



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103998632 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201280050193. 0

代理人 臧建明

(22) 申请日 2012. 10. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011/07455 2011. 10. 11 ZA

G22B 4/00 (2006. 01)

G22B 4/04 (2006. 01)

G22B 34/14 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/055511 2012. 10. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/054282 EN 2013. 04. 18

(71) 申请人 南非原子能股份有限公司

地址 南非布里茨

(72) 发明人 J·T·奈尔 W·L·雷蒂夫

约翰·路易斯·哈文加

W·杜普莱西斯

约翰尼斯·彼得勒斯·勒·鲁

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

化学原料的处理

(57) 摘要

一种含锆原料的处理方法,包括将包含分解锆石('DZ')的原料氟化以获得氟锆化合物和氟硅化合物。将氟锆化合物与氟硅化合物分离。可选地,将氟锆化合物与非氟卤素、碱金属非氟卤化物或碱土金属非氟卤化物进行反应,从而获得锆的非氟卤化物。在等离子还原阶段中,在还原剂的存在下,对所述氟锆化合物或者,当存在所述锆的非氟卤化物时,对所述锆的非氟卤化物进行等离子还原,获得金属锆。

1. 一种含锆原料的处理方法,其包括:

将包含分解锆石('DZ')的原料氟化以获得氟锆化合物和氟硅化合物;

将所述氟锆化合物与所述氟硅化合物分离;

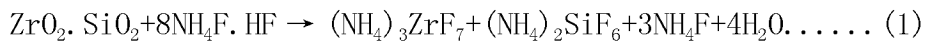
可选地,将所述氟锆化合物与非氟卤素、碱金属非氟卤化物或碱土金属非氟卤化物进行反应,从而获得锆的非氟卤化物;以及

在等离子还原阶段中,在还原剂的存在下,对所述氟锆化合物或者,当存在所述锆的非氟卤化物时,对所述锆的非氟卤化物进行等离子还原,获得金属锆。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述原料为主要含有 ZrO_2 、 SiO_2 的等离子分解锆石('PDZ')。

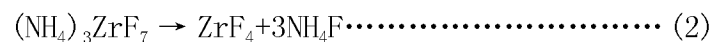
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述原料的氟化包括将所述 PDZ 与化学式为 $NH_4F \cdot xHF$ 的酸式氟化铵进行反应,其中 $1 < x \leq 5$ 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述原料的氟化包括将所述 PDZ 与氟化氢铵 $NH_4F \cdot HF$ 根据反应(1)进行反应:



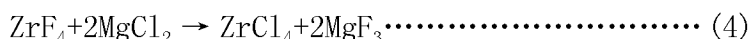
其中, $(NH_4)_3ZrF_7$, $(NH_4)_2SiF_6$, $3NH_4F$ 和 $4H_2O$ 构成反应产物混合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中,所述氟锆化合物 $(NH_4)_3ZrF_7$ 与所述氟硅化合物 $(NH_4)_2SiF_6$ 的分离通过以下步骤实现:加热所述反应产物混合物到足够高的温度,使得所述 $(NH_4)_2SiF_6$, NH_4F 和 H_2O 作为气体产物组分挥发,而所述 $(NH_4)_3ZrF_7$ 作为固体组分留下;进一步加热所述固体组分,使得所述 $(NH_4)_3ZrF_7$ 根据反应(2)进行分解:



并且将 ZrF_4 与 NH_4F 分离。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述氟锆化合物 ZrF_4 与碱土金属非氟卤化物在高温阶段进行反应,且其中所述碱土金属非氟卤化物为 $MgCl_2$,所述反应根据反应(4)进行:



7. 根据权利要求2-6中任一项所述的方法,其中,所述 PDZ 原料还包含部分铪 Hf。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中,所述还原剂为选自于 Mg、Ca 和 Zn 组成的群组中的金属。

9. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中,所述还原剂为选自于 H_2 和 NH_3 组成的群组中的还原性气体。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中,所述对锆卤化合物进行等离子还原是在等离子反应器中实施的。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述等离子反应器提供非转移弧等离子体用于实施所述等离子还原。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的方法,其中,在所述等离子还原阶段,生成包括粉末金属形式的锆和还原剂卤化物的产物组分,将所述产物组分经高温分离阶段处理,生成作为副产物的所述还原剂卤化物和作为有用的最终产物的纯化金属海绵形式的锆。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中,所述等离子还原在连续的基础上实施。

化学原料的处理

技术领域

[0001] 本发明涉及化学原料的处理,尤其涉及一种含锆原料的处理方法。

发明内容

[0002] 根据本发明,提供一种含锆原料的处理方法,包括:

[0003] 将包含分解锆石('DZ')的原料氟化以获得氟锆化合物和氟硅化合物;

[0004] 将氟锆化合物与氟硅化合物分离;

[0005] 可选地,将所述氟锆化合物与非氟卤素、碱金属非氟卤化物或碱土金属非氟卤化物进行反应,从而获得锆的非氟卤化物;以及

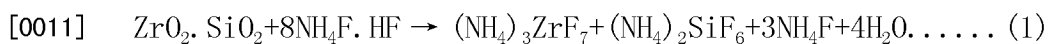
[0006] 在等离子还原阶段中,在还原剂的存在下,对所述氟锆化合物或者,当存在所述锆的非氟卤化物时,对所述锆的非氟卤化物进行等离子还原,获得金属锆。

[0007] 该原料最初可以为等离子分解锆石('PDZ')的形式。可替代地,所述方法可包括对锆石进行等离子分解以获得PDZ。PDZ 主要或甚至全部含有 $ZrO_2 \cdot SiO_2$,但也可以含有部分铪,典型地为 $HfO_2 \cdot SiO_2$ 的形式。

[0008] 所述氟锆化合物可以为不含氧的化合物,例如氟化锆,或者其可以为含氧化合物,例如氟氧化锆,或者这些化合物的混合物。

[0009] 所述原料的氟化可包括将所述PDZ与具有化学式为 $NH_4F \cdot xHF$ 的酸式氟化铵进行反应,其中 $1 < x \leq 5$ 。

[0010] 可替代地,所述原料的氟化可包括将所述PDZ与氟化氢铵 $NH_4F \cdot HF$ 进行反应。从而该反应可根据反应(1)进行:



[0012] 其中, $(NH_4)_3ZrF_7$, $(NH_4)_2SiF_6$, $3NH_4F$ 和 $4H_2O$ 构成反应产物混合物。

[0013] 当所述PDZ包含铪时,就Hf而言将发生类似的反应,典型地为 $HfO_2 \cdot SiO_2$ 的形式。

[0014] 所述氟锆化合物 $(NH_4)_3ZrF_7$ 与所述氟硅化合物 $(NH_4)_2SiF_6$ 的分离可通过以下步骤实现:加热所述反应产物混合物到足够高的温度,使得 $(NH_4)_2SiF_6$, NH_4F 和 H_2O 作为气体产物组分挥发,而 $(NH_4)_3ZrF_7$ 作为固体组分留下;然后进一步加热所述固体组分,使得 $(NH_4)_3ZrF_7$ 根据反应(2)进行分解:



[0016] 并且将 ZrF_4 与 NH_4F 分离。

[0017] $(NH_4)_2SiF_6$ 挥发的温度为 $280^\circ C$ 左右,从而允许其随 NH_4F 和 H_2O 一同作为气体产物挥发。然后 $(NH_4)_2SiF_6$ 根据反应(3)可以被分解生成四氟化硅(SiF_4)或其它的硅化合物和氟化铵(NH_4F):



[0019] 如果需要,产物氟化铵(NH_4F)可以被回收用于反应(1)中。

[0020] $(NH_4)_3ZrF_7$ 在大约 $300^\circ C$ 以上分解。

[0021] 用氟化氢铵处理PDZ可参照PCT/IB2010/053448,其通过引用结合在本文中。

[0022] 用酸式氟化铵处理 PDZ 可参照 PCT/IB2010/054067,其通过引用结合在本文中。

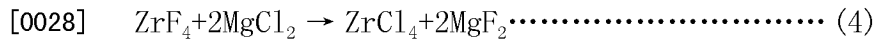
[0023] 应了解,当所述 PDZ 含有铪时,PDZ 与氟化氢铵或酸式氟化铵反应时也会生成铪的氟化物,例如,四氟化铪。

[0024] 则该方法可包括,当四氟化锆 (ZrF_4) 和四氟化铪 (HfF_4) 均生成时,将四氟化锆与四氟化铪分离。例如,如果需要典型地具有铪含量少于 100ppm 的核级锆金属,即铪贫化锆金属,作为最终产物时,则需要这种分离。

