẽ được trộn đều với muối NH_4HF_2 theo tỷ lệ xác định. Hỗn hợp sau đó được trộn đều, nghiền bằng cối mã não rồi chuyển vào thuyền nung (làm bằng Al_2O_3) và nung trong lò nung dạng ống kín. Tốc độ nâng nhiệt của lò nung là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Khí argon được nạp vào lò trong suốt quá trình nung với tốc độ 5 lít/phút. Nhiệt độ nung dao động từ 150 đến 650°C , thời gian nung từ 0,5 đến 3h. Tỷ lệ $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{oxit}$ được lựa chọn từ 3/1 đến 5/1 mol/mol. Lò nung được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng khi hết thời gian phản ứng. Sản phẩm sau khi nung được phân tích XRD để xác định thành phần pha. Phương pháp phân tích nhiệt được áp dụng nhằm nghiên cứu quá trình phản ứng giữa các nguyên liệu ban đầu từ đó lựa chọn khoảng nhiệt độ nghiên cứu phù hợp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định quá trình phân hủy nhiệt của hỗn hợp Nd_2O_3 , Pr_2O_3 và NH_4HF_2

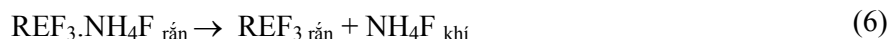
Các oxit Nd_2O_3 và Pr_6O_{11} được trộn riêng rẽ với NH_4HF_2 theo tỷ lệ $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{oxit}$ là 3,5/1 (mol/mol). Hỗn hợp phản ứng sau đó đem đi phân tích nhiệt trong môi trường argon. Tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết quả được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của hỗn hợp Nd_2O_3 và NH_4HF_2 (trái); Pr_6O_{11} và NH_4HF_2 (phải).

Kết quả phân tích nhiệt ở cả hai mẫu thí nghiệm cho thấy sự xuất hiện của ba hiệu ứng nhiệt tương ứng với ba pic thu nhiệt ở các nhiệt độ 59, 145, 249°C tương ứng với độ giảm khối lượng 11,25, 4,76, 10,58% đối trường hợp của neodim (trái) và 70, 154, 251°C tương

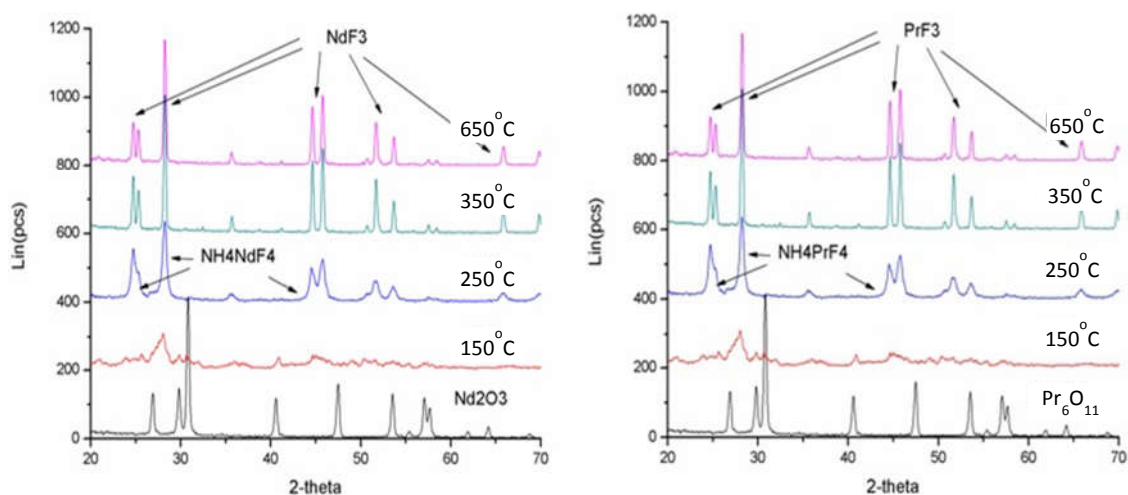
ứng với độ giảm khối lượng 11,25, 4,76, 10,58% đối với trường hợp prazeodim (phải). Các pic thu nhiệt xuất hiện ở nhiệt độ nhỏ hơn 70°C tương ứng với quá trình mất nước tự do có trong oxit và/hoặc muối NH_4HF_2 . Các pic thu nhiệt xuất hiện ở nhiệt độ từ 145 đến 252°C tương ứng với quá trình mất nước hydrat, quá trình phản ứng của muối NH_4HF_2 với các oxit để tạo thành sản phẩm REF_3 và các khí từ đó dẫn đến sự sụt giảm mạnh về khối lượng mẫu. Quá trình phản ứng giữa oxit và muối NH_4HF_2 (phương trình (4)) trong thực tế xảy ra theo hai giai đoạn dưới đây.



