

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 463**

51 Int. Cl.:  
**C01G 25/02** (2006.01)  
**C23G 1/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06778717 .6**  
96 Fecha de presentación: **29.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1896365**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.2008**

54 Título: **Procedimiento de reciclado de tetrafluoruro de zirconio en zirconia**

30 Prioridad:  
**30.06.2005 FR 0506697**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.10.2012**

73 Titular/es:  
**Compagnie Européenne du Zirconium - CEZUS**  
**33, rue La Fayette**  
**75442 Paris Cedex 09, FR**

72 Inventor/es:  
**CHITTARO, Léonard y**  
**LASALMONIE, David**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 388 463 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de reciclado de tetrafluoruro de zirconio en zirconia

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de reciclado del zirconio a partir de tetrafluoruro de zirconio, en particular soluciones de este tetrafluoruro procedentes de los procedimientos de decapado de las aleaciones de zirconio.

Los conjuntos combustibles para reactor nuclear y en particular los conjuntos de combustible para reactor nuclear de agua ligera están generalmente constituidos por un haz de barras de combustible paralelas entre sí y mantenidas por una estructura que incluye en particular tubos guías longitudinales y rejillas-travesaños transversales.

10 Las barras de combustible pueden estar constituidas por una vaina de aleación de zirconio en la cual se introducen pastillas de material combustible. Los tubos guía de la estructura pueden igualmente estar constituidos por tubos de zirconio.

La fabricación de los tubos de zirconio a partir de preformas necesita varias pasadas sucesivas de laminado en frío que van cada una seguida por un tratamiento térmico de recocido. Entre cada una de las pasadas de laminado en frío y el tratamiento térmico consecutivo, se efectúa un desengrasado y un decapado químico del tubo laminado.

15 Productos planos, tales como chapas, flejes, también se producen en aleación de zirconio y son igualmente objeto de un decapado químico, como pueden serlo también los productos semielaborados, que sirven para su producción.

El decapado químico de las piezas de aleación de zirconio se realiza utilizando una solución de ácido fluorhídrico HF que contiene una cierta proporción de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> que sirve de catalizador del ataque de zirconio por el ácido fluorhídrico, según la reacción química  $Zr + 4HF \rightarrow ZrF_4 + 2H_2$ .

20 La solución de decapado usada que es recuperada en un depósito de almacenamiento después del decapado contiene principalmente ácido fluorhídrico, agua y ácido nítrico así como fluoruro de zirconio ZrF<sub>4</sub> formado durante el decapado.

Los baños de decapado de aleación de zirconio pueden ser tratados para separar el agua de la solución de los productos residuales tales como ZrF<sub>4</sub>, que a continuación son descargados.

25 El documento EP-A-0 723 038 de la sociedad Zircotube describe un procedimiento de reciclado de las soluciones de decapado usadas en el cual:

- se evapora a vacío, y a continuación se condensa una parte del agua contenida en la solución usada para obtener agua ligeramente ácida y una solución ácida concentrada que contiene ZrF<sub>4</sub>, que representa aproximadamente el 30% en volumen de la solución usada,
- 30 - se trata por evaporación a vacío en un cristalizador, la solución ácida concentrada que contiene ZrF<sub>4</sub>, para obtener cristales de ZrF<sub>4</sub> y una solución ácida concentrada purificada, y
- se mezcla el agua ligeramente ácida y la solución ácida concentrada purificada en proporciones deseadas para obtener una solución de decapado regenerada.

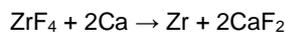
35 Tras la evaporación aplicada a la solución ácida concentrada que contiene ZrF<sub>4</sub>, queda en el fondo del cristalizador, una suspensión o salmuera de cristales de ZrF<sub>4</sub>. Estos cristales se pueden separar de la solución acuosa en un filtro tal como un filtro-prensa, antes de la evacuación hacia un centro de almacenamiento.

40 Las unidades de producción de piezas de aleación de zirconio deben por lo tanto soportar gastos importantes relativos a la separación y a la descarga en centros autorizados. Una proporción importante de zirconio se pierde y queda sin explotar.

Disponer de un procedimiento eficaz y económico de reciclado del zirconio a partir de este ZrF<sub>4</sub> sería doblemente ventajoso limitando las pérdidas de zirconio metálico en el conjunto del procedimiento de producción de piezas de aleación de zirconio y reduciendo los costes ligados a la descarga.

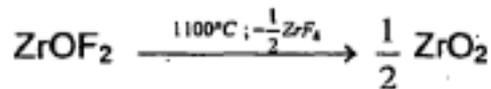
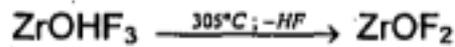
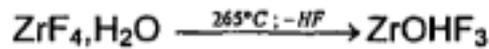
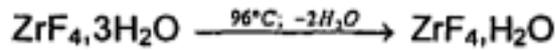
Se han estudiado diferentes procedimientos sin que ninguno haya podido desembocar en una aplicación industrial:

- 45 • La reducción del tetrafluoruro por calcioterapia. Es una reducción fuertemente exotérmica que debe hacerse en bomba en atmosfera inerte para evitar una contaminación del metal por oxígeno y por nitrógeno. Por lo tanto es peligrosa para cantidades industriales. La reacción es la siguiente



- 50 • Se ha estudiado una electrolisis directa del tetrafluoruro, pero hay que prever una instalación demasiado compleja.

- La reducción por Van Arkel es una técnica no adaptada ya que la molécula de  $ZrF_4$  es demasiado estable. Su calor de descomposición requeriría una temperatura de filamento superior al punto de fusión del zirconio.
- Otro procedimiento es la calcinación. Consiste en llevar a alta temperatura el tetrafluoruro de zirconio. Se descompone entonces en zirconio liberando moléculas de ácido fluorhídrico y agua. Los sucesivos estadios de la descomposición térmica del  $ZrF_4$  según el Pascal (Nuevo tratado de química mineral, tomo IX, Masson éditeur, 1963, p. 519) figuran a continuación. Van acompañados de la liberación sucesivamente de vapor de agua, gas HF y finalmente  $ZrF_4$  en forma gaseosa.



- 5
- 10 Finch et al. "Growth of monoclinic macrocrystalline  $ZrO_2$  by hydrolysis of  $ZrF_4$ -Li-NaF melts at 650-800°C", J. Crys. Growth, 60 (1982) 321-324, describe un procedimiento para preparar  $ZrO_2$  monoclinico por reacción entre  $ZrF_4$ -LiF-NaF líquido y vapor de agua a 650-800°C. El  $ZrF_4$ -LiF-NaF líquido se prepara a partir de polvos de  $ZrF_4$ .
- 15 Actualmente, no existe ningún procedimiento que permita reciclar eficazmente al nivel industrial el zirconio contenido en los baños de decapado de las aleaciones de zirconio y esto en particular en condiciones de temperatura industrialmente aceptables. En efecto, el carácter fuertemente corrosivo de los compuestos presentes es una dificultad cuyo efecto aumenta con la temperatura.
- La invención tiene por lo tanto como objetivo proponer un procedimiento que permite recuperar el zirconio a partir de una fuente de  $ZrF_4$ , de una forma aprovechable.
- 20 Otro objetivo es proponer un procedimiento de este tipo que esté adaptado al retratamiento de los baños de decapado de las aleaciones de zirconio.
- Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de este tipo que pueda ser aplicado a temperaturas razonables, compatibles con criterios económicos (coste energético) y limitando los fenómenos asociados de corrosión de la instalación industrial correspondiente.
- 25 Estos objetivos se alcanzan según la invención, por un procedimiento de conversión térmica de un tetrafluoruro de Zr ( $ZrF_4$ ) en un dióxido de Zr (zirconia o  $ZrO_2$ ), en el cual se realiza una conversión térmica a partir de  $ZrF_4$  sólido y de agua calentados en un reactor hasta su conversión en  $ZrO_2$ , caracterizado porque la relación inicial en peso de  $ZrF_4$  respecto del agua está comprendida entre 1/5 y 1/500 y la temperatura está comprendida entre 300 y 600°C.
- 30 De manera inesperada se percibe que en presencia de agua, la reacción de calcinación se produce a temperatura relativamente baja y conduce en un tiempo relativamente corto a zirconia. Este nuevo procedimiento conduce por lo tanto a la producción de zirconia que se puede utilizar a continuación tal cual en diversas aplicaciones en función de su pureza y de su superficie específica, o como fuente de zirconio en la producción de aleaciones de zirconio en el sector nuclear en particular.
- 35 El procedimiento según la invención puede ser conducido hasta la obtención de un producto de reacción en el cual la totalidad o la casi totalidad del zirconio está en forma de zirconia  $ZrO_2$ .
- La relación final, es decir la relación del peso de  $ZrF_4$  respecto del peso de agua al inicio de la reacción de calcinación puede estar comprendida entre 1/5 y 1/500, preferiblemente entre 1/10 y 1/200, más preferiblemente entre 1/15 y 1/100. El inicio de la reacción de calcinación corresponde al momento en que la mezcla de reacción inicial de agua y tetrafluoruro de zirconio se encuentra a la temperatura de calcinación (véase más adelante).
- 40 De preferencia se mantiene tal relación sensiblemente a lo largo de toda la reacción, mediante un aporte de agua regulado según el procedimiento en cuestión (inyección, burbujeo, etc., en forma líquida o de vapor) como se ha explicado anteriormente. Debido al consumo del tetrafluoruro de zirconio, la cantidad de agua a aportar podrá disminuir a lo largo del tiempo.

- 5 Se ha constatado que la temperatura necesaria para la conversión térmica es inferior a lo que sería para obtener la misma conversión en dióxido en ausencia de agua. Se ha constatado asimismo que la duración de la reacción se ha acortado o que es posible acortar esta duración jugando con parámetros tales como la temperatura, siendo un aumento moderado de esta temperatura a pesar de todo un factor que influye positivamente sobre la cinética de la reacción.
- De este modo, la conversión térmica se efectúa a una temperatura comprendida entre 300 y 600°C, más preferiblemente entre 350 y 450°C.
- 10 De preferencia, la conversión térmica es conducida bajo atmósfera de gas neutro, preferiblemente argón o al aire. Preferiblemente, se hace circular el gas neutro o el aire en el interior del reactor para arrastrar el gas fluorhídrico HF que se forma a medida que evoluciona la reacción. Este HF se puede recuperar por cualquier técnica usual por ejemplo por disolución en agua.
- Según un primer modo de realización, el tetrafluoruro de zirconio se introduce en el reactor en forma sólida, preferiblemente pulverulenta.
- 15 Según un segundo modo de realización, el tetrafluoruro de zirconio se introduce en el reactor en suspensión acuosa o salmuera.
- El agua puede ser aportada al reactor durante la reacción, en forma líquida o en forma de vapor. Se puede inyectar en uno o varios lugares en el reactor, o ser admitida a través de la masa de reacción, por ejemplo por burbujeo o inyección a presión.
- 20 El  $ZrF_4$  de salida o una suspensión acuosa que lo contiene puede proceder de una solución usada de decapado de una aleación de zirconio, tal como se describe en el documento EP-A-0 723 038, que contiene en general ácido nítrico, ácido fluorhídrico, agua y  $ZrF_4$ . Esta solución puede ser tratada antes de la conversión para eliminar una parte del agua de la misma. De este modo, se puede proceder a la evaporación de una parte al menos del agua presente en la solución usada y a la cristalización del  $ZrF_4$ , y a continuación a la recuperación de una salmuera o suspensión acuosa de  $ZrF_4$  cristalizada, que se introduce en el procedimiento de conversión térmica.
- 25 Ventajosamente, se puede al mismo tiempo regenerar la solución de decapado y recuperar el zirconio, combinando la técnica de regeneración según el documento EP-A-0 723 038, al cual el experto en la técnica podrá remitirse para mayor detalle, y la conversión térmica, según la invención.
- De este modo, el procedimiento de reciclado del  $ZrF_4$  y de regeneración de la solución usada de decapado de aleación de zirconio, puede comprender las siguientes etapas:
- 30 - se evapora a vacío, y a continuación se condensa una parte del agua contenida en la solución usada para obtener agua ligeramente ácida y una solución ácida concentrada contaminada por  $ZrF_4$ , que representa por ejemplo aproximadamente el 30% en volumen de la solución usada,
- 35 - se trata por evaporación a vacío en un cristizador, la solución ácida concentrada contaminada, para obtener cristales de  $ZrF_4$  y una solución ácida concentrada purificada,
- se recupera la salmuera o suspensión acuosa de  $ZrF_4$  cristalizado en el fondo del cristizador, que se introduce en el procedimiento de conversión térmica, y
- se mezcla el agua ligeramente ácida y la solución ácida concentrada purificada en proporciones deseadas para obtener una solución de decapado regenerada.
- 40 Como se describe en el documento EP-A-0 723 038, la salmuera que contiene  $ZrF_4$  se puede también concentrar, por ejemplo por filtración, por ejemplo, en filtro-prensa, que conduce a una torta más o menos hidratada.
- El  $ZrF_4$  de salida puede comprender impurezas que no perjudican la aplicación del procedimiento de calcinación.
- Cabe resaltar que en la presente solicitud, el agua puede ser aportada por una solución acuosa apropiada, de manera que el empleo del término "agua" engloba el empleo de tal solución acuosa.
- 45 Durante la conversión térmica, la mezcla de reacción se agita preferiblemente. Para asegurar una puesta en contacto óptima, a lo largo de toda la reacción, entre el agua u las especies a base de zirconio y de flúor, el experto en la técnica tiene a su disposición todo un abanico de reactores u otros dispositivos que permiten asegurar esta puesta en contacto. De este modo se puede emplear un horno rotativo y/o un horno provisto de uno o varios dispositivos de agitación apropiados. La agitación puede asimismo ser inducida por la inyección de agua, por ejemplo en forma de burbujeo de vapor de agua, para formar un lecho fluidizado.
- 50 La invención se va a describir ahora más en detalle con la ayuda de modos de realización tomados a título de ejemplos no limitativos.
- La figura 1 es el diagrama de difracción a los rayos X del producto obtenido en el reactor tras el procedimiento.

