

BK 8715732

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DE SULFATO
BÁSICO DE ZIRCÔNIO**

Aparecida Tiyo Okada Nakamura, Vanderlei Sérgio Bergamaschi e Surrinder Pall Sood

IPEN - PUB - - 87

PUBLICAÇÃO IPEN 87

JUNHO/1987

SÃO PAULO

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 87

JUNHO/1987

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DE SULFATO
BÁSICO DE ZIRCÔNIO**

Aparecida Tiyo Okada Nakamura, Vanderlei Sérgio Bergamaschi 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

B.22.00

OPTIMIZATION

PRECIPITATION

ZIRCONIUM SULFATES

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PRECIPITAÇÃO DE SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO (*)

Aparecida Tiyo Okada Nakamura, Vanderlei Sérgio Bergamaschi e Surrinder Pal Sood

RESUMO

Neste trabalho otimizaram-se as condições de precipitação de sulfato básico de zircônio a partir de uma solução de zircônio proveniente da extração seletiva de háfnio por metil-isobutil-cetona-ácido-tiocianico em meio clorídrico. Estudaram-se os parâmetros tais como agente precipitante, concentração dos metais e do íon sulfato, pH e temperatura de precipitação. Otimizou-se o processo considerando-se tempo de sedimentação, concentração de zircônio no filtrado e aspecto do produto final. Obtiveram-se melhores resultados com zircônio ao redor de 20 g/L, relação molar (sulfato/metal) no intervalo de 0,55 a 0,60, controlando-se o pH ao redor de 1 e efetuando-se a precipitação à temperatura de 85°C. Nestas condições, o tempo de sedimentação é pequeno e a recuperação de zircônio varia em torno de 95 a 99%.

OPTIMIZATION OF THE BASIC ZIRCONIUM SULPHATE PRECIPITATION

ABSTRACT

Zirconium recovery from hexone-HSCN solvent extraction raffinates through its basic sulphate precipitation has been investigated in the present study. Metal and sulphate ion concentration, initial pH and temperature during precipitation were optimized studying the sedimentation time and residual zirconium concentration in the filtrate. Metal concentration of about 20 g/L, sulphate to metal ratio of 0,55 to 0,60 and pH close to 1,0 resulted in good quality product for a precipitation temperature of 85°C. For optimum conditions, sedimentation time was small and zirconium overall yield was in the range of 95-99%.

INTRODUÇÃO

Os processos de separação de zircônio e háfnio que se tem destacado em escala industrial são: a extração de nitrato de zirconilo por fosfato tri-n-butila^(2,6,7,8) e a extração preferencial de tiocianato de háfnio por metil-isobutil-cetona^(3,5,6,7). No presente trabalho, trata-se da otimização da recuperação de zircônio pela precipitação de sulfato básico a partir de solução de zircônio empobrecida em háfnio por extração com metil-isobutil-cetona ("hexona")-HSCN.

Em vista da necessidade de purificação do zircônio das impurezas que o acompanham, foram desenvolvidos e experimentados vários métodos de precipitação de zircônio com diversos agentes. O processo com ácido salicílico⁽³⁾ foi um dos primeiros a ser utilizado, porém, devido ao elevado custo deste reagente, desenvolveu-se um outro método com o íon ftalato⁽³⁾. Neste processo o agente precipitante

(*) XXIV Congresso Brasileiro de Química, 10 a 15 de outubro de 1983, São Paulo, S.P.

era regenerado pelo contato do ftalato de zirconilo com hidróxido de amônio. Além destes agentes precipitantes, foram desenvolvidos os processos utilizando os sulfatos solúveis como sulfato de sódio, amônio e magnésio⁽⁶⁾ e o ácido sulfúrico^(4,6,11) para a precipitação de sulfato de zircônio. Dentre estes, destacou-se o ácido sulfúrico como um dos processos mais econômicos⁽⁴⁾

PROCEDIMENTOS PARA A PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Preparou-se a solução de precipitação a partir de uma solução de 60 a 70gZr/L, proveniente da extração preferencial de háfnio com hexona - HSCN em meio clorídrico. A solução de alimentação para esta extração fôra preparada a partir de oxiclreto de zircônio comercial, fornecido pela NUCLEMON, purificada no laboratório do CEQ/IPEN pelo método de cristalização fracionada.

A precipitação de sulfato básico de zircônio foi efetuada conforme o seguinte procedimento: Fez-se uma mistura de quantidade calculada de soluções padronizadas de zircônio e de agente precipitante à temperatura ambiente. Esta mistura foi adicionada a um volume de água mantida a 85°C, sob agitação mecânica.

Outra alternativa experimentada é o aquecimento lento da solução de precipitação com soluções de zircônio e de agente precipitante, sob agitação mecânica. Nas condições deste experimento observou-se que a precipitação é lenta e o produto não cristalino.

Após o término da precipitação, mediram-se o tempo de sedimentação e o volume do precipitado. Decantou-se o sobrenadante e filtrou-se o precipitado sob vácuo. Determinou-se o zircônio residual no filtrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fez-se o experimento preliminar de precipitação com ácido sulfúrico variando-se a relação sulfato/metal de 0,45 a 0,75 e mantendo-se a concentração inicial do metal em 20g/L. Ajustou-se o pH da solução de zircônio para 1,4 à temperatura ambiente e precipitou-se a 55°C. Os resultados são mostrados na Figura 1. Observou-se que a precipitação foi quase quantitativa com a relação (sulfato/metal) no intervalo de 0,55 a 0,60 sendo que nesta faixa o produto é cristalino e a filtração é rápida.

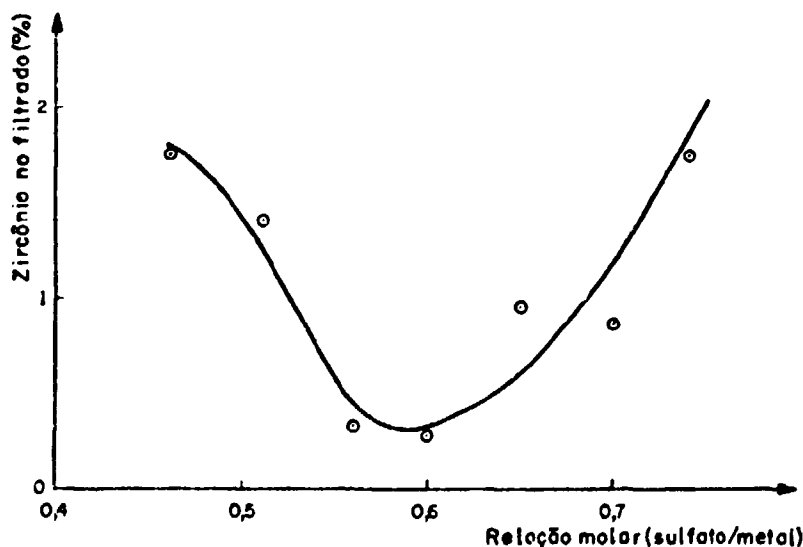


Figura 1 -- Influência da Relação Molar (Sulfato/Metal) na Precipitação de Zircônio com H_2SO_4 .

1. EFEITO DA TEMPERATURA DE PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Estudou-se o uso de sulfato de amônio como agente precipitante. Nesta série de experimentos variou-se a temperatura de precipitação de 45 a 85°C, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Os resultados são mostrados na Figura 2. Observou-se a importância do efeito da temperatura na formação do precipitado. Abaixo de 50°C a formação do precipitado é muito lenta e a precipitação é incompleta; acima de 85°C é rápida, com o tempo de sedimentação pequeno e obtendo-se um produto cristalino.

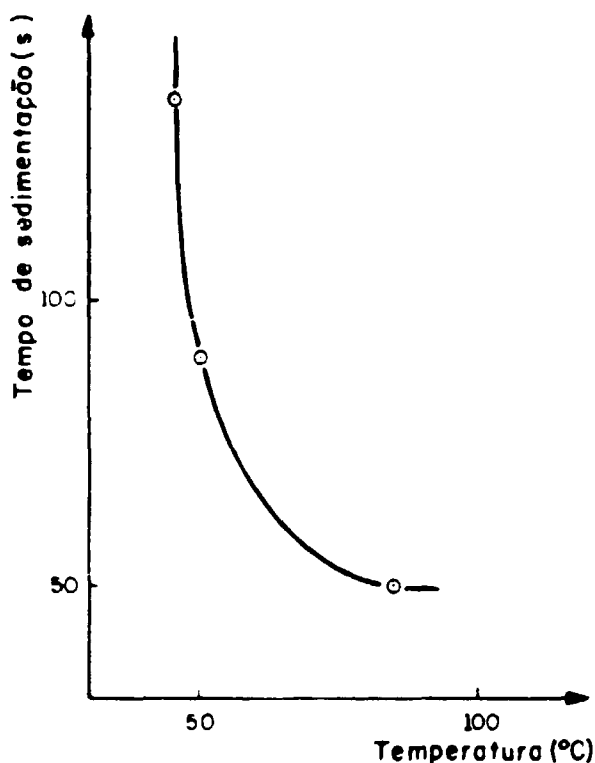


Figura 2 – Variação do Tempo de Sedimentação com a Temperatura.

2. EFEITO DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

Realizaram-se experimentos mantendo-se condições experimentais de concentração do metal e da relação (sulfato/metal), como anteriormente. Variou-se o pH da solução de zircônio no intervalo de 0,5 a 1,5 e manteve-se a temperatura de precipitação em 85°C. Os resultados são mostrados nas Figuras 3 e 4.

Pela Figura 3, nota-se o menor tempo de sedimentação na região do pH de 0,5 a 1,0.

Na Figura 4 verifica-se que a concentração de zircônio no filtrado decresce com o aumento do pH da mistura.

3. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR (SULFATO/METAL) NA PRECIPITAÇÃO

Variou-se a relação molar (sulfato/metal) de 0,4 a 0,6 mantendo-se a concentração inicial do metal em 20g/L. Ajustou-se o pH da mistura na faixa de 0,7 a 0,8 e precipitou-se a 85°C. Os resultados são mostrados nas Figuras 5 e 6.

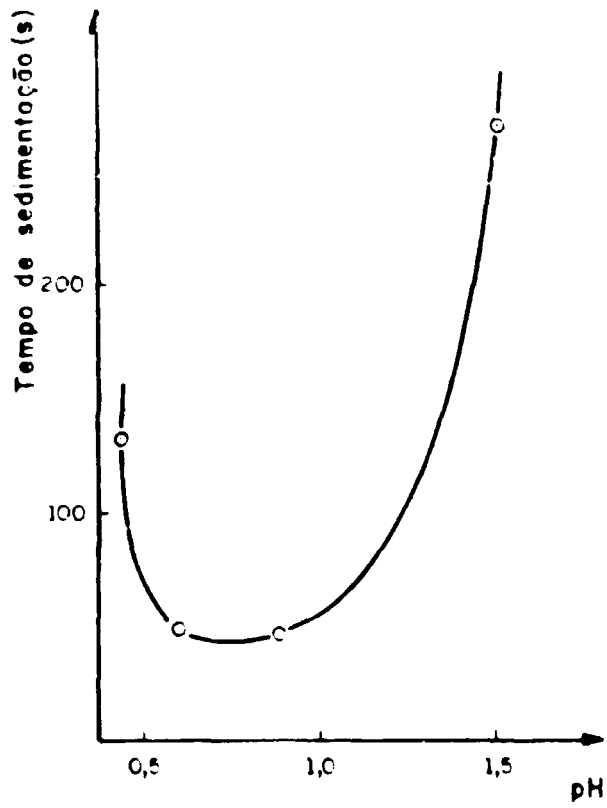


Figura 3 – Variação do Tempo de Sedimentação do Sulfato Básico de Zircônio em Função do pH da Mistura.

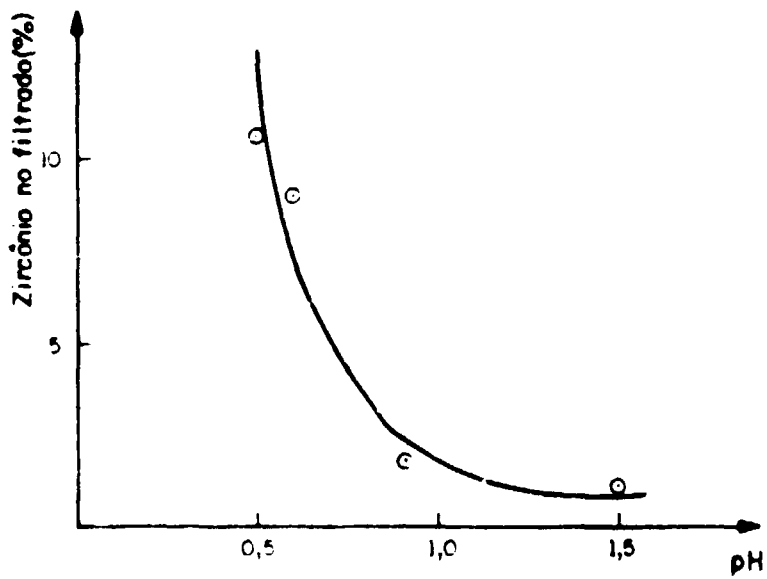


Figura 4 – Zircônio no Filtrado em Função do pH Inicial na Precipitação do Sulfato Básico.

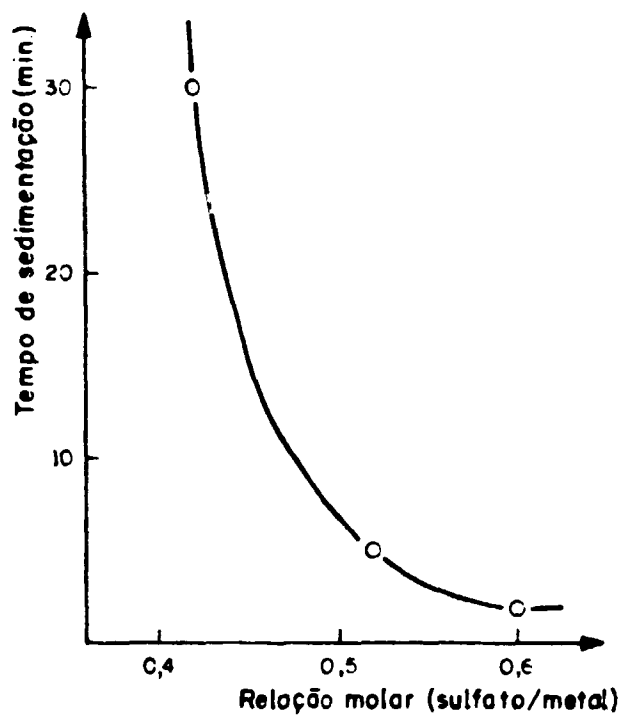


Figura 5 - Variação da Relação (Sulfato/Metal) Sobre o Tempo de Sedimentação do Sulfato Básico de Zircônio.

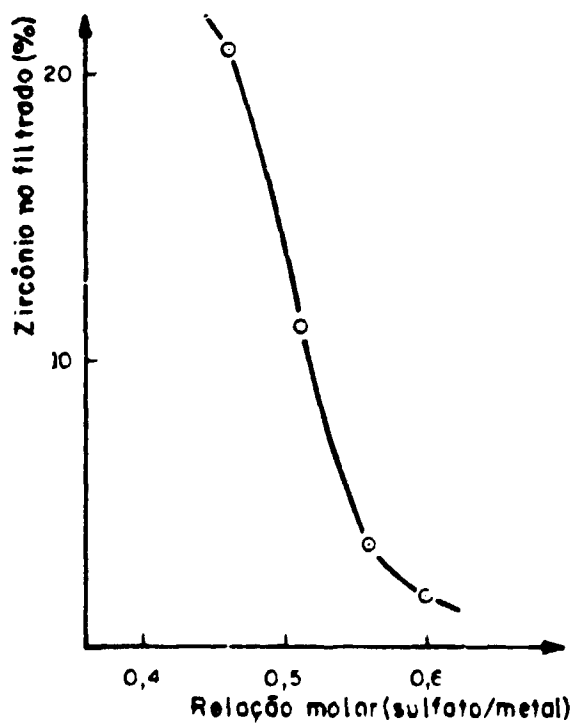


Figura 6 - Variação de Zircônio no Filtrado em Função de Relação (Sulfato/Metal).

Na Figura 5 vê-se que o tempo de sedimentação diminui quando são usadas elevadas concentrações de sulfato. Para relação (sulfato/metá) menores que 0,5 o tempo de sedimentação é grande, pois o precipitado tem aspecto gelatinoso.

Pela Figura 6, nota-se que a concentração de zircônio no filtrado diminui com o aumento da concentração de sulfato.

4. EFEITO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DO METAL NA PRECIPITAÇÃO DO SULFATO BÁSICO DE ZIRCÔNIO

Realizaram-se experimentos variando-se a concentração inicial do metal no intervalo de 20 a 60 g/L, mantendo a relação (sulfato/metá) 0,6, pH da mostura de 0,7 a 0,8 e precipitou-se a 85°C.

As Figuras 7 e 8 mostram os resultados.

Observa-se pela Figura 7 que o tempo de sedimentação decresce com o aumento da concentração do metal e conseqüentemente melhora a filtrabilidade.

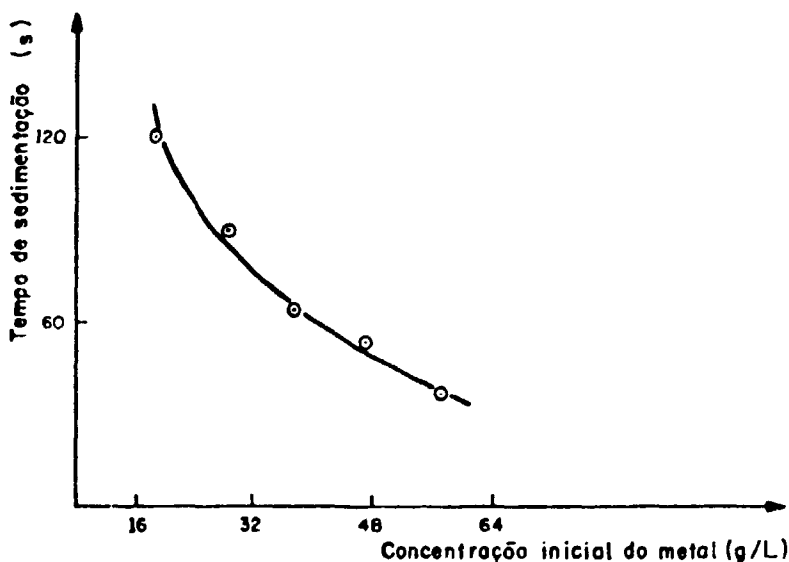


Figura 7 – Variação do Tempo de Sedimentação em Função da Concentração Inicial do Metal.

Na Figura 8, vê-se que a presença de zircônio no filtrado decresce com o aumento da concentração inicial do metal.

CONCLUSÃO

Pelos estudos aqui realizados pode-se concluir que as condições ótimas para a obtenção do sulfato básico de zircônio são:

- concentração inicial do metal ao redor de 20 g/L e pH 0,6 a 1,2.
- relação molar (sulfato/metá) 0,6
- temperatura de precipitação: 85°C.

Nestas condições obteve-se uma recuperação de zircônio acima de 95%.

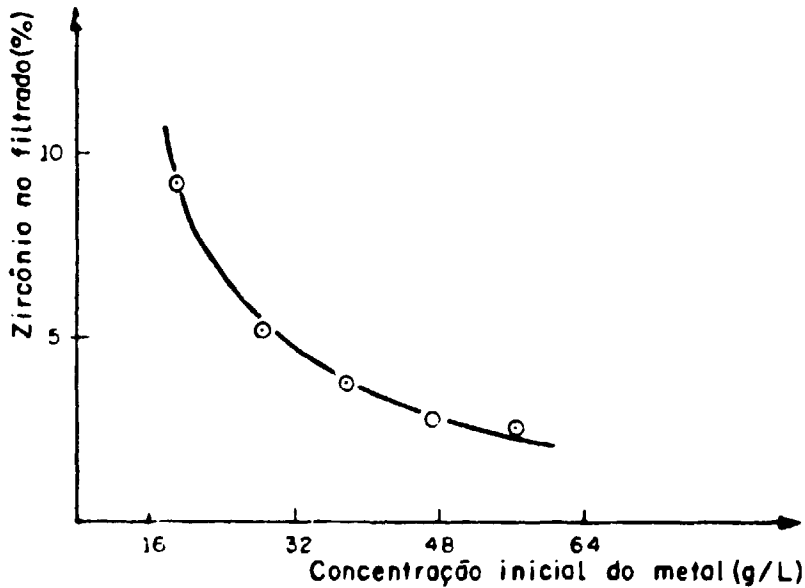


Figura 8 - Variação de Zircônio no Filtrado em Função da Concentração Inicial do Metal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Alcídio Abrão pelo interesse, sugestões e redação do texto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 1,376,161. *Process of making basic Zr sulfate*. PUGH, E.J. Apr. 16, 1921.
2. FOOLS, R.A. & WILHELM, H.A. *Application of liquid-liquid extraction for the separation of zirconium from hafnium*. USAEC, 1954. (ISC-693).
3. GRIMES, W.; BARTON, C.J.; OVERHOLSER, L.G.; BLAKELY, J.P. REDMAN, J.D. *Preparation of pure zirconium oxide; laboratory studies*. USAEC, 1950. (Y-560).
4. NIELSEN, R.H. & GOVRO, R.L. *Zirconium purification, using a basic sulfate precipitation*. 1956. (U. S. Bureau of Mines Report of Investigations 52*4).
5. OVERHOLSER, L.G.; BARTON, C.J.; GRIMES, W.R. *Separation of hafnium from zirconium by extraction of thiocyanate complexes*. USAEC, 1949. (Y-477).
6. PASCAL, P. *Nouveau traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 1963. V.9.
7. RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W. *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. Amsterdam, Elsevier, 1979. Pt.2. (Process metallurgy, 1).
8. SOOD, S. P. & UJEDA, K. *Preparação de óxido de zircônio nuclearmente puro a partir de zircão*. São Paulo, IPEN, maio 1981. (IPEN-PUB-26).