

COMUNICACION DE
PATENTE DE INVENCION

Fecha de presentación

Solicitante COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA cesionaria de Acta N° 305037

1) Inventores: Elena BECQUART, Patricia ECHENIQUE, Fernando FRUCHTENICHT, Daniel GIL, Daniel VIGO, Angel BOUZA.-

2) Documento de identidad:

3) Caja Jubilación: Afiliado N°

4) Inscripto en el Registro Industrial de la Nación (Decreto-Ley 19.971/72) N°.....

5) Domicilio: Real: Centro Atómico Constituyentes
Avenida General Paz y Avenida Constituyentes
San Martín - Provincia de Buenos Aires

Legal: Avenida del Libertador 8250 - Capital Federal

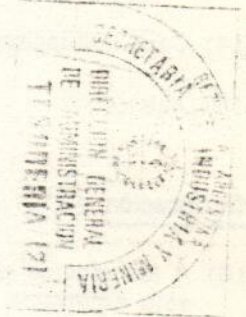
II. Objeto

6) Título de la invención: PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CIRCONIO-HAFNIO POR EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO.

7) Caracter de la Patente:

- a) Definitiva por el término de 15 años
- b) Adicional a la Patente N°
- c) Reválida de la Patente N°
- d) Precaucional.

País



8) Ley 17.011. Fecha prioridad:

III. Documentación acompañada

- 3) Se acompaña:
 - a) Comprobante pago servicio requerido
 - b) Impuesto de Ley por la
 - c) Formulario anexo en duplicado
 - d) Carátula en duplicado



F. 15/87 5237

Q 237766



MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION

SOBRE

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CIRCONIO - HAFNIO POR
EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO

SOLICITADA POR

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

CESIONARIA DE

BECQUART, Elena

ECHENIQUE, Patricia

FRUCHTENICHT, Fernando

GIL, Daniel

VIGO, Daniel

BOUZA, Angel

POR EL PLAZO DE QUINCE AÑOS



Para obtener circonio de pureza nuclear, apto para aleaciones utilizables en la fabricación de las vainas de los elementos combustibles nucleares, es necesario separarlo del hafnio ya que éste posee una sección eficaz de captura de neutrones térmicos de 115 barns, muy superior a la del circonio, de 0,18 barn.

Los dos elementos presentan características químicas muy similares, por lo que se hace muy dificultosa su separación.

El objeto del presente invento es la provisión de un proceso particularmente económico y simple para producir circonio y hafnio de alta pureza para reactores, a partir de una mezcla de esos elementos, por medio de una extracción líquido-líquido.

De los procesos de extracción por solventes desarrollados en el mundo para la obtención de circonio metálico, el que emplean los productores más importantes, es el método de extracción líquido-líquido en contracorriente con "hexona" (metil isobutil cetona) y tiocianato.

El método de separación se basa en los diferentes coeficientes de distribución de los complejos de tiocianato de circonio y hafnio, entre una solución acuosa (medio de ácido clorhídrico) y otra orgánica (solución de ácido tiociánico en hexona).

Los complejos de hafnio son preferentemente extraídos en este medio, mientras que la mayor parte del circonio permanece en la solución acuosa.

Este proceso presenta algunas desventajas ya que consume una gran cantidad de reactivos y los problemas de corrosión son importan-



tes.

Teniendo en cuenta lo expuesto, el proceso de extracción líquido-líquido con aminas que aquí se presenta, es muy satisfactorio tanto del punto de vista químico como operacional.

El método de separación se basa en los diferentes coeficientes de distribución de las especies iónicas sulfatadas de circonio y hafnio entre una solución acuosa en medio de ácido sulfúrico y otra orgánica de aminas en kerosene, siendo el circonio extraído a fase orgánica con preferencia al hafnio.

En el presente procedimiento, cualquier sal de circonio con hafnio se disuelve en solución acuosa con ácido sulfúrico. Es posible obtener la solución acuosa de circonio con hafnio en relación natural por tratamiento con ácido sulfúrico del producto de fusión del circón con hidróxido de sodio.

