

PATENTE DE INVENCION

BR. 1687

3.
Ent. Cl.: BOLD, COIG

COPIA

451944

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION EN CONTINUO DE TETRA-
CLORUROS DE ZIRCONIO Y DE HAFNIO.

Solicitante: UGINE ACIERS, entidad francesa, residente en
10, rue du Général Foy, 75008, PARIS, Francia.

La presente invención que resulta de los trabajos de los Sres. Paul BESSON, Jean GUERIN, Michel BAKES, Pierre BRUM se refiere a un procedimiento de separación de los tetracloruros de zirconio y de hafnio a partir de sus mezclas tales como se obtienen por cloración de mi-

nerales.

Los minerales de zirconio, tales como el zircon, contienen hafnio en una proporción que se sitúa generalmente entre 1 y 3% de Hf/Hf + Zr, pero que puede alcanzar un 20%.

5. Ahora bien, la utilización del zirconio y de sus aleaciones en los reactores nucleares necesita la eliminación lo más completa posible del hafnio que tiene la propiedad de absorber enormemente los neutrones térmicos. La mayor parte de los utilizadores exigen una proporción en hafnio inferior a 10. 200 ppm, e incluso, en algunos casos, bastante inferior a 100 ppm. Inversamente, si se aprovecha la fuerte sección de captura del hafnio para los neutrones térmicos en algunos tipos de reactores nucleares, su proporción en zirconio debe ser inferior al 4,5%.

15. Los compuestos de zirconio y de hafnio tienen propiedades físicas y químicas muy próximas, y los métodos de separación propuestos son muy numerosos. Los que son explotados industrialmente son, por una parte, la extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico adicionado de un producto que amplifica el coeficiente de partición de los compuestos de zirconio y de hafnio entre las dos fases líquidas, 20. y, por otra parte, la cristalización fraccionada de soluciones acuosas de fluozirconato y de fluohafnato alcalinos. Son muy costosos, tanto en mano de obra como en gastos de inversión de material, en consumo de reactivos y de energía y necesitan el tratamiento de grandes volúmenes de efluente fuertemente contaminante.

5. Otros métodos han sido propuestos, recurriendo al principio de la destilación extractiva, que consiste en hacer circular a contra-corriente en una columna de platos, los 30.

vapores de tetracloruros de Hf y de Zr y un líquido que tiene poderes disolventes diferentes frente a cada uno de los dos tetracloruros. En la patente francesa 1.537.218, por ejemplo, se utiliza como disolvente selectivo una mezcla fundida de clorozirconato y de clorohafnato de sodio. Los vapores se enriquecen en HfCl_4 y la fase líquida lo hace en ZrCl_4 . Pero para obtener, por este procedimiento, rendimientos de separación económicamente aceptables, es preciso operar a una presión al menos igual a 5 bares y a una temperatura que puede alcanzar 700°C en algunos puntos del aparato. Como el disolvente contiene por su parte zirconio, es, además, difícil de obtener directamente en cabeza de columna HfCl_4 exento de ZrCl_4 . En la patente americana U.S. 2.816.814, se utiliza como disolvente dicloruro de estaño anhidro SnCl_2 , en estado fundido, como disolvente de los tetracloruros de zirconio y de hafnio, y se procede a una verdadera destilación fraccionada.

Sin embargo, la puesta en práctica de estos diferentes procedimientos al estado industrial plantea todavía problemas que no han sido totalmente resueltos.

El procedimiento objeto de la invención, se adapta a la técnica de la destilación extractiva, y pone en práctica un nuevo tipo de disolvente selectivo, bastante más eficaz que los que han sido utilizados en el arte anterior, y que permite, además, operar a una presión apenas superior a la presión atmosférica, y a temperaturas comprendidas entre 250 y 550°C .

Este procedimiento, que permite separar en continuo los tetracloruros de zirconio y de hafnio por absorción selectiva de sus vapores por un disolvente fundido que circula a contra-corriente de los vapores en una columna de destilar, se caracteriza porque el disolvente es un cloraluminato o un

5. clorferrato alcalino, o una mezcla de estas dos sales, con una proporción molar cloruro de aluminio y/o cloruro férrico/cloruro alcalino siempre superior a 0,95 e inferior a 1,30, y preferentemente comprendida entre 1,04 y 1,10, y porque se opera a una presión inferior a 5 bares, y con preferencia sensiblemente igual a la presión atmosférica, y a una temperatura comprendida entre 250 y 550°C.

