



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

 MATÉRIAS PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE HÁFNIO
 NUCLEAR PELO PROCESSO MIBK

Ana Copat MINDRISZ
 Lia Maria Carlotti ZARPELON
 Ricardo da Silva BRAGA
 Júlia Satie Morita NOBRE
 José Octavio Armani PASCHOAL

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
 Caixa Postal 11049 - Pinheiros
 05499 - São Paulo - BRASIL

SUMÁRIO

A separação zircônio-háfnio por extração com metilisobutil cetona (MIBK) constitui a principal rota de processo para produção desses elementos no panorama mundial. Estudos iniciais deste processo foram conduzidos utilizando-se tetracloreto de zircônio como material de partida. No presente trabalho, são avaliadas diversas alternativas de matérias primas para o processo MIBK, ou seja:

- a. refinado da extração de zircônio com tri-n-butil-fosfato (TBP);
- b. lixívia clorídrica bruta da fusão alcalina da zirconita;
- c. hidróxido de zircônio de grau cerâmico.

Estes materiais são produzidos em diferentes etapas da unidade piloto de produção de óxido de zircônio do IPEN-CNEN/SP.

ABSTRACT

The separation of zirconium and hafnium by MIBK extraction constitutes the main process route for obtention of these elements. Preliminary investigations were conducted using zirconium tetrachloride as feed material. This paper evaluates the following raw materials for the MIBK process:

- a. raffinate of the TBP extraction process
- b. raw hydrochloric leaching solution
- c. ceramic grade zirconium hydroxide.

These materials are produced at different stages in the pilot plant for zirconium oxide production at IPEN-CNEN/SP.

1. INTRODUÇÃO

A importância do zircônio e háfnio na indústria nuclear e, mais recentemente, suas aplicações na área de novos materiais tem incentivado a implantação de unidades produtivas desses elementos no país.

Na indústria nuclear, as ligas de zircônio, face às suas excelentes propriedades de elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e baixo coeficiente de absorção de neutrons, são amplamente utilizadas como materiais estruturais de reatores comerciais. O háfnio metálico, por sua vez, é virtualmente empregado como material de barras de controle de reatores navais, devido a sua alta secção de choque de absorção de neutrons, excelente resistência à corrosão e boa ductibilidade.

Os compostos de zircônio apresentam ainda grande interesse comercial na fabricação de vidros, abrasivos, opacificantes, esmaltes e pigmentos, além de suas aplicações como insumos na obtenção de materiais de alta tecnologia, especialmente na cerâmica mecânica e eletroeletrônica. Da mesma forma, são encontradas aplicações de háfnio na fabricação de ligas de alta resistência à corrosão, para equipamentos de alto desempenho e sistemas espaciais.

De um modo geral, as aplicações de zircônio em segmentos não nucleares são ditadas apenas pelas especificações de pureza química. Na área nuclear, entretanto, a separação zircônio/háfnio constitui uma exigência básica, em vista das propriedades antagônicas desses elementos com relação à capacidade de absorção de nêutrons.

O zircônio, na sua forma mineral, encontra-se constantemente associado ao háfnio, presente na faixa de 0,3 a 6%. A separação desses elementos caracteriza-se pela complexidade envolvida, decorrente a semelhança de seu comportamento químico.

Dentre os numerosos métodos investigados na separação zircônio/háfnio, destacam-se em escala industrial, os processos conhecidos como MIBK e TBP, ambos baseados na técnica de extração com solventes. No primeiro, o háfnio é extraído preferencialmente como complexo de tiocianato em meio clorídrico; no segundo, o zircônio é o mais extraído, em meio nítrico.

O programa de desenvolvimento da tecnologia de zircônio do IPEN-CNEN/SP, criado inicialmente com interesse na área nuclear,

foi ampliado de modo a atuar também em segmentos não nucleares, face a crescente aplicação desses elementos na indústria.

Neste programa, a tecnologia de obtenção de ZrO_2 cerâmico e ZrO_2 nuclear via TBP, foi consolidada com a implantação e operação das respectivas unidades piloto. O estudo do processo MIBK está sendo conduzido atualmente em escala de laboratório, com o objetivo de otimizar o processo de obtenção de HfO_2 e fornecer uma rota alternativa de produção de ZrO_2 .

A implantação de uma unidade piloto de obtenção desses compostos, via processo MIBK, torna necessária uma avaliação da disponibilidade local de matérias primas uma vez que a produção de $ZrCl_4$, material base de projeto, está limitada à escala de laboratório.

O objetivo do presente trabalho refere-se, portanto, à avaliação dos diversos materiais gerados no programa de processamento da zirconita no IPEN, para suprir as necessidades de matérias primas da Unidade MIBK. São descritos os processos de tratamento e conversão desses materiais.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATÉRIAS PRIMAS E REAGENTES

Os estudos iniciais do processo MIBK foram conduzidos a partir de tetracloreto de zircônio proveniente da Western Zirconium, Estados Unidos, cuja composição é apresentada na Tabela 1. A solução de alimentação do processo de separação Zr/Hf, na forma de oxiclureto de zircônio, é obtida pela dissolução aquosa desse material; suas principais características são mostradas na Tabela 2.

Como matérias primas alternativas do processo em questão, foram avaliados os materiais descritos a seguir (ver caracterização na Tabela 1):

- a) Lixívia clorídrica gerada na unidade de abertura da zirconita por fusão alcalina, etapa intermediária do processo de produção de ZrO_2 cerâmico;
- b) Hidróxido de zircônio produzido na unidade de produção de ZrO_2 cerâmico, cujo processo de obtenção baseia-se na purificação da lixívia clorídrica por precipitação como sulfato básico de

zircônio, seguido da conversão a hidróxido por metátese;

- c) Refinado da etapa de separação Zr/Hf por extração com TBP, em meio nítrico, gerado na unidade piloto de produção de ZrO_2 nuclear.

2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Descreve-se nesta etapa os tratamentos das matérias primas consideradas e sua adequação ao processo MIBK, tomando-se como base o material adotado nos estudos iniciais, a solução de $ZrOCl_2$ produzida a partir do $ZrCl_4$.

Em todos os casos, foi efetuada a purificação das soluções de $ZrOCl_2$ obtidas quanto a presença de ferro, que constitui um sério interferente na extração do háfnio com tiocianato. A remoção do ferro foi feita por extração com MIBK, em misturadores-decantadores de laboratório, fixando-se a relação de fases orgânico/aquoso igual a 1.

Com relação à acidez livre das soluções obtidas, considerou-se que o ajuste desse parâmetro deverá ser realizado a partir da otimização do processo de extração de Hf via MIBK, ora em andamento em nossos laboratórios.

As características das soluções de $ZrOCl_2$ obtidas para as diversas matérias primas são descritas na Tabela 2.

2.2.1. TRATAMENTO DA LIXÍVIA CLORÍDRICA

Como parte inicial dos estudos referentes ao tratamento deste material, realizou-se sua purificação quanto à presença de ferro, que representa um contaminante indesejável na extração de háfnio. A remoção deste interferente foi feita por extração com MIBK, utilizando-se uma bateria de misturadores-decantadores de vidro.

2.2.2. TRATAMENTO DO HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO CERÂMICO

Este tratamento consistiu na otimização das condições de dissolução do hidróxido de zircônio com ácido clorídrico comercial. Os testes foram conduzidos em batelada, em bequers de 2 litros com agitadores magnéticos providos de aquecimento. Foram definidos, nesta etapa, parâmetros de processo que permitam a obtenção

de soluções estáveis de concentração de zircônio iguais ou maiores que a proveniente do $ZrCl_4$, adotada como base de comparação para este trabalho.

2.2.3. TRATAMENTO DO REFINADO

O processo de tratamento do refinado consistiu na conversão da solução nítrica de zircônio para o meio clorídrico, acompanhada da recuperação de água e ácido nítrico. A rota adotada é ilustrada no diagrama de blocos da Figura 1. O estudo de evaporação foi realizada utilizando-se um sistema convencional de destilação fracionada de laboratório. Os testes de precipitação foram executados em batelada, com agitação mecânica e os ensaios de dissolução clorídrica, com agitadores magnéticos providos de aquecimento.

2.3. CONTROLE ANALÍTICO

A caracterização dos materiais estudados foi feita utilizando-se as técnicas de espectrografia de emissão óptica e fluorescência de Raios X, esta última utilizada principalmente no controle das concentrações de zircônio, háfnio e ferro.

O controle de acidez livre das soluções foi efetuado por meio do método de titulação potenciométrica com NaOH, na presença de oxalato de potássio como complexante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. LIXÍVIA CLORÍDRICA

Com relação a este material, foi realizada a remoção do ferro, presente em elevada concentração. Foram definidos 04 estágios de extração com MIBK, para obtenção de uma solução com teor de ferro inferior a 3 ppm.

O efeito da baixa concentração de zircônio da solução, comparado ao $ZrOCl_2$ proveniente do $ZrCl_4$ deverá ser avaliado em estudos posteriores de extração de háfnio. A necessidade de inclusão de uma etapa de concentração da solução, bem como o método de purificação dos produtos, serão definidos a partir da otimização do processo de separação Zr/Hf no sistema MIBK-HSCN.

3.2. HIDRÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Foram definidas as seguintes condições de processo para obtenção do $ZrOCl_2$ a partir da dissolução do hidróxido de zircônio cerâmico:

- . Procedimento de operação: aquecimento do meio, após a mistura hidróxido de zircônio - ácido clorídrico
- . Temperatura de dissolução: $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
- . HCl adicionado: relação mássica $ZrO_2/HCl = 1,28$
- . H_2O adicionado: relação mássica $H_2O/ZrO_2 = 5,25$

Constatou-se a influência significativa dos parâmetros apresentados na obtenção de soluções estáveis às reações de polimerização/hidrólise.

A escolha do procedimento de operação fundamentou-se no menor consumo de ácido observado, quando comparado ao aquecimento prévio desse reagente.

O tratamento descrito permitiu a obtenção de uma solução de características adequadas para a alimentação do processo MIBK, como mostra a Tabela 2.

Em vista do baixo teor inicial de ferro presente na solução de $ZrOCl_2$ resultante, conduziu-se sua remoção via contactação com MIBK em dois estágios de extração.

3.3. REFINADO TBP

São apresentados, a seguir, os principais parâmetros de processo de tratamento do refinado:

- . RECUPERAÇÃO DE ÁGUA
 - temperatura de destilação da água = 100°C
 - rendimento da operação = 74%
 - acidez da água recuperada = 0,11 N
- . RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO NÍTRICO
 - temperatura de destilação do HNO_3 = 117°C
 - rendimento da operação = 70%
 - concentração do HNO_3 recuperado = 9,2 N

- . PRECIPITAÇÃO DO $Zr(OH)_4$
 - H_2O adicionada - relação mássica $H_2O/ZrO_2 = 22,9$
 - NH_4OH adicionada - relação mássica $NH_4OH/ZrO_2 = 2,3$
- . DISSOLUÇÃO DO $Zr(OH)_4$
 - procedimento de dissolução - aquecimento após a mistura hidróxido de zircônio - ácido clorídrico
 - temperatura de dissolução = $80 \pm 5^\circ C$
 - HCl adicionado - relação mássica $ZrO_2/HCl = 4,8$

A solução de $ZrOCl_2$ resultante mostrou-se compatível com as características da alimentação do processo MIBK conforme dados na Tabela 2.

Os subprodutos do tratamento do refinado, água e ácido nítrico recuperados na evaporação serão aproveitados no processo, especialmente o reagente ácido, devido ao seu elevado valor econômico.

Os dados levantados neste estudo foram utilizados na elaboração do fluxograma de processo/balanco de massa de uma unidade piloto de tratamento do refinado, cuja implantação está prevista no programa Zr/Hf desta instituição.

A solução obtida nesta fase, foi submetida a etapa de extração de ferro com MIBK em dois estágios, atingindo um nível inferior a 3 ppm.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no presente trabalho possibilitam ampliar a flexibilidade de operação de uma unidade produtiva de zircônio e háfnio via MIBK, em função da disponibilidade das matérias primas produzidas no IPEN.

O emprego da lixívia clorídrica encontra-se associado às necessidades de concentração da solução de zircônio e remoção das impurezas a partir da definição das condições de extração de háfnio no processo MIBK.

Por sua vez, os produtos dos tratamentos estabelecidos para o refinado e hidróxido de zircônio forneceram soluções de $ZrOCl_2$ de características compatíveis com a alimentação adotada nos estudos originais do processo MIBK.

O refinado do processo de extração com TBP, dado seu maior

grau de enriquecimento de háfnio, constitui a matéria prima alternativa de maior interesse em termos de produção efetiva de háfnio.

A utilização dos demais materiais estará vinculada as prioridades de produção e portanto, aos regimes de operação que forem estabelecidos para as unidades piloto de produção de ZrO_2 cerâmico e nuclear.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenadoria para Projetos Especiais COPESP, pelo apoio financeiro, e à Divisão de Caracterização de Materiais Nucleares do IPEN pela execução das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BRADLEY, D.C. & THORTON, P. Zirconium and hafnium. In: CLARK, R.J.H., ed. The chemistry of titanium, zirconium and hafnium. Oxford, Pergamon Press, 1975. p.419-90.
- 2 BLUMENTHAL, Warren, B. The chemical behavior of zirconium. PRINCETON, D. Van Nostrand Company, 1958.
- 3 LEHR, P.; ALBERT, P.; LANGERON, J.P. Zirconium et hafnium. In: PASCAL, Paul. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et Cie, 1963. v. 9, p.211-996.
- 4 ZELIKMAN, A.N.; KREIN, O.E.; SAMSONOV, G.H. Metallurgy of rare metals. Jerusalem, IPST, 1966. v.5, p.213-57.
- 5 YAGODIN, G.A. & SINEGRIBOVA, O.A. Process for zirconium-hafnium and niobium-tantalum. In: LO, Teh. C.; BAIRD, H.I.; HANSON, C., eds. Handbook of solvent extraction. New York, John Wiley, 1983, p.805-23.
- 6 ELINSON, S.V. & PETROV, E.I. ANALYTICAL CHEMISTRY OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM. Ann Arbor, Ann Arbor - Humphrey Sci. Publ., 1969. 243 p. (Analytical Chemistry of elements).

TABELA 1

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

COMPONENTE				
	ZrCl ₄	Zr(OH) ₄ cerâmico	refinado ZrO(NO ₃) ₂	lixívia ZrOCl ₂
Zr	40,63	29,61	1,97	3,76
Hf	0,80	0,93	0,09	0,12
Fe	0,16	0,0015	0,0003	0,05
Cl	56,78	-	-	-
HCl	-	-	-	6,3
HNO ₃	-	-	21,45	-
H ₂ O	-	58,90	73,38	87,3

TABELA 2

COMPOSIÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ZrOCl₂ DE DIVERSAS PROCEDÊNCIAS

MATERIAL DE PARTIDA	CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES (g/l)		
	Zr	Hf	Fe
ZrCl ₄	129,8	1,7	0,3
Zr(OH) ₄ - cerâmico	197,6	6,2	0,01
ZrO(NO ₃) ₂ - refinado	102,9	4,8	0,015
ZrOCl ₂ - lixívia	43,2	1,3	0,6

* Todos os dados são relativos à fase anterior ao tratamento de remoção de ferro

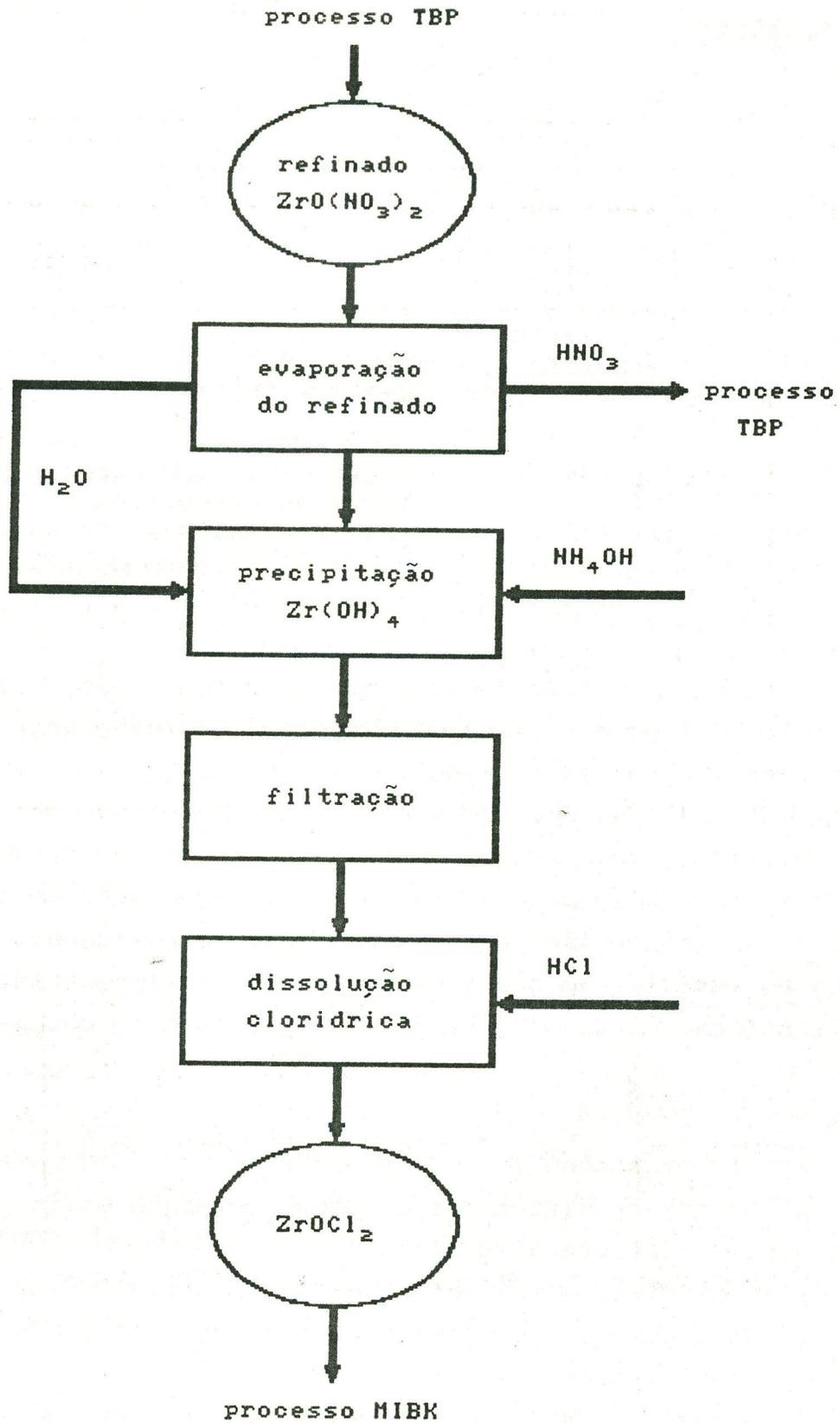


Fig.1 Diagrama de blocos do processo de tratamento de refinado