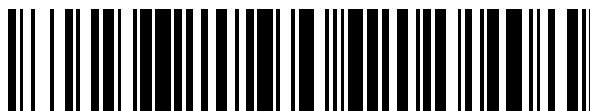


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 622**

51 Int. Cl.:

C22B 34/14 (2006.01)

C22B 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2014 PCT/CN2014/087812**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15085818**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2014 E 14869461 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3078756**

54 Título: **Método de separación pirometalúrgica de una mezcla de dióxido de zirconio/óxido de hafnio**

30 Prioridad:

12.12.2013 CN 201310682029

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2019

73 Titular/es:

**ZHU, XINGFENG (100.0%)
No.47-6-9 Middle HouZhai Road ZhenXingZhai
Residents' Committee HongShan Town WuXi
New District
Wuxi, Jiangsu 214145, CN**

72 Inventor/es:

ZHU, XINGFENG

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 698 622 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

Método de separación pirometalúrgica de una mezcla de dióxido de zirconio/óxido de hafnio

5 Campo técnico de la invención

Esta invención se refiere a un método de separación de zirconio/hafnio, en particular, a un método para separar la mezcla de óxido de zirconio/óxido de hafnio mediante pirometalurgia.

10 Antecedentes de la técnica

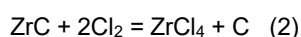
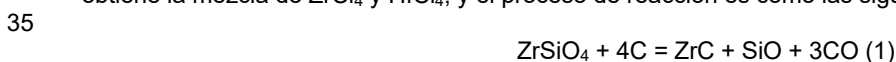
El zirconio y el hafnio tienen un desempeño único de resistencia a altas temperaturas, resistencia a la radiación, resistencia a la corrosión. En la industria nuclear, la aleación de zirconio se utiliza como revestimiento del reactor y material estructural, y el hafnio se utiliza como material de control del reactor. El zirconio y el hafnio también son ampliamente utilizados en los campos de la industria química, metalúrgica, electrónica, etc.

15 El zirconio y el hafnio tienen propiedades químicas muy similares, y generalmente simbiosis mutualista en los minerales en forma de óxido. En los recursos naturales de zirconio, generalmente la fracción masiva de hafnio es de 1,5% a 3% del zirconio; y en contraste, el zirconio de esponja de grado nuclear requiere $w(\text{Hf}) < 0,01\%$. Por lo tanto, la tecnología de separación del zirconio y el hafnio es la clave para la producción de zirconio de esponja de grado nuclear. En muchos países, se ha estudiado el método de separación de zirconio, hafnio. Actualmente, estos métodos se dividen aproximadamente en dos categorías: separación hidrometalúrgica y separación pirometalúrgica.

20 La separación hidrometalúrgica incluye principalmente el método MIBK-HCL, el método TOA, el método TBP-HCL-HNO₃, el método N235-H₂SO₄ mejorado y el método de extracción de sulfóxidos, etc.

25 El principio principal de la separación pirometalúrgica es separar el zirconio y el hafnio en la torre de rectificación utilizando la diferencia de la presión de vapor saturada de HfCl₄ y ZrCl₄ en el KAlCl₄ fundido, y finalmente obtener un enriquecimiento del 30% ~ 50% de $w(\text{HfCl}_4)$ y un nivel atómico de ZrCl₄.

30 La compañía que utiliza esta tecnología es COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRCONIUM-CEZUS. En su patente US20090117018 (fecha de publicación: 7 de febrero de 2008), la invención titulada Proceso para la separación y purificación de hafnio y zirconio reveló un método similar. Mediante la carbocloración del núcleo de circon, se obtiene la mezcla de ZrCl₄ y HfCl₄, y el proceso de reacción es como las siguientes ecuaciones (1) y (2):



40 El ZrCl₄ y el HfCl₄ entran en el centro de la torre para separar el zirconio, el hafnio en condiciones de presión atmosférica y 350°C de la temperatura de la torre. La torre de rectificación tiene varios platos de la torre, y cada plato de la torre soporta la capa de sal fundida. Las fracciones de ZrCl₄ se recuperan en la fase del disolvente en la parte inferior de la torre, mientras que las fracciones residuales enriquecidas en HfCl₄ se generan en la fase de vapor. El método tiene las siguientes características: menos consumo de reactivos químicos, menos contaminación por desechos, proceso de separación corto, conexión directa con el proceso de reducción de metales. Su inconveniente es que el equipo y el sistema de suministro se llevan a cabo a 350° ~ 500°C, lo que exige un alto nivel de equipos, con una mala purificación y eliminación de impurezas, una gran inversión, adecuado para la fundición a gran escala de zirconio y hafnio.

45 Además, el documento US 2744060 A divulga un proceso para separar haluros de zirconio y hafnio de mezclas vaporosas que comprende poner en contacto los vapores de haluros mixtos en una zona de separación con una sal de haluro de metal alcalino fundido 45 en la que dichos haluros son solubles, y por separado recuperar de dicha zona los haluros de hafnio y zirconio separados.

50 El documento US 3.012.850 A divulga un proceso para separar compuestos de zirconio y hafnio de mezclas de los mismos. Más particularmente, el método de la invención se refiere al tratamiento de mezclas de zirconio y tetrahaluros de hafnio para recuperar por separado una fracción de zirconio de grado de reactor libre de hafnio y una fracción enriquecida en hafnio.

55 Según el documento EP0370480A1, se producen fluoruros metálicos de alta pureza (ZrF₄, HfF₄, AlF₃) por reacción incompleta del metal o sus compuestos con flúor elemental y subsiguiente sublimación a temperatura elevada del fluoruro metálico a partir de los productos de reacción en los que el metal o los compuestos metálicos sin reaccionar actúan como "captadores" para convertir los fluoruros metálicos de impurezas volátiles en metales no volátiles o compuestos metálicos.

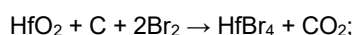
60 El documento US 2006/062910 A1 divulga composiciones que contienen hafnio que tienen una concentración de

zirconio de menos de aproximadamente 500 partes por millón, un proceso para producir las composiciones precursoras organometálicas y un método para producir una película o recubrimiento a partir de las composiciones precursoras organometálicas.

5 Sumario de la invención

Con el fin de superar los inconvenientes y desventajas anteriores en la técnica anterior, esta invención proporciona un método para separar la mezcla de óxido de zirconio/óxido de hafnio mediante pirometalurgia, que comprende las siguientes etapas:

10 La mezcla de óxido de zirconio/óxido de hafnio, carbono y bromo puro reacciona una hora a 650°C para obtener la mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio;



agregar la mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio a la sal fundida para la separación por rectificación, y el fondo de la torre de rectificación se mantiene dos horas por debajo de 357°C, para obtener la sustancia no objetivo en la parte superior de la torre, y la sal fundida es la mezcla fundida de fluoruro de potasio y sulfato de potasio y aluminio con una relación de peso de 1,2-1,6:1;

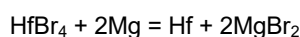
mantener cinco horas a 357°C-360°C, para recolectar tetrabromuro de zirconio en la parte superior de la torre; retener los residuos en el reactor;

25 realizar la separación por rectificación en el mismo dispositivo, calentar a 400°C para mantener más de cinco horas y luego recoger el tetrabromuro de hafnio en la parte superior de la torre.

Preferiblemente, la temperatura del tetrabromuro de zirconio recogido se mantiene a 357°C.

Preferiblemente, la temperatura del tetrabromuro de hafnio recogido se mantiene a 400°C.

Realizar el reemplazo de magnetismo del tetrabromuro de zirconio recolectado y el tetrabromuro de hafnio para obtener zirconio puro y hafnio puro.



40 En comparación con la técnica anterior, se adopta la bromación de carbono en lugar de la cloración de carbono convencional. La diferencia en el punto de ebullición entre el bromuro de zirconio y el bromuro de hafnio es mayor que entre el cloruro de zirconio y el cloruro de hafnio, por lo tanto, el efecto de separación es mejor, la inversión en equipo es pequeña, fácil de lograr la industrialización. Esta tecnología de la invención puede llenar el vacío en China, para hacer grandes contribuciones a la localización de los materiales nucleares de zirconio y hafnio.

45 Descripciones detalladas de las realizaciones preferidas

La invención se describe con más detalle en combinación con varias realizaciones preferidas. Las realizaciones en este documento solo se utilizan para aclarar esta invención en lugar de una limitación en el modo de ejecución de la invención.

Realización 1

55 Los óxidos de zirconio y hafnio se agregan en un reactor cerámico resistente a la corrosión a alta temperatura, luego se agrega el carbón correspondiente. El bromo puro vaporizado se agrega al reactor de alta temperatura a través del nitrógeno, para mantener el reactor a 650°C; cuando se agrega el bromo de la materia prima, se mantiene una hora a 650°C, luego se enfría para obtener la mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio.

60 La siguiente etapa es la separación en la torre de rectificación. La mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio se agrega en un reactor cerámico resistente a la corrosión a alta temperatura, luego se agrega la mezcla de sal fundida y la sal fundida es la mezcla del fluoruro de potasio y sulfato de potasio y aluminio en una relación en peso de 1,2 ~ 1,6:1, luego se mantuvo dos horas por debajo de 357°C, para obtener la sustancia no objetivo, luego se mantuvo cinco horas a 357°C, para recolectar la sustancia objetivo de alta pureza del compuesto de tetrabromuro de zirconio. Los residuos se retienen en el reactor, ya que tiene una pequeña cantidad; cuando se recolectan N lotes y hay suficientes materias primas disponibles, se realiza la separación por rectificación en el mismo dispositivo, se calienta a 400°C durante más de cinco horas, para obtener el compuesto de tetrabromuro de hafnio altamente puro.

Todos los equipos de destilación en la invención son equipos domésticos; para el calentamiento infrarrojo, se utilizan materiales cerámicos, y el relleno en la torre de rectificación es un relleno cerámico corrugado.

- 5 La síntesis de materiales de grado nuclear: los compuestos de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio altamente puros obtenidos a través de la rectificación y separación y el polvo de magnesio tienen una reacción de reducción para obtener la esponja de zirconio de alta pureza y la esponja de hafnio de alta pureza. Puede utilizarse para el procesamiento y la producción en profundidad de materiales de zirconio nuclear y de hafnio nuclear.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar la mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio, que comprende las siguientes etapas:

5 La mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio, carbono y bromo puro reacciona una hora a 650°C para obtener la mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio;

10 agregar la mezcla de tetrabromuro de zirconio y tetrabromuro de hafnio a la sal fundida para la separación por rectificación, y el fondo de la torre de rectificación se mantiene dos horas por debajo de 357°C, para obtener la sustancia no objetivo en la parte superior de la torre, y la sal fundida es la mezcla fundida de fluoruro de potasio y sulfato de aluminio y potasio con una relación en peso de 1,2~1,6:1;

15 mantener cinco horas a 357°C~360°C, para recolectar la sustancia objetivo tetrabromuro de zirconio en la parte superior de la torre; retener los residuos en el reactor;

realizar la separación por rectificación en el mismo dispositivo, calentar a 400°C~403°C para mantener más de cinco horas y luego recoger el tetrabromuro de hafnio en la parte superior de la torre.

20 2. El método para separar la mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura del tetrabromuro de zirconio recolectado se mantiene a 357°C.

3. El método para separar la mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura del tetrabromuro de hafnio recolectado se mantiene a 400°C.

25 4. El método para separar la mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de realizar un reemplazo de magnetismo del tetrabromuro de zirconio recolectado para obtener zirconio puro.

30 5. El método para separar la mezcla de óxido de zirconio y óxido de hafnio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además la etapa de realizar un reemplazo de magnetismo del tetrabromuro de hafnio recolectado para obtener hafnio puro.