Ở dải nhiệt độ cao hơn, không thấy xuất hiện các pic thu/tỏa nhiệt, khối lượng mẫu sụt giảm một lượng nhỏ hơn 4%. Như vậy, quá trình phản ứng giữa các oxit đất hiếm và muối NH_4HF_2 có thể xảy ra ở nhiệt độ từ 145°C. Các muối khan được hình thành ở nhiệt độ lớn hơn 300°C. Ảnh hưởng cụ thể của nhiệt độ đến sự hình thành của muối florua sẽ được chỉ ra trong phần tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến sự hình thành NdF_3 và PrF_3

Dựa vào kết quả phân tích nhiệt thu được ở phần 3.1, ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu quả chuyển hóa oxit đất hiếm thành muối florua đã được nghiên cứu. Tỷ lệ NH_4HF_2 /oxit được lựa chọn là 3,5/1 mol/mol. Mẫu nghiên cứu được nung tại nhiệt độ từ 150°C đến 650°C trong thời gian 2h.

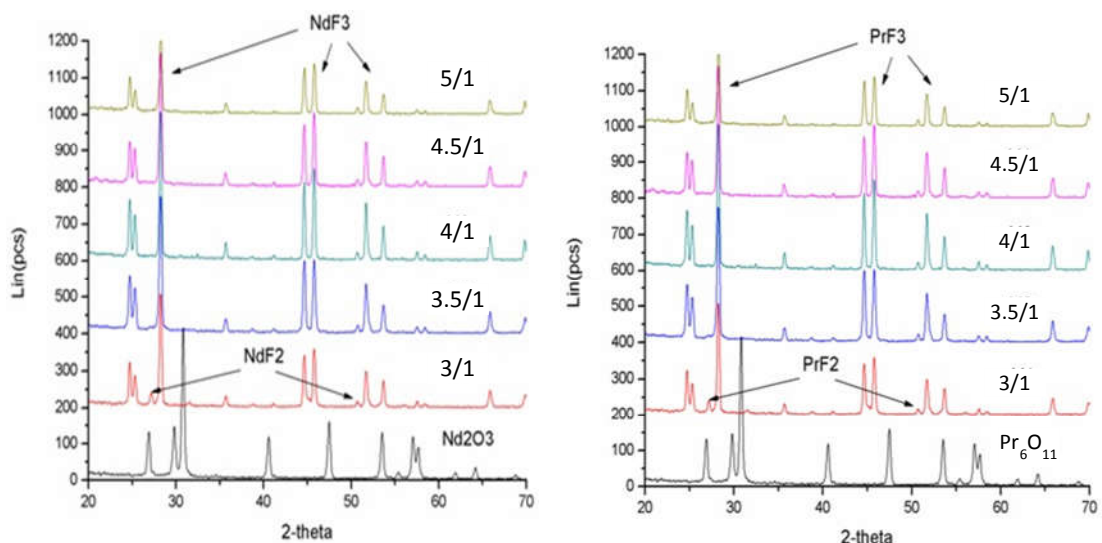


Hình 2. Giản đồ XRD của các mẫu $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$ (trái) và $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (phải)

Kết quả phân tích XRD (Hình 2) cho thấy, tại nhiệt độ 150°C chưa xuất hiện pic đặc trưng cho pha tinh thể REF_3 . Ở nhiệt độ 250°C các pic đặc trưng cho NdF_3 và PrF_3 xuất hiện với cường độ nhỏ, kèm theo đó là sự tồn tại các pic đặc trưng cho muối NH_4NdF_4 (trái) và NH_4PrF_4 (phải). Điều này chứng tỏ quá trình phản ứng vẫn đang diễn ra và thời gian 2h ở nhiệt độ này chưa đủ để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tiếp tục nâng nhiệt độ đến trên 350°C, phản ứng đã xảy ra hoàn toàn với sự xuất hiện các pic đặc trưng cho các muối REF_3 . Tại cùng một nhiệt độ, sự hình thành muối florua, các hợp chất trung gian là giống nhau đối với hai nguyên tố đất hiếm nghiên cứu. Như vậy, nhiệt độ trên 350°C là phù hợp để điều chế NdF_3 và PrF_3 khan từ các oxit tương ứng.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ phản ứng đến sự hình thành NdF_3 và PrF_3

Tỷ lệ NH_4HF_2 /oxit được thay đổi từ 3/1 đến 5/1 (mol/mol). Các mẫu nghiên cứu được nung ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 2h. Giản đồ XRD của các mẫu thu được sau khi nung được thể hiện trong Hình 3.