Esta solución inicial puede contener entre 9 y 45 g de circonio por litro y entre 0,5 y 2,5 moles de ácido sulfúrico por litro.

La solución orgánica que extrae circonio preferentemente contiene entre 0,05 y 0,5 moles por litro de una amina terciaria insoluble en agua y entre 1 y 10% de un alcohol monohidroxílico de cadena larga.

Se puede usar cualquier amina terciaria insoluble en agua con un peso molecular entre 250 y 700. Las aminas preferentemente usadas en el presente procedimiento son la tri-n-octilamina, la tri-isooctilamina y mezclas de ellas.

De acuerdo al presente procedimiento una solución acuosa con



teniendo ácido sulfúrico libre, sulfato de circonio y sulfato de hafnio se contacta en contracorriente con kerosene conteniendo una amina terciaria insoluble en agua y un alcohol monohidroxílico de cadena larga, insoluble en agua, usando un extractor multietapas en contracorriente.

Una de las más importantes características del proceso del presente invento es que se puede obtener circonio de muy alta pureza llevando a cabo el proceso en dos etapas, usando una etapa de extracción y otra de lavado.

Es así que, de acuerdo al presente procedimiento, después de llevar a cabo la etapa de extracción como se describió más arriba, la solución orgánica cargada con circonio es lavada con una solución de ácido sulfúrico diluido para reextraer completamente a la solución acuosa, trazas de hafnio que acompañan al circonio en la solución orgánica.

La concentración de ácido sulfúrico usada en la etapa de lavado es del orden de 0,5 a 2,5M y un extractor multietapas en contracorriente es usado también para esta parte del proceso. Generalmente es inevitable en esta etapa extraer a la solución acuosa una pequeña cantidad del circonio junto con el hafnio.

La solución de hafnio en solución de ácido sulfúrico diluida obtenida después de completar la etapa de lavado y que contiene una pequeña cantidad de circonio se recicla a la etapa de extracción.

En este procedimiento no se requiere equipamiento especial y se puede emplear cualquier extractor líquido-líquido multietapas



en contracorriente. Como es usual con estos procesos, el número de etapas teóricas puede variar en un amplio rango, dependiendo de las concentraciones de las soluciones individuales y del grado de pureza del producto final deseado.

En este proceso en particular, se requieren de tres a diez platos teóricos en cada una de las etapas de extracción y de lavado.

Llevándose a cabo estas dos etapas, prácticamente todo el hafnio es eliminado del solvente orgánico y el circonio en el solvente orgánico está libre de hafnio. Se obtiene como producto circonio conteniendo menos de 0,01% en peso de hafnio y también hafnio conteniendo menos de 10% en peso de circonio.

El circonio libre de hafnio contenido en la solución orgánica a la salida de la etapa de lavado, se reextrae luego en contracorriente con una solución acuosa conteniendo ácido clorhídrico y un cloruro de amonio o de metal alcalino.

Esto resulta en la conversión del circonio en una forma soluble en agua de forma tal que se separa del solvente orgánico y es extraído a la solución acuosa. La amina en la fase orgánica debe ser luego reacondicionada para retornar al circuito. Para ello, se trata en planta de mezcladores-decantadores en cascada, similares a los utilizados en extracción y lavado, con una solución acuosa de un carbonato alcalino, luego con agua y finalmente con una solución acuosa diluida de ácido sulfúrico.

En la descripción del presente procedimiento se ha hablado de circonio conteniendo hafnio en relación natural, sin embargo, el



proceso se puede aplicar a cualquier mezcla de circonio y hafnio. Está claro para el técnico experimentado que tanto las concentraciones de circonio y de hafnio y la relación circonio-hafnio como el número de platos teóricos pueden variar de acuerdo a los requerimientos de pureza.

Todas estas modificaciones están dentro del dominio del arte y se pueden emplear sin apartarse del objeto de la presente invención.

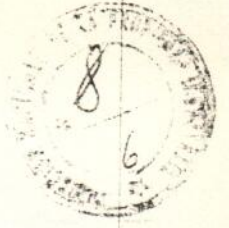


El siguiente ejemplo es ilustrativo de la presente invención pero de ninguna manera la limita.

EJEMPLO

Una solución acuosa con 25 gramos de circonio, conteniendo hafnio en relación natural, por litro, y 1,6 moles de ácido sulfúrico por litro, se contacta en contracorriente con kerosene conteniendo 0,25 moles por litro de una mezcla de aminas terciarias conteniendo octil-amina y decil-amina, y 3% v/v de isodecanol, en una serie de cuatro mezcladores-decantadores, con una relación volumétrica de 1 a 2, a temperatura ambiente. Luego, la solución orgánica obtenida de la sección de extracción se introduce en una serie de nueve mezcladores-decantadores, donde se contacta en contracorriente con una solución acuosa conteniendo 1,6 moles de ácido sulfúrico por litro, para purificar el circonio en fase orgánica de las trazas de hafnio que pudiera todavía contener. La solución acuosa resultante de esta sección de lavado es enviada a la sección de extracción. De esta forma, el circonio en la solución orgánica es purificado hasta 99,99% como $\frac{\text{ZrO}_2}{(\text{Zr+Hf})\text{O}_2}$

Esta solución orgánica cargada con circonio libre de hafnio se reextrae con una solución acuosa conteniendo 4 moles de cloruro de amonio por litro y 1 mol de ácido clorhídrico por litro, con una relación volumétrica de 5 a 1, de forma tal que prácticamente el 100% del circonio de la fase orgánica se transfiere a la fase acuosa, obteniéndose una solución acuosa con 12,5 g de circonio por litro.



REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara que lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva, es:

1) Un procedimiento para la separación de circonio-hafnio por extracción líquido-líquido CARACTERIZADO por la disolución de un mineral de circonio conteniendo hafnio en relación natural, o de una sal de circonio con hafnio en una solución acuosa en medio de ácido sulfúrico, formando así una solución conteniendo entre 9 y 45 g de circonio por litro y entre 0,5 y 2,5 moles de ácido sulfúrico por litro, la extracción de esa solución acuosa en multietapas en contracorriente con una solución orgánica conteniendo entre 0,1 y 0,5 moles por litro de una amina terciaria insoluble en agua y entre 1 y 10% de un alcohol monohidroxílico de cadena larga en kerosene, siendo el circonio y una pequeña cantidad del hafnio extraídos a la solución orgánica, el lavado de la solución orgánica cargada resultante por tratamiento en contracorriente en multietapas con una solución acuosa conteniendo entre 0,5 y 2,5 moles de ácido sulfúrico por litro, enviándose la solución acuosa resultante del lavado a la sección de extracción nuevamente, la separación de la solución orgánica resultante cargada con circonio libre de hafnio, la reextracción de ese circonio de pureza nuclear por extracción líquido-líquido en contracorriente con una solución acuosa conteniendo ácido clorhídrico y un cloruro de amonio o de metal alcalino y la regeneración de la solución orgánica extrayéndola sucesivamente con solución acuosa de carbonato de sodio al 10% p/v, con agua y con solu-



ción acuosa conteniendo entre 0,5 y 1 mol de ácido sulfúrico por litro, para poder reciclarla a la sección de extracción.

2) Un procedimiento según la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque la amina se elige entre aminas con cadena de ocho a doce átomos de carbono y mezcla de ellas.

3) Un procedimiento según la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque la sal de circonio con hafnio es sulfato de circonio.

4) Un procedimiento según la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque la disolución de un mineral de circonio conteniendo hafnio en relación natural se efectúa por fusión alcalina del mineral y su posterior tratamiento para la obtención de una solución acuosa en medio de ácido sulfúrico conteniendo el circonio y el hafnio.

5) Un procedimiento según la reivindicación 1 CARACTERIZADO porque la solución acuosa para reextraer circonio de la fase orgánica cargada con circonio libre de hafnio, contiene ácido clorhídrico y cloruro de amonio.

H. Trigueros