Se ha utilizado un horno tubular horizontal que se hace girar para garantizar la agitación de la mezcla de reacción. En el interior de este horno se encuentra el reactor propiamente dicho, estando este horno conformado para permitir la realización de un flujo de gas neutro, en su caso argón, para arrastrar y evacuar los gases ácidos que se van a formar (HF). El horno está provisto de un sistema de ajuste y de regulación de la temperatura.

- 5 Los parámetros de los ensayos realizados se enumeran en la siguiente tabla 1, sabiendo que el tetrafluoruro de zirconio se ha introducido en forma sólida anhidra.

Ensayo	Presión Ar (bar)	Caudal Ar (l.h <sup>-1</sup> )	Volumen de agua inyectado en ml	Duración en minutos	Temperatura en °C	Masa de ZrF <sub>4</sub> en g
1	0,4	250	500	200	685	9,187
2	0,4	250	500	200	500	8,050
3	0,4	250	500	200	600	8,040
4	0,4	250	500	200	550	8,000
5	0,4	250	250	200	550	8,050

- 10 Tras la duración de reacción indicada en la tabla 1, se ha procedido a un análisis de la composición en el reactor, por difracción a los rayos X con la ayuda de la radiación del cobalto monocromático (longitud de onda = 0,179 nm; tiempo de recuento = 1 hora).

El diafragma de difracción a los rayos X del producto obtenido tras cada uno de los ensayos 1 a 5 es el de la zirconia monoclinica de tipo Baddeleyita. Este diagrama está representado en la figura 1, con en abscisa la escala 2-theta y en ordenada la intensidad de los rayos X expresada en números de impulsos.

- 15 El procedimiento de la invención permite por lo tanto obtener zirconia pura rápidamente y en condiciones económicas favorables, a partir de tetrafluoruro de zirconio.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para convertir  $ZrF_4$  en  $ZrO_2$ , en el cual se realiza una conversión térmica a partir de  $ZrF_4$  sólido y de agua calentados en un reactor hasta su conversión en  $ZrO_2$ , **caracterizado porque** la relación inicial en peso de  $ZrF_4$  respecto del agua está comprendida entre 1/5 y 1/500 y la temperatura está comprendida entre 300 y 600°C.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el  $ZrF_4$  de salida está en suspensión en agua.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la relación inicial en peso de  $ZrF_4$  en agua está comprendida entre 1/10 y 1/200, preferiblemente entre 1/15 y 1/100.
- 10 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la relación se mantiene sensiblemente a lo largo de toda la conversión.
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la conversión térmica se efectúa a una temperatura comprendida entre 350 y 450°C.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la conversión térmica es conducida bajo atmósfera de gas neutro, preferiblemente argón, o al aire.
- 15 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el  $ZrF_4$  de salida o una suspensión acuosa que lo contiene procede de una solución usada de decapado de una aleación de zirconio.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** se procede a la evaporación de una parte al menos del agua presente en la solución usada y a la cristalización del  $ZrF_4$ , y a continuación se recupera una salmuera o una suspensión acuosa de  $ZrF_4$  cristalizado que se introduce en el procedimiento de conversión térmica.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 8 para el reciclado del  $ZrF_4$  y la regeneración de la solución usada de decapado de aleación de zirconio, que comprende las siguientes etapas:
- se evapora a vacío, y a continuación se condensa una parte del agua contenida en la solución usada para obtener agua ligeramente ácida y una solución ácida concentrada contaminada por  $ZrF_4$ ,
  - se trata por evaporación a vacío en un cristizador, la solución ácida concentrada contaminada, para

25 obtener cristales de  $ZrF_4$  y una solución ácida concentrada purificada,

  - se recupera la salmuera o suspensión acuosa de  $ZrF_4$  cristalizado en el fondo del cristizador, que se introduce en el procedimiento de conversión térmica, y
  - se mezcla el agua ligeramente ácida y la solución ácida concentrada purificada en proporciones deseadas para obtener una solución de decapado regenerada.
- 30 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** la salmuera que contiene  $ZrF_4$  se concentra también, por ejemplo por filtración, antes de su introducción en el procedimiento de conversión térmica.