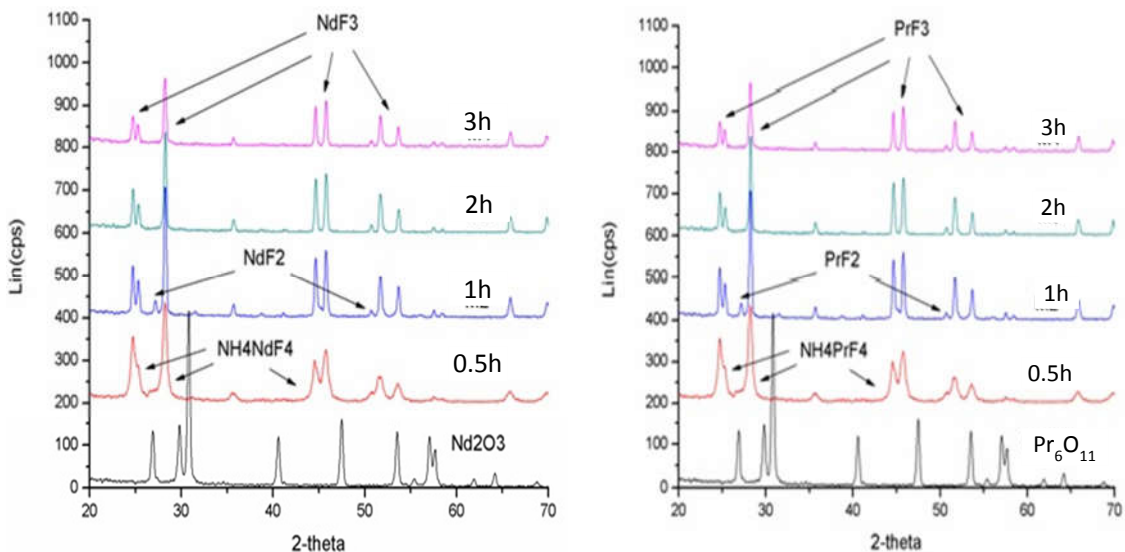


Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu điều chế ở tỷ lệ $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{RE}_2\text{O}_3$ khác nhau.

Kết quả phân tích XRD (**Hình 3**) cho thấy, với tỷ lệ mol 3/1, sản phẩm sau khi nung có sự tồn tại của của các muối RE điflورا (NdF_2 , PrF_2) bên cạnh pha tinh thể của NdF_3 (trái) và PrF_3 (phải) với cường độ thấp. Điều này chứng tỏ phản ứng giữa các RE_2O_3 và NH_4HF_2 chưa xảy ra hoàn toàn hay nói cách khác lượng NH_4HF_2 chưa đủ để phản ứng với các oxit. Khi tỷ lệ mol của các hỗn hợp phản ứng đạt 3,5/1 trở lên, pha tinh thể REF_3 tồn tại với độ tinh khiết và cường độ cao. Như vậy, tỷ lệ phản ứng 3,5/1 là đủ để chuyển hóa hoàn toàn Nd_2O_3 và Pr_6O_{11} thành các muối florua tương ứng.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến sự hình thành NdF_3 và PrF_3

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả chuyển hóa các oxit thành muối florua, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm với điều kiện như sau: $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{oxit}$ là 3,5/1 (mol/mol), nhiệt độ 350°C , thời gian 0,5-3h. Kết quả nhiễu xạ XRD của các mẫu thu được sau khi nung được thể hiện trong **Hình 4**.



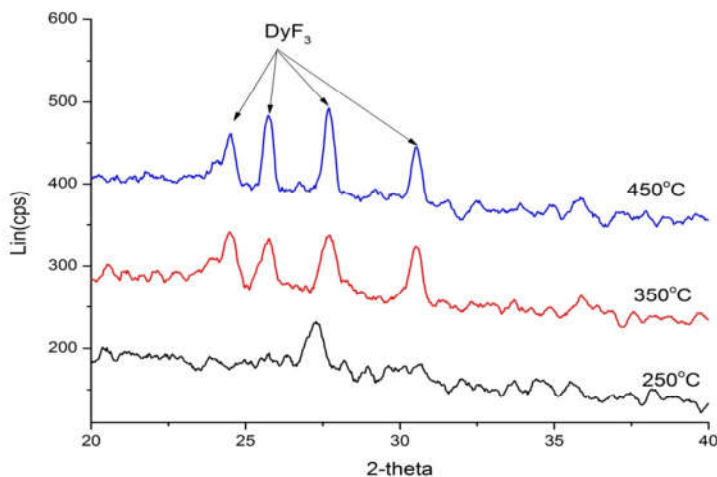
Hình 4. Kết quả nhiễu xạ XRD của các mẫu nghiên cứu.

