

**PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NUCLEARMENTE PURO  
A PARTIR DE ZIRCÃO**

**S. P. Sood e Kiyoe Umeda**

**PUBLICAÇÃO IPEN 26  
IPEN - Pub - 26**

**MAIO/1981**

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente

Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

### **CONSELHEIROS**

Dr. Hécio Modesto da Costa

Dr. Ivano Humbert Marchesi

Dr. Waldyr Muniz Oliva

### **REPRESENTANTES**

Dr. Jacó Charcot Pereira Rios

Dr. Samuel Angarita Ferreira da Silva

### **SUPERINTENDENTE**

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NUCLEARMENTE PURO  
A PARTIR DE ZIRCÃO**

S. P. Sood e Kiyoe Umeda

**CENTRO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE OUTROS MATERIAIS DE INTERESSE NUCLEAR**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B 21

ZIRCONIUM OXIDES: Zircon

ZIRCON: Zirconium oxides

SOLVENT EXTRACTION: TBP

TBP: Solvent extraction

SOLVENT EXTRACTION: Hafnium

HAFNIUM: Separation processes

ZIRCONIUM OXIDES: Purification

---

Recebido em Dezembro de 1980.

Aprovada para publicação em Janeiro de 1981.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

# PREPARAÇÃO DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO NUCLEARMENTE PURO A PARTIR DE ZIRCÃO\*

S. P. Sood e Kiyoe Umeda

## RESUMO

Nas usinas nucleares comerciais, o combustível nuclear usado é revestido afim de confinar a radioatividade. As ligas de zircônio se destacam na aplicação como material de revestimento por sua elevada resistência mecânica à alta temperatura e pressão combinado com alta resistência à corrosão e baixa secção de choque para neutrons térmicos. Entretanto, o háfnio, que ocorre com zircônio e tem elevada secção de choque, necessita de uma separação afim de se reduzir o teor do mesmo.  $\angle$

O presente trabalho visa a obtenção de concentrado de zircônio nuclearmente puro a partir do minério zircão. O minério foi aberto pelo processo de fusão alcalina a 450°C e, com posterior tratamento químico via oxiclreto e carbonato básico, foi transformado em nitrato de zirconilo, afim de ser purificado pelo método de extração por solvente TBP-HNO<sub>3</sub>.  $\angle$

O processo de extração foi desenvolvido usando como traçadores <sup>95</sup>Zr e <sup>181</sup>Hf, estudando-se os parâmetros tais como acidez, a concentração de nitrato e a do metal. A extração do zircônio pela mistura TBP 60% em querosene equilibrado com ácido nítrico 5 M, aumenta com a acidez e a concentração de nitrato. A dependência de coeficiente de distribuição com a acidez nas condições experimentais, foi de ordem de potência de 1,5 e com a concentração total de nitrato foi de 3ª potência. A extração de zircônio e háfnio diminui com o aumento da carga na fase orgânica mas o fator de separação permanece aproximadamente constante.

## 1 – INTRODUÇÃO

Na indústria nuclear, as ligas de zircônio se destacam na aplicação como material estrutural em reatores nucleares e no revestimento dos elementos combustíveis por sua elevada resistência à corrosão e baixa secção de choque para neutrons térmicos. Entretanto, o háfnio, que é quimicamente análogo ao zircônio e ocorre nos minérios de zircônio com teor de aproximadamente 2%, e por ter elevada secção de choque necessita de ser separado afim de reduzir o seu teor a menos que 100 ppm.

## 2 – TRATAMENTO DE MINÉRIO

O minério zircão usado no presente trabalho, é subproduto de mineração de monazita no Brasil e apresentando-se sob forma de ortossilicato de zircônio puro contendo cerca de 63% óxido de zircônio e 1,5% óxido de háfnio. O minério é comercialmente aberto por vários métodos como: fusão alcalina<sup>(7)</sup>, fusão com fluorossilicato<sup>(1)</sup> e pela transformação em cianonitreto<sup>(4)</sup>. Atualmente usa-se fusão alcalina por sua simplicidade, economia e por fornecer um produto da qualidade desejada para a etapa sequente de purificação do zircônio.

A fusão foi realizada em cadinho de grafita de 5 cm de diâmetro e 7 cm de altura para quantidades de até 20 g de minério e cadinho de aço de 10 cm de diâmetro e 12 cm de altura para

(\*) Trabalho apresentado no XXI Congresso Brasileiro de Química, realizado em Porto Alegre de 26 a 31 de outubro de 1980.

escala maior de até 200 g. O aquecimento foi realizado em mufla com temperatura controlada dentro de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Usou-se hidróxido de sódio na forma de escamas e zircão moída, como obtida da NUCLEMON. A fusão foi realizada à temperatura de  $450^\circ\text{C}$  usando quantidades quase estequiométricas de reagentes. Observou-se uma reação violenta e formação de uma massa sólida cinza em poucos minutos. O aquecimento posterior por duas horas foi realizado a  $550^\circ\text{C}$ . Após o esfriamento, a massa foi tirada, lixiviada com água quente e filtrada. O resíduo foi solubilizado em ácido clorídrico quente e filtrado novamente para obter uma solução de oxiclreto de zirconilo. A lixívia aquosa foi analisada em sílica e a solução obtida com ácido clorídrico foi analisada em zircônio e sílica.

Pode-se verificar as seguintes reações químicas entre hidróxido de sódio e zircão durante a fusão:



A primeira reação mostra uma estequiometria de aproximadamente 1:1 em peso. Experimentos realizados com esta estequiometria resultou num produto difícil de tirar do cadinho e de baixo rendimento de reação. A segunda reação mostra uma estequiometria de cerca de 3 NaOH : 2 minério, em massa. Usando esta relação de hidróxido de sódio e minério, obteve-se um rendimento de cerca de 90% da reação e eliminação de aproximadamente 70% de sílica na primeira lavagem.

A solução de cloreto de zirconilo, que resultou contendo 1% de silício, foi transformado no carbonato básico de zircônio pelo tratamento com carbonato de sódio. O mesmo foi filtrado, lavado e solubilizado com ácido nítrico obtendo uma solução de nitrato de zirconilo como material de entrada para o processo de purificação.

### 3 – PURIFICAÇÃO DE ZIRCÔNIO

A separação de zircônio e háfnio necessita de um processo elaborado, dada a similaridade entre as propriedades químicas dos dois elementos. Dos processos comerciais como: cristalização fracionada<sup>(1)</sup>, extração por solventes<sup>(3,8)</sup>, destilação dos cloretos<sup>(2)</sup> e troca iônica<sup>(5)</sup>, o trabalho atual apresentará o método de separação baseado na extração por solvente com TBP-HNO<sub>3</sub>.

Fosfato tri-n-butila (TBP) forma complexos líquidos com nitratos de zirconio e háfnio na presença de ácido nítrico de concentração moderada. O conhecimento exato das reações químicas e espécies presentes na solução é muito complexo, mas qualitativamente a seguinte reação química pode ser escrita para zircônio:



O complexo  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$  é extraído na fase orgânica. Pela equação 3 é claro que a alta acidez e alta concentração de nitrato favoreceria a formação de complexo e portanto sua extração.

Estudos de extração por solventes foram realizados de maneira descontínua com agitação mecânica e após da separação as fases foram analisadas. Nos estudos usando  $^{95}\text{Zr}$  e  $^{181}\text{Hf}$  como traçadores, as fases após a separação foram analisadas por espectrometria gama. Usou-se um detetor Ge-Li acoplado a um analisador multicanal. Mediu-se a concentração de zircônio e háfnio pela intensidade dos raios- $\gamma$  de 482 KeV do  $^{181}\text{Hf}$  e de 722 KeV do  $^{95}\text{Zr}$ .

Observou-se degradação de TBP pelo  $\text{HNO}_3$  durante a extração, a qual é catalizada pelo zircônio. A degradação na presença de complexo de zircônio é cerca de mil vezes maior do que a degradação pelo ácido puro<sup>(6)</sup>. Portanto, estudaram-se os seguintes parâmetros:

1. Tempo de contato.
2. Variação de acidez.
3. Variação de concentração de nitrato.
4. Variação de concentração de metal.

O solvente usado, foi TBP 60% em querosene purificado, pré-equilibrado com ácido nítrico 5 M.

### 3.1 – Variação do Tempo de Contato

Variou-se o tempo de contato entre solução contendo  $\text{HNO}_3$  5 M e Zr 0,4 M, e o solvente, de 15 a 150 segundos, visando a determinação de tempo mínimo de contato que permite atingir cerca de 90% de equilíbrio. Os resultados são mostrados na Figura 1. Observou-se que o equilíbrio foi atingido com tempo de contato de 120 segundos com velocidade de agitação de 500 rpm.

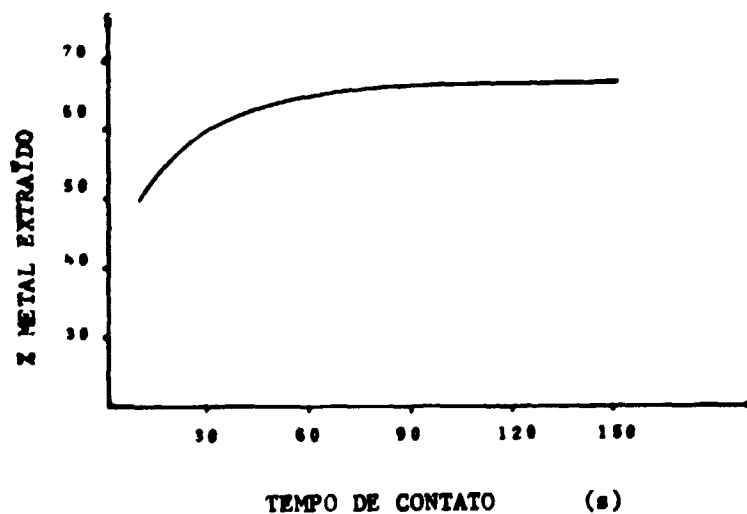


Figura 1

### 3.2 – Efeito de Acidez na Extração Zircônio

Os experimentos foram realizados variando-se a concentração de ácido nítrico na fase aquosa no intervalo de 4 a 6,5 M e mantendo o nitrato total constante em 7 M com adição de  $\text{NaNO}_3$ . Verificou-se pelo resultado mostrada na Figura 2, que o coeficiente de partição aumenta de acidez e a dependência foi de potência 1,4.

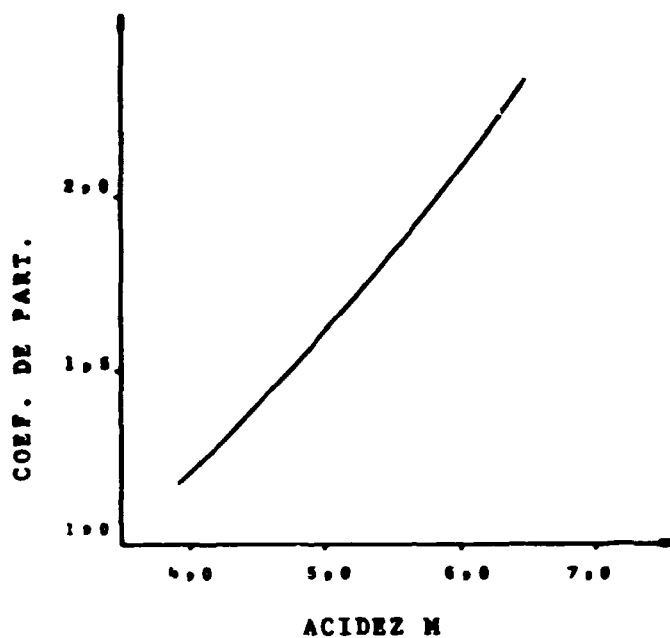


Figura 2

### 3.3 - Efeito de Concentração de Nitrato na Extração de Zircônio

Realizaram-se experimentos variando-se a concentração de nitrato no intervalo de 5 a 8 M e mantendo acidez constante em 5 M. A Figura 3, mostra os resultados. A dependência do coeficiente de partição em relação à concentração de nitrato foi de 3ª potência.

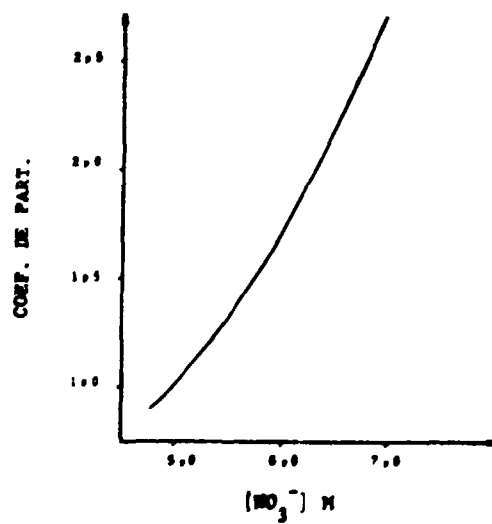


Figura 3



### 3.4 – Variação do Coeficiente de Partição de Zircônio e Háfênio com Concentração de Metal na Fase Aquosa

Com finalidade de obter curva de equilíbrio de zircônio e háfênio foram estudadas distribuições dos mesmos variando-se a concentração dos metais totais na fase aquosa contendo  $\text{HNO}_3$  5 M livre. Os resultados são mostrados na Figura 4 e 5. Observou-se uma diminuição na extração dos metais com o aumento dos mesmos na fase aquosa. Este efeito é devido ao aumento do consumo de TBP pelos complexos dos metais, conseqüentemente diminuindo a concentração de TBP livre e resultando numa diminuição na formação dos complexos na fase aquosa e portanto diminuindo sua extração.

O fator de separação definido por:

$$\beta = \frac{\text{coeficiente de partição de zircônio}}{\text{coeficiente de partição do háfênio}}$$

permaneceu aproximadamente constante.

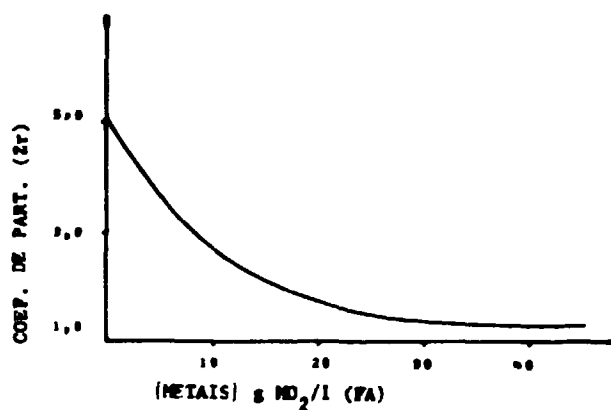


Figura 4

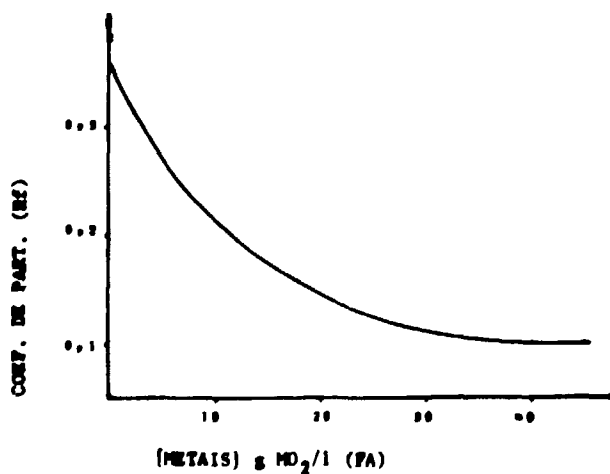


Figura 5

As condições de reversão de zircônio também foram estudadas. A fase orgânica foi carregada com 28 g  $ZrO_2/l$  e fez-se a reversão com ácido nítrico 0,1 M. Obteve-se uma recuperação de 98% na primeira reversão e o restante de zircônio foi recuperado na seguinte reversão, mostrando a facilidade de revertê-lo.

Estudou-se a purificação de zircônio em batelada. O metal foi extraído de uma fase aquosa contendo aproximadamente 85 g  $ZrO_2/l$  e  $HNO_3$  5 M livre. A fase orgânica resultante foi lavada duas vezes com  $HNO_3$  5 M, e o metal revertido com  $HNO_3$  0,1 M. As soluções de segunda lavagem e reversão foram analisadas para háfnio por espectrografia óptica. A solução da segunda lavagem teve 10 g  $ZrO_2/l$  com 370 ppm de háfnio, e a solução de reversão teve 25 g  $ZrO_2/l$ , na qual o háfnio não foi detectado, pois o limite de detecção é menor que 100 ppm.

#### 4 - CONCLUSÃO

A extração de zircônio da solução aquosa de nitrato de zirconilo contendo ácido nítrico 5 M livre é inteiramente satisfatória, resultando numa boa separação de háfnio. Duas lavagens com ácido nítrico 5 M resulta numa fase orgânica contendo zircônio nuclearmente puro.

#### ABSTRACT

Nuclear fuel used in the commercial nuclear reactors is clad to confine the radioactivity. Zirconium based alloys stand out as cladding materials because of their high mechanical strength at high temperatures and pressures combined with good corrosion resistance and a low absorption cross-section for thermal neutrons. However, a separation procedure to reduce the Hafnium content which occurs along with Zirconium and possesses a high neutron absorption cross-section is needed.

This report presents the preparation of nuclear pure Zirconium from Zircon. The mineral was opened by alkali fusion at 450°C and later transformed into Zirconyl Nitrate via oxychloride and basic carbonate and purified by solvent extraction with TBP- $HNO_3$ .

The solvent extraction process was developed using  $^{95}Zr$  and  $^{181}Hf$  tracers and studying process variables like acidity, nitrate and metal concentration. The extraction of Zirconium with 80% TBP in kerosene equilibrated with 5 M  $HNO_3$  increases with increasing acidity and nitrate concentration. The dependence of coefficient of distribution with acidity was of the power  $\approx 1.5$  and with concentration of nitrate was of 3<sup>rd</sup> power under the experimental conditions. The extraction of Zirconium and Hafnium reduces with increasing loading of the solvent but the separation factor remained approximately constant.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. BEYER, G. H.; SPINK, D. R.; WEST, J. B.; WILHELM, H. A. Caustic treatment of zircon sand. *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **50**(12):67-71, 1954.
2. HUDSWELL, F.; WILKINSON, K. L.; WYATT, L. J.; NAIRN, J. S. *The separation of zirconium from hafnium - II. Fractional distillation of the addition compounds formed by phosphorus oxychloride with the tetrachlorides of hafnium and zirconium*. 1950. (AERE-C/R-545)
3. HURE, J. & SAINT-JAMES, R. Process for separation of zirconium and hafnium. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy, proceedings of the international conference on . . .*, held in Geneva 8 Aug 20 Aug 1955. New York, 1956. V. 8 p. 551-53.

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-06 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

4. KROLL, W. J.; SCHLECHTEN, A. W.; CARMODY, W. B.; YERKES, L. A.; HOLMES, H. P.; GILBERT, H. L. *Trans. Electrochem. Soc.*, 95:99, 1947.
5. LISTER, B. A. J. & HUTCHEON, J. M. *Research*, 5:291, 1952.
6. MOFFAT, A. J. & THOMPSON, R. D. *Basic studies of chemical stability in extraction systems. I. The effect of zirconium nitrate and nitric acid upon the chemical stability of tributyl phosphate*. Sem local, U. S. Atomic Energy Commission, 1961. (IDO-14543)
7. SAJIN, N. P. & PAPELYAEVA, E. A. Separation of hafnium from zirconium and production of pure zirconium dioxide. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy, proceedings of the international conference on . . . , held in Geneva 8 Aug-20 Aug. 1955*. New York, 1956. V. 8 p. 559-62
8. SHELTON, S. M.; DILLING, E. D.; McCLAIN, J. H. Zirconium metal production. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy, proceedings of the international conference on . . . , held in Geneva 8 Aug. 20 Aug 1955*. New York, 1956. V.8 p. 505-550.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros  
CEP 05508  
01000 - São Paulo - SP

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR**  
**Telex - (011) 23592 - IPEN - BR**