



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030711

(51)⁷ C22B 5/00; C22B 15/00; C22B 9/02;
C22B 7/00; C01G 25/04; C22B 34/14

(13) B

(21) 1-2016-02067

(22) 29/09/2014

(86) PCT/CN2014/087812 29/09/2014

(87) WO2015/085818 18/06/2015

(30) 201310682029.8 12/12/2013 CN

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/09/2016 342A

(76) ZHU, Xingfeng (CN)

No.47-6-9, Middle HouZhai road, ZhenXingZhai Residents' committee, HongShan Town, WuXi New District Wuxi, Jiangsu 214145, China

(74) Công ty TNHH Sở hữu trí tuệ HA VIP (HAVIP CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÁCH HỖN HỢP ZIRICON OXIT VÀ HAFINI OXIT
BẰNG PHƯƠNG PHÁP LUYỆN KIM NHIỆT ĐỘ CAO

(57) Sáng chế bộc lộ phương pháp phân tách ziricon oxit và hafini oxit bằng luyện kim nhiệt độ cao. Hỗn hợp ziricon oxit và hafini oxit, cacbon và brom nguyên chất phản ứng với nhau trong một giờ ở nhiệt độ 650°C để thu được ziricon và hafini brom, sau đó ziricon và hafini brom được thêm vào hỗn hợp muối nóng chảy để chung cất phân đoạn, và sau đó duy trì trong vòng hai giờ ở nhiệt độ dưới 357°C ở đáy tháp chung cất, để thu được vật chất không xác định; và duy trì mức nhiệt độ 357°C trong năm giờ để thu được vật chất xác định ziricon tetrabromua; chất kết tủa trong lò phản ứng được giữ lại, sau đó tiến hành chung cất phân đoạn trong cùng thiết bị, làm nóng tháp đến nhiệt độ 400°C trong hơn năm giờ để thu được hafini tetrabromua, sau đó ziricon tetrabromua và hafini tetrabromua được thay thế bởi magiê để thu được ziricon và hafini nguyên chất; bởi vì hiệu quả phân tách tốt và chi phí đầu tư thiết bị tiết kiệm hơn nên sáng chế này dễ dàng đạt được mục tiêu công nghiệp hóa.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp phân tách ziricon và hafini, cụ thể là phân tách hỗn hợp ziricon oxit và hafini oxit bằng phương pháp luyện kim nhiệt độ cao.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ziricon và hafini có đặc tính độc nhất đó là tính chịu nhiệt cao, tính chống bức xạ, tính chống ăn mòn. Trong ngành công nghiệp hạt nhân, hợp kim ziricon được sử dụng như lớp vỏ kim loại của lò phản ứng và vật liệu xây dựng, hafini được sử dụng như vật liệu kiểm soát của lò phản ứng. Ziricon và hafini cũng được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực hóa học, luyện kim, điện tử, v.v..

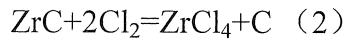
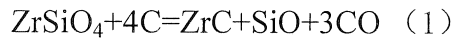
Ziricon và hafini có các tính chất hóa học tương tự nhau và thường cộng sinh trong quặng dưới dạng oxit. Thông thường trong các mỏ ziricon tự nhiên, tỷ lệ khối lượng của hafini chiếm từ 1,5% đến 3% so với ziricon; trái lại, ziricon xộp dạng hạt nhân yêu cầu độ $w(\text{Hf}) < 0,01\%$. Do đó, công nghệ phân tách ziricon và hafini chính là chìa khóa để sản xuất ziricon xộp dạng hạt nhân. Phương pháp phân tách ziricon, hafini hiện đã được nghiên cứu trên nhiều quốc gia. Hiện nay, có hai phương pháp phân tách chính: luyện kim bằng nước và luyện kim nhiệt độ cao.

Phân tách luyện kim bằng nước bao gồm phương pháp MIBK-HCL, phương pháp TOA, phương pháp TBP-HCL-HNO₃, phương pháp N235-H₂SO₄ cải tiến và phương pháp chiết lưu huỳnh oxit...

Nguyên lý chính của phân tách luyện kim nhiệt độ cao là phân tách ziricon và hafini trong tháp chưng cất bằng cách sử dụng sự khác biệt giữa áp suất hơi đã bị bão hòa của HfCl₄ và ZrCl₄ trong KAlCl₄ nóng chảy, và sau cùng thu được từ 30%-50% $w(\text{HfCl}_4)$ đã được làm giàu và ZrCl₄ mức độ nguyên tử.

Công ty sử dụng công nghệ này là COMPAGNIE EUROPEENNE DU ZIRICONUM-CEZUS. Sáng chế của công ty này có tiêu đề Quy trình phân tách và làm

sạch hafni và ziricon theo Patent US20090117018 (công bố ngày 7 tháng 2 năm 2008) cũng đã bộc lộ phương pháp tương tự. Bằng việc khử trùng lõi ziricon bằng cacbon clorua, ta thu được hỗn hợp $ZrCl_4$ và $HfCl_4$, quy trình phản ứng được thể hiện như trong phương trình (1) và (2):

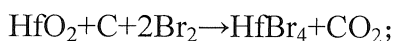
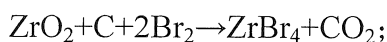


Để phân tách ziricon và hafni, $ZrCl_4$ và $HfCl_4$ được đưa vào phần giữa tháp dưới điều kiện áp suất không khí và nhiệt độ của tháp là $350^{\circ}C$. Tháp chưng cất có các đĩa tháp, và mỗi đĩa tháp có một lớp muối nóng chảy. Hợp phần $ZrCl_4$ được thu lại trong pha dung môi ở phía đáy tháp, trong khi đó $HfCl_4$ làm giàu hợp phần kết tủa được tạo ra trong pha hơi. Phương pháp này có các ưu điểm sau: tiêu thụ ít thuốc thử hóa học, ít gây ô nhiễm, quy trình phân tách ngắn, kết nối trực tiếp với quy trình giảm kim loại. Nhược điểm là thiết bị và hệ thống cung cấp được thực hiện ở nhiệt độ $350-500^{\circ}C$, nhiệt độ này yêu cầu các thiết bị phải có độ chống chịu cao, đồng thời phương pháp này có khả năng làm sạch và loại bỏ tạp chất kém, yêu cầu đầu tư lớn, và chỉ phù hợp với việc nung chảy ziricon và hafni có quy mô lớn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để khắc phục các nhược điểm trong tình trạng kỹ thuật, sáng chế đề xuất phương pháp phân tách hỗn hợp ziricon oxit và hafni oxit bằng luyện kim nhiệt độ cao, bao gồm các bước sau:

Hỗn hợp ziricon oxit và hafni oxit, cacbon và brom nguyên chất phản ứng với nhau trong một giờ ở nhiệt độ $650^{\circ}C$ để thu được hỗn hợp ziricon tetrabromua và hafni tetrabromua;



thêm hỗn hợp ziricon tetrabromua và hafni tetrabromua vào muối nóng chảy để chưng cất phân đoạn và đáy của tháp chưng cất được duy trì ở nhiệt độ dưới $357^{\circ}C$ trong hai giờ, để thu được vật chất không xác định ở trên đỉnh tháp, muối nóng chảy là hỗn

hợp nóng chảy của kali florua và kali nhôm sulphat với tỉ lệ khối lượng 1,2-1,6:1;

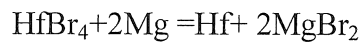
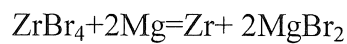
duy trì nhiệt độ 357⁰-360⁰C trong năm giờ, để thu được ziricon tetrabromua ở trên đỉnh tháp; giữ chất kết tủa trong lò phản ứng;

tiến hành tách chưng cất phân đoạn trong cùng thiết bị, làm nóng tháp đến nhiệt độ 400⁰- 403⁰C trong hơn năm giờ và sau đó thu được hafini tetrabromua ở trên đỉnh tháp.

Tốt hơn là, nhiệt độ của ziricon tetrabromua thu được duy trì ở mức 357⁰C.

Tốt hơn là, nhiệt độ của hafini tetrabromua thu được duy trì ở mức 400⁰C.

Tiến hành thay thế magiê của ziricon tetrabromua và hafini tetrabromua thu được để thu ziricon và hafini nguyên chất.



Khi được so sánh với tình trạng kỹ thuật, thì trong sáng chế này, brom hóa cacbon được sử dụng thay thế cho clorua hóa cacbon thông thường. Sự khác biệt về điểm sôi giữa ziricon brom và hafini brom lớn hơn so với sự khác biệt về điểm sôi giữa ziricon clorua và hafini clorua, vì vậy, hiệu quả phân tách cũng lớn hơn, và chi phí đầu tư thiết bị cũng ít hơn, dễ dàng đạt được mục tiêu công nghiệp hóa. Sáng chế này có thể khắc phục các thiếu sót ở Trung Quốc để tạo nên đóng góp to lớn trong việc bản địa hóa vật liệu hạt nhân ziricon và hafini.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế được mô tả cụ thể khi kết hợp các phương án ưu tiên. Các phương án chỉ được sử dụng để giúp sáng chế dễ hiểu hơn chứ không giới hạn phương thức hoạt động của sáng chế.

Phương án 1

Ziricon, hafini oxit được thêm vào trong lò phản ứng sứ chống ăn mòn ở nhiệt độ cao, sau đó cacbon tương ứng cũng được thêm vào. Để duy trì nhiệt độ lò phản ứng ở mức 650⁰C, brom nguyên chất bị bay hơi được thêm vào trong lò phản ứng nhiệt độ cao nhờ khí ni tơ; khi vật liệu brom thô được thêm vào, thì duy trì nhiệt độ lò phản ứng ở nhiệt độ 650⁰C trong một giờ, và sau đó khi nhiệt độ giảm xuống, ta thu được ziricon tetrabromua và hafini tetrabromua.

Bước tiếp theo là phân tách trong tháp chưng cất. Hỗn hợp zircon tetrabromua và hafni tetrabromua được thêm vào trong lò phản ứng sứ chống ăn mòn nhiệt độ cao, sau đó muối nóng chảy được thêm vào, và muối nóng chảy là hỗn hợp của kali florua và nhôm kali sunphate với tỉ lệ khối lượng là 1,2-1,6:1, sau đó lò được duy trì ở nhiệt độ dưới 357°C trong hai giờ để thu được vật chất không xác định, và sau đó duy trì lò ở nhiệt độ 357°C trong năm giờ để thu được vật chất xác định là hợp chất zircon tetrabromua có độ nguyên chất cao. Chất kết tủa được giữ lại trong lò phản ứng bởi vì chỉ có lượng nhỏ; khi các khối N được thu lại và có đủ các nguyên liệu thô thì tiến hành tách chưng cất trong cùng thiết bị, nung nóng tháp đến 400°C trong hơn năm giờ, để thu được hợp chất hafni tetrabromua có độ nguyên chất cao.

Tất cả các thiết bị chưng cất trong sáng chế đều là thiết bị trong nước, làm nóng bằng tia hồng ngoại, sử dụng vật liệu sứ và bộ lọc trong tháp chưng cất là bộ lọc sứ được gấp nếp.

Tổng hợp các vật liệu dạng hạt nhân: hỗn hợp zircon tetrabromua và hafni tetrabromua có độ nguyên chất cao thu được từ việc chưng cất, phân tách và bột magiê có phản ứng khử để thu được bột biển zircon và bột biển hafni có độ nguyên chất cao. Quá trình tổng hợp này có thể được sử dụng trong quy trình tinh lọc sâu và sản xuất các vật liệu hạt nhân zircon và hafni.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp phân tách ziricon oxit và hafini oxit từ hỗn hợp ziricon oxit và hafini oxit bao gồm các bước sau:

trộn hỗn hợp ziricon oxit và hafini oxit, cacbon và brom nguyên chất, phản ứng với nhau trong một giờ ở nhiệt độ 650°C , thu được hỗn hợp ziricon tetrabromua và hafini tetrabromua;

thêm hỗn hợp ziricon tetrabromua và hafini tetrabromua vào muối nóng chảy để tách chung cất phân đoạn, và duy trì việc chưng cất trong vòng hai giờ ở nhiệt độ 200°C - 357°C , thu được vật chất không xác định tại đỉnh tháp chưng cất, trong đó muối nóng chảy là hỗn hợp nóng chảy của kali florua và kali nhôm sulphat với tỉ lệ khối lượng 1,2-01,6:1;

duy trì thêm năm giờ ở nhiệt độ 357°C - 360°C , để thu được vật chất đích ziricon tetrabromua từ trên đỉnh của tháp chưng cất;

thực hiện tách chưng cất phân đoạn trong tháp chưng cất, làm nóng tháp đến nhiệt độ 400°C - 403°C và duy trì trong năm giờ, và sau đó thu được hafini tetrabromua ở trên đỉnh tháp chưng cất.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ để thu ziricon tetrabromua là 357°C .

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó nhiệt độ để thu hafini tetrabromua là 400°C .

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó còn bao gồm: thực hiện việc thay thế magiê cho ziricon tetrabromua thu được ziricon nguyên chất.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó còn bao gồm: thực hiện việc thay thế magiê cho hafini tetrabromua thu được hafini nguyên chất.