[0025] 这种分离可通过升华、选择性的沉淀和结晶、液/液萃取、蒸发渗透萃取 (evaporative pertraction)、蒸馏或类似方法来实现。

[0026] 可以与氟锆化合物反应的非氟卤素可以,至少在理论上,为除了氟之外的任何卤素,即氯、溴或碘;然而,优选氯。类似的,当所述氟锆化合物与碱金属非氟卤化物或碱土金属非氟卤化物进行反应时,卤化物中的卤素可以为除了氟之外的任何卤素,即氯、溴或碘;然而,优选氯。例如,可使用碱土金属非氟卤化物,其从而可以为氯化镁, $MgCl_2$ 。

[0027] 当实施四氟化锆 (ZrF_4) 与碱土金属非氟卤化物的反应时,可在高温阶段实现,例如在电弧中。当所述碱土金属非氟卤化物为 $MgCl_2$ 时,该反应按反应(4)进行:



[0029] 据发现,四氟化锆 (ZrF_4) 向四氯化锆 ($ZrCl_4$) 的转化降低了用以生成粉末状金属锆的等离子还原的反应温度。

[0030] 还原剂可以为选自 Mg、Ca 和 Zn 组成的群组中的金属。可替代地,还原剂可以为选自 H_2 和 NH_3 组成的群组中的还原性气体。

[0031] 在还原过程中,形成金属锆和等当量的还原剂卤化物,如氯化物,的混合物。

[0032] 将所述氟锆化合物或者,当存在所述锆的非氟卤化物时,使所述锆的非氟卤化物等离子还原可以在等离子反应器中实施。所述等离子反应器可提供非转移弧等离子用于实施所述等离子还原。优选地,所述等离子反应器为轴流反应器,典型地,具有单个轴向安装的焰炬 (torch)。等离子体可以随等离子气体或者等离子气体的混合物产生,例如,氩气、氮气和氦气。当从所述反应器中移出时,在所述等离子反应器中产生的金属锆例如可以为粉末金属的形式。

[0033] 初始原料可以从单一原料源或者从多个原料源中获得。当该原料从不同原料源获得时,该原料或者可以沿各自的原料进料线分别引入所述反应器中,或者作为原料混合物沿单一的原料进料线引入。

[0034] 次级原料,即所述氟锆化合物或所述锆的非氟卤化物,可在等离子焰上方、直接进入等离子焰或在等离子焰下方被引入等离子反应器。因此,除其它作用外,等离子还用于将所述次级原料加热至还原反应可以发生的温度。

[0035] 所述等离子还原优选在连续的基础上实现。然而,所述等离子还原预期也可以在批式的基础上实现。优选地,本发明所述方法是连续的方法。

[0036] 用于等离子还原阶段的原料,即所述次级原料,因此包括四氟化锆 (ZrF_4) 或四氯化锆 ($ZrCl_4$)。另外,该原料可以包括部分四氟化铪 (HfF_4) 或四氯化铪 ($HfCl_4$)。通常可以是这样的情况,例如 (i) 如果所述次级原料包括含有铪 (Hf) 作为杂质的四氟化锆 (ZrF_4) 或四氯化锆 ($ZrCl_4$),这与初始的主要矿物原料有关,或者 (ii) 如果所述次级原料包括四氯化锆,其中的铪成分已经被还原。

[0037] 当所述次级原料包括四氟化锆并且还原剂是镁时,等离子还原反应将根据反应(5)进行:



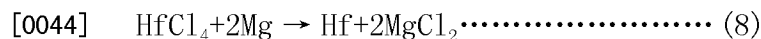
[0039] 当所述次级原料包括四氯化锆并且还原剂是镁时,等离子还原反应将根据反应(6)进行:



[0041] 当所述次级原料包括四氟化铪并且还原剂是镁时,等离子还原反应将根据反应(7)进行:



[0043] 当所述次级原料包括四氯化铪并且还原剂是镁时,等离子还原反应将根据反应(8)进行:



[0045] 当还原剂是氢气时,等离子还原反应将根据反应(9)进行:



[0047] 还原剂,即例如 Mg、Ca、Zn、H₂ 或 NH₃,通常会以化学计量使用,但是也可以以超过或少于化学计量的量使用。

[0048] 在等离子还原阶段,生成包括粉末金属形式的锆和还原剂卤化物的产物组分。然后将所述产物组分经高温分离阶段处理,生成作为副产物的还原剂卤化物,以及作为有用的最终产物的纯化金属海绵形式的锆。