Kết quả thu được cho thấy, trong khoảng thời gian phản ứng từ 0,5 đến 1h, các hợp chất trung gian của Nd (trái) và Pr (phải) xuất hiện với cường độ nhỏ. Khi nâng thời gian phản ứng lên 2h, hỗn hợp phản ứng mới chuyển hóa hoàn toàn thành NdF_3 và PrF_3 . Các hợp chất trung

gian không xuất hiện khi nâng nhiệt độ phản ứng lên trên 2h. Như vậy, thời gian phản ứng 2h là đủ để thu được NdF_3 và PrF_3 tinh khiết.

3.5. Điều chế muối DyF_3 theo phương pháp khô

Các kết quả trong phần 3.2-3.4 cho thấy, muối florua hai nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ (Nd và Pr) có thể điều chế ở cùng một điều kiện. Dựa trên các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố thời gian, nhiệt độ, tỷ lệ $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{oxit}$ phía trên, chúng tôi tiến hành điều chế DyF_3 từ Dy_2O_3 và NH_4HF_2 ở các điều kiện: $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{Dy}_2\text{O}_3=3,5/1$ (mol/mol), thời gian nung 2h. Nhiệt độ nung được khảo sát từ 250°C đến 450°C .



Hình 5: Giản đồ XRD của hỗn hợp $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{Dy}_2\text{O}_3$ nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Giản đồ XRD (Hình 5) cho thấy DyF_3 chưa được hình thành ở nhiệt độ 250°C . Các pic đặc trưng cho DyF_3 xuất hiện tại nhiệt độ 350°C nhưng với cường độ thấp hơn so với mẫu được điều chế tại nhiệt độ 450°C . Như vậy, muối DyF_3 có thể điều chế từ Dy_2O_3 và NH_4HF_2 theo phương pháp khô. Nhiệt độ phản ứng trên 350°C là đủ để hình thành pha DyF_3 khan có độ tinh khiết cao.

4. KẾT LUẬN

Quá trình điều chế muối NdF_3 , PrF_3 và DyF_3 khan từ các oxit tương ứng bằng phương pháp khô sử dụng muối NH_4HF_2 làm tác nhân phản ứng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy ở cùng điều kiện phản ứng, sự hình thành pha tinh thể, hợp chất trung gian là giống nhau với hai oxit của Nd và Pr. Pha tinh thể với độ tinh khiết cao của các muối NdF_3 , PrF_3 và DyF_3 được hình thành khi tỷ lệ $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{oxit}$ lớn hơn hoặc bằng 3,5/1 (mol/mol), nhiệt độ phản ứng trên 350°C , thời gian phản ứng trên 2h. Sản phẩm đất hiếm florua điều chế được tồn tại dưới dạng khan, hoàn toàn phù hợp để điều chế Nd, Pr và Dy kim loại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Trọng Hùng, 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 (2015).
- [2] Trevor M. Riedemann et al., "High Purity Rare Earth Metals Preparation", MPC Rare Earth Materials Section, 122 Metals Development Building, Ames Laboratory (2011).
- [3] Oscar Norman Carlson et. al., Reduction of Fluoride to Metal, US Patent No 2,950,962 (1960).
- [4] Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N., Oxide reduction processes in the preparation of rare-earth metals, Minerals & Metallurgical Processing, Vol. 30 Issue 1, p. 38-44 (2013).

[5] John L. Moriarty Jr., The industrial preparation of the rare earth metals by metallothermic reduction, JOM (The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)), Vol. 20, Issue 11, pp 41–45 (1968).

STUDY ON THE PREPARATION AND DEHYDRATION OF RARE EARTH FLUORIDE SALTS FOR THE RARE EARTH METALS PROCESSING

NGUYEN TRONG HUNG, NGUYEN THANH THUY, NGUYEN VAN TUNG

*Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 – Lang Ha, Dong Da, Hanoi
Email: ntthuy.k51a@gmail.com*

Abstract: In this report, neodymium fluoride (NdF_3), praseodymium fluoride (PrF_3) and dysprosium fluoride (DyF_3) – the materials for the preparation of neodymium (Nd), praseodymium (Pr) and dysprosium (Dy) metals were prepared from Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Dy_2O_3 and NH_4HF_2 salt. The effect of the reactant ratios, reaction time and temperature on the formation of rare earth fluoride salts has been shown. The phase composition and crystal structure of the obtained products were analyzed by X-ray diffraction (XRD). Thermal analysis techniques were applied to determine the temperature range of the study. The results showed that the dehydrated salts of NdF_3 , PrF_3 and DyF_3 were formed at the conditions: reaction time of 2h, reaction temperature of 350°C or higher, NH_4HF_2 /oxide ratio of 3.5/1 (molar/molar) or higher. The products are perfectly suitable for the preparation of Nd, Pr and Dy metals.

Keywords: *Praseodymium, neodymium, dysprosium, dehydration, fluoride, rare earths.*