

BR7801399



**ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE ZIRCÔNIO E SUA
APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIO COMERCIAL**

Anthony Edward Pacheco Brown

**PUBLICAÇÃO IEA 408
CEQ 56**

MARÇO/1976

**ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE ZIRCÔNIO E SUA
APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIO COMERCIAL**

Anthony Edward Pacheco Brown

COORDENADORIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
(CEQ)

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

APROVADO PARA PUBLICAÇÃO EM OUTUBRO/1975

Eng^o Roberto N. Jafet – Presidente
Prof. Dr. Emilio Matter – Vice-Presidente
Prof. Dr. José Augusto Martins
Prof. Dr. Milton Campos
Eng^o Helcio Modesto da Costa

SUPERINTENDENTE

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO – BRASIL

NOTA: Este trabalho foi conferido pelo autor depois de composto e sua redação está conforme o original, sem qualquer correção ou mudança.

ESTUDOS DE PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADOS DE ZIRCÔNIO E SUA APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ZIRCÔNIO COMERCIAL

Anthony Edward Pacheco Brown

RESUMO

O processo consiste na obtenção do óxido de zircônio comercial e do diuranato de amônio, partindo do Caldasito proveniente do planalto hidrotermal de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, Brasil.

O Caldasito, minério de zircônio contendo urânio, é composto de uma mistura de zircão (silicato de zircônio) e de óxido de zircônio (baddeleyita). O caldasito possui um teor médio de 60% em ZrO_2 e 0,3% em U_3O_8 .

O processo sugerido foi desenvolvido em três fases: a decomposição do caldasito, a separação do urânio-zircônio e a purificação do zircônio.

Empregou-se uma fusão alcalina com hidróxido de sódio na decomposição do caldasito. Para a separação urânio-zircônio adotou-se uma extração seletiva do urânio com fosfato de tributila diluído em xarope. Efetuou-se a purificação do zircônio por meio de uma operação de troca iônica com resina catiônica forte.

1 -- INTRODUÇÃO

O planalto alcalino de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais, pela sua formação geológica característica apresenta interesse econômico, visando à exploração dos depósitos mineralógicos da região.

A radioatividade da área foi observada em 1952 pelos estudos de Max G. White e Gene E. Tolbert⁽¹⁾.

Como o Brasil encontra-se em fase de prospecção mineralógica, procura um minério de urânio que justifique sua exploração econômica e posterior industrialização. Por esse motivo, pensou-se em recuperar o urânio a partir do caldasito, pois apresenta um teor em urânio superior ao teor médio encontrado em outros minerais de urânio.

O caldasito é um minério de zircônio contendo urânio; apresenta um teor médio de 60% de ZrO_2 e 0,3% de U_3O_8 (Tabelas 1 e 2). O caldasito é constituído principalmente de zircão ($ZrSiO_4$) e baddeleyita (ZrO_2) (Tabela 3).

Estimativas das reservas de caldasito na região de Poços de Caldas indicaram a existência de 200.000 toneladas inexploradas de minério e cerca de 22.000 toneladas de minério estocadas, desde 1950, nos campos de mineração da Comissão Nacional de Energia Nuclear⁽²⁾, localizados no planalto.

Após os trabalhos de alguns pesquisadores, verificou-se a inviabilidade de uma recuperação econômica do urânio, como produto principal, a partir do caldasito. Essa recuperação não é econômica porque o urânio está intimamente ligado à estrutura do minério, que é resistente aos tratamentos químicos mais conhecidos.

Assim, sugeriu-se que o urânio fosse recuperado como subproduto do caldasito e o zircônio como produto principal do processo. Partindo-se desse ponto de vista, este estudo propõe uma linha de

tratamento químico para o zircônio e para o urânio contidos no caldasito. O objetivo do trabalho visa ao aproveitamento dos teores de zircônio e de urânio contidos no caldasito

Tabela I

Análise Química Típica do Caldasito

Componente	Teor (%)
U ₃ O ₈	0,3
ZrO ₂	61,2
HfO ₂	0,9
TiO ₂	0,7
Al ₂ O ₃	3,0
Fe ₂ O ₃	7,7
MnO	0,3
SiO ₂	22,1

Tabela II

Determinação Espectroquímica de Elementos Traços no Caldasito.
(Lab. Espectrográfico do Instituto de Tecnologia Indústria,
Belo Horizonte, Minas Gerais)

Elemento Amostra	Ppm	Elemento Amostra	Ppm
Ni	51	Ba	780
Co	< 1	Sr	48
Cu	24	Sc	36
Nb	1260	B	20
Y	870	La	700
V	15	Ti	8000
Pb	260	Cr	< 3
Ga	27	Cn	< 1
Mo	57	Be	< 1

Tabela III

Análise Mineralógica do Caldasito

Zircão	67,5
Baddeleyita	15,8

Os teores de zircônio são obtidos na forma de óxido de zircônio comercial como produto principal do processo e os de urânio, como diuranato de amônio, como subproduto

2 - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO

Efetou-se a parte experimental do trabalho em duas fases. A primeira foi feita em escala laboratório, nas dependências da Coordenadoria de Engenharia Química, Instituto de Energia Atômica (IEA), em São Paulo. A segunda fase foi realizada nas instalações da Usina Santo Amaro (USAM), em São Paulo. Nesta fase, aproveitaram-se as condições otimizadas em laboratório. Desse modo, projetou-se um

experimento descontinuo, em escala semipiloto, envolvendo todo o processo. O experimento realizado na USAM visou a obtenção de dados que possibilitassem efetuar um balanço material e um estudo econômico do processo global do tratamento químico do caldasito.

Foram os seguintes os equipamentos utilizados neste experimento global:

a) Fusão alcalina do caldasito e lixiviações

- Um forno de fabricação "SOTITE", com potência de 12 KW, permitindo um aquecimento de até 1150°C, obtido por radiação de elementos de resistência elétrica
- Cadinho de ferro fundido, contendo cromo e níquel na forma de tronco de pirâmide, com base quadrada de 180 mm de lado na parte superior, 140 mm de lado na parte inferior e 350 mm de altura
- Um par termelétrico fixo, ligado a um medidor de temperatura "ENGRO", para determinar a temperatura no interior do forno, mas externa do cadinho
- Um par termelétrico do tipo de imersão para medir a temperatura do banho
- Um agitador mecânico de hélice, construído com chapa de aço inoxidável, preso a um eixo do mesmo material e suportado por uma superestrutura feita com chapa de aço-C e tijolos refratários, que funcionou também como tampa do forno de fusão
- Um motor elétrico de 1/4 HP, ao qual se acoplou um sistema de polias e correias, para acionar o agitador, a uma velocidade nominal constante de 600 rpm
- Um reator de aço inoxidável com uma capacidade para 5 litros de solução, onde se efetuaram as lixiviações com água e com ácido nítrico
- Um agitador de aço inoxidável, tipo turbina, acoplado a um motor de fabricação Janke e Künkel, tipo RM 22, velocidade de agitação regulada por meio de um regulador de mesma fabricação
- Um filtro e lona com capacidade de filtração de 50 litros de solução

b) Extração do Urânio com TBP-varsol

- Uma bateria de misturadores-decantadores de vidro, com 8 estádios contínuos de extração, sistema em cascata, com alimentação em contra corrente. Os misturadores possuíam a capacidade de 250 ml e os decantadores, a de 500 ml.
- Uma bomba injetora modelo FP-4000, de fabricação nacional, com a capacidade de 5 a 10 cm³ e uma produção de 3 l/h

c) Purificação do zircônio com resins

- Uma coluna de vidro Pyrex com as seguintes dimensões: 550 mm de diâmetro externo e 1000 mm de altura
- Um potenciômetro tipo E-398 de fabricação da Metrohm A. G. Herisau, Suíça

O procedimento experimental empregado no desenvolvimento do processo foi o seguinte:

Os sólidos foram distribuídos em camadas no interior do cadinho, o caldasito sendo colocado sobre o hidróxido de sódio. Pretendeu-se obter, com esta técnica, a formação de uma pasta. O forno era pre-aquecido a temperatura de fusão desejada. Aguardava-se cerca de uma hora até que os sólidos do interior do cadinho atingissem a temperatura de fusão. Após a fusão alcalina, a pasta era retirada e resfriada bruscamente em água fria. Esta adição de água desintegrava completamente o material a sua forma mais fina. Em seguida, o produto da fusão em suspensão na água era filtrado no vácuo. No filtrado, procedia-se a recuperação do hidróxido de sódio e na torta uma digestão com ácido nítrico. Os valores de zircônio e de urânio contidos na torta eram solubilizados na forma de nitrato de zircônio e de urânio, respectivamente. A seguir, esta solução de nitratos era alimentada na bateria de misturadores decantadores, onde se procedia a extração do urânio. A fase orgânica usada na extração do urânio foi uma mistura de TBP 36% (v/v) varsol. A fase orgânica carregada com urânio era lavada com ácido nítrico 1 M e o urânio, reextraído para a fase aquosa com água desionizada. O urânio reextraído era precipitado com hidróxido de amônio diluído, formando o diuranato de amônio. O refinado da extração contendo o zircônio era submetido a um ajuste de acidez com hidróxido de amônio 1 M com a finalidade de formar uma solução de zircônio coloidal. Esta solução de zircônio coloidal era a solução de carga da coluna de resina catiônica forte (Nalcite HCR). Após a percolação desta solução, o zircônio aparecia no efluente e as impurezas principais (Fe^{+++} , Al^{+++} e Ti^{+++}), retidas na resina. Estas impurezas eram eluídas da coluna com ácido clorídrico 2,5 M. O efluente contendo o zircônio era precipitado com hidróxido de amônio, formando um óxido hidratado de zircônio, que era secado e calcinado até o óxido de zircônio comercial.

A Figura 1 esquematiza o fluxograma geral do processo proposto para o aproveitamento do zircônio e do urânio, partindo do caldasito.

3 – DADOS EXPERIMENTAIS

Os dados experimentais determinados no decorrer do processo foram os seguintes.

I – Decomposição do caldasito

a) Fusão alcalina:

- tempo de fusão: $1,52 \pm 0,1$ hora
- temperatura de fusão: 805 ± 15 °C
- relação NaOH/caldasito: 1,7 kg/kg

b) Lixiviação com água:

- tempo de lixiviação: 1 hora
- temperatura de lixiviação: 70 - 90 °C
- relação líquido/sólido: 2/1 l água/kg massa fundida

c) Lixiviação com ácido nítrico:

- tempo de lixiviação: 2 horas
- temperatura de lixiviação: 90 °C
- relação líquido/sólido: 2/1 l HNO_3 conc./kg massa fundida

II – Extração seletiva do urânio

a) Extração:

- fase orgânica: TBP 36% (v/v)-varsol
- sistema de operação: TBP varsol- HNO_3 -água-nitrato de zircônio-nitrato de urânio
- concentração do zircônio na solução de alimentação: $15,30 \text{ gZrO}_2/l$

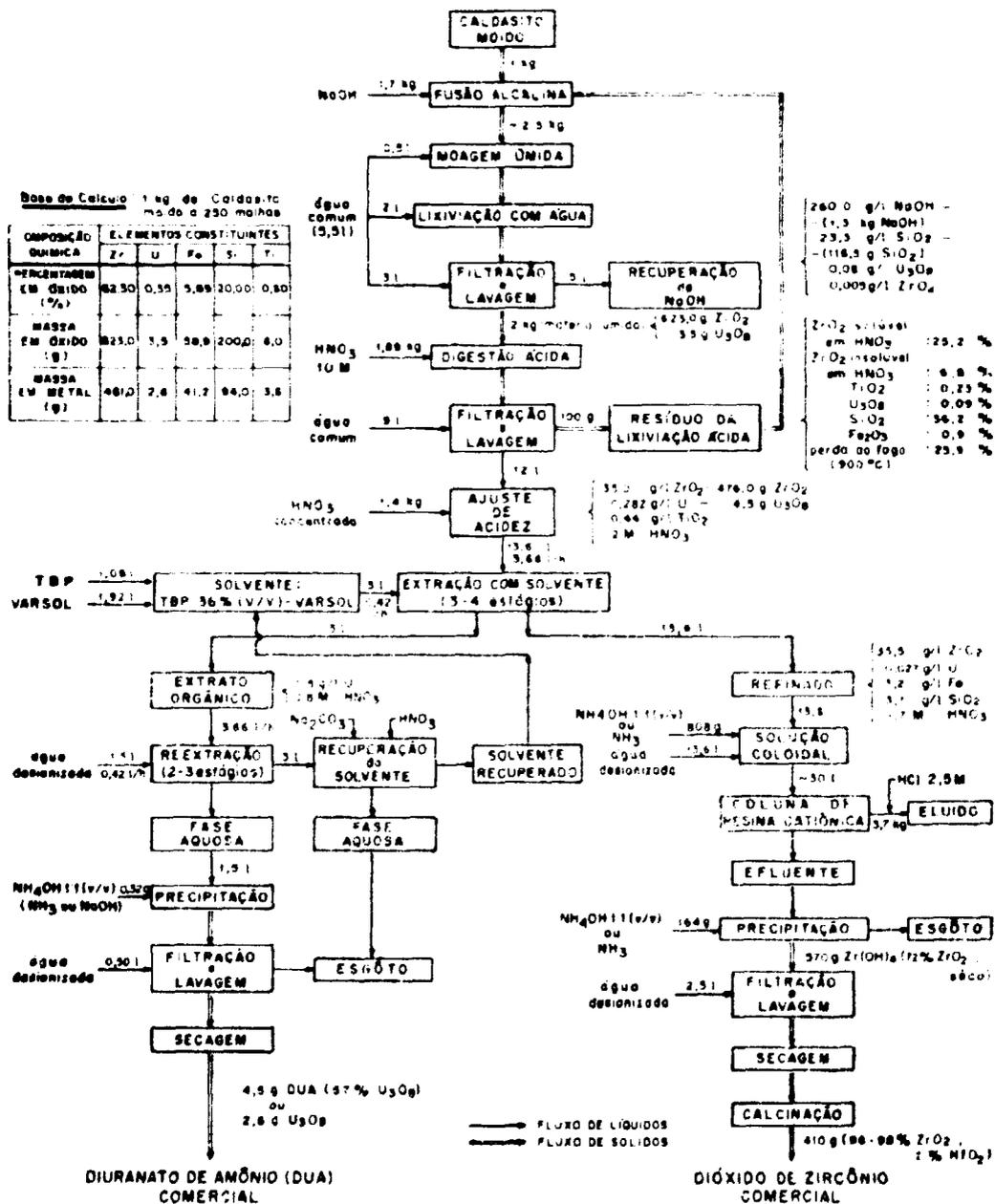


Figura 1 – Fluxograma Geral do Processo de Obtenção do Óxido de Zircônio Comercial e do Diuranato de Amônio (DUA) Comercial, partindo do Caldasito, da Região de Poços de Caldas, no Estado de Minas Gerais

- acidez livre da solução de alimentação: 2 M em HNO_3
- 3 estádios de extração com alimentação das fases aquosa e orgânica em contra corrente
- relação de vazões solvente/aquoso: 1/10 (v/v)
- temperatura de extração: 25°C
- tempo de residência por estágio de extração: 3 minutos

b) Reextração:

- 2 estádios de reextração com alimentação das fases orgânica e aquosa em contra corrente
- relação das vazões de entrada solvente/aquoso: 10/1 (v/v)
- temperatura de reextração: 25°C
- tempo de residência por estágio de reextração: 3 minutos

III – Purificação do zircônio

- 2 litros de resina catiônica forte (Nalcoite HCR) na forma hidrogeniônica
- concentração do zircônio na solução de carga: 15-20 g ZrO_2 /l
- pH da solução de carga: 2,2 - 2,3 (25°C)
- vazão de carga: 0,2 l/h
- concentração do eluente: 2,5 M em HCl

IV – Obtenção do diuranato de amônio

- pH de precipitação: 6,5 - 7,5 (25°C)
- temperatura de precipitação: 60°C

V – Obtenção do óxido de zircônio comercial

- tempo de calcinação: 1 hora
- temperatura de calcinação: 900°C

4 – DISCUSSÃO

O processo aqui proposto é uma contribuição aos estudos relativos ao caldasito. O óxido de zircônio comercial, contendo 96 - 98% em ZrO_2 é obtido como produto principal e o diuranato de amônio, também como grau comercial, contendo 57% em U_3O_8 , como subproduto. Os dados finais que permitiram o cálculo do balanço material (figura 1), resultaram de um único experimento no fluxograma apresentado. Desse modo existem certos pontos que deverão ser estudados antes de qualquer pensamento em projetar uma instalação industrial para a obtenção do óxido de zircônio comercial e do diuranato de amônio, partindo-se do caldasito de Poços de Caldas. A qualidade do óxido de zircônio comercial pode ser considerada razoável quando comparada com especificações internacionais para tal óxido⁽⁴⁾.

Observa-se que o teor de silício é acentuado, indicando que se deve procurar melhor descontaminação da sílica na fase de decomposição do caldasito. O titânio é parcialmente eliminado na operação por troca iônica com resina. A descontaminação de ferro no óxido obtido é satisfatória.

O custo de produção para o dióxido de zircônio comercial fabricado por esse processo é considerado competitivo com o do mercado internacional fornecedor do produto⁽⁴⁾. Este custo é um tanto

elevado, pois trata-se de uma estimativa de custo baseada em um só experimento global. Deve-se lembrar que o urânio produzido como subproduto é obtido sem qualquer ônus para o processo. Esta estimativa, portanto, poderá sofrer alterações de forma a reduzir o custo do produto acabado. O custo dos equipamentos e da mão de obra não foi considerado, neste estudo preliminar, por falta de dados analíticos. A linha tecnológica para o tratamento químico do caldasito está estabelecida por este processo.

Tabela IV

**Análise Espectroquímica Semiquantitativa dos Elementos
Traços no Óxido de Zircônio Comercial obtido do
Caldasito de Poços de Caldas, Minas Gerais.
(Laboratório Espectrográfico da CEQ)**

Elemento	ppm/ZrO ₂
Fe	~ 1000
Si	~ 1000
Mn	~ 2
Mg	~ 1
Pb	<< 1
Cr	< 10
Sr	1-10
Al	~ 200
Ni	~ 1
Cu	< 1
Cd	< 1
Ti	> 1000

O óxido de zircônio necessário para o emprego no ramo da energia nuclear precisa estar isento de óxido de háfnio e, como o óxido de zircônio comercial contém cerca de 2% em HfO₂, propõe-se estudar, em seguida, em pequena escala, o problema da separação econômica do par háfnio-zircônio. O estudo aqui sugerido visa a obtenção do óxido de zircônio nuclearmente puro (< 100 ppm em HfO₂), para usos nucleares posteriores, como ligas do tipo zircaloy e material estrutural e de blindagem para reatores nucleares.

5 – CONCLUSÕES

O estudo do tratamento químico do caldasito, visando à obtenção do dióxido zircônio comercial e do diuranato de amônio, permitiu a conclusão do seguinte:

1ª Fase do Processo: Decomposição do Caldasito

O método mais eficiente para a decomposição do caldasito é uma fusão com hidróxido de sódio, seguida de duas lixiviações, uma com água e outra com ácido inorgânico. Na lixiviação com água, elimina-se o excesso de hidróxido de sódio e grande parte da sílica residual. Nessa fase do processo, obtém-se uma recuperação de cerca de 80% do hidróxido de sódio original e uma eliminação de 60% de sílica, aproximadamente. Na lixiviação com ácido inorgânico usou-se o ácido nítrico para possibilitar a separação do urânio-zircônio em um sistema TBP-varsol. Com essa lixiviação ácida obtém-se a solubilização do zircônio e do urânio contidos na massa fundida, sob forma de nitratos de zirconilo e de nitrato de uranilo, respectivamente. A solubilização do zircônio é da ordem de 80% em ZrO₂; a solubilização do urânio acompanha a do zircônio.

2ª Fase do Processo: Separação do par urânio-zircônio

Na separação do par urânio-zircônio empregou-se uma extração líquido-líquido com solvente orgânico. A diferença acentuada entre os coeficientes de distribuição e a rápida separação das fases,

permitiu uma separação segura e eficiente de urânio do zircônio na solução resultante da lixiviação com ácido nítrico. A mistura orgânica utilizada na separação foi o fosfato de tri n butila (TBP) 36% (v/v) diluído em varsol. Esta operação possibilita ampla escolha na obtenção dos produtos finais do processo. O solvente, após a extração, é recuperado e enviado ao início da extração evitando desse modo qualquer perda de urânio no processo. O rendimento de extração do urânio foi de 91% em urânio.

3ª Fase do Processo: Purificação do zircônio

Na purificação do zircônio usou-se uma resina catiônica forte (Nalcite HCR) na forma hidrogênio. As principais impurezas (Fe^{+++} , Al^{+++} e Ti^{+++}) contidas na solução carga (refinado da extração com TBP) ficam retidas na resina, enquanto que o zircônio aparece purificado no efluente. Este método explora a propriedade do zircônio formar colóides em soluções aquosas de baixa acidez⁽³⁾. Assim, a quase totalidade do zircônio não é retida nos grãos da resina iônica. A resina utilizada na coluna de troca iônica é regenerada com ácido clorídrico, lavada com água desionizada e usada novamente no processo. O rendimento de purificação do zircônio por troca iônica foi de 93% em ZrO_2 .

Com os resultados obtidos em laboratório projetou-se um experimento em escala semipiloto e descontinua a fim de coletar dados que permitissem um estudo preliminar sobre a economia do processo. Dessa forma, em 1972, concluiu-se que o custo de produção do dióxido de zircônio comercial estaria na faixa de preços de Cr\$ 8,20 a Cr\$ 9,20 por quilograma de dióxido de zircônio comercial⁽⁴⁾. O custo de produção do diuranato de amônio é totalmente debitado no custo de produção do dióxido de zircônio comercial. Essa estimativa preliminar de custo para o dióxido de zircônio comercial é competitiva com a do mercado internacional⁽⁴⁾.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Prof. Rui Ribeiro Franco, Orientador de sua Dissertação de Mestrado, ao Dr. Alcídio Abrão, Coordenador da CEQ e Co-orientador da Dissertação de Mestrado; à Dra. Ludmila Federgrün, Laboratório Analítico da CEQ; ao Lic. Antônio Roberto Lordello, Laboratório Espectrográfico da CEQ; ao Dr. Claudio Vieira Dutra, Instituto de Tecnologia Industrial (Belo Horizonte); ao Cel. Hernani L. Amorim; a Sra. Vitoria Blatt; a Srta. Elia C. Boiça; ao Eng.º Roberto Loyolla da Silva e a Srta. Elizabeth de A. Szucs, Usina Santo Amaro (São Paulo) pelas sugestões e colaborações prestadas no desenvolvimento dessa pesquisa.

ABSTRACT

A commercial grade ZrO_2 and an ammonium uranate (yellow cake) are obtained from the Caldas-to ore processing. This ore is found in the Poços de Caldas Plateau, State of Minas Gerais, Brazil.

Caldas-to is an uraniferous zirconium ore, a mixture of zircon and baddeleyite and contains 60% ZrO_2 and 0.3% U_3O_8 .

The chemical opening of the ore was made by an alkaline fusion with NaOH at controlled temperature. The zirconium-uranium separation took place by a continuous liquid-liquid extraction in TBP varsol HNO_3 - H_2O system. The raffinate containing zirconium + impurities (aluminum, iron and titanium) was purified by an ion exchange operation using a strong cationic resin.

RESUMÉ

Le proces consiste dans l'obtention de l'oxyde de zirconium commercial et de l'uranate d'ammonium. Le minerai de Caldas-to est le caldas-to provenant du Plateau hydrothermal de Poços de Caldas, dans l'Etat de Minas Gerais, au Brésil.

Le caldas-to est un sable uranifère de zirconium composé d'un mélange de zircon (silicate de zirconium) et de baddeleyite (oxyde pur de zirconium). Le caldas-to a une teneur moyen de 60% ZrO_2 et 0.3% U_3O_8 .

Le proces propose etait developpe en trois etapes, la decomposition du caldasito, la separation du paire uranium-zirconium et la purification du zirconium.

Dans la decomposition du caldasito on a employe une fusion avec soude caustique. La separation de l'uranium-zirconium etait effectuee par une extraction selective de l'uranium avec le phosphate tributylique dissous dans le varsol. La purification du zirconium etait faite par une operation d'echange d'ions avec une forte resine cationique.

6 – BIBLIOGRAFIA

1. AMORIM, H L & BLATT, V. Extraction de l'uranium d'une roche bresilienne zircono-uranifere. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *The recovery of uranium, proceedings of a symposium held in São Paulo, 17-21 August 1970*. Vienna, 1971. p 311-9.
2. ANDRADE RAMOS, J R. (Palestra proferida na Conferência de Abertura do Simposio da Agência Internacional de Energia Atômica sobre Recuperação de Urânio de seus Minerios e Outras Fontes, no anfiteatro do Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 17 de agosto de 1970).
3. AYRES, J A. Purification of zirconium by ion exchange columns. *J Am Chem Soc.*, Easton, Pa., 69:2879-81, 1947.
4. BROWN, A E P. *Aproveitamento do zircônio e do urânio de um mineral complexo de $ZrSiO_4$ e ZrO_2 (caldasito), da região de Poços de Caldas, Estado de Minas Gerais, Brasil*. São Paulo, 1972. p 91-102. (Dissertação de Mestrado).
5. TOLBERT, G E. The uraniumiferous zirconium deposits of the Poços de Caldas Plateau, Brazil. *Bull. U.S. Geol. Surv.*, Washington (1185 C) C1-C28, 1966.