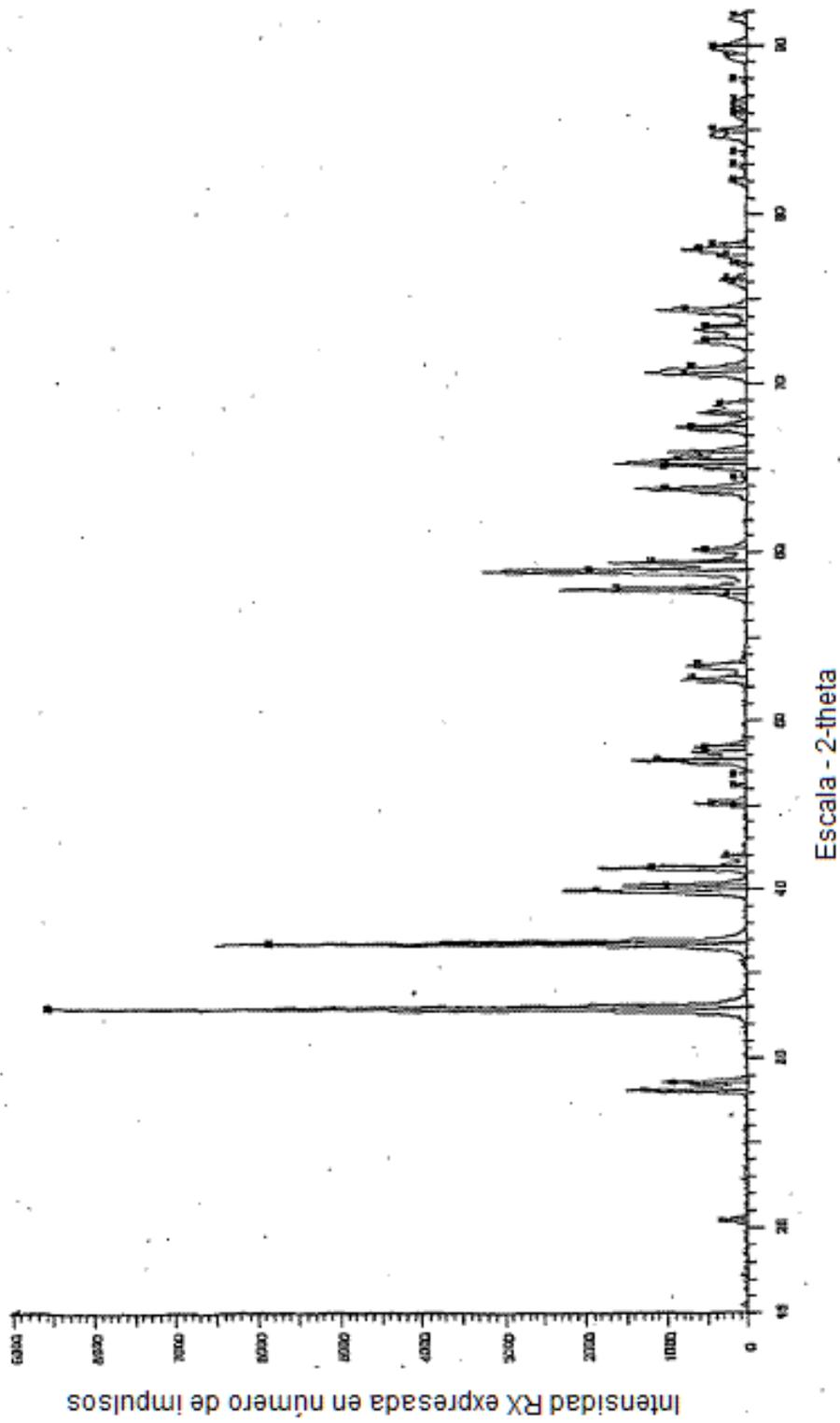


Figura 1