[0049] 本发明所述方法的一个优势为:当使用氟氢化氨或酸式氟化铵将 PDZ 转化为四氟化锆时,该方法为“干式”的,即获得无水四氟化锆。通常干式方法比湿式方法产生的废弃物少。

[0050] 本发明所述方法的另一个优势为:全部或至少部分的还原剂卤化物,即 MgF₂ 或 MgCl₂,已经在相同阶段中在等离子反应器中挥发了,从而消除或减少后续的纯化和分离过程。

具体实施方式

[0051] 参照说明书所附的框图,现对本发明进行更详细的描述,该框图示出了根据本发明的含锆和铪的原料的处理方法。

[0052] 附图中,参考标记 10 通常表示根据本发明的含锆和铪的原料的处理方法。

[0053] 所述方法 10 包括等离子分解阶段 12,锆石进料线 14 通向阶段 12。

[0054] PDZ 传输线从所述阶段 12 通向反应阶段 18。氟化氢铵进料线 20 通向阶段 18,同时废气回收线 22 从阶段 18 引出。

[0055] 四氟化锆 (ZrF₄) 和四氟化铪 (HfF₄) 回收线 24 从阶段 18 通向 ZrF₄/HfF₄ 分离阶段 26。HfF₄ 产物回收线 28 从阶段 26 引出。

[0056] ZrF₄ 线 30 从阶段 26 通向转化阶段 32。可选的 ZrF₄ 产物回收线 34 从线 30 引出。

[0057] 氯化镁 (MgCl₂) 进料线 36 通向阶段 32,同时氟化镁 (MgF₂) 回收线 38 从阶段 32 引出。

[0058] 四氯化锆 (ZrCl₄) 回收线 40 从阶段 32 引出。

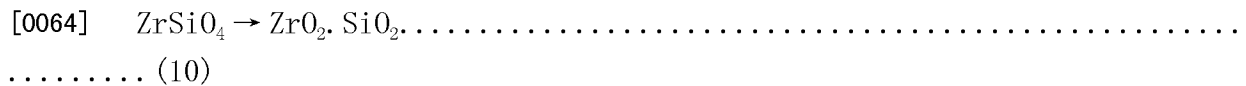
[0059] 线 40 通向包括连续的等离子还原反应器的等离子还原阶段 42。镁(Mg)添加线 44 通向阶段 42。

[0060] 在所述等离子还原反应器中,单一的多重的非转移弧等离子焰炬安装在水冷喷射器垫块上,在此处反应物通过两个正相对的进料孔被引入到等离子尾焰。所述喷射器垫块被安装在水冷反应器的轴线上,该水冷反应器的下部作为收集产物(金属锆)的产物接收罐。

[0061] 典型地,所述等离子反应器具有倾斜的废气出口,等离子气体、蒸汽和夹带的颗粒在此处提取,在热交换器中冷却,且固体在旋风过滤装置中收集。该反应器具有线性(轴向)流动几何特性。

[0062] 产物回收线 46 从阶段 42 引出通向高温分离阶段 48。纯化的海绵锆产物回收线 50 和 Mg/MgCl₂ 回收线 52 一样从阶段 48 引出。

[0063] 在使用中,将锆石(ZrSiO₄)送入等离子分解阶段 12。通过等离子分解,其根据反应(10)转化为 PDZ,即 ZrO₂·SiO₂:



[0065] 通常,锆石还会含有部分 HfSiO₄ 形式的铪,其从而会转变为 HfO₂·SiO₂。因此,在等离子反应器阶段 12 生成的 PDZ 均含有 ZrO₂·SiO₂ 和 HfO₂·SiO₂,一般写作 Zr(Hf)O₂·SiO₂。由于其较高的化学反应性(与锆石相比),PDZ 是一种有益的进料,尤其对于氟化化学物。此外,当用于 PDZ 的生成时,锆石无需预研磨。

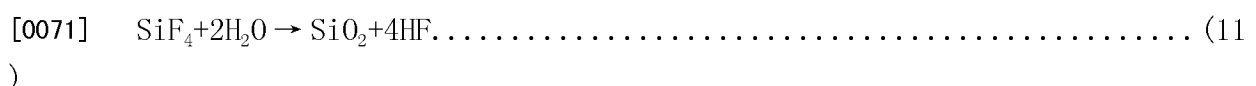
[0066] 在阶段 12 生成的 PDZ 沿着线 16 进入反应阶段 18,在反应阶段 18 根据上文所述的反应(6)被转化为 Zr 和 Si 类物质。应了解,由于所述 PDZ 还可能含有 HfO₂·SiO₂,与反应(1)的 Zr 类物质类似,Hf 类物质也会形成。

[0067] Zr/Hf 类物质与 Si 类物质的分离通过加热反应阶段 18 形成的产物来实现。首先, Si 类物质((NH₄)₂SiF₆)在 280℃左右挥发,并作为废气产物连同根据反应(1)形成的氟化铵(NH₄F)和水沿线 22 回收。

[0068] 然后,在 450℃左右,锆类物质根据反应(2)分解生成无水 ZrF₄(对于铪类物质发生类似的反应,获得无水 HfF₄)。

[0069] 所述 ZrF₄/HfF₄ 产物从阶段 18 沿线 24 回收,并进入分离阶段 26。

[0070] 沿线 22 从阶段 18 回收的废气可被进一步处理,例如 (NH₄)₂SiF₆ 可以分解生成 SiF₄ 和氟化铵 NH₄F,其可以被回收至阶段 18。SiF₄ 本身是一种用于电子工业的可售产品。可替代的,它可以根据反应(11)用于制备气相 SiO₂(火成二氧化硅):



[0072] 根据反应(11)生成的 HF 可被回收再生。

[0073] 应了解,如果需要可省掉阶段 26,例如,如果混合产物中包含粉末金属形式的锆和铪是可以接受的话。然而,如果需要核级锆金属作为最终产物,那么阶段 26 必须存在。将 ZrF₄ 与 HfF₄ 分离可通过升华、选择性沉淀和结晶、液/液萃取、渗透萃取或蒸馏的方法在阶段 26 实现。

[0074] HfF₄ 产物沿线 28 从阶段 26 回收,并可被进一步处理,例如,通过使用类似于等离

子还原阶段 42 的等离子还原阶段,以获得 Hf 金属。

[0075] 沿线 30 从阶段 26 回收的部分 ZrF_4 可被作为沿线 34 回收用于光学工业的产物,例如用于生产专业镜头、覆盖于镜头上的薄膜、光纤。然而,即使不是全部,大部分在阶段 26 生成的无水 ZrF_4 进入转化阶段 32,在此处通过与 $MgCl_2$ 反应被转化为 $ZrCl_4$ 。将 ZrF_4 转化为 $ZrCl_4$ 是因为这便于后续的等离子还原生成粉末金属,还能促进后续的阶段 48 中生成的粉末金属的纯化。阶段 32 中的反应根据反应(4)进行。

[0076] $ZrCl_4$ 从阶段 32 回收并进入等离子还原阶段 42,在此处,在用 Mg 作为还原剂,使其受到连续还原。应了解,如果需要,Mg 可被替换成其它的还原剂,如 Ca 或 Zn,或者诸如 H_2 和 NH_3 的还原性气体。

[0077] 阶段 42 中的连续等离子还原反应器提供用于实施所述等离子还原的非转移弧等离子。等离子体伴随等离子气体,或者例如氩气和氮气的等离子气体的混合物产生。典型地,所述原料可通过与所述反应器相连的进料结构被引入所述反应器。所述原料可在等离子焰上方、直接进入等离子焰或在等离子焰下方被引入所述等离子反应器。典型地,所述原料被引入所述等离子反应器的尾焰中。

[0078] 在所述等离子反应器内的停留时间和温度梯度为能使金属锆形成的熔融液滴积聚并凝结(固化)成颗粒。从而,金属锆在所述反应器的相对较冷的产物收集点以粉末形式收集。

[0079] 在阶段 42 中,锆粉连同 Mg/ $MgCl_2$ 一起生成,并沿线 46 进入高温分离阶段 48。典型地,高温分离阶段 48 包括真空电弧炉,或者电子束熔炼设备。包括 Mg/ $MgCl_4$ 的副产物沿线 52 回收,同时纯化的锆金属海绵沿线 50 回收。

[0080] 申请人已知一种由锆石制备纯化海绵锆的公知化学方法。这种公知方法包括研磨锆石,使经研磨的锆石与碳一起微粒化,将获得的球状产物在流化床中氯化,然后将其进行选择性的凝聚、水解,以及使用硫氰酸进行液/液萃取以获得 $ZrOCl_2$ 。将所述 $ZrOCl_2$ 用硫酸和氢氧化铵沉淀,将产物过滤并在炉中干燥。将 ZrO_2 在氯化流化床中进行处理以获得 $ZrCl_4$,用镁作为还原剂将该 $ZrCl_4$ 在克罗尔批式反应器(Kroll batch reactor)中进行还原以获得海绵锆的铸块。然后必须将该铸块进行研磨、真空蒸馏分离以去除 Mg/ $MgCl_2$,并进一步研磨以获得纯化海绵锆。

[0081] 与这种传统方法相关的缺点包括其由包括多个高温碳氯化(carbo-chlorination)和 3 个研磨操作的几个主要的单元操作组成。锆石必须在碳氯化之前研磨,然后与碳一起成小块(bricketted)。这是一种湿式方法,会导致大量废物产生。产生明显的废物流,并且诸如所述氯化流化床,反应器阶段中的动力学是缓慢的。它是能源密集的,并产生大量难以回收/再生的氯化物。此外,虽然是干式方法,克罗尔还原通常是一种批式方法。

[0082] 相比之下,方法 10 仅包括 6 个单元操作,并且是一种干式方法,因此比在传统湿式方法的情况下产生的废物少,从而使该方法在废物产生方面更加环保。取代传统方法中的 $ZrCl_4$ 批式还原,使用了连续的等离子还原步骤。至少部分氟值可被回收/再生。方法 10 中的反应器 18 使用了快速动力学因此其不是限制步骤,另外,由于所回收的锆金属已为粉末形式,产物无需研磨。进一步地,氟化氢铵和酸式氟化铵可作为废产物从 NF_3 或化肥厂获得。本发明的方法具有生成不含铅或铅贫化(depleted)的核级锆金属(通过使用阶段 26)

或者非核级锆金属(通过省略阶段 26)的适应性。

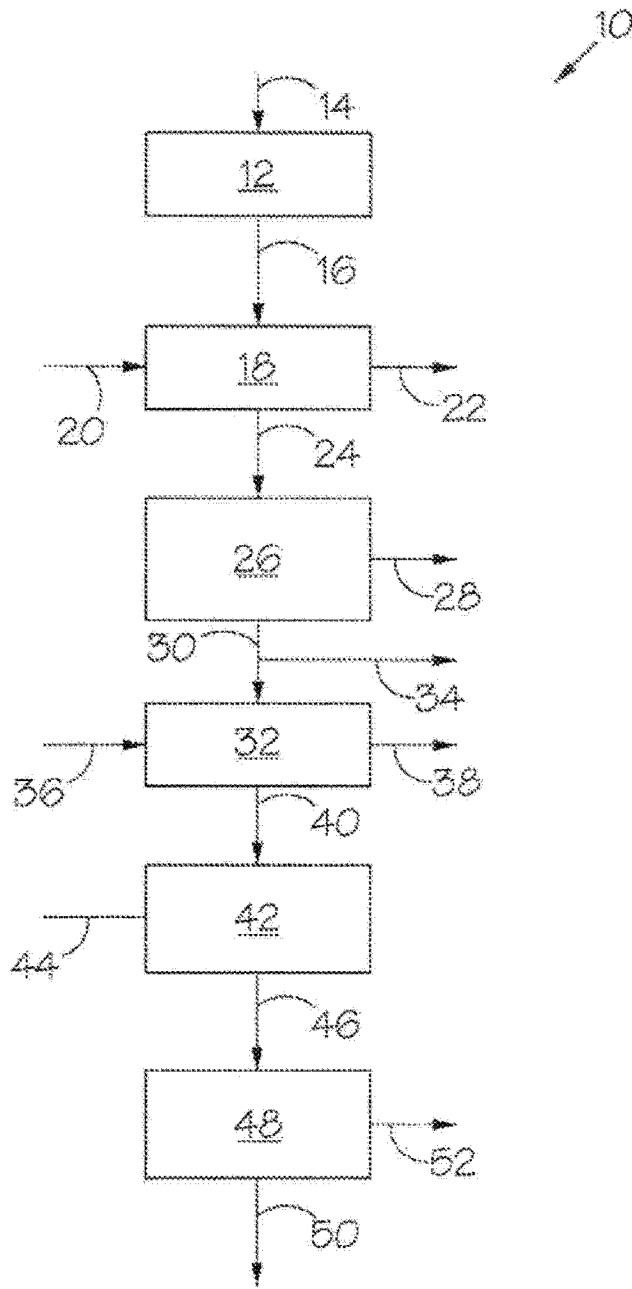


图 1