10. La entidad solicitante ha encontrado igualmente que era preferible utilizar, como metal alcalino contenido en el disolvente, potasio preferentemente al sodio, lo que confiere al disolvente, de forma inesperada, el conjunto de las cualidades más favorables desde el punto de vista de la solubilidad total de los cloruros de zirconio y de hafnio, de su volatilidad relativa, de su estabilidad, para la regularidad de marcha de la instalación de destilación y, por vía de consecuencia, para la constancia de calidad del título del cloruro de zirconio desprovisto de hafnio obtenido.

15. Una de las características esenciales de la invención se refiere a la utilización de un disolvente casi estequiométrico de fórmula $n\text{AlCl}_3, p\text{MeCl}$ o $n\text{FeCl}_3, p\text{MeCl}$, ó $n(\text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3), p\text{MeCl}$ donde la proporción n/p es mantenida superior a 0,95 y preferentemente comprendida entre 1,04 y 1,10 por adición, continua o discontinua, de tricloruro de aluminio y/o de hierro ya sea en forma de vapores inyectados directamente en la columna a destilar o indirectamente con los vapores de tetracloruro de zirconio y de hafnio. MeCl representa un cloruro de metal alcalino, y el cuadro siguiente muestra como las sales de potasio son muy superiores a las de sodio para la puesta en práctica de la invención:

30.

Disolvente	Temperatura y presión en la columna a destilar		Solubilidad de (Zr, Hf) Cl ₄ para 100 g de disolvente
	°C	Torrs	
D Al Cl ₄ -----	(345°	750	42,3 g
	(345°	920	46,8 g
10. Na Al Cl ₄ -----	(345°	750	31,0 g
	(345°	920	35,1 g
K Fe Cl ₄ -----	350°	750	112,5 g
Na Fe Cl ₄ -----	350°	750	91,5 g

15. Otra característica de la invención consiste en la utilización de la variación muy importante de las tensiones de vapor y de las solubilidades de los tetracloruros de zirconio y de hafnio disueltos en estos disolventes en función de la temperatura (en el intervalo 250-550°C) y de la presión, lo que
 20. permite regenerar perfectamente estos disolventes y recuperar, al mismo tiempo, el ZrCl₄ y el HfCl₄ disueltos, ya sea por una contra-corriente de nitrógeno o bien por depresión, a estas temperaturas relativamente poco elevadas. Tal es así que
 25. a 500°C bajo 750 torrs la solubilidad de ZrCl₄ es de 5,2 g para 100 g de K AlCl₄. Cae a 0,6 g para 100 g a una presión de 13 torrs.

30. En razón de estas diferencias de solubilidad importantes con la temperatura y la presión, el procedimiento permite producir fácilmente ZrCl₄ a menos de 30 ppm de Hf/Hf + Zr y HfCl₄ a menos de 4,5% de Zr/Zr + Hf.

Otra característica de la invención consiste en la presencia en cabeza de la columna de destilación, de un absorbedor-condensador que tiene como finalidad retener disolvente que transita por el aparato, disolver allí los vapores de tetracloruro de zirconio y de hafnio y estabilizar la temperatura en cabeza de la columna, lo que permite obtener una fase enriquecida en tetracloruro de hafnio por condensación de los vapores que se escapan al absorbedor-condensador, tras la saturación del disolvente que transita por el absorbedor-condensador. De hecho, este aparato funciona como una columna de destilar casi isoterma, es decir refrigerada por un fluido termostático.

Otra característica de la invención consiste en que la separación del tetracloruro de la solución en el pie de la columna a destilar se efectúa por arrastre metódico a contracorriente en un circuito de regeneración del disolvente que da vapores de tetracloruro de zirconio desprovisto de hafnio y disolvente desprovisto de zirconio que se recicla por la parte superior de la columna a destilar a través del absorbedor-condensador.

La figura y los ejemplos que siguen, dados a título ilustrativo pero no limitativo, permitirán comprender mejor la puesta en práctica de la invención.

La figura 1 esquematiza la instalación en la que se efectúa la separación de $ZrCl_4$ y de $HfCl_4$ según el procedimiento que constituye el objeto de la invención.

La columna 2 es alimentada de vapores de tetracloruro de zirconio bruto hafniado procedente de un sublimador 1. La bomba 7 asegura la circulación del disolvente a través del absorbedor-condensador 8, la columna 2, el calderín 3, la co-

lumna de agotamiento 5 y el depósito 6. Los vapores de tetracloruro de zirconio y de hafnio procedentes de la columna 2 saturan el disolvente reciclado en el absorbedor-condensador 8. Este aparato es refrigerado por medio de un circuito termóstático no representado que regula su temperatura en las inmediaciones de 350°C.

Los vapores de tetracloruro de zirconio producidos en el calderín 3 ascienden por la columna de destilación 2 a contra-corriente de la solución saturada que se empobrece en tetracloruro de hafnio a medida que desciende en la columna 2. Se regula la temperatura del calderín 3 a 500°C aproximadamente de tal modo que el disolvente que sale de este calderín por la válvula 4 no contenga más que algún tanto por ciento de tetracloruro de zirconio.

En la columna de agotamiento 5, el disolvente está casi totalmente agotado en tetracloruro de zirconio por medio de un cierto caudal de nitrógeno (del orden de 1 a 4 m³/hora, sobre la base de una producción horaria de 6 a 10 kg de ZrCl₄ desprovisto de hafnio) reciclado por el sobreprensador 11. Este nitrógeno arrastra los vapores de ZrCl₄ al condensador 9. Este ZrCl₄ desprovisto de hafnio pulverulento, es trasgado en 10.

En la figura se ve que en lugar de introducir nitrógeno en 12 y hacerle circular por medio del sobreprensador 11, se podría también regenerar el disolvente y recuperar el tetracloruro de zirconio en 10, reemplazando el sobreprensador 11 por una bomba de vacío.

Del absorbedor-condensador 8 sale, una cierta cantidad de ZrCl₄ enriquecida en hafnio, que se trasiega en 15, tras la condensación en el condensador 14 unido a la atmósfera por

la tubuladura de salida 16.

5. EJEMPLO 1 : - Si se trabaja con un disolvente que tiene una proporción molar AlCl_3/KCl igual a 0,93, se recoge en 10 aproximadamente 7,3 kg/hora de ZrCl_4 a 350 ppm de Hf/Hf + Zr, y en 15 aproximadamente 0,5 kg/hora de ZrCl_4 al 31,3% de Hf/Hf + Zr. Esta forma operatoria no conviene por tanto para obtener ZrCl_4 desprovisto de hafnio de un modo suficiente para permitir la fabricación ulterior de zirconio de pureza denominada "nuclear" a menos de 200 ppm de hafnio. El tetracloruro alimentado en 1 titularía 2,2% de Hf/Hf + Zr.

10. Los ejemplos que siguen, por el contrario, describen unas formas de operación conformes a la invención.

15. EJEMPLO 2: - El disolvente anterior ha sido enriquecido en AlCl_3 por inyección de vapores en una de las tubuladuras 17, de modo a elevar la proporción molar AlCl_3/KCl de 0,93 a 1,08. Con el mismo tetracloruro de partida, se ha podido trasegar en 10: 6,5 kg/hora de ZrCl_4 a 25 ppm de Hf/Hf + Zr y en 15: 0,8 kg/hora de ZrCl_4 a 19,2% de Hf/Hf + Zr.

20. EJEMPLO 3: - Una instalación conforme a la de la figura 1 ha sido alimentada con ZrCl_4 a 0,1% de Hf/Hf + Zr. En 10 se ha trasegado: 7,1 kg/hora de ZrCl_4 que contienen 1,0 a 1,1 ppm de Hf/Hf + Zr, cuya dosificación no ha podido ser efectuada más que por un método de activación nuclear. En el condensador de cabeza 14, se han trasegado 0,6 kg/hora de ZrCl_4 al 1,3% del Hf/Hf + Zr.

25. EJEMPLO 4: - En una instalación conforme a la de la figura 1, se ha modificado la posición del plato de alimentación 18 de la columna de modo que la sección de enriquecimiento 19 comprenda 2,4 veces más de platos que la sección de agotamiento 20.

30.

La columna ha sido alimentada con una mezcla $\text{HfCl}_4 + \text{ZrCl}_4$ que titula al 27,5% de Hf/Hf + Zr.

5. En cabeza de columna 15 se ha trasegado, aproximadamente 1,5 kg/hora de HfCl_4 que no contiene ya más que 1,9% de Zr/Zr + Hf mientras que en 10 se recogían aproximadamente 6,1 kg/hora de ZrCl_4 al 2,7% de Hf/Hf + Zr reciclable en una operación conforme al ejemplo 1.

10. EJEMPLO 5: - La instalación conforme a la figura, ejemplo 1, ha sido vaciada de su disolvente (AlCl_3 , KCl) y éste ha sido sustituido por disolvente FeCl_3 , KCl de proporción molar n/p igual a 1,04.

15. La columna ha sido alimentada de vapores de tetracloruro de zirconio a partir del sublimador 1. Este tetracloruro titula 2,2% de Hf/Hf + Zr. En 10 se han trasegado aproximadamente 7,0 kg/hora de ZrCl_4 a 150 ppm de Hf/Hf + Zr y, en 15, 0,4 kg/hora de ZrCl_4 al 35,2% de Hf/Hf + Zr.

NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia número 73 40395 de 14 de noviembre de 1.973, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita PATENTE DE IN-
25.
30. VENCION por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA

SEPARACION EN CONTINUO DE TETRACLORUROS DE ZIRCONIO Y DE HAF-
NIO, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la separación en continuo de
tetracloruros de zirconio y de hafnio, de sus mezclas por ab-
sorción selectiva de sus vapores por medio de un disolvente
fundido que circula a contra-corriente de las vapores en una
columna a destilar, caracterizado porque el disolvente es un
cloraluminato y/o un clorferrato alcalino cuya proporción mo-
lar cloruro de aluminio y/o cloruro férrico/cloruro alcalino
10. es mantenida siempre superior a 0,95 e inferior a 1,30 y pre-
ferentemente comprendida entre 1,04 y 1,10 mediante adición
continua o discontinua de $AlCl_3$ -y/o de $FeCl_3$ - y porque se
opera a una presión inferior a 5 bares y preferentemente a una
presión sensiblemente igual a la presión atmosférica y a tem-
15. peraturas comprendidas entres $250^{\circ}C$ y $550^{\circ}C$.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el disolvente es un cloraluminato y/o un clor-
ferrato de potasio.

20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la extracción del tetracloruro de zirconio des-
provisto de hafnio se efectua por arrastre por medio de un gas
inerte y más particularmente por medio de nitrógeno seco, y
recuperación en un condensador.

25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la extracción del tetracloruro de zirconio des-
provisto de hafnio se realiza a presión reducida y recuperación
en un condensador.

30. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque en la cabeza de la columna de destilación está
previsto un absorbedor-condensador que tiene como finalidades

retener disolvente que transita por el aparato, disolver allí los vapores de tetracloruro de zirconio y de hafnio y estabilizar la temperatura en cabeza de la columna.

5. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque una fase enriquecida en tetracloruro de hafnio se obtiene por condensación de los vapores que se escapan del absorbedor-condensador después de la saturación del disolvente que transita por el absorbedor-condensador.

10. 7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque cuando funciona en continuo, la separación del tetracloruro de zirconio de la solución de cola de la columna a destilar, se efectúa por arrastre metódico a contra-corriente en un circuito de regeneración del disolvente que da vapores de tetracloruro de zirconio desprovisto de hafnio y disolvente desprovisto de zirconio que se recicla en 15. la parte superior de la columna a destilar a través del absorbedor-condensador.

20. 8^a.- Procedimiento para la separación en continuo de tetracloruros de zirconio y de hafnio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid, 14 NOV. 1974

UGINE ACIERS

L. GÓMEZ ACEBO Y SOUDET

En p. Firmado: L. Gasia Fernández

