

Sirkoon as voerstof vir sirkoniumgebaseerde chemikalieë, keramieke, die metaal en sy legerings: 'n Oorsigartikel

SJ Lubbe,¹ PL Crouse^{1,2}

¹Zirconox Eiendoms Bpk, Suid-Afrika

²Departement Chemiese Ingenieurswese, Universiteit van Pretoria, Suid-Afrika

Korresponderende outeur: SJ Lubbe **E-pos:** salmon.lubbe@zirconoxglobal.co.za

Suid-Afrika is die tweedegrootste internasionale produsent van sirkoon. Plaaslike veredeling is egter minimaal, ondanks die aantreklike markgeleentheid vir sirkoniumgebaseerde produkte. Daar is verskeie goed ontwikkelde prosesse vir die vervaardiging van 'n reeks sirkoniumchemikalieë. Hierdie chemikalieë kan op hul beurt gebruik word om monokliniese sowel as gestabiliseerde sirkoniumoksiede te berei. In die meeste van die prosesse word sirkoniumoksichloriedoktahidraat – ook na aanleiding van die Engels bekend as ZOC – as voerstof gebruik. Sirkonium is inert en nie giftig nie, en kan daarom in verskeie toepassings gebruik word. Dit sluit in mediese implantate, antiperspirante en selfs as absorbeermiddels gedurende bloeddialise om ammoniak te absorbeer. Sirkoniumoksiedgebaseerde keramieke het ook verskeie toepassings in aggressiewe industriële prosesse as gevolg die hardheid en inerte karakter van die materiaal. Hierdie artikel gee 'n oorsig van die prosesserings- en sinteseroetes tussen die mineraal en die finale produkte, sowel as die voerchemikalieë, met klem op die plaaslike konteks.

Trefwoorde: sirkoon, sirkoniumchemie, sirkoniumoksichloried-oktahidraat, sirkonia, sirkoniumchemikalieë

Zircon as feedstock for zirconium chemicals, ceramics, the metal and alloys: A review: South Africa is the second largest producer of zircon internationally. Local beneficiation of the mineral is minimal at present, despite the very attractive market opportunity zirconium-based products present. Several well-developed processes for the production of a range of zirconium chemicals exist. These chemicals can in their turn be used to prepare monoclinic and stabilised zirconium oxides. In the majority of cases zirconium oxychloride octahydrate – generally referred to as ZOC – is used as precursor. Zirconium-based products are generally inert and non-toxic, and may be used in several applications. These include medical implants, anti-perspirants, and even as ammonia absorbents during blood dialysis. Zirconium oxide ceramics also have many applications in medical and industrial applications due to their hardness, chemical inertness and corrosion resistance. This review provides an overview of the processing and synthesis routes between the mineral and these final products, as well as the gateway products. The local context is emphasised.

Keywords: zircon, zirconium chemistry, zirconium oxychloride octahydrate, zirconium chemicals, zirconia

Inleiding

Suid-Afrika beskik oor ruim sirkoonbronne. Ons voer uit, maar veredel omtrent nie, ten spyte van die feit dat die prosesserings- en sinteseroetes standaard en onproblematies is – behalwe vir die teenwoordigheid van radioaktiewe elemente in die mineraal se kristalrooster en die vereiste van noukeurige aandag aan die verwerkingsprosesse. Hierdie artikel gee 'n breë oorsig van die relevante prosesseringsroetes, die gebruike van sirkoniumgebaseerde chemikalieë, en die internasionale markte. Die sirkoniumproduklys sluit in chemies reaktiewe sirkoniumchemikalieë; versmelte en chemies gepresipiteerde sirkonia – gestabiliseer en ongestabiliseer; anorganiese sirkonate; sirkoniakeramieke; die metaal en legerings daarvan. Die mees algemene produkte word hier bespreek.

Markte en gebruike

Die mineraal sirkoon

Sirkoon is die mees algemene en wydverspreide kommersiële mineraal, en is oorspronklik geassosieer met stollingsgesteentes. 'n Kombinasie van verwerking en natuurlike konsentrasieprosesse – as gevolg van sy hoë digtheid ($4,6 \text{ g/cm}^3$) – het gelei tot groot sekondêre neerslae wat nou in sandstrande gevind word. Die afsettings word gewoonlik geassosieer met die titaanminerale rutiel en ilmeniet, sowel as seldsameardefsettings soos monasiet.

Suid-Afrika en Australië het albei 'n oorvloed sirkoon, ook bekend as sirkoniumsilikaat (ZrSiO_4). Suid-Afrika is die tweedegrootste produsent van sirkoon ter wêreld naas Australië (Roskill 2011), gevolg deur die VSA. (UxC Consulting Services 2011). Die internasionale verskaffers van sirkoon word skematies in Figuur 1 getoon.

In Suid-Afrika word sirkoon geassosieer met swaarmineraal-strandafsettings aan die kus van KwaZulu-Natal, die Oos-Kaap en aan die weskus van die Wes-Kaap. Dit word ontgin deur:

- Richards Bay Minerals (RioTinto) met 'n kapasiteit van sowat 300 000 ton per jaar; en
- Namakwa Sands en KZN Sands, albei bedryf deur Tronox Exxaro, met 'n gesamentlike kapasiteit van sowat 170 000 ton per jaar.

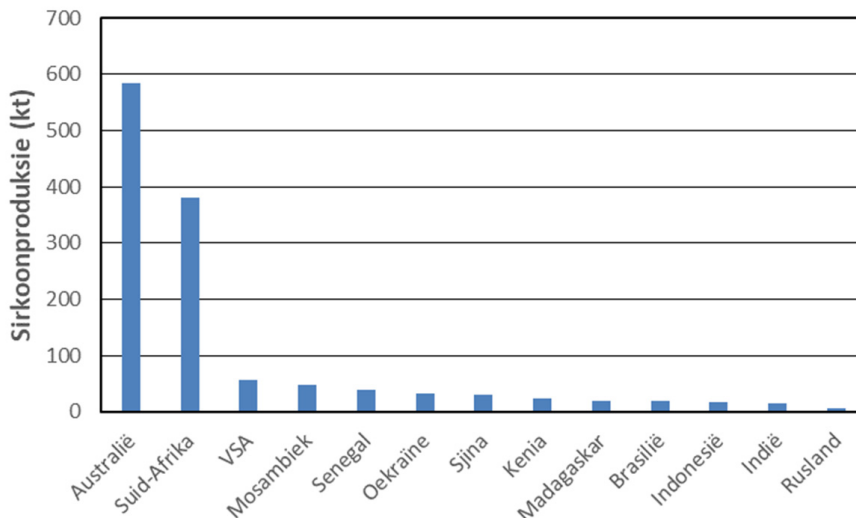
In 2010 het Suid-Afrika sowat 381 000 ton sirkoon geproduseer, wat 29% van die totale wêreldproduksie verteenwoordig het. Wêreldproduksie het toe 1 294 miljoen ton beloop, met 'n vraag van meer as 1 400 miljoen ton. Die Verenigde State se Geologiese Opname skat dat ekonomies ontginbare reserwes van sirkoon in Suid-Afrika 14 miljoen ton, oftewel 37% van die wêreldtotaal, beloop (US Geological Survey (USGS), 2011).

Iluka Resources, met aktiwiteite in Victoria en Wes-Australië, is die dominante sirkoonprodusent in Australië en het 'n geraamde kapasiteit van 500 000 ton per jaar in 2010 gehad, ongeveer

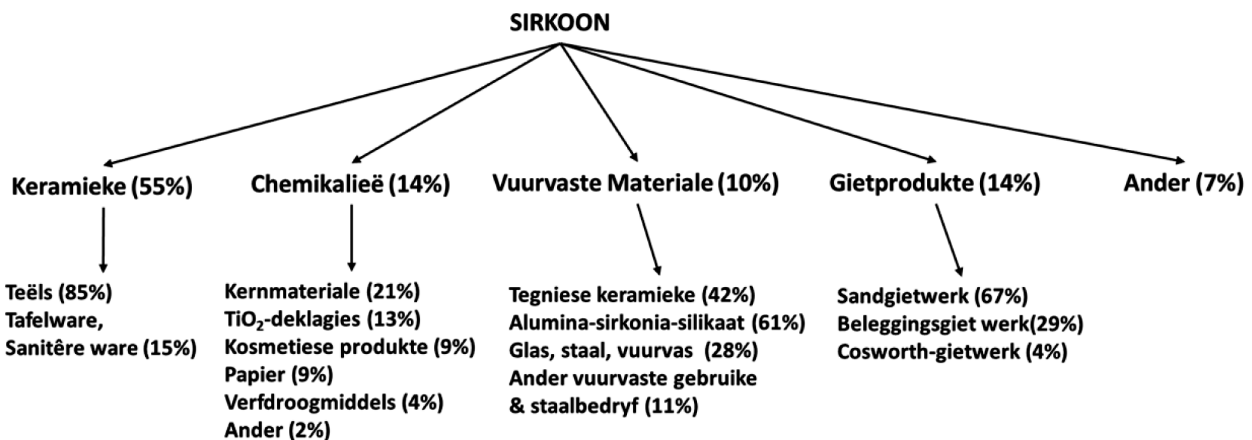
een derde van die wêreld se sirkoonverbruik (Roskill 2011). Iluka produseer hoofsaaklik premiumgraad sirkoon as 'n glasuur-basislaag vir die keramiekbedryf. TiWest en Bemax Resources is twee kleiner Australiese produsente.

Ander groot produserende lande is die VSA met 100 000 ton per jaar (8%) en China met 70 000 ton per jaar (5%).

'n Oorsig van die toepassings vir sirkoongebaseerde produkte word in Figuur 2 getoon. Sirkoon se hooftoepassing is as 'n glasuuronderlaag op keramiekteëls en sanitêre ware. Fyn-gemaalde sirkoon verskaf 'n helder witheid aan glasuurkeramiekkpigmente, en op porseleinvoorwerpe, sanitêre produkte en breekgoed. Dit word ook gebruik in vuurvaste en skuurprodukte. Daar is verskeie glasuuronderlaaggrade, waaronder -10 µm, -5 µm en -1 µm met 'n gemiddelde d_{50} -deeltjiegrootteverspreiding in die gebied 1-2 µm (Snyders 2007). Daarna word oor die algemeen verwys as glasuurgraadsirkoon (Engels: opacifier grade zircon).



Figuur 1: Sirkoon: internasionale mynbou, 2015 (Helgi, 2023)



Figuur 2: Sirkoon-eindgebruike (IndustryARC, 2023)

Sirkoon word ontgin as 'n neweproduk van rutiel- (TiO_2), ilmeniet- (FeTiO_3), monasiet- en leukokseen-swaarmineraal-strandafsettings. Mynboubedrywighede word gewoonlik deur baggerwerk gedoen. Die verskillende minerale word geskei deur gravitasie- en magnetiese skeidingstegnieke. Die sirkoon-konsentrate word normaalweg geklassifiseer as prima graad, standaardgraad en vuurvaste graad. Hierdie klassifikasies word gewoonlik volgens chemiese suiwerheid en partikelgrootte-verspreiding gedoen. Die produsente en chemiese ontleding van 'n paar tipiese sirkoongrade word in Tabel I aangebied (Roskill 2011).

Alle sirkoonafsettings bevat uraan en torium, met hul radioaktiewe vervalprodukte. Sirkoon word dus as 'n natuurlik voorkomende radioaktiewe mineraal (NORM) beskou en die konsentraat moet dus voldoen aan toepaslike regulatoriese standaarde wat betref verwerking en vervoer. Verskeie pogings is in die verlede aangewend om hierdie radioaktiwiteit te verwyder, maar met beperkte sukses (Hollitt et al. 1995; Levins et al. (1995).

Die prys van sirkoonkonsentraat het sedert 2000 dramaties gestyg; die hoofrede is die vraag-aanbod-wanbalans. Meer onlangs het die prys gestabiliseer rondom VS\$1 500 per metrieke ton. Pryse van sirkoon oor die afgelope dekade word in Figuur 3 gegee.

Meer as 95% van alle Suid-Afrikaanse sirkoon word onveredel uitvoer. Uitvoer van onverwerkte minerale is 'n groot bekommernis vir die Suid-Afrikaanse regering (DMR 2011). Beperkte plaaslike veredeling word gedoen deur:

- Eggerdine, met 'n maalfasiliteit in Richardsbaai (KZN) met 'n kapasiteit van sowat 20 000 ton per jaar. Dit produseer verskillende grade fyngemaalde en glasuurgraad sirkoonpoeier;
- Geratech in Krugersdorp het sirkoniumchemikalieë vervaardig en het 'n beplande kapasiteit van 10 000 ton sirkonsand per jaar gehad (Lubbe 2012). Die maatskappy is egter in 2013 weens 'n gebrek aan finansiering gelikwideer; en
- Foskor in Phalaborwa in die Limpopo-provinsie, wat gesmelte sirkonia produseer.

Die Suid-Afrikaanse Kernkorporasie Bpk. (Necsa) het verskeie sirkoonveredelingsprosesse ontwikkel om sirkoniumchemikalieë, gedokterde sirkoonpigmente en 'n voortreflike sirkoonglasuuronderlaag uit plasmagedissosieerde sirkoon te vervaardig (Snyders 2005a; Snyders 2005b). Hoewel sommige van hierdie prosesse tot loodsskaal gevoer is, is geeneen van hulle gekommersialiseer nie.

Baddeleyiet

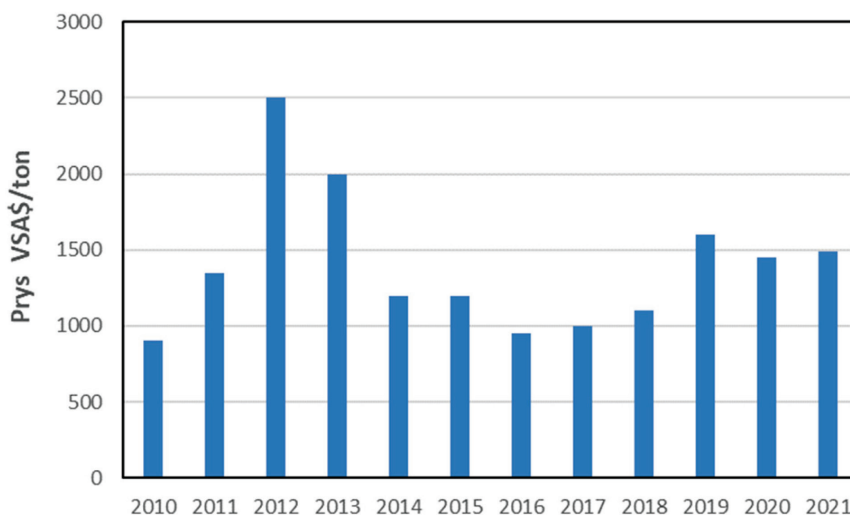
Natuurlike ZrO_2 (baddeleyiet) kan ook as sirkoniumbron gebruik word; dit is inderdaad minder problematies. Daar is egter nog net beperkte hulpbronne van baddeleyiet oor, met die uitsondering van die neerslag in Kovdor, Rusland. Minder as 10 000 ton baddeleyiet word jaarliks uit die Kovdor-neerslag geproduseer en oor die algemeen is die suiwerheid 98%. Suid-Afrika was die grootste produsent van baddeleyiet vanaf die Phalaborwa-kompleks in die Limpopo-provinsie tot 2001, toe die ontginning gestaak is aangesien dit nie meer as ekonomies winsgewend beskou is nie. Op sy hoogtepunt het Suid-Afrika ongeveer 20 000 ton baddeleyiet per jaar geproduseer (Skidmore 2010; Roskill 2011).

Versmelte sirkonia

Versmelte sirkoniumoksied word by hoë temperatuur in 'n boogdoon vervaardig deur smelting van sirkoon en gevolglike verdamping van SiO . Versmelte sirkonia is nog 'n bron vir sirkoniummetaalvervaardiging en het 'n suiwerheid van ongeveer 99%, vergeleke met die suiwerheid van chemies gepresipiteerde sirkonia van >99,5%. Beide versmelte en chemies gepresipiteerde sirkoniumoksied word met hoë vervaardigingskoste geassosieer. In Januarie 2012 is gesmelte sirkoniumoksied teen VS\$6 000 per ton verkoop en chemiese sirkoniumoksied tussen VS\$8 000 en \$12 000 per ton.

Sirkoniagebaseerde keramieke

Sirkoniagebaseerde keramiek is beide wetenskaplik en tegnologies as strukturele en funksionele materiaal van belang. Uitstekende eienskappe soos chemiese bestandheid, hoë ioniese geleidingsvermoë, hoë reaktansie, lae termiese gelei-



Figuur 3: Historiese pryse vir sirkoonsand (Zircomet, 2023)

Tabel I: Tipiese sirkoonsuiwerheidsanalises van kommersiële verskaffers (Roskill 2011)

	Graad	% ZrO ₂	% TiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	dpm U + Th
Australië							
Bemax	Premium	65,8	0,12	0,06	0,0	32,5	450
	Standaard	65,5	0,25	0,15	1,00	32,9	450
Iluka	Capel Premium	65,5–66,0	0,10–0,15	0,05–0,07	0,50–0,70	32,2–32,5	360–440
	Capel Coarse	66,1–66,4	0,13–0,18	0,07–0,13	0,05–0,15	32,4–32,7	400–470
	Eneabba Premium	66,5	0,13	0,07	0,35	32,5	440
Ti-west	West Coast Premium	66,4	0,13	0,06	<0,50	33,2	400
	HTZ	65,9	0,65	0,06	1,15	31,7	420
Indië							
IRE	OR	64,25	0,70	0,30	-	32,10	
	MK	65,80	0,25	0,10	1,20	32,50	-
	Q	65,30	0,27	0,12	-	32,80	-
Suid-Afrika							
Tronnox-Exxaro	Namakwa Sands	66,2	0,11	0,05	0,25	32,8	410
RBM	Premium	65,9	0,12	0,08	0,14	32,0	450
	Intermediër	65,5	0,25	0,12	0,25	32,5	450
VSA							
DuPont	Premium	66,7	0,13	0,02	0,24	-	-
	Lae Alumina	66,5	0,21	0,04	0,50	-	-
	Standaard	65,9	0,27	0,04	1,15	-	-

dingsvermoë met goeie termiese stabiliteit en weerstand teen termiese skok beteken dat sirkoniumkeramieke in 'n wye verskeidenheid toepassings gebruik kan word (Guo & Chen 2004). Voorbeelde is toepassings in termiese afskermingsbedekkings, veral in aggressiewe omgewings, yttriumgestabiliseerde sirkonia as die vaste elektroliet in soliedeoksied-brandstofselle (SOFC), vanweë die suurstofooongeleidingsvermoë daarvan. SOFC-selle werk normaalweg by temperature bo 800 °C.

Die koördinasievalensie van sirkonia word nie altyd op die oppervlak bevredig nie. Sirkoniumatome vorm 'n Lewis-suurstel, en die suurstofatome 'n Lewis-basisstel. Die oppervlak van sirkonia kan dus beide as 'n suur of 'n basis optree, met oksiderende en reduserende eienskappe (Shiaw-Tseh Chiang 2015a; Chuah et al. 1996), byvoorbeeld deur die adsorpsie van CO₂ en NH₃ op die oppervlak. 'n SiO₂-Al₂O₃-oppervlak kan ook basiese NH₃ adsorbeer, maar nie suur CO₂ nie, terwyl 'n MgO-oppervlak CO₂ kan adsorbeer maar nie NH₃ nie. ZrO₂-oppervlakke kan beide adsorbeer as gevolg van die suur- en basis- (amfoteriese) eienskappe (Yamaguchi 1994).

Sirkoniumoksied is ook 'n hoogs aktiewe katalisator vir metielgroep-C-H-bindingsplyting. Dit is hoogs selektief vir die sintese van α-olefiene uit sekondêre alkohole. Resultate het gesuggereer dat sulke reaksies via 'n bifunksionele suurbasiskatalisereaksie verloop en dat die oriëntasie van die suurbasispaar 'n belangrike rol in die katalitiese werking speel (Tanabe 1985).

As gevolg van sirkonia se hoë brekingsindeks is toepassings ontwikkel as vuller vir die vervaardiging van nanosamestellings vir hoëbrekingsindeks-optika, naamlik helderheidsversterkings-

films vir LCD-skerm, die enkapsulering van LED- holografiese roosters, sowel as in tandheelkundige toepassings. Die groot brekingsindeksverskil tussen die sirkonia en die hars kan egter oormatige optiese verstrooiing veroorsaak. Om deursigtigheid te handhaaf, moet die partikels ongeagglomerer en kleiner as 10 nm wees.

Grootoppervlakte-nanosirkonia kan geproduseer word deur fasestabilisering waardeur sirkonia gedeeltelik in die kristalrooster vervang word met oksiede van lantaan, magnesium, kalsium en yttrium. Sulke substitusies lei tot tetragonale-kristalfase- gestabiliseerde sirkoniumoksied. Tydens sirkoniumkeramiekproduksie lei 'n martensitiese transformasie van die tetragonale fase na die monokliniese fase tot 'n stresveld in die vorm van 'n voortplantende kraak. Hierdie fase transformasie gaan gepaard met 'n volumetoename, wat dan tot die sluiting van die kraak lei. Om hierdie rede word gestabiliseerde sirkoniumoksied kommersieel gebruik vir die hoë sterkte en taaiheid daarvan (Chuah et al. 1996).

Nog 'n belangrike gestabiliseerde sirkonia-aanwending is in hoëtemperatuur turbine-enjins. 'n Deklaag van gestabiliseerde sirkonia speel 'n belangrike rol in die verbetering van die werkverrigting en lewensduur van gasturbine-enjins deur 'n temperatuurgradiënt van 100–300 °C tussen die oppervlak en die legeringskomponente van die turbine te skep. Gevolglik kan die gastemperatuur rondom die enjin verhoog word en sodoende die doeltreffendheid van die enjin verbeter sonder om die superlegeringskomponente te verander (Wang et al. 2007). Deur yttriumgestabiliseerde sirkonia met seldsaaroksiede te ko-dokter kan die termiese geleidingsvermoë van die termiese versperringsdeklaag met soveel as 30% van huidige vlakke verminder.

Sirkoniumchemikalieë

Sirkoniumchemikalieë en -oksiede word geproduseer deur sirkoon as uitgang grondstof te gebruik. Sirkoon is inert en bestaand teen oplossing in mineraalure en word by hoë temperatuur ontbind deur dit te smelt met sterk basiese stowwe soos NaOH of Na₂CO₃. Karbochlorering in teenwoordigheid van koolstof en chloor, uitgevoer by 1200 °C, word as 'n veredelingsroete gebruik om die reaktiewe sirkonium-suurstofreaksie tydens die produksie van sirkoniummetaal te vermy. Die verskillende verwerkingsmetodes word later vollediger bespreek.

Alkaliëse smelting kraak die sirkoonkristalstruktuur, en dit word moontlik om sirkonia met behulp van soutuur op te los en dan te ekstraheer. Die mees algemene verbinding wat uit hierdie oplossing gepresipiteer word, is sirkoniumoksichloriedoktahidraat, ZrOCl₂·8H₂O. As gevolg van die sirkonielkristalstruktuur staan dit ook bekend as sirkonielchloried met die algemene afkorting ZOC.

Die geraamde wêreldverbruik van sirkoniumchemikalieë, uitgesonderd sirkoniumoksied, was in 2011 meer as 325 000 ton, met meer as 60% van die kapasiteit wat aan die produksie van ZOC toegewys was. Ongeveer 90% van ZOC-produksie is in China teen 'n geraamde kapasiteit van 250 000 ton per jaar. Ander ZOC-produserende lande is Frankryk, Indië, Japan, Rusland, die Verenigde Koninkryk en die VSA (Roskill 2011).

Sirkoniummetaal

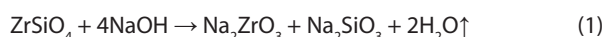
Sirkoniumlegerings vind toepassing as 'n bekledingsmateriaal vir kernbrandstof in kragentrales. Wêreldwyd is daar 431 kernreaktors in bedryf, met nog 139 wat beplan is om teen 2030 gebou te word, of beplan word. (UxC_Consulting_Services 2011; Snyder et al. 2011). Hoewel Eskom homself tans in 'n windstilte bevind, het Suid-Afrika beplan om teen 2030 ses nuwe 1 200 MW-reaktors te bou om die elektrisiteitskrisis te verlig (MBM 2007). Dit sou 'n bykomende 9 600 MW se kernkrag tot die elektrisiteitsnetwerk bydra. 'n Tipiese 1 200 MW-kernreaktor benodig 27 ton sirkoniummetaal vir die aanvanklike lading, en word daarna met sowat 10 ton per jaar aangevul. Meer as 85% van alle sirkoniummetaal wat vervaardig word, word in die kernbedryf gebruik. Die res word in gespesialiseerde legerings gebruik waar hoë korrosiebestandheid in hoë-temperatuurtoepassings benodig word, byvoorbeeld dompelverwarmers, hiteruilers, chemiese reaktore en tenkvoerings, mengers, pompe en kleppe (Miller 1957). Ons som die hoofprosesstappe op in Figuur 4 onder.

Prosessering van sirkoon

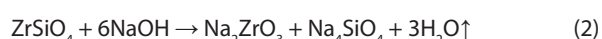
Sirkoon is chemies inert en onoplosbaar in enige van die mineraalure, selfs hidrofluorsuur. Dit kan slegs opgelos word deur smelting met alkalië. Lubbe et al. (2012) gee 'n oorsig van

die veredelingsprosesse van sirkoon vir die vervaardiging van verskeie sirkoniumchemikalieë en oksiede.

Tipiese alkaliëse smeltmiddels sluit NaOH, Na₂CO₃, CaO en MgO in (Nel et al. 2011; Biswas et al. 2012; Biswas et al. 2010; Stevens 1986). Die smelttemperatuur wissel tussen 600 °C en 1 400 °C, na gelang van die tipe smeltmiddel wat gebruik word. Die mees algemene industriële veredelingsmetode is d.m.v. NaOH-smelting by 600 °C om 'n sg. frit te vorm. Die stoïgiometriëse dissosiasiereaksie is:



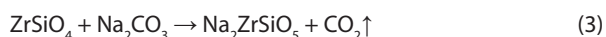
In die industrie word 'n oormaat NaOH gebruik met die voordeel van 'n sagter en meer bewerkbare frit:



Die natriumsilikaat in die frit is wateroplosbaar, terwyl natrium-sirkonaat slegs suuroplosbaar is. In beginsel kan die skeiding van die sirkonaat van die oortollige silika in die frit dus gedoen word deur dit deeglik met water te was. Dit vereis dikwels verskeie wasstappe. Die natriumsirkonaat word dan in soutuur opgelos en ZOC word deur verdamping gepresipiteer.

China is die leier in veredeling na ZOC en het in 2011 meer as 200 000 ton ZOC geproduseer (Liu et al. 2014). China gebruik uitsluitlik die NaOH-roete vir veredeling. Alkaliëse veredeling van sirkoon bied goeie veelsydigheid, is redelik eenvoudig en verg lae kapitaal- sowel as bedryfskoste, aangesien duur toerusting en reagentie nie nodig is nie.

'n Aantal akademiese publikasies is beskikbaar wat oor die veredeling van sirkoon handel. El Barawi et al. (2000) het die kinetika van sirkoon-dissosiasie met beide NaOH en Na₂CO₃ bestudeer. Hulle het tot die gevolgtrekking gekom dat 'n 2 mol-NaOH-oormaat tot 100% dissosiasie van die sirkoonkristal by 700 °C lei. Hulle het die skynbare aktiveringsenergie bereken as 62,11 kJ mol⁻¹, vergeleke met die 250 kJ mol⁻¹ wat nodig is om sirkoon met Na₂CO₃ te dissosieer. Met 'n 0,2 molaar-oormaat Na₂CO₃ volgens die reaksie



was die optimale smelttemperatuur 1 100 °C, met 'n 91%-ZrO₂-opbrengs.

Biswas et al. (2010) het El Barawy se werk herhaal en tot die gevolgtrekking gekom dat 'n hoër konsentrasie NaOH nodig is vir volledige dissosiasie van sirkoon by 700 °C. Hulle het die aktiveringsenergie van die NaOH-smelting as 125 kJ mol⁻¹ bepaal, wat op 'n chemies beheerde proses dui. Die sirkoonpartikelgrootteverspreiding wat gebruik is, was tussen



Figuur 4: Hoofstappe tussen sirkoonkonsentraat en kernkomponente

44 µm en 53 µm. Hulle het bevind dat 'n smeltyd van 1 uur met ekwimolêre Na₂CO₃ by 1 000 °C voldoende was om slegs 86% sirkoon op te los. Hulle het egter gewaarsku dat die skeiding van die gelatienagtige H₂SiO₃ en ongereageerde sirkoon uit die ZrOCl₂-oplossing op industriële skaal problematies kan wees.

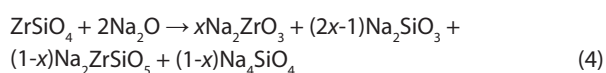
Abdelkader et al. (2008) het ekwimolêre verhoudings NaOH en KOH gebruik om Egiptiese sirkoonsand met 'n gemiddelde partikelgrootte van 63 µm te smelt. Hulle het gevind dat die dissosiasiedoeltreffendheid met ongeveer 7% verbeter met 'n verhoging van die stoïgiometries benodigde hoeveelheid alkali vanaf 100% tot 150%. Hulle het bevind dat 'n oormaat van slegs 20% die optimale dissosiasiedoeltreffendheid by 550 °C binne 60 minute bereik. By hierdie toestand is 96% van die sirkoon gedissosieer, teenoor die 100% dissosiasie wat deur El Barawy en medewerkers gerapporteer is.

'n Alternatiewe veredelingsproses word deur Abdelkader & Daher (2008) voorgestel. 'n Mengsel van NaOH en KOH word tydens die smeltproses gebruik. Ná die waterwassing en verwydering van die natrium- en kaliumsilikaat, is die sirkonium met verskillende konsentrasies HCl en H₂SO₄ geloog. Basiese sirkoniumsulfaat (ZBS) is in situ gepresipiteer en die onsuiverhede met verskillende HCl-konsentrasies geloog. Nóg die gewenste suiwerheid ZOC nóg sirkonium-basiese sulfaat (ZBS) kon bereik word. Die ZrO₂ wat ná kalsinering via die ZBS-roete geproduseer is, was 100% tetragonaal, maar dié wat van ZOC geproduseer is, was 'n mengsel van tetragonale en monokliniese kristalfases.

Manhique et al. (2003) het tot die gevolgtrekking gekom dat die gepatenteerde De Wet-proses (De Wet 2006) vir sirkoon-veredeling die volgende voordele vergeleke met die ander industrieel ontwikkelde metodes inhou:

- Minder verwerkingstappe om suursirkoniumsulfaattetrahidraat Zr(SO₄)₂·4H₂O (AZST) te produseer;
- 'n Betreklik laekoste-pigmentgraadsirkonium met verminderde radioaktiewe inhoud kan geproduseer word;
- Die alkalireaktant kan as 'n verkoopbare natriumsilikaatprodukt herwin word;
- 'n Swaelsuuroormaat van slegs vyf maal word benodig om AZST te produseer;
- Radioaktiwiteit word as 'n vastestoffase verwyder. Geen presipitasie word benodig nie;
- Minder uitvloeielsstrome met minder afval word geproduseer; en
- 'n Nadeel is die onvermoeë om sirkoniumoksichloried of ZOC te produseer wat aan die huidige klassifikasies voldoen.

Gemaalde sirkoon met 'n gemiddelde partikelgrootteverspreiding van 9 µm is in Manhique se studie gebruik. Hy het bepaal dat die hoëtemperatuur-smeltreaksie by 700 °C 'n mengsel van reagensse lewer:



Die waarde van x is tipies tussen 0,5 en 0,6 en het belangrike implikasies op die sirkoonopbrengs en alkalierwinning.

Na₂ZrSiO₅ is nie wateroplosbaar nie en verhoed volledige alkalierwinning. Dit moet met soutsuur gehidroliseer word na die ooreenstemmende natriumsout-afvalstroom sowel as die oplos van die sirkonium. Andersyds fasiliteer dit hoë herwinning van sirkoniumoksied per mol natriumhidroksied wat gebruik word. 'n Laer NaOH-molverhouding produseer minder afval, hoewel 'n hoër temperatuur (850 °C) en 'n smeltyd van twee uur nodig is vir volledige omskakeling. By 'n temperatuur van 650 °C is dieselfde resultate behaal, maar met 'n smeltyd van 336 uur is die proses industrieel onlewendig.

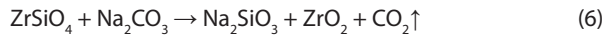
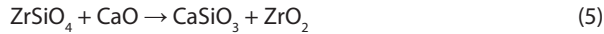
Da Silva et al. (2012) het gevind dat die optimale smeltings-temperatuur 600 °C is vir 20 minute, aangesien hoër temperature tot meer wateroplosbare verbindings soos Na₂ZrSiO₅ of Na₄Zr₂SiO₃O₁₂ kan lei. Hulle het die reaksietempo by verskillende temperature bepaal en gevind dat die reaksietempo met verhoogde smelttemperatuur toeneem, gepaard met 'n aktiveringsenergie van 130,9 kJ mol⁻¹. Hulle het tot 60% van die alkali herwin deur dit as kalsiummetasilikaat met Ca(OH)₂ te presipiteer.

Liu et al. (2014) het die NaOH-frit ondersoek om die hidrolise-stap van die natriumsirkonaat te optimeer. Die pH van die natriumsirkonaatoplossing word met 'n suur tot 'n pH van 3 verlaag om volledige hidrolise van die Na₂ZrSiO₅ te bewerk. Dit verseker dat voldoende natrium tydens die presipitasie en filtrasie van die ZOC-kristalle verwyder word.

Welham & Walmsley (2000) en andere (Puclin et al. 1995; Biswas et al. 2010) het sirkoon opgelos deur dit vir 200 uur in verskeie alkali-aardoksiede te maal. Die voermateriaal het 'n partikelgrootteverspreiding tussen 200 µm en 300 µm gehad. Die gebruik van BaO as 'n smeltmiddel teen 'n 1:1-molverhouding het tot gevolg dat 86% van die sirkoon na BaZrO₃ omskakel word. Die HCl-oplosbaarheid kan verder verhoog word deur hoër molare verhoudings te gebruik. Suuroplosbaarheid van 99% is verkry met 'n 3:1-verhouding CaO, en 97% met 'n 2:1-verhouding MgO. Komersieel sal MgO die mees lewendige oksied wees. Die massafraksie is slegs sowat 31%. Met 'n effens hoër verhouding kan moontlik meer as 99% van die sirkoon in 'n suur opgelos word. Welham beveel aan dat die mees energiedoeltreffende meule gebruik word om die maaltyd vir kommersiële bedrywighede te verminder.

Nel et al. (2011) het suur ammoniumfluoried (NH₄F·1,5HF) gebruik om sirkoon met 'n gemiddelde partikelgrootteverspreiding van 63 µm met behulp van mikrogolfvertering op te los. Die onopgeloste sirkoon is tydens die oplossingsreaksie herwin. Met elke daaropvolgende oplossingstap is 'n oormaat van 5:1 suur ammoniumfluoried gebruik. Die onopgeloste fraksie is gefiltreer, met propanol gewas, gedroog en dan met nuwe suur ammoniumfluoried heropgelos. Tot 99% omskakeling is ná 285 minute by 240 °C bereik. Ongelukkig het Nel nie die verwerkingstappe van die (NH₄)₃ZrF₇ tot sirkoniumoksied en chemikalieë verduidelik nie.

Ayala et al. (1992) maal en smelt sirkoon met verskillende konsentrasies Na₂CO₃ en CaO met die doel om ZrO₂-poeier volgens Reaksie 5 en 6 te berei.



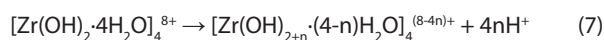
Verskillende NaOH-konsentrasies is gebruik om die oorblywende silika te loog om sirkoniumpoeiers met 'n suiwerheid van tussen 90% en 98% te produseer. Die finale sirkonium-oksiedsuiwerheid was egter afhanklik van die suiwerheid van die beginsirkoon. Ware en oënskynlike digthede van die vervaardigde sirkoniumoksied was laer as chemies gepresipiteerde sirkoniumoksied. Sirkoniumoksied wat m.b.v. die Na_2CO_3 -metode geproduseer word, vertoon kleiner en meer eenvormige korrelgrootteverspreiding as dié wat via die CaO-roete verkry word. Die suiwerheid van die sirkoon en hoeveelheid Na_2CO_3 of CaO wat vir dissosiasie gebruik is, het 'n groot invloed op die kwaliteit van die resulterende ZrO_2 -poeier.

Sirkoniumoksied

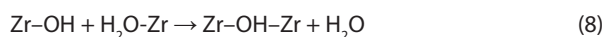
Vorbereiding

Bereiding van ZrO_2 deur middel van presipitasie van 'n sirkoniumsout met 'n basis soos ammoniak lei gewoonlik tot 'n mengsel van die stabiele monokliniese ZrO_2 en die metastabiele tetragonale ZrO_2 . Die fasetransformasie tussen die monokliniese en die tetragonale polimorf tydens verhoogde temperatuur verhoed dat sirkoniumoksied direk in die industrie gebruik kan word. Die fasetransformasie kan onderdruk word deur stabilisering van die tetragonale fase, hetsy deur die toepaslike kationiese seldsameardebbyvoeging in die kristal ("doping"), of deur die grootte van die partikels tot onder 'n kritieke waarde van ongeveer 30 nm te verklein. Tradisioneel word die tetragonale en kubiese polimorfe by kamertemperatuur gestabiliseer deur die byvoeging van 'n sekere hoeveelheid aliovalente katione. Stabilisering van hoëtemperatuurpolimorfe kan ook bereik word sonder die byvoeging van 'n chemiese stabiliseerder deur bloot die kristalliete van die materiaal tot nanogrootte te verminder –sogenaamde groottegeïnduseerde stabilisering (Tredici et al. 2012; Adamski et al. 2006). Daar word algemeen erken dat groottegeïnduseerde gestabiliseerde tetragonale sirkonia termodinamies by kamertemperatuur meer stabiel as monokliniese sirkonium is, solank kristallietgroeï voorkom word.

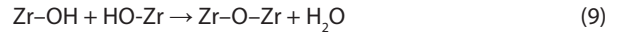
Dit is duidelik dat ZOC as die primêre voersirkoniumchemikalie gebruik word om sirkoniumoksied te produseer. Tydens die oplos van ZOC in water word 'n sikliese tetrameriese kompleks, $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$, gevorm. Wanneer die pH van hierdie kompleks verander word tydens die byvoeging van 'n basis soos ammoniak, vind hidrolise plaas en die tetrameer stel protone uit die terminale water vry om die $[\text{Zr}(\text{OH})_{2+n} \cdot (4-n)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8-4n)+}$ -spesie volgens reaksies 12 tot 14 te vorm.



Vervolgens vind polikondensasie plaas deur olasie,



gevolg deur oksolasie,



wat lei tot die vorming van hidroksiel- en oksobruë tussen die tetrameereenhede (Adamski et al. 2006). Die verandering in ewewig tydens hidrolise volgens Reaksie 1 kan beheer word deur die pH van die oplossing te verander. Vinnige byvoeging van ammoniak verhoog die aantal terminale hidroksiele in die tetrameer op 'n ewekansige wyse sodat polikondensasie vinnig en in verskeie rigtings plaasvind, met 'n amorfie jel as produk. By kristallasie gee so 'n jel aanleiding tot 'n mengsel van monokliniese en tetragonale sirkonia, wat lei tot die vorming van hidroksiel- en oksobruë tussen die tetrameereenhede (Adamski et al. 2006).

Monokliniese en gestabiliseerde sirkoniumoksied

'n Kenmerk van sirkonia is die bestaan van drie polimorfiese vorme, monoklinies ($P2_1/c$), tetragonaal ($P4_2/nmc$) en kubies ($Fm3m$). Hulle verskil duidelik in massa- en oppervlakteienskappe. In growwepartikelmateriale is die monokliniese fase by omgewingstemperatuurtoestande meer stabiel as in die tetragonale fase, maar in die geval van fynpartikelmateriaal word die tetragonale fase termodinamies meer stabiel as gevolg van die aansienlik laer oppervlakenergie daarvan (Jakubus et al. 2003).

Hoëtemperatuurverdigting of sintering van groenpoeierkeramiekkompakte is hoofsaaklik 'n proses om lugholtes te verwyder. Tydens die verhittingsiklus kan krimpings en partikelgroeï gelyktydig plaasvind, na gelang van van faktore soos sintertemperatuur, sinterdigtheid en die aanvanklike partikelpakkonfigurasie. Partikelgroeï is oor die algemeen ongewens, omdat dit die finale digtheid verlaag en die eienskappe van die produk negatief beïnvloed. Partikelgroeï tydens verdigting is dus 'n belangrike probleem om te oorkom (Liu 1998). Baie studies het eksperimenteel bevind dat volledige verdigting vir nanogrootte deeltjies bereik kan word by sintertemperature wat etlike honderde grade Celsius laer is as in die geval van growwe deeltjies. Laetemperatuursintering verminder effektief die neiging tot partikelgroeï.

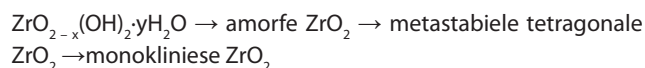
Monokliniese en gestabiliseerde sirkoniumoksied word meestal vervaardig deur die ontbinding van sirkoniumhidroksied. Die ontbindingsgedrag na monokliniese sirkoniumoksied, wat geproduseer word deur neutralisasie van 'n ZOC-oplossing, is dus deur verskeie outeurs bestudeer.

Alkaliëse presipitering van sirkoniumhidroksied

Sato et al. (1979) het kaliumheksafluorsirkoonaat (K_2ZrF_6) as die voerstof gebruik om sirkoniumhidroksied met behulp van ammoniumhidroksied onder verskillende toestande te presipiteer. Hulle het gevind dat die presipitaat 'n mengsel is van amorfie gehidreerde oksihidroksiede, $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Die waarde van x word bepaal deur die presipiteringstoestande by verskillende alkalikonsentrasies. Volgens DTA-ontleding word geadsorbeerde water onder 100 °C verdamp. 'n Endotermiese reaksie by 140 °C ontstaan uit die dehidroksilasie as gevolg van die termiese ontbinding van die hidroksied na die amorfie sirkoniumoksied. 'n Laaste eksotermiese piek, by 450 °C, word

toegeskryf aan die kristallisering van die amorfie sirkoniumoksied na die tetragonale of monokliniese fase.

Sato (2002) het opgevolg met dehidrasiestudies van sirkonium-oksihidroksied deur sirkoniumoksichloriedoplossings met natriumhidroksied en/of ammoniumhidroksied onder verskillende toestande te presipiteer. Die resultate was baie soortgelyk – twee endotermiese DTA-peke is by 80 en 110 °C waargeneem. Die eerste is weereens toegeskryf aan die vrystelling van geadsorbeerde water en die tweede as gevolg van dehidroksilasie tydens die termiese ontbinding van sirkoniumoksihidroksied na die amorfie oksied. Vanaf 430 °C is 'n oorgang van die amorfie oksied na die tetragonale kristalfase waargeneem. XRD-studies tydens verhitting tot 800 °C asook afkoeling tot kamertemperatuur het getoon dat die oksied tydens verhitting vanaf 420 °C na die tetragonale fase getransformeer het, maar daar word slegs gemeld dat kristallisering toeneem met temperatuur. Daar is egter tydens afkoeling vanaf 800 °C mengsels van monokliniese en tetragonale fases by 600 °C en 500 °C waargeneem, wat eers met verdere afkoeling by 200 °C na die monokliniese fase getransformeer is. Daar word voorgestel dat die termiese ontbinding deur die volgende proses verloop:



Hier is $x \leq 2$ en $1 \leq y \leq 2$, na gelang van van die samestelling van die uitgangsmateriaal.

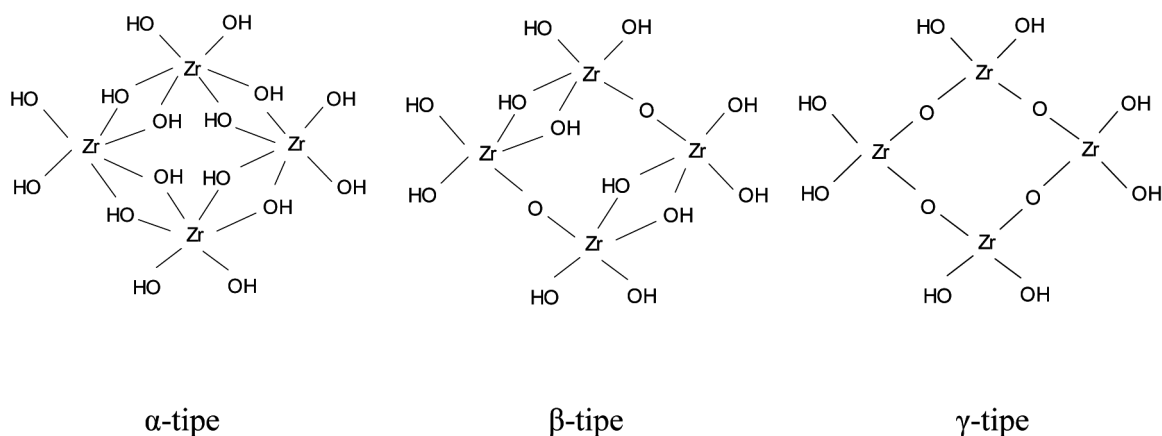
ZrO₂ kan ook verkry word deur die hidrolise en kalsinerings van baie ander sirkoniumsoute. Die kristalfase van die ZrO₂ hang af van die voorbereidingsproses van die hidroksied. Veroudering by 100 °C vir lang tye lei tot die voorkeurvorming van die monokliniese fase, terwyl die tetragonale fase dominant is wanneer veroudering weggelaat word. Stoombehandeling van die hidroksied lei ook tot die vorming van die monokliniese fase, terwyl vakuumbehandeling die tetragonale fase tot gevolg het (Yamaguchi 1994).

Die hidroksiedpresipitasietoestande, sowel as die verhitingsprogram van die hidroksied na die finale kristalfase, word verklaar aan die hand van die verandering van die een-

heidstruktuur (eenheidsel) van die hidroksied. Drie strukture is geïdentifiseer. Die α-tipe hidroksied is die hoof fase net ná presipitasie via hidrolise. Veroudering bring 'n verandering teweeg na 'n β-tipe en uiteindelik die γ-tipe, met die verlies van OH-groepe. Die α-tipe is die voorloper van die tetragonale fase en die γ-tipe weer van die monokliniese fase. Sien Figuur 5 vir die modelstrukture (Yamaguchi 1994).

Chuah et al. (1996) het hidroksied berei deur 'n sirkonium(IV)-chloriedoplossing met ammoniak van 'n pH ≤ 1 tot 'n pH van 9 te presipiteer. 'n Ander hidroksied is berei deur die suuroplossing direk by 'n gekonsentreerde ammoniakoplossing te voeg. Die pH van die ammoniakoplossing het van 11,8 na 9,4 verander. Ná filtrering en waterwas is die hidroksied by verskillende tydintervalle, tussen 0 en 96 uur, na sirkonia gekalsineer. Die oppervlakte van sirkoniakristalfases is vir vergelykingsdoeleindes ontleed. Daar is waargeneem dat 'n toename in kalsinerings temperatuur ook die oppervlakte van die sirkonia verhoog het, maar dit neem af bo 900 °C. Kalsinerings tot en met 1 000 °C vir 48 uur produseer 'n bykans 100% tetragonale sirkonia. Eers ná kalsinerings by 1 100 °C keer dit na die monokliniese fase terug. Verhitting onder reflux het die amorfie jeldeltjies na 'n kristallyne produk soos 'n gehidreerde oksihidroksied, [ZrO_x(OH)_{4-2x}·yH₂O]_n, getransformeer. Die aanvanklike jeldeltjies verskil van hierdie struktuur, aangesien die waarde van x veel kleiner is. Refluksverhitting lei tot 'n toename in x, wat beteken dat water uit die dubbelhidroksogroepe geëlimineer word om oksobruie te vorm, wat tot 'n meer gedehidreerde oksihidroksied as voorloper lei (Figuur 3 hierbo). Ander outeurs het soortgelyke werk gedoen en tot dieselfde slotsom gekom (Denkewicz et al. 2011; Štefanić et al. 1997; Jakubus et al. 2003).

Guo & Chen (2004; 2005) het ZOC by 320 °C onder suur toestande (pH 4.5) gehidroliseer om nanogrootte monokliniese sirkonia te produseer. Hierdie temperatuur is ongeveer 280 °C laer as wat gewoonlik benodig word om suiwer monokliniese sirkonia deur presipitasie te verkry. Die waterige sirkonia lewer by 'n kristallisering-aanvangstemperatuur van 310 °C oorwegend monokliniese (70%) en 30% tetragonale fases. Die monokliniese kristallietgrootte was ongeveer 17 nm, en die tetragonale grootte 28 nm. Ná verhitting van die presipitaat tot 320 °C is 'n suiwer nanokristallyne monokliniese sirkonia met 'n kristalliet-



Figuur 5: Modelstrukture vir die zirkoniumpolikatioon (Yamaguchi, 1994)

grootte van 15 nm geproduseer. Daar is gevind dat hierdie data nie die tradisionele siening ondersteun dat 'n kritieke kristallietgrootte van 30 nm verantwoordelik is vir die stabilisering van die tetragonale en monokliniese fases nie. Suur-pH-presipitasie, vinnige neerslagvorming, matige verouderingstyd en drogingstemperatuur het 'n beduidende invloed op die struktuur van die resulterende sirkonia en bevoordeel dus die vorming van die monokliniese eerder as die tetragonale fase.

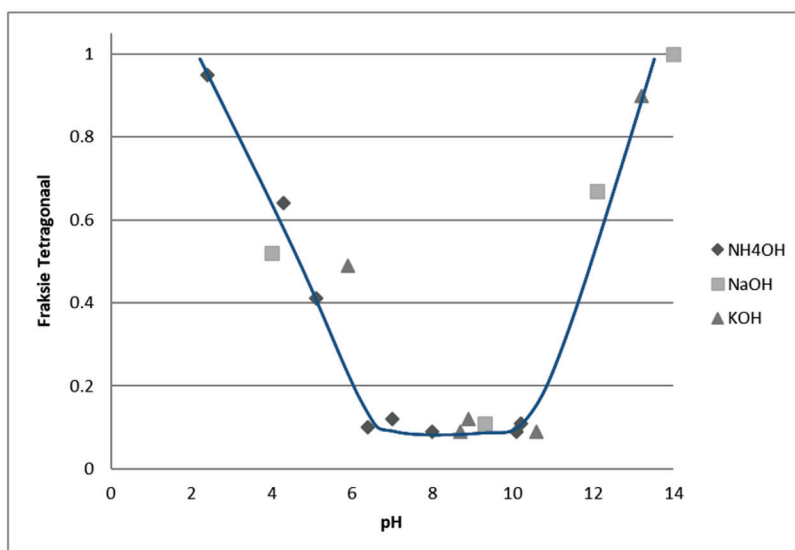
Al-Hazmi et al. (2014) het voortgegaan met die werk van Guo en Chen deur verskeie alifatiese sirkoniumkarboksilate en α -hidroksiekarboksilaatkomplekse te berei. 'n Algemene neiging vir die aanvanklike tetragonale kristallisatie van sirkoniumoksied is waargeneem tussen 350 °C en 450 °C. 'n Effense toename in die gemiddelde kristallietgrootte, van 3,2 tot 6,7 nm, is waargeneem wanneer die materiaal by 590 °C en 720 °C verhit is. 'n Gemiddelde kristallietgrootte van 18,4 nm is waargeneem nadat die monster by 800 °C gekalsineer is. By hierdie temperatuur is die kristalfase oorwegend monoklinies. ZrO_2 , afgelei van alifatiese karboksilate, ondergaan 'n fase transformasie na die monokliniese fase by hoër temperature as die α -hidroksielkarboksilate. Verder verhoog langer karboksilaatligandkettings die oppervlakte van die resulterende sirkoniumoksied.

Adamski et al. (2006), soos Chuah et al. (1996), het waterige sirkonia met die byvoeging van ammoniak in 'n ZOC-oplossing gepresipiteer, asook om 'n ZOC-oplossing by 'n ammoniakoplossing te voeg. In beide oplossings is die pH op 9,3 gehandhaaf. Daar is gevind dat deur 'n ZOC-oplossing by 'n ammoniakoplossing te voeg, gevolg deur langdurige veroudering van die presipitaat by 100 °C, die beste manier blyk te wees om 'n suiwer tetragonale fasesirkonia te berei deur kalsinering van die waterige sirkoniajêl by 600 °C vir 6 ure. Die konsentrasie van die aanvangsoplossing was van minder belang en hierdie werk is met ZOC-oplossings van tussen 0,006 M en 0,6 M uitgevoer. Meer gekonsentreerde oplossings het egter kristallisatie van die tetragonale ZrO_2 -polimorf bevoordeel. Hulle het dit verklaar binne die beginsels van die klassieke

kernvorming en partikelgroeimeganisme. Die BET-oppervlakte vir die nieverouderde monsters wat 6 uur lank by 600 °C gekalsineer is, was 23 m²/g en 77 m²/g vir die monsters wat vir 24 uur by 100 °C verouder is. 'n Toename in die porievolume van $V_p = 0,046$ vir die nieverouderde monsters tot 0,214 cm³/g vir die verouderde monsters is ook waargeneem. Kalsinering van die nieverouderde ZrO_2 -monsters het 'n beduidende toename in die kristallietgrootte veroorsaak as gevolg van die vinnige samesmelting van die primêre deeltjies. TEM-beelde het aan die lig gebring dat die gemiddelde deursnee van die nieverouderde kristalle wat by 475 °C gekalsineer is, van 23 nm tot 33 nm by 600 °C gegroei het. Na kalsinering by 1 000 °C het die kristalle tot 69 nm gegroei. Om die waarheid te sê, die gemiddelde partikeldeursnee in die verouderde monsters was stabiel in die temperatuurgebied 400–800 °C, en het nie die kritieke waarde van 30 nm oorskry nie. Sintering is eers waargeneem ná die fase transformasie na monoklinies wat by 850–950 °C begin het.

Petrunin et al. (2004) het ZOC-, nitraat- en tetrachloriedoplossing met ammoniak gepresipiteer om sirkoniumhidroksied te verkry. Daar is gevind dat die aard van die aanvangsout sowel as die hittebehandelingstemperatuur 'n beduidende effek op die fasesamestelling en struktuur van die ZrO_2 -kristalliete gehad het. Hulle bied 'n skematiese diagram aan om die olasie-, oksolering- en jelvormingsproses tydens neutralisasie van die sirkoniumtetraamêr met 'n basis soos ammoniak te verduidelik.

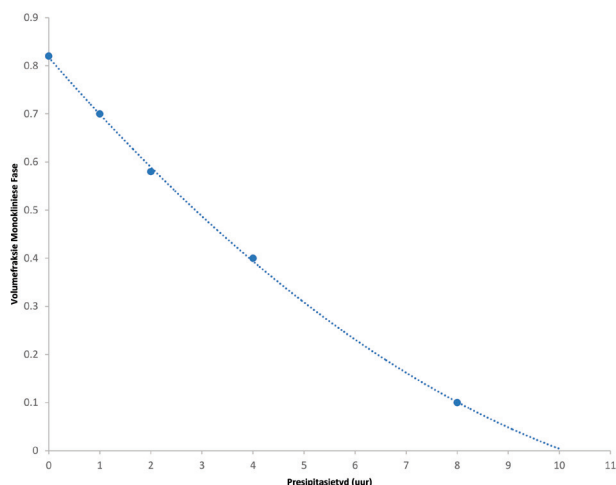
Kostrikin et al. (2010) het ook die dehidrasie van sirkonium- en hafniumhidroksied na sirkonia en hafnia bestudeer. Die hidroksied is by verskillende temperature gedroog en die hidroksiel- en suurstofeliminasië is met FTIR identifiseer. Die spektra bestaan uit verskeie bande wat die teenwoordigheid van OH-groepe, H₂O-molekules, Zr-O-H terminale groepe en Zr-O(H)-Zr en Zr-O-Zr-oorbrugginggroepe aandui. 1,5 mol water word tydens die eerste droogstap van $ZrO_2 \cdot 2,5H_2O$ tot by 145 °C uitgeskakel as gevolg van die polikondensasie van hidroksogroepe. Die oorblywende 1 mol word verwyder tot by 900 °C, met die grootste verlies onder 485 °C.



Figuur 6: Die verhouding tussen pH en die fraksie- tetragonale fase tydens die presipitasie van sirkoniumhidroksied (Srinivasan & Davis 1997)

Srinivasan & Davis (1997) rapporteer 'n verband tussen die kristalstruktuur en die pH van van sirkoniumhidroksiedneerslag. Die pH van die oplossing bepaal die kristalfase van die gekalsineerde sirkoniumoksied. Monokliniese sirkonia word geproduseer in die pH-besteek van 6,5–10,4 en tetragonale sirkonium by 'n pH van 2–4 en 13–14, hoewel die stabiliteit by fase transformasie wisselvallig was (Figuur 6).

Die presipitasietyd van die hidroksied het ook 'n groot invloed op die kristalfase van die finale oksied. Srinivasan en Davis het 'n metaalsout by NH₄OH gevoeg om die pH by 10,4 te handhaaf. Die presipitasietyd het gewissel van vinnige toevoeging tot 8 ure. Die gevolgtrekking was dat die volume fraksie van mono-



Figuur 7: Volumefraksie- monokliniese kristalfase by pH 10,4 (Srinivasan & Davis 1997).

kliniese fase afneem met verlengde presipitasietyd (Figuur 7). Indien die lyn na die 0% monokliniese fase geëkstrapoleer word, wil dit voorkom asof 'n presipitasietyd van ongeveer 10 ure voldoende sal wees.

Sol-jel-presipitasie

Sol-jel-presipitasie is 'n verdere metode om sirkoniumoksied te produseer. 'n Sol is 'n mengsel van vaste kolloïdale deeltjies wat in 'n vloeistof vermeng is. Daar word aanvaar dat oppervlakladings en Brown se beweging 'n sol stabiel hou teen uitsakking. Daar is twee prosedures om sol-jel-presipitasie te gebruik:

- Die presipitasie van 'n kolloïdale suspensie van 'n metaalsout; en
- Die bereiding van 'n polimeriese jel deur die hidrolise van 'n organometaalverbinding in 'n geskikte organiese oplosmiddel.

Die primêre verskil is die tempo van hidrolise van die voerstof en die oplosmiddel wat tydens hidrolise gebruik word. Die kolloïdale roete behels vinnige hidrolise in water, gevolg deur peptisering en gelying. Die hidrolisetempo word egter tydens die polimeriese roete vertraag deur organometaalverbindinge te gebruik (Srinivasan & Davis 1997).

Voordele van die sol-jel-tegniek sluit in:

- Groot oppervlakte van die gedroogde jel;
- Chemiese homogeniteit;
- Manipulasie van kombinasies van materiale om 'n mikrostruktuur, 'n kristallyne spesie en aktiewe oppervlaktes te produseer wat nie maklik met ander prosesse gedoen kan word nie; en
- Gerieflike vorming van voorwerpe deur gebruik van laetemperatuurgietmetodes.

Tredici et al. (2012) het nanosirkoniapoeiers berei deur hidrolise van alkoksiede en solvotermiese prosesse. Hulle het tot die gevolgtrekking gekom dat die poeiers wat deur alkoksiedhidrolise geproduseer word slegs marginale verbeterings

toon, vergeleke met die Pechini-sol-gel-metode. Die solvotermiese proses het veel beter resultate opgelewer. Beide strukturele en mikrostrukturele eienskappe van die nanopoeier is baie sterk deur die oplosmiddel beïnvloed. Kristallietgrootte, graad van agglomerasie en die hoeveelheid tetragonale fase in die beginproduk speel 'n belangrike rol om die kwaliteit van die gesinterde materiaal te bepaal. Agglomerasie het 'n groot invloed op die finale digtheid, maar dra ook by om die tetragonale fase tydens sintering te behou. Donsige poeiers is ideaal vir die vervaardiging van eenvormig gesinterde hoëdigtheidmonsters, maar neig tot oorgang na die monokliniese fase namate die kristallietgrootte gedurende die sintersiklus toeneem, terwyl geagglomerende poeiers 'n behoud van die tetragonale fase getoon het. Met suiwer groottegestabiliseerde sirkonia kon hulle monsters met bykans volledige digtheid (r.d. 97%) bereik met 'n sintersiklus van 5 min onder enkelassige druk van 700 MPa by so laag as 900 °C. Die sirkonia het 'n kristallietgrootte van 31 nm en 'n 94%- tetragonale fase, en het termiese stabiliteit tot 900 °C vertoon.

Xu & Wang (2009) het beweer dat hulle die kristallietgrootte in 'n baie nou band onder 10 nm kan beheer deur sirkoniummoleaats vanuit ZOC-oplossings te presipiteer. Die sirkoniummoleaats is by 200 °C vir 2 tot 4 dae in oleïensuur en oleïelamien in 'n outoklaaf opgelos. Deur die reaksietyd in die outoklaaf te beheer, kon hulle die grootte van die sirkoniakristalliete beheer. Ongelukkig word daar geen melding gemaak van enige hittebehandeling van die kristalle ná presipitasie en waterwassing nie. Hul resultate kan dus nie met dié van ander navorsers vergelyk word nie, omdat die effek van kristallietgroeï by verhoogde temperature glad nie ondersoek is nie.

Sol-jel-presipitasie met sitroensuur en akrielamied is deur Vivekanandhan et al. (2007) ondersoek. Hulle het 'n tetragonale fase-kristallisasiepiek by 575 °C waargeneem. XRD-analise het 'n 50:50 verhouding tussen die tetragonale fase en die monokliniese fase ná ontbinding by 600 °C geïdentifiseer. TEM-analise het agglomerate van <1 µm en primêre ZrO₂-deeltjies van tussen 10 nm en 20 nm bevestig. Hulle het hierdie ZrO₂ as voerstof in die tandheelkundige en ander biomediese toepassings berei. Geen melding is gemaak met betrekking tot sinterdigtheid en buigsterkte nie.

Judes & Kamaraj (2008) het sol-jel-presipitasie gebruik om minisfere van ceria-gestabiliseerde sirkonia te produseer. Oksaalsuur is by 'n ZOC-oplossing gevoeg met 13–15 mol% seriumnitraat as stabiliseringsmiddel. Die optimale sintertemperatuur vir die bereiding van 'n ten volle tetragonaal gestabiliseerde, sol-jel-afgeleide, ceriagestabiliseerde sirkoniaminisfeer was 1 500 °C.

Minisfere is ook deur Judes & Kamaraj (2009) met behulp van die sol-jel-metode berei. Hulle het 'n sol van ZOC, yttriumnitraat en oksaalsuur berei en 35% polivinilalkohol (PVA) bygevoeg om die vereiste viskositeit en vloeibaarheid te verkry. Die sol is stadig in 'n gekonsentreerde ammoniakoplossing gegiet, en die druppels by temperature tot en met 1 500 °C gedroog en gesinter. Tabel II gee die gesinterde digthede en porositeit van die vervaardigde sfere weer.

Tabel II: Gesinterde sol-jel-digtheid (Judes & Kamaraj 2009)

Temperatuur (°C)	Porositeit (%)	Sinterdigtheid (g/cm ³)	% van teoretiese digtheid	Gemiddelde kristaliet-grootte (nm)
300	67,62	n/a	n/a	n/a
500	51,35	5,01	82,13	9,87
700	33,63	5,72	93,77	17,32
900	20,36	5,89	96,56	24,17
1100	15,48	5,85	95,90	30,19
1300	2,81	5,82	95,41	49,62
1500	~0,0	5,81	95,25	54,32

Die SOFC-spesifikasies van > 6,05 g/cm³ gesinterde digtheid kon nie met hierdie metode bereik word nie. Daar is ook 'n mengsel van monokliniese en tetragonale fases van 900 °C tot 1 500 °C waargeneem. Transformasieverharding hou direk verband met die tetragonale fase, en sodanige materiaal moet 100% tetragonale fase wees. Die outeurs het tot die gevolgtrekking gekom dat die afname in tetragonale fase met verhoogde sintertemperatuur die traagheid van yttriummigrasie in die sirkoniumkristalstruktuur dui. Die tetragonale fase in die sferie kan moontlik metastabiel wees as gevolg van drukspanning wat tydens sintering ontwikkel word. Wanneer die tetragonale fase na die monokliniese fase terugkeer, lei die transformasie tot mikrokrake, wat in SEM-foto's sigbaar is.

Gavrilov & Zenkovets (2000) het die effek van jelveroudering bestudeer. Hulle het sirkonielchloried met ammoniak by pH 4 en pH 8 gepresipiteer en verouder en toe ten opsigte van digtheid, oppervlakte, mikroporievolume en porositeit vergelyk. Die jel wat by 'n pH van 8 gepresipiteer en vir 25 uur verouder is, het die hoogste digtheid en oppervlakte gehad. Die verwantskap tussen die verskillende parameters is bespreek en vergelyk met 'n jel wat by 'n pH van 4 presipiteer is.

Verskillende metodes is al voorgestel om suiwer monokliniese sirkoniumoksied te berei. Die waterige jelvorming of sol-jel-roete met behulp van 'n sirkoniummalkoksied is een van die beste prosesse om sirkonia-nanopartikels te produseer (Ayril et al. 1990). George en Seena (2011) het die roete gebruik om 'n jel vanaf ZOC en natriumasetaat te berei. Hulle het twee endoterms by 110 en 406 °C waargeneem. Die eerste is as gevolg van die verlies aan geadsorbeerde water en die laasgenoemde as gevolg van dehidrasie van die jel. Daar is 'n oorvleueling van die eksotermiese fasetransformasiepiek tussen 349 °C en 460 °C. Met XRD-studies kon slegs 'n tetragonale fasetransformasie by hierdie temperatuur geïdentifiseer word, terwyl met Raman-spektroskopie ook 'n klein hoeveelheid monokliniese fase-ZrO₂ waargeneem is. Met TEM-analise kon silindriese nanodeeltjies van kleiner as 25 nm egter geïdentifiseer word.

Nanogrootte sirkoniapoeier kan ook deur ander metodes geproduseer word, soos meganiese maling, sol-jel-presipitasie, direkte presipitering en dampfase-afsettingsprosesse (Ryu et al. 2010).

Ander metodes

Rubio et al. (2009) het nanogrootte sulfaathoudende sirkoniumoksied vanuit ammoniumsirkoniumkarbonaat- (AZC) oplossings vervaardig. Die ammoniak in die AZC-oplossing is toegelaat om oor 'n tydperk te verdamp. Na 'n week is 'n deursigtige monoliet verkry. Spesifieke konsentrasies H₂SO₄ is bygevoeg, die neerslag gefiltreer en 'n uur lank by 600 °C gekalsineer. Volgens ligverstrooiingsanalise het die resulterende sirkoniamonoliet 'n gemiddelde kristalietgrootte van 4 nm gehad. Sulfatering het agglomerasie van die oorspronklike nanodeeltjies veroorsaak. Uitgloeïng by 600 °C het getoon dat die tetragonale fase stabiel was, met geen omskakeling na die monokliniese fase nie.

Ryu et al. (2010) het 'n argonplasma gebruik om nanogrootte sirkonia- en yttriagestabiliseerde sirkonia te produseer deur sirkoniumkarbonaat as voerstof te gebruik. Die sirkonium- en yttriumkarbonaatvoerstof is tot 'n partikelgrootteverspreiding van < 10 µm gemaal en by 60 °C gedroog. 'n Mengsel van monokliniese- en tetragonalesirkonia is geproduseer, maar 'n afname in tetragonale fase is waargeneem wanneer plasmakrag van 7 kW tot 34 kW verhoog is. Die fasemengsel is toegeskryf aan die vinnige blustempo in die plasmareaktor. Min verkoelingstyd is beskikbaar om van die kubieke fase na die monokliniese fase oor te gaan. Dit onderdruk dus die samestellingsaanpassing wat nodig is vir die vorming van die monokliniese fase. Hoe hoër die blustempo, hoe minder is die monokliniese fase dus. 'n Toename in partikelgrootte is ook waargeneem met 'n toename in plasmakrag.

Die verhoging van die plasmagasvloei het dieselfde effek gehad as die verhoging van die plasmakrag met die vorming van metastabiele sirkoniumoksied, wat ook verklaar kan word aan die hand van die blustempo van die produk. Daar was egter groot opbrengsverliese, met 'n herwinning van slegs 30%. Die berekende mol% yttriumoksied wat oorspronklik bygevoeg is, is ook nie tydens yttriumgestabiliseerde sirkonia produksie bereik nie. 'n Suiwer tetragonale fase is waargeneem by 3.8 mol% yttrium, terwyl 'n mengsel van tetragonale en kubieke fases by 7,7 mol% yttrium waargeneem is. Die kristalietgrootte was 27 nm, wat wissel in die gebied 10–50 nm. Hulle het tot die gevolgtrekking gekom dat die proses die potensiaal het vir die bereiding van nanogrootte sirkonia, maar geoptimeer moet word deur verdere navorsing.

Chiang het verskeie belangrike faktore geïdentifiseer waaraan nanosirkonia moet voldoen vir optikaspesifieke toepassings. Hierdie eienskappe is:

- **Brekingsindeks:** Die toename in brekingsindeks word bepaal deur die kristalliniteit en die sirkoniumoksied-nanopartikellading;
- **Viskositeit:** Byvoeging van nanodeeltjies by 'n organiese hars verhoog altyd die viskositeit totdat dit 'n onbewerkbare jel vorm. Die maksimum ladingskapasiteit voor jelvorming hang af van die aspekverhouding van die deeltjies en die assosiasie tussen hulle;
- **Deursigtigheid:** Optiese deurlaatbaarheid van nanosirkoniumoksied is 'n funksie van die grootte van die primêre deeltjies en die mate van assosiasie tussen hulle; en
- **Dispergeerbaarheid:** Die oppervlakeienskappe van nanosirkoniumoksied bepaal die dispergeerbaarheid. Die oppervlak van sirkonia is van nature hidrofilies en moet met geskikte ligande gemodifiseer word om dispersie in die meeste organiese harse te vergemaklik (Shiaw-Tseh Chiang 2015a).

Chiang het verskeie gepatenteerde prosesse beskryf om nano- of kolloïdale sirkonia te berei. Hy het die verskillende prosesse in vier kategorieë verdeel, naamlik:

- **Organiesvrye suurstelsels:** Die hoofproses wat gebruik word, is die gedwonge hidrolise van waterige ZOC oplossings;
- **Waterige suursisteme wat organiese stowwe bevat:** Byvoeging van chelaatvormende middels soos by sol-jel-presipitasie. 'n Alternatief is om 'n organiese sout, of metaal-organiese verbinding soos sirkoniumasetaat, te gebruik om kolloïdale sirkoniumoksied te produseer;
- **Organiesvrye alkaliese sisteme:** Sirkoniumhidroksied word berei deur presipitasie by 'n hoë pH met behulp van NaOH of KOH. Die resulterende flodder word verwerk na 'n fynverdeelde sirkoniumoksied deur dit by hoë temperatuur te kook; en
- **Alkaliese sisteme wat organiese stowwe bevat:** Organiese verbindings soos alkanolamien en 'n tetrakielammoniumkarbonaat is by 'n hoë pH en kookpunt gebruik (Shiaw-Tseh Chiang 2015a).

Shiaw-Tseh Chiang (2015b) beskryf die hidrolise van verskeie alkoksiede, of die sogenaamde solvotermiese prosesse, tesame met die voor- en nadele van elke proses, die oksiedfase wat gevorm word en bereidingsprosesse.

Die gebruik van sirkonia as 'n katalisator of as steunmateriaal is slegs doeltreffend wanneer dit 'n groot oppervlakte het en stabiel bly onder prosestoestande.

Die ko-dokter van yttriumgestabiliseerde sirkoniumoksied met ander seldsameardeoksiede kan die termiese geleidingsvermoë met soveel as 30% verminder. Talle studies oor gestabiliseerde sirkoniumoksied is gedoen, met die meeste gekonsentreer op die finale materiaaleienskappe. Fasetransformasiestudies is hoofsaaklik gedoen op die meer algemene seldsameardeoksiede soos yttrium en serum of die aardalkalioksiede van kalsium en magnesium. Wang et al. (2007) het 'n omvattende eksperimentele en berekeningsfasestudie van die stelsel $ZrO_2-REO_{1,5}$ gedoen (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy en Yb). Hulle het bevestig dat die oplosbaarheid van $REO_{1,5}$ toeneem wanneer die ioniese radius van RE verminder, en 'n benaderde lineêre verband tussen oplosbaarheid en ioniese radius kan gevind word.

Berry et al. (1999) het die invloed van pH op die reaksiemengsel tydens die bereiding van sirkoniumoksied vanaf sirkoniumasetaatoplossings ondersoek. Hulle het gevind dat die byvoeging van ammoniumhidroksied by temperatuur tot ongeveer 900 °C die tetragonale fase teen omskakeling na die monokliniese polimorf stabiliseer.

Guo & Chen (2005) het 'n oksiasetaat (of oksihidroksiasetaat) vervaardig deur ZOC in 'n oormaat asynsuur te refluks. Twee eksotermiese pieke is met DTA-analise waargeneem. Die pieke by 396 °C en 545 °C kan toegeskryf word aan die ontbinding van die organiese kompleks, wat aanleiding gee tot 'n mengsel van kubiese- en tetragonale fase-sirkoniumoksied. By 710 °C was die geproduseerde sirkoniumoksied 61% monoklinies, 27% kubies en 12% tetragonaal. Die toename in ontbindingstemperatuur het 'n groot invloed op die kristallietgrootte gehad, soos in Tabel III aangetoon word.

Dit is bekend dat klein kristallietgroottes 'n tetragonale kristallyne struktuur bevoordeel. Met die byvoeging van 'n basis word hidroksielione tot die amorf materiaal toegevoeg, wat die tetragonale fase stabiliseer en omskakeling na die monokliniese polimorf teenwerk (Guo & Chen 2004).

Hoëdrywing-ultraklankbehandeling is deur Yapyrintsev et al. (2012) gebruik om nanokristallyne sirkoniumoksied te berei. Groot verskille tussen behandelde en onbehandelde monsters is met behulp van termogravimetriele analise TGA waargeneem. Die verskil in TGA-massaverliese is toegeskryf aan minder onsuiverhede wat deur die behandelde sirkoniumhidroksied geadsorbeer is, vergeleke met die onbehandelde monsters. Xerojel, berei by 'n suur pH, was byna 100% in die tetragonale fase tot 600 °C, terwyl die verwysingsmonsters mesomorfies was, met ongeveer 90% tetragonale fase tot 600 °C.

Tabel III: Kristalgrootte en -fase uit die termiese ontbinding van sirkoniumoksihidroksi-asetaat (Guo & Chen 2005)

Temperatuur (°C)	Kristallietgrootte (nm)	Monokliniese fase (%)	Tetragonale fase (%)	Kubies fase (%)
396	24,3	0	34	66
545	30,4	7	41	52
710	113,1	61	12	27

Ultraklank het by lae temperature ook sirkonia met 'n baie groter spesifieke oppervlakte as die verwysingsmonsters geproduseer, spesifiek tydens suurhidrolise. Wanneer die hidrolisetemperatuur verhoog is, het die kontrole- en ultrasonies behandelde monsters soortgelyke spesifieke oppervlaktas vanaf ongeveer 600 °C gehad. Daar word vermoed dat polimerisasie lei tot die vorming van OH-brugpare in die vlak van die sirkoniumatome. Suurhidrolise het normaalweg 'n hoër kondensasiestempo, sodat die vlakke wat vorm tipies 'n lineêre struktuur het. Deur die pH te verhoog, neem die polikondensasiestempo relatief tot die hidrolisetempo toe. Daarom het sirkoniumhidroksied wat onder alkaliese toestande gesintetiseer is, 'n vertakte struktuur met 'n groot spesifieke oppervlakte. Ultraklankbehandeling lei tot 'n aansienlike toename in spesifieke oppervlakte en hou verband met die kenmerke van jelstruktuurvorming. Onder aktiewe kavitasietoestande lei die intense plaaslike vloeistofmikrovloei en skokgolwe tot die vorming van 'n jel met 'n losser struktuur en groot spesifieke oppervlakte. Ultraklank laat presipitasie van sirkoniumhidroksied met 'n groot oppervlakte in suur toestande toe, in teenstelling met ander tegnieke (Yapryntsev et al. 2012).

Uit bogenoemde literatuur kan gesien word dat talle faktore 'n rol kan speel in die vervaardiging van suiwer monokliniese of tetragonale sirkonia. Die voermateriaal, presipitasieprosedure, pH-bedryfstoestande sowel as die ontbindingsproses bepaal die fase en stabiliteit van die vervaardigde sirkonia.

Sirkoniumgebaseerde chemikalieë

Figuur 10 gee 'n skematiese oorsig van die produksieroetes na die verskillende sirkoniumchemikalieë.

Sirkoniumoksiechloried-oktahidraat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, ZOC)

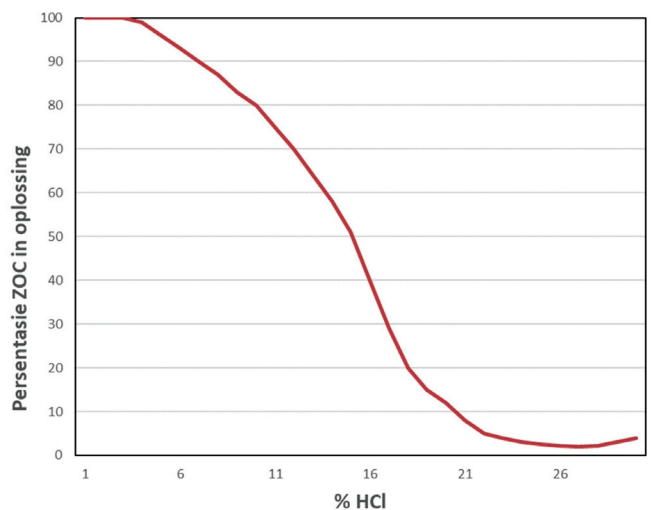
Die oplosbaarheid van sirkonielchloriedoktahidraat in gekonsentreerde HCl is 690 g/L by 90 °C en dit neem af tot 8 g/L by 40 °C (Abdelkader & Daher, 2008). As onsuiver sirkonielchloriedkristalle by hoë temperatuur in HCl opgelos word, sal suiwer kristalle presipiteer sodra die temperatuur van die

oplossing toegelaat word om tot kamertemperatuur te daal. In water is die oplosbaarheid van ZOC 1 700 g/L by 20 °C. Wanneer ZOC-kristalle in water opgelos word, kan die oplossing gebruik word om verskeie ander sirkoniumchemikalieë te presipiteer (Lubbe et al. 2012).

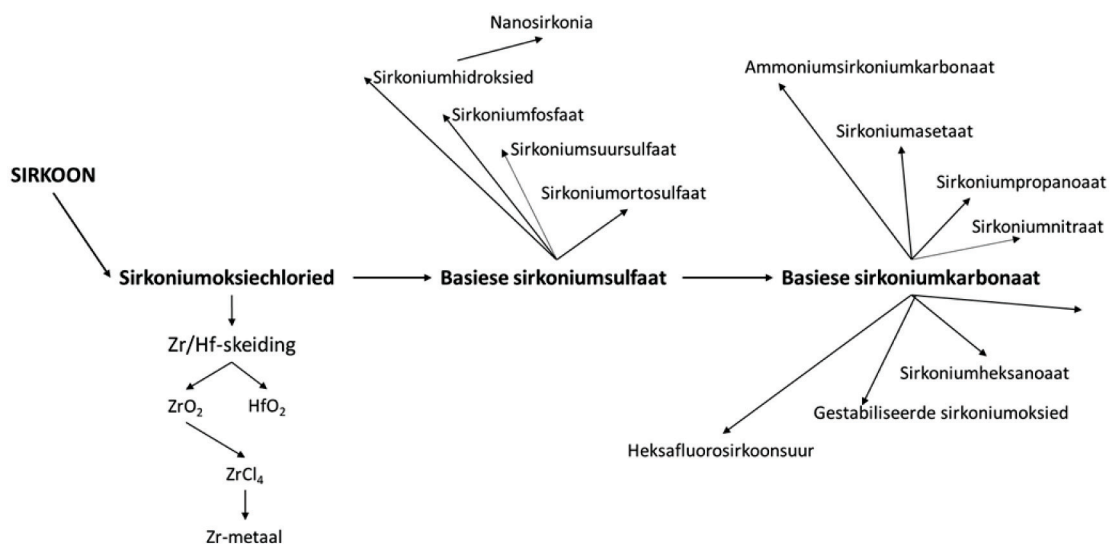
Chou & Chou (1988) het die oplosbaarheid van ZOC ondersoek. Die minimum oplosbaarheid is in 25% HCl (Figuur 9).

Wanneer ZOC uit oorversadigde oplossings gekristalliseer word, presipiteer dit altyd as naaldagtige kristalle. Die induksieperiode vir kristallasie word veroorsaak deur die groei van 'n kritieke kern tot 'n visueel waarneembare grootte en die vorming van 'n oppervlakkern as die bepalende beheerstep.

Clearfield & Vaughan (1956) en Mak (1968) het gevind dat die sirkonielspesie 'n komplekse tetrameer is, $[Zr_4(OH)_8 \cdot 16H_2O]^{8+}$ waarin die sirkoniumatome in 'n vierkant gerangskik is en langs elke rand van die vierkant verbind is deur 'n paar OH-groepe. Daar is vier bykomende watermolekules wat aan elke Zr-atoom



Figuur 9: Oplosbaarheid van ZOC in waterige HCl (Chou & Chou 1988)



Figuur 8: Produksieroetes

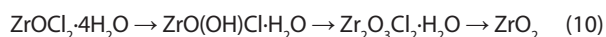
gebind is op so 'n manier dat dit 'n verwronge vierkantige antiprisma vorm. Die oorblywende watermolekules en die chloriedione vorm 'n matriks wat die sirkoniëkompleks bymekaar hou. Die gemiddelde Zr–O-afstand is 2,4 Å en die som van al die radiusse is 2,20 Å.

Henderson & Higbie (1954) het daaraan gewerk om die ZOC-presipitasieopbrengs te verhoog deur aseton by 'n versadigde ZOC-oplossing te voeg. Die aseton verminder die oplosbaarheid van die oksichloried in soutsuur, waardeur die presipitasieopbrengs verhoog word. Hulle het gevind dat die optimale verhoudings vir bevredigende herkristallisering ongeveer 1 mL van 'n versadigde sirkoniëchloriedoplossing, 5 mL aseton en 1 mL gekonsentreerde HCl is. ZOC-opbrengste van 96–99% is verkry.

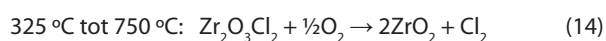
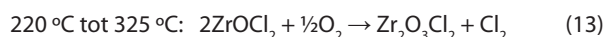
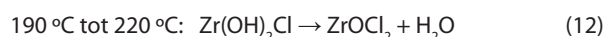
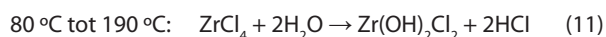
Castor & Basolo (1953) het asetoongedroogde ZOC oor magnesiumperchloraat en natriumhidroksied gedroog, en sodoende hidrate met 8, 7,75, 7,5, 7,25, 7, 6,5 en 6 mol water geïdentifiseer.

Biswas et al. (2012) het ZOC presipiteer deur 'n saadkristal by te voeg en dan oornag te laat om te presipiteer. Die kristalle is gefiltreer, met etanol gewas en by kamertemperatuur gedroog. Die opbrengs was 85%. Deur middel van TGA is die produk as sirkoniëchloriedheksahidraat geïdentifiseer. 'n Totale massaverlies van 57% is tot by 700 °C waargeneem. Die 38% massaverlies tot en met 400 °C is toegeskryf aan die verwydering van ses kristalwatermolekules. Tot by 700 °C is die verlies a.g.v. die vervanging van chloor deur suurstof om ZrO₂ te vorm.

Beden et al. (1969) en Beden & Guillaume (1970) het ZOC isotemies by lae temperature ontbind om die ontbinding tot ZrO₂ te bevestig. Volgens hul resultate word water tot by 90 °C verwyder om 'n anhidriese sout te produseer. Hulle het volledige ontbinding voorspel, met die vorming van ZrO₂ by ongeveer 450 °C.



Navorsers verskil klaarblyklik met betrekking tot die ontbindingstemperature van ZOC na sirkonia. Barraud postuleer dat dit verband kan hou met die onsekerhede oor die hidrasietoestand van die aanvangsmateriaal. Barraud et al. (2006) het die ontbindingsreaksies soos volg aangehaal:



Atherton & Sutcliffe (1988) herhaal die werk deur aseotropiese dehidrasie met toluen, benseen, heksaan en pentaan as oplosmiddels te gebruik. Dehidrasie met behulp van pentaan by 37 °C lei tot die gedeeltelike verlies van interstisiële water. Met behulp van heksaan by 62 °C is 'n verdere verlies van water

waargeneem, maar daar was nog 'n klein hoeveelheid van die interstisiële water oor. By hierdie temperatuur is die eerste chloriedverlies ook waargeneem. Dehidrasie met benseen bring die mees beduidende veranderinge by 80 °C teweeg. Die tetrameer begin ioniseer met die verlies van protone van die gekoördineerde watermolekules. Die vorming van oksobindings volg en 'n polimeriese struktuur word gevorm. Die graad van polimerisasie hang uiteindelik af van die aantal chloriedione wat uitgeskakel word. Met dehidrasie by 110 °C word dehidrochlorering en olasie verder uitgebrei en uitgebreide polimerisasie word verwag.

Die resultate van Powers & Gray (1973) stem nie ooreen met voorheen gerapporteerde termiese dehidrasie van sirkoniëchloried nie en hulle het voorgestel dat dehidrasie in vier stappe plaasvind:

- Die eerste en tweede, by 46 °C en 77 °C, behels die verlies van twee ekwivalente water onderskeidelik;
- Die derde stap by 117 °C behels die verlies van twee ekwivalente water plus een ekwivalent waterstofchloried. Na die derde stap volg 'n tydperk van stadige waterstofchloried- en waterverlies, maar geen stoïgiometriese fases kon opgespoor word nie. Hulle het tot die gevolgtrekking gekom dat bo 150 °C die meeste van die strukturele kenmerke van die voer-ZOC verlore gaan en dus geformuleer kan word as ZrO₂, maar nog met chloried en water gekontamineer is. Die skerp gewigsverlies by 500 °C kan blykbaar hoofsaaklik aan haliedverwydering toegeskryf word; en
- Die vierde stap by 650 °C word toegewys vir die dehidrasie na ZrO₂, met geen verdere waarneembare gewigsverlies by hoër temperature nie.

Inoue et al. (1975) het hul ontbindingseksperimente in 'n elektriese oond uitgevoer. Hulle het met ZrOCl₂·6.3H₂O begin en 'n gewigsverlies van 53,3% tot 300 °C, 57,3% by 400 °C, 57,4% by 500 °C en 57,6% by 600 °C aangeteken. Die fisiese eienskappe soos poriegrootteverspreiding neem met verhoogde ontbindingstemperature toe tot baie groter porieë. Hierdie data is ook vergelyk met die ontbinding van ZrO(NO₃)₂·2.4H₂O onder dieselfde eksperimentele toestande. Die gemiddelde kristallietgrootte het toegeneem van ongeveer 15 nm by 400 °C tot ongeveer 24 nm by 800 °C. Die hoogste sinterdigtheid wat vir ZOC by 1 600 °C behaal is, was 5,34 g/cm³, wat ooreenstem met ongeveer 92% van die teoretiese digtheid.

Dit is duidelik dat daar geen ooglopende ooreenstemming tussen verskillende navorsers is met betrekking tot die ontbindingsroete van sirkoniëchloried na sirkonia nie. Huidige instrumentasie het beter resolusie en opsporinglimiete en die ontbinding moet in weer in oënskou geneem word om die ontbindingsmeganisme te bevestig.

Basiese sirkoniumsulfaat (ZBS n.a.v. die Engels) en sirkoniumsuursulfaat-tetrahidraat (AZST n.a.v. die Engels)

Basiese sirkoniumsulfaat (ZBS) word vanuit 'n ZOC-oplossing gepresipiteer. ZBS word dan gebruik om sirkoniumsuursulfaattetrahidraat (AZST) of basiese sirkoniumkarbonaat (ZBC) te

berei. Verskillende grade ZBS kan gepresipiteer word deur die $ZrO_2:H_2SO_4$ -molverhouding te verander. Die optimale verhoudings is tussen 1:0.45 en 1:0.85. Hierdie variasies lei ook tot verskillende partikelgrootteverspreidings sowel as kristal-lietgroottes. Met streng eksperimentele beheer oor toestande soos presipitasieverhittingstempo, molêre sulfaatverhouding en begin-pH van presipitasie kan die ZBS-produk se kristal-liet- en partikelgrootteverspreiding binne nou grense beheer word. Partikelgrootteverspreiding is belangrik in industriële toepassings om verskillende sirkoniumchemikalieë met ZBS as voermateriaal te produseer. Kristal-lietgrootte het 'n groot invloed as ZBS gebruik word om hoëtemperatuurontbinding-sirkoniumoksied vir nismarktoepassings te produseer.

Sirkoniumsulfaat kan geklassifiseer word as anionies, neutraal of basies. Neutrale verbindings het 'n $Zr:SO_4$ -molverhouding van 1:2, terwyl die basiese soute 'n laer verhouding SO_4^{2-} het, met die oorblywende deel as OH-groep. Anioniese komplekse bevat meer as twee sulfaatione per sirkoniumioon (Squattrito et al. 1987). Die drie basiese strukture kan geskryf word as:

- $Zr_n(OH)_{2n+2}(SO_4)_{n-1}$ ($n > 1$)
- $Zr_n(OH)_{2n}(SO_4)_n$ ($n = 2$)
- $Zr_n(OH)_{2n-2}(SO_4)_{n+1}$ ($n > 2$)

Dirksen (1992) het die presipitasie van ZBS ondersoek deur nege deurslaggewende parameters tydens die presipitasiestap te monitor. Hy het tot die gevolgtrekking gekom dat klein prosesveranderinge uiteenlopende veranderinge in die gepresipiteerde produk veroorsaak. Hy het die belangrikste faktore wat ZBS-presipitasie bepaal soos volg gelys:

- 'n Konstante reaksie-pH;
- 'n Verandering in pH gee 'n toename in spesifieke oppervlakte;
- Oplosbaarheid neem af met verhoogde presipitasie-temperatuur, en dus hoër opbrengs;
- Verhoogde reaksietemperatuur lewer groter aggregate met vinniger filtrasiestempo's;
- Reaksieopbrengs kan gemaksimeer word deur hoëtemperatuurpresipitasie met byvoeging van gekonsentreerde ammoniak by die oplossing;
- 'n Reaksie-pH $> 1,5$ verseker 'n Zr :sulfaat-molverhouding $> 2,3:1$. Dit beheer ook die hoeveelheid onsuiverheid wat word tydens presipitasie verwyder kan word;
- Toename in mengspoed verhoog die gemiddelde partikelgrootteverspreiding, gepaard met 'n afname in spesifieke oppervlakte;
- Reaktorontwerp behoort konsentrasiegradiënte binne die reaktor te voorkom om sodoende veranderinge in partikelgrootte te vermy; en
- Afskuif-aggregaatvorming is die dominante groeimeganisme vir deeltjies groter as $1 \mu m$.

Strydom & Pretorius (1993) het die termiese ontbinding van sirkoniumsulfaatetrahidraat (AZST) na ZrO_2 bestudeer en die ontbindingsenergie bepaal. Analise het getoon dat die uitgangsmateriaal $Zr(SO_4)_2 \cdot 5.5H_2O$ in plaas van $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ was. Hulle het bevind dat die materiaal higroskopies is en dat

water tydens die hantering van die monster geabsorbeer word, waarskynlik as gevolg van die oormaat swaelsuur wat teenwoordig was. Die $Zr:SO_4$ -molverhouding is egter nie ontleed om te bepaal of enige vry H_2SO_4 teenwoordig was vir waterabsorpsie nie. 'n Totale energie van $2\ 505\ Jg^{-1}$ is nodig vir monokliniese ZrO_2 bo $900\ ^\circ C$ en $2\ 306\ Jg^{-1}$ om tetragonale ZrO_2 te verkry. Tetragonale ZrO_2 word waargeneem tydens laetemperatuurontbinding, en dit skakel oor na monokliniese ZrO_2 by temperature hoër as $900\ ^\circ C$.

Oplossings wat Zr^{4+} en SO_4^{2-} bevat, bestaan uit 'n veelheid van verskillende spesies, eerder as 'n enkele voorkeurstruktuur. Sulke oplossings bereik amper nooit presipitasie-ewewig nie. Klein veranderinge in geleidingsvermoë en/of vaste stowwe wat presipiteer, is oor lang tydperke waargeneem (Squattrito et al. 1987). Squattrito et al. (1987) het die kristalstruktuur van ZBS met hoë sirkonium:sulfaat- molare verhoudings deur middel van Xstraalkristallografie bepaal. Hulle het $Zr_{18}O_4(OH)_{38.8}(SO_4)_{12.6} \cdot 33H_2O$ gepresipiteer en die struktuur met ander bekende strukture vergelyk. Empiries kan die formule ook geskryf word as $ZrO_2 \cdot 0.75SO_3 \cdot 3.1H_2O$. Hulle het 'n stel reëls geformuleer om die kristalstruktuur van verskeie basiese sirkoniumsulfaatverhoudings te verduidelik:

- Sulfaatione verkies oorbrugging oor sirkoniumatome in toestande waar neutrale en basiese sulfaatstrukture vorm, dit wil sê die molverhouding minder as 1 is;
- By hoë suur- en sulfaatkonsentrasies kan die sulfaatioon as bidentaatchelate presipiteer;
- Die voorkeursirkoniumkoördinasiegetal in die vaste fase is 7 en 8;
- Monodentate of nie-oorbrugde sulfaatione verteenwoordig onstabiele situasies, en sal verder polimeriseer deur oorbrugging of verplasing van hidroksielgroepe;
- Nie-oorbrugde hidroksielgroepe is ook onstabil en sal deur water of sulfaat verplaas word, of kan selfs in verdere olasie met ander hidroksielbevattende fragmente presipiteer;
- Twee hidroksielgroepe verplaas een sulfaatgroep, gevolg deur olasie; en
- Oksolering vind plaas tussen olaatkettings deur water af te splyt om 'n suurstofatoom te produseer wat deur vier sirkoniumatome gekoördineer word.

Matijevic et al. (1969) het die oplosbaarheidsgrense van sirkoniumsulfaat as 'n funksie van pH bepaal deur oplossings van litium-, kalium- en magnesiumsulfaat teen verskillende konsentrasies by oplossings van sirkoniumnitraat te voeg, eerder as om swaelsuur by 'n sirkoniumsout te voeg. Hul resultate word opgesom in verskeie oplosbaarheidsdiagramme wat nie in hierdie oorsig bespreek sal word nie.

Nielsen & Govro (1956) het 'n metode ontwikkel wat baie soortgelyk aan dié van Dirksen is om ZBS uit ZOC teen 'n molverhouding van 1 $Zr:0,4\ SO_4$ te presipiteer. Die oplossing word tot $90\ ^\circ C$ verhit, met warm water verdun en die pH met ammoniak aangepas, waarop ZBS dadelik presipiteer. Hulle het aanspraak gemaak op 'n opbrengs van 99% deur hierdie proses te gebruik. Suiwer sirkoniumoksied is berei, met 'n ignoreerbare verlies aan sirkonium.

Chatterjee et al. (1989) het ZBS by hoë temperatuur ontbind om sirkoniumoksied te produseer. Hulle het ZBS by verskillende sirkonium:sulfaat- molêre verhoudings gepresipiteer en ontbind. Hulle het waterverlies by minder as 600 °C waargeneem, en die ontbinding van die sulfaatgroepe by ongeveer 780 °C. Na gelang van van die verskillende sirkonium:sulfaat- molêre verhoudings, het die partikelgrootteverspreiding van die sirkonia, ná ontbinding by 1 100 °C, tussen 60 nm en 0,3 µm gewissel, gebaseer op TEM-analise. Die ZrO_2 was dominant monoklinies, ongeag die verhