

1



I Congresso Geral de Energia Nuclear

Rio de Janeiro, 17 a 20 de Março de 1986

ANAIS - PROCEEDINGS

O PROJETO ZIRCÔNIO NO IPEN-CNEN/SP

Parte II - Obtenção de ZrO_2 Grau Nuclear

Ana Copat; Aparecida T.O. Nakamura; Chieko I. Yamagata; Edelino Firmino
Fredner Leitão; João B. de Andrade; José O.A. Paschoal; Paulo S. de
Albuquerque; Vanderley S. Bergamaschi; Valter Ussui

Departamento de Engenharia Química
IPEN-CNEN/SP - São Paulo

Sumário

Este trabalho descreve um processo de obtenção de óxido de zircônio (ZrO_2) grau nuclear. O processo adotado consiste das seguintes etapas:

- abertura do minério zirconita (zircão) e a purificação por precipitação do sulfato básico do zircônio.
- preparação Zr/Hf por extração com solventes orgânicos no sistema TBP- HNO_2 - i-sododecano.
- obtenção de ZrO_2 por precipitação com hidróxido e posterior calcinação.

Nas condições de processo, foi obtido ZrO_2 grau nuclear de acordo com especificações da ASTM. A partir dos dados experimentais foi projetada uma unidade piloto, que se encontra em fase final de montagem.

Abstract

This paper describes a process to obtain nuclear grade zirconium oxide (ZrO_2). The process adopted consists of the following stages.

- Processing of the mineral zircon and its purification by the precipitation of basic zirconium sulphate.
- Separation of Zr/Hf by organic solvent extraction in the system TBP- HNO_3 - i-sododecano.
- Preparation of ZrO_2 by precipitation as a hydroxide and its subsequent calcination.

Nuclear grade ZrO_2 according to ASTM specifications has been obtained under process conditions. Based on experimental data, a pilot plant has been designed which presently is in the final stage of installation.

1. INTRODUÇÃO

O zircônio ocorre na natureza associado ao háfnio em teores que representam uma relação Hf/Zr de 0,5 a 4% (3). Para uso na área nuclear, o teor máximo admissível de Hf no Zr é de 100 ppm (1). No entanto, devido à extrema semelhança entre suas propriedades químicas, a separação é bastante difícil. Adotou-se, para este fim, a extração por solventes no sistema TBP/HNO₃, que é o mais usado na indústria nuclear.

A partir de estudos em escala de laboratório (4) elaborou-se um projeto para uma unidade de produção de óxido de zircônio grau nuclear em escala piloto, atualmente em fase final de montagem.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo foi dividido em algumas operações (fig.1), que representam as seguintes fases:

- a - Abertura do minério
- b - Purificação
- c - Separação Zr/Hf
- d - Obtenção de ZrO₂ Grau nuclear

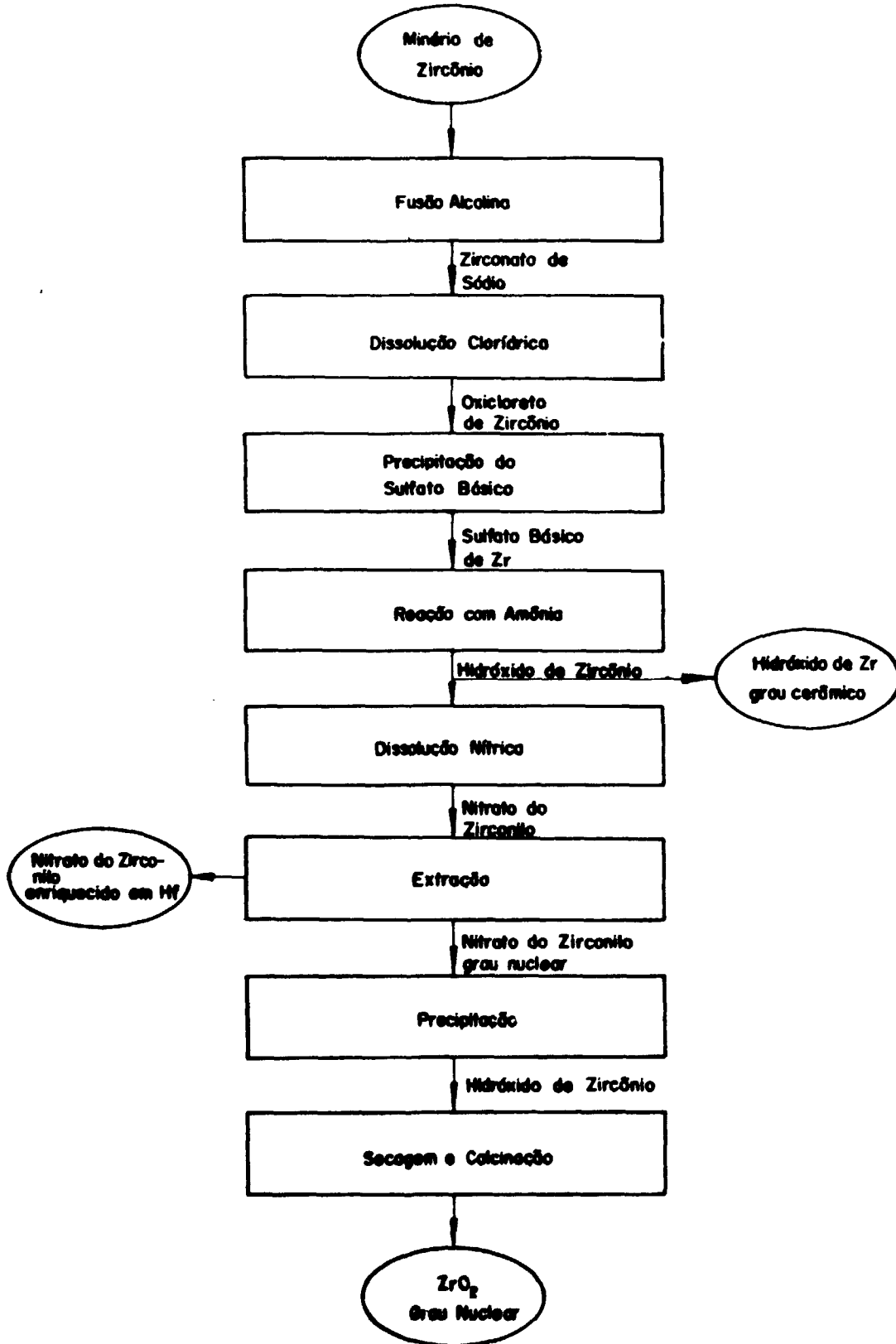
a) Abertura do Minério

Inicialmente, avaliaram-se as alternativas para a abertura do minério zirconita. Entre elas a fusão alcalina e a cloração. Adotou-se a primeira por sua viabilidade técnica e por critérios econômicos. Os ensaios de fusão apresentaram, após otimização, rendimento de cerca de 97%. O produto obtido, zirconato de sódio, é lavado para eliminação de silicatos solúveis e posteriormente lixiviado com HCl, obtendo-se oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂) com Fe, Si e outras impurezas

b) Purificação

A eliminação das impurezas do ZrOCl₂ é feita através da precipitação do sulfato básico de zircônio (2) onde somente o zircônio e o háfnio precipitam, permanecendo os demais elementos em solução. Após filtração e lavagem, faz-se uma reação com hidróxido de amônio e obtém-se hidróxido de zircônio. Nesta fase do processo é possível obter-se ZrO₂ grau cerâmico processando o hidróxido de zircônio através de secagem e calcinação.

Fluxograma da Produção de ZrO_2 grau nuclear



c) Separação Zr/Hf

O hidróxido de zircônio sofre uma dissolução com HNO_3 obtendo-se uma solução de nitrato de zirconilo que após ajuste das condições torna-se a solução de alimentação de uma bateria de misturadores decantadores, onde ocorre uma extração por solventes no sistema TBP- HNO_3 isododecano. Operações desta bateria resultam em dois fluxos distintos de nitrato de zirconilo. Um deles, empobrecido em háfnio, e o outro, enriquecido. O primeiro é chamado produto e o segundo refinado.

d) Obtenção de ZrO_2 grau nuclear

O produto sofre um processo de evaporação para recuperação de HNO_3 , que é reaproveitado no processo e o concentrado é precipitado com hidróxido de amônio, obtendo-se hidróxido de zircônio, que é filtrado, lavado e, finalmente seco e calcinado a ZrO_2 grau nuclear.

O refinado é processado de forma a produzir oxiclureto de zircônio, com a finalidade de se recuperar o háfnio.

3. CONCLUSÃO

Operações nas condições de processo resultaram em ZrO_2 com teores de háfnio menores que 50 ppm, e as demais impurezas apresentaram teores abaixo dos índices mínimos especificados (1).

4. BIBLIOGRAFIA

1. American Society of testing and material-Standard specification of zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application. In: ANNUAL book of Astm standards, part 45; Nuclear standards p. 121-3 (ANSI ASTM B 349-73) 1980
2. APARECIDA TIYO O.NAKAMURA, VANDERLEI SERGIO BERGAMASCHI E SURINDER PALL SOOD. Otimização das condições de precipitação de sulfato básico de zircônio. São Paulo, IPEN, em publicação.
3. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. The analytical chemistry of zirconium and hafnium, Izd, Nauka, 1965.
4. SOOD, S.P. & UMEDA, K. Preparação de óxido de zircônio nuclearmente puro a partir de zircão. São Paulo, IPEN, maio 1981.(IPEN-PUB.26).