

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCÔNIO E
HÁFNIO EM MEIO CLORÍDRICO PELO SOLVENTE METIL ISOBUTIL
CETONA – ÁCIDO TIOCIÂNICO

Aparecida Tiyo Okada Nakamura e Surrinder Pall Sood

PUBLICAÇÃO IPEN 67

JUL:10/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3386

PUBLICAÇÃO IPEN 67

JULHO/1985

**ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO
EM MEIO CLORÍDRICO PELO SOLVENTE METIL ISOBUTIL
CETONA – ÁCIDO TIOCIÂNICO**

Aparecida Tiyo Okada Nakamura e Surrinder Pall Sood

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.30

HAFNIUM
SOLVENT EXTRACTION
ZIRCONIUM

ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE TIOCIANATOS DE ZIRCÔNIO E HÁFNIO EM MEIO CLORÍDRICO PELO SOLVENTE METIL ISOBUTIL CETONA – ÁCIDO TIOCIÂNICO

Aparecida Tiyo Okada Nakamura e Surrinder Pall Sood

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a extração dos tiocianatos de zircônio e de háfnio em meio clorídrico pelo solvente hexona – HSCN. O procedimento de extração foi estabelecido estudando parâmetros do sistema tais como acidez livre, concentração dos metais, do íon tiocianato e do íon sulfato. Pelos resultados, observou-se que a extração dos metais aumenta com o aumento da concentração do íon tiocianato e com a diminuição da acidez livre na fase aquosa. O aumento na concentração do ácido tiociânico, na fase orgânica, leva também a um aumento na extração. Todavia, o aumento na concentração do ácido tiociânico acarreta um decréscimo no fator de separação entre o zircônio e o háfnio. A adição do íon sulfato resulta na diminuição na extração dos metais, todavia, aumenta o fator de separação. Com o aumento na concentração dos metais há ligeira redução em sua extração, entretanto, a adição do íon sulfato a altas concentrações dos metais na fase aquosa resulta em uma instabilidade do sistema com a precipitação do sulfato básico dos metais.

EXTRACTION OF ZIRCONIUM AND HAFNIUM THIOCYANATES BY METHYL ISOBUTYL KETONE – THIOCYANIC ACID FROM CHLORIDE MEDIUM

ABSTRACT

In the present work extraction behavior of zirconium and hafnium thiocyanates by hexone – HSCN solvent in chloride medium was investigated by studying the following parameters: free acidity and concentrations of thiocyanate, sulphate and metal ions. The results showed that the extraction of the metals increases with increasing thiocyanate ion concentration in the aqueous phase, and increasing thiocyanic acid concentration in the organic phase. However, this increase leads to lower separation factors. Addition of sulphate ion reduces the extraction of both metals and increases the separation factor. An increase in the metals concentrations results in a slight change in their extraction and in the separation factor. However, at high metal concentration the addition of sulphate ion results in instable aqueous phase due to precipitation of basic sulphates.

INTRODUÇÃO

O zircônio, por sua baixa secção de choque de absorção de nêutrons térmicos e elevada resistência mecânica à alta temperatura e pressão e, ainda, por sua excelente resistência à corrosão, tornou-se um material importante na indústria nuclear. Os fatos de ser o háfnio elemento química-

mente similar ao zircônio e que ocorre juntamente com ele na natureza, numa relação Hf/Zr de aproximadamente 0,02⁽¹⁾, e de possuir elevada seção de choque de absorção de nêutrons térmicos, têm levado a um aprimoramento no processo de separação destes elementos a fim de reduzir o teor do háfnio no zircônio, a baixos níveis, em geral menores que 100 ppm⁽²⁾.

Em vista da necessidade de separar zircônio de háfnio foram desenvolvidos e experimentados vários métodos como cristalização fracionada⁽³⁾, destilação fracionada^(3,4), troca iônica^(3,5,6), extração com solventes^(3,7,8) e métodos pirometalúrgicos^(4,9). Destaca-se entre eles o método de extração com solventes como um dos bem sucedidos industrialmente. E, dentre um grande número de procedimentos que utilizam a extração com solventes somente dois destacam-se em escala industrial: a extração do nitrato de zirconilo pelo fosfato de tri-n-butila^(3,7) e a extração preferencial do tiocianato de háfnio pela metil isobutil cetona^(10,11,12,13,14,15). Entretanto, ambos os processos apresentam desvantagens como a degradação do solvente e a formação de sólidos que interferem em processos de operação contínua.

Apesar destas dificuldades, desenvolveu-se pesquisa tecnológica para obtenção de óxido de zircônio nuclearmente puro no IPEN-CNEN/SP, utilizando o sistema constituído por fosfato de tri-n-butila e ácido nítrico⁽¹⁶⁾. Após o estudo em escala de laboratório definiram-se os parâmetros para a implantação de uma unidade piloto. O presente trabalho, de extração preferencial do tiocianato de háfnio pela metil isobutil cetona, tem finalidade tecnológica. Portanto, o estudo visa a avaliação do comportamento de extração dos tiocianatos de zircônio e de háfnio, variando os parâmetros como acidez livre, concentração total dos metais, do íon tiocianato e do íon sulfato, assim estabelecendo os valores do fator de separação.

PARTE EXPERIMENTAL

As operações de extração foram realizadas em funis de separação com o estabelecimento de um equilíbrio único, com agitação mecânica e velocidade constante de 450 rpm e temperatura ambiente. Após a separação, reverteram-se os metais da fase orgânica para a fase aquosa com solução de ácido sulfúrico 10%. Determinaram-se os óxidos totais por gravimetria e as concentrações de zircônio e de háfnio pelo método de fluorescência de raios-X.

Observou-se a degradação do HSCN em contacto com o ar, durante a extração. O HSCN torna-se instável acima de -10°C e produz HCN e ácido politiocianico; a degradação aumenta em temperaturas elevadas, com o aumento de sua concentração e na presença de impurezas, como o ferro, cuja influência é grande⁽¹⁰⁾. Por estas razões as fases aquosa e orgânica foram preparadas imediatamente antes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação do Tempo de Equilíbrio

Os experimentos foram realizados variando o tempo de contacto entre as fases aquosa e orgânica. Os resultados são mostrados na Figura 1. Observou-se que o equilíbrio entre as fases estabelece-se rapidamente, mas por questão de segurança, fixou-se o tempo de contacto em 5 minutos para a realização dos experimentos. Nota-se que aumentando o tempo de agitação ocorre uma diminuição na extração de metais. Este efeito é devido à decomposição do HSCN em contacto com o ar, uma vez que as operações de extração são feitas em sistemas abertos.

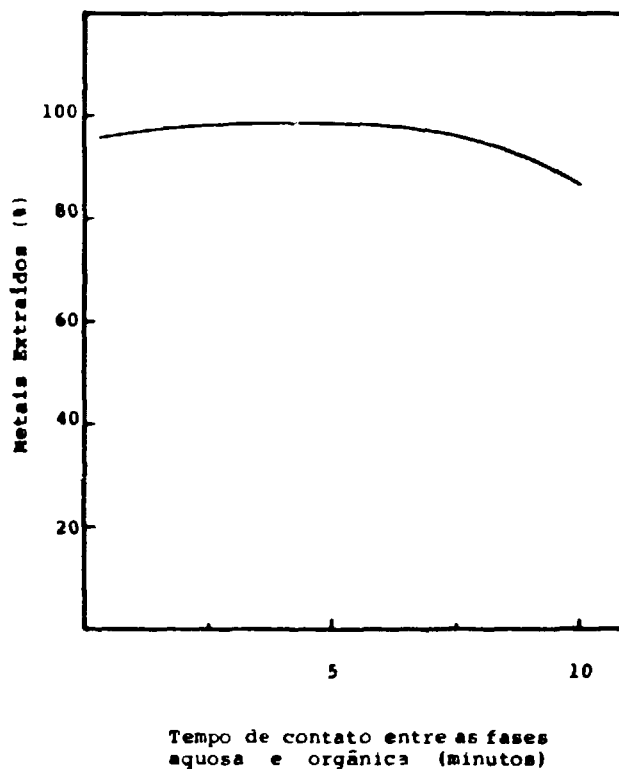


Figura 1 – Determinação do Tempo de Equilíbrio na Extração de Zircônio e Háfênio no Sistema Hexona-HSCN 1 M.

Influência da Concentração do Tiocianato de Amônio e da Acidez Livre sobre a Razão de Distribuição do Zircônio e do Háfênio

O estudo da variação da razão de distribuição do zircônio e do háfênio com a variação da concentração do íon tiocianato e da acidez livre restringiu-se aos experimentos nas quais os valores da porcentagem de extração foi menor que 80%. Os experimentos foram realizados variando a concentração do NH_4SCN no intervalo de 0 a 2,0 M e a acidez livre de 0,1 a 1,5 M e mantendo as concentrações dos metais em 0,17 M na fase aquosa e do solvente hexona – HSCN em 1 M. Verifica-se pelos resultados mostrados na Figura 2, que as razões de distribuição (D) do zircônio e do háfênio aumentam com o aumento da concentração do tiocianato, e são mais elevadas em valores baixos de acidez livre na fase aquosa.

Pela Figura 3 observa-se que o fator de separação (α) diminui com o aumento da concentração de tiocianato. Os valores do fator de separação são maiores em valores altas de acidez livre e a sua variação com a concentração de tiocianato não é muito acentuada.

Observou-se instabilidade da fase aquosa durante a extração e que ela é favorecida pela concentração elevada de tiocianato de amônio e acidez livre também elevada.

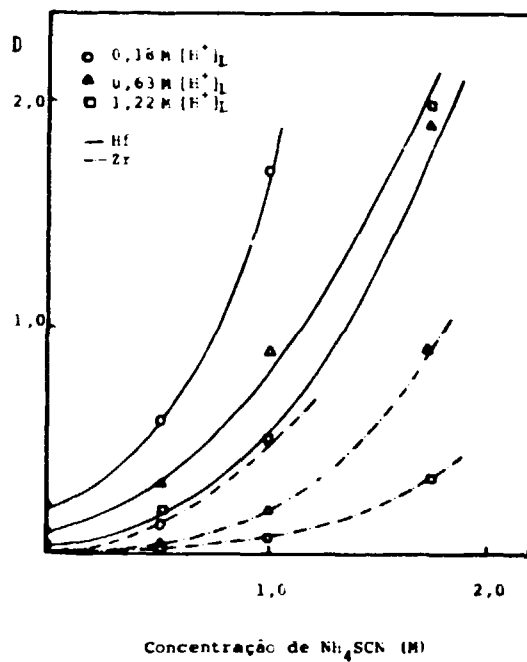


Figura 2 - Variação da Razão de Distribuição de Zircônio e de Háfio em Função da Concentração de NH_4SCN .

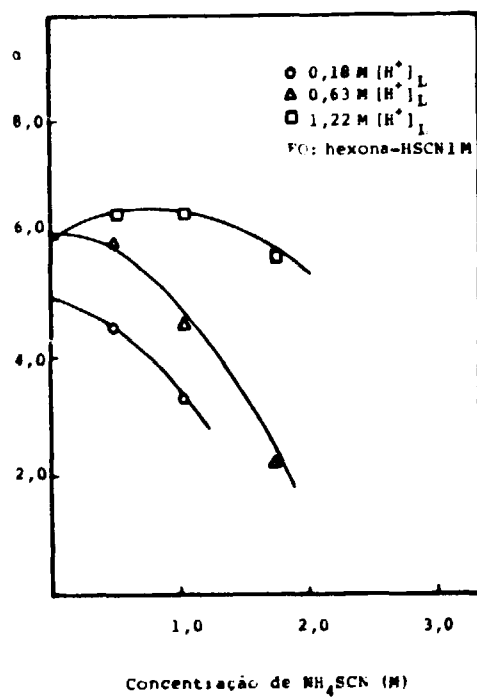


Figura 3 - Variação do Fator de Separação com a Concentração de NH_4SCN e Acidez Livre na Fase Aquosa.

Verificou-se, também, que um aumento na concentração de HSCN na fase orgânica, leva a um aumento na porcentagem de extração. E o aumento na concentração de tiocianato na fase orgânica também aumenta a sua polimerização.

Variação da Razão de Distribuição do Zircônio e do Háfnio com a Relação Molar Sulfato/Metal e Acidez Livre

Realizaram-se estudos de adição do íon sulfato devido à formação de complexos mais estáveis com o zircônio do que com o de háfnio⁽¹⁷⁾; variou-se a relação molar sulfato/metal no intervalo de 0 a 2,5 e a acidez livre de 0,1 a 1,5 M e manteve-se a concentração total dos metais em 0,17 M e do tiocianato de amônio em 1,74 M na fase aquosa. Usou-se solução 1M de ácido tiociânico em hexona como fase orgânica. Os resultados de distribuição do zircônio e do háfnio são mostrados na Figura 4 e, do fator de separação, na Figura 5.

Nota-se, pela Figura 4, que os valores da razão de distribuição para ambos elementos decrescem com o aumento da relação sulfato/metal.

Verifica-se, pela Figura 5, que o fator de separação aumenta no sentido de concentrações elevadas de sulfato.

Observou-se a instabilidade da fase aquosa durante a extração, pela precipitação do sulfato básico dos metais, sendo ela mais acentuada em concentração elevada de sulfato e acidez baixo.

Efeito da Variação da Concentração Total dos Metais na Fase Aquosa sobre a Razão de Distribuição do Zircônio e do Háfnio

Foram estudadas as distribuições do zircônio e do háfnio variando a concentração total dos metais na fase aquosa no intervalo de 0,1 a 1,1 M, mantendo a relação molar tiocianato/metal em 2, 3 e 4 e a acidez livre em 0,18 M. Contactou-se com o solvente hexona – HSCN 2 M. Os resultados são mostrados nas Figuras 6 e 7.

Na Figura 6 observa-se que há um decréscimo na razão de distribuição de ambos os elementos no sentido de concentração elevada dos metais para as relações molares tiocianato/metal de 2 e 3, e, para 4 nota-se um ligeiro aumento com o aumento da concentração dos metais.

Verifica-se, pelos resultados mostrados na Figura 7, que o fator de separação aumenta com o aumento da concentração total dos metais. Para a relação tiocianato/metal 2 nota-se o máximo na concentração dos metais ao redor de 0,7 M e para 3 e 4 esta se desloca para concentração baixa do metal.

Tentou-se determinar a distribuição de zircônio e de háfnio em elevada concentração destes elementos na presença do íon sulfato. Todavia, a tentativa deste estudo foi frustrada pela inviabilidade de preparar a fase aquosa com sulfato, devido à precipitação dos sulfatos básicos correspondentes.

CONCLUSÕES

Observou-se que o tempo de equilíbrio do sistema estudado é curto e a separação das fases é rápida. Assim, pode-se realizar a operação referente ao processo em estudo, em unidades com tempo de contacto entre as fases relativamente baixo, como misturadores-decantadores ou colunas de extração.

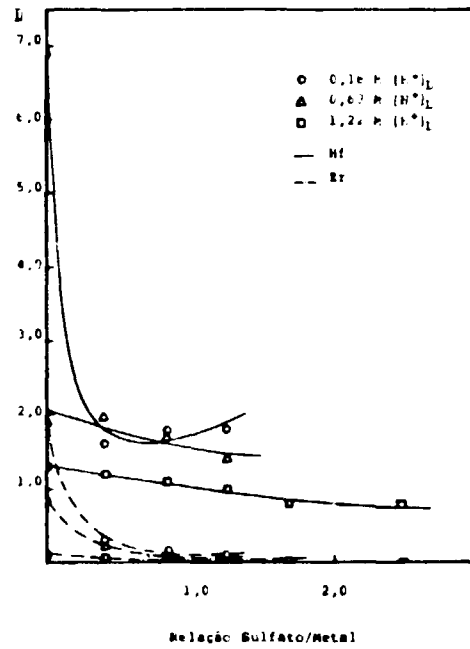


Figura 4 – Variação da Razão de Distribuição de Zircônio e de Háfio com a Relação Molar Sulfato/Metal.

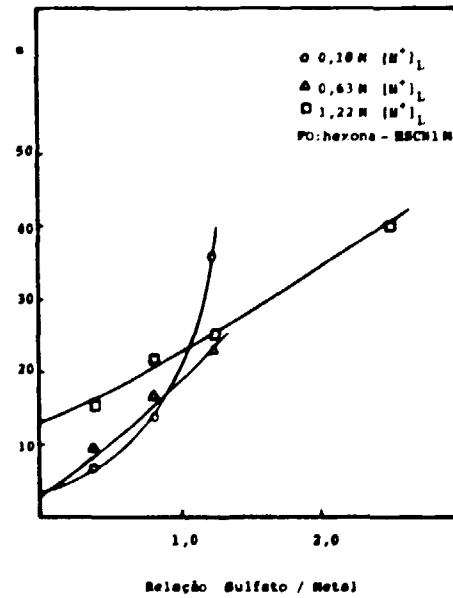


Figura 5 – Variação do Fator de Separação com a Relação Sulfato/Metal.

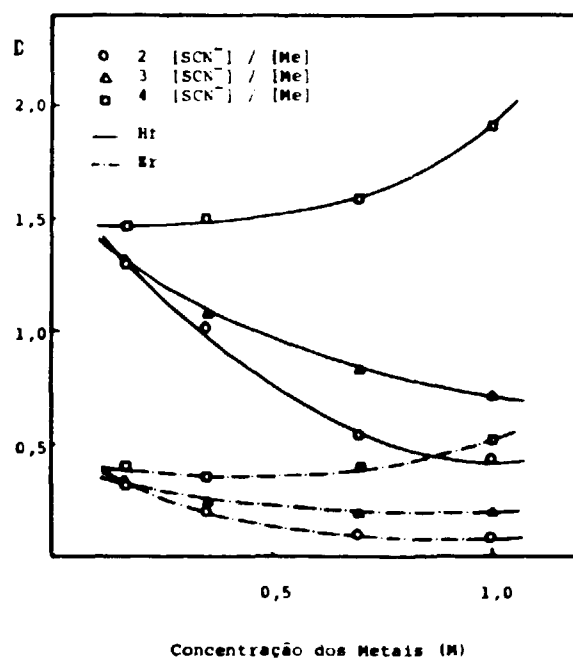


Figura 6 – Variação da Razão de Distribuição de Zircônio e de Háfnio em Função da Concentração Total dos Metais na Fase Aquosa.

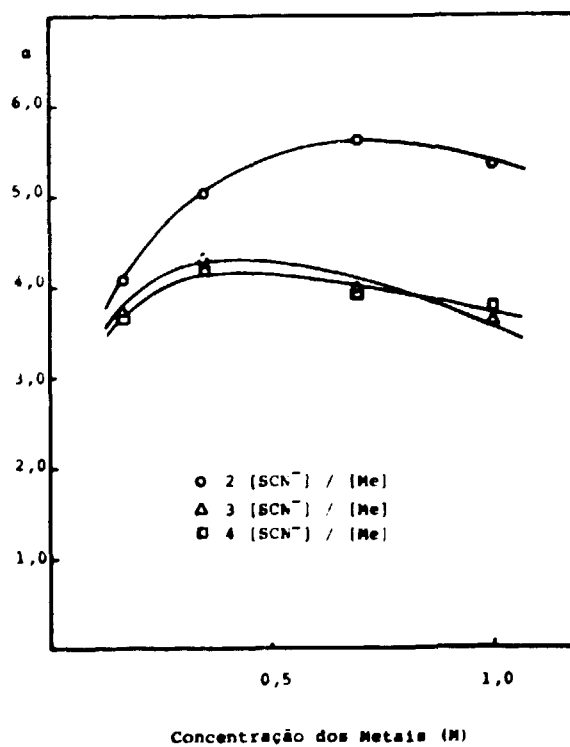


Figura 7 – Variação do Fator de Separação com a Concentração Total dos Metais na Fase Aquosa.

Durante o estudo do equilíbrio, observou-se um decréscimo na extração total dos metais com o tempo de contacto prolongado. Este efeito é devido à transformação do HSCN pelo ar, portanto, os sistemas de extração devem ser mantidos isentos de oxigénio a fim de evitar a formação de precipitados de politiocianatos, que dificultam a separação.

A adição do íon tiocianato ao sistema favorece a extração dos metais mas não o fator de separação, o aumento da acidez livre na fase aquosa resulta no decréscimo da extração dos metais. Portanto, não é conveniente o uso de concentrações elevadas de tiocianato e de acidez livre alta porque estas condições favorecem a decomposição do HSCN.

Estudando o efeito da variação da concentração total dos metais e da relação molar tiocianato/metálico verificou-se um decréscimo na razão de distribuição no sentido de alta concentração dos metais e observou-se que os valores do fator de separação são maiores em baixa concentração de tiocianato.

Com a adição do íon sulfato à fase aquosa obtiveram-se valores relativamente elevados do fator de separação. O aumento da concentração do sulfato no sistema conduz à precipitação do sulfato básico dos metais. Industrialmente, o uso do sulfato no processo é limitado apesar de ter efeito favorável no fator de separação. Acidez e concentração dos íons sulfato elevadas diminuem a extração, tanto assim que o ácido sulfúrico é um bom reagente para reversão dos metais para a fase aquosa. Utilizou-se uma solução de H_2SO_4 10% e observou-se a reversão praticamente total dos íons metálicos para a fase aquosa sob a forma de sulfatos.

A partir dos resultados, recomenda-se que a extração do zircônio e do háfnio seja realizada mantendo a concentração dos metais no intervalo de 90 a 100 g MO_2/L , relação molar tiocianato/metálico 2 e acidez livre abaixo de 0,2 M.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ELINSON, S. V. & PETROV, K. I. *The analytical chemistry of zirconium and hafnium*. Moscow. Izd. Nauka, 1965.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application*. (ANSI/ASTM B 349-73) In: 1980. ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p. 128-3.
3. PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1963 v.9.
4. FLENGAS, S. N. & DUTRIZAC, J. E. A new process for the separation of hafnium from zirconium. *Metall. Trans.*, 88:377-85, 1977.
5. BEGOVICH, J. M. & SISSON, W. G. Continuous ion exchange separation of zirconium and hafnium. In: AIME annual meeting Chicago, IL, 22-26 Feb. 1981. (CONF-810203-3).
6. HURST, F. J. Separation of hafnium from zirconium in sulfuric acid solutions using pressurized ion exchange. In: AIME annual meeting Chicago, IL, 22-26 Feb. 1981. (CONF-810203-5).
7. FOOS, R. A. & WILHELM, H. A. Application of liquid-liquid extraction for the separation of zirconium from hafnium. USAEC, 1954 (ISC-693).
8. HITCEY, G. M. & ASHBROOK, A. W. *Solvent extraction principles and applications to process metallurgy. Part II. Process metallurgy*. Amsterdam, Elsevier 1979.

9. CANADA. Canadian patent 1083357. *Method of separating hafnium from zirconium*. MEGY, J. A. 26, Aug. 1980.
10. BARTON, C. J., OVERHOLSER, L. G.; GRIMES, W. R. Preferential extraction of zirconium and hafnium thiocyanates preparation of pure hafnium. Oak Ridge, Tnn., Union Carbide, 1950. (Y-611).
11. FISCHER, W.; DEIERLING, B.; HEITSCH, H.; OTTO, G.; POHLMANN, H. P.; REINHARDT, K. The separation of zirconium and hafnium by liquid-liquid partition of their thiocyanates. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 5(1): 15-23, 1966.
12. GRIMES, W.; BARTON, C. J.; OVERHOLSER, L. G.; BLAKELY, J. P.; REDMAN, J. D. *Preparation of pure zirconium oxide, laboratory studies*. Oak Ridge, Tnn., Union Carbide, 1950. (Y-560).
13. OTSUKA, T. Zirconium and hafnium separation by liquid-liquid extraction with hexone (methyl isobutyl ketone). *Nippon Kogyo Kaishi*, 85:933-9, 1969.
14. OVERHOLSER, L. G.; BARTON, C. J.; GRIMES, W. R. *Separation of hafnium from zirconium by extraction of thiocyanate complexes*. Oak Ridge, Tnn., Union Carbide, 1949. (Y-431).
15. SCHRIVER, L. Étude des équilibres d'extraction des thiocyanates de zirconium et de hafnium par la méthylisobutylcétone. *Ann. Chim.*, 10:327-31, 1975.
16. SOOD, S. P. & UMEDA, K. *Preparação de óxido de zircônio nuclearmente puro a partir de zircão*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Maio 1981. (IPEN-PUB-26).
17. DESHPANDE, R. G.; KHOPKAR, P. K.; RAO, C. L.; SHARMA, H. D. The aqueous chemistry of hafnium (IV) solvent extraction and ion exchange studies. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27:2171-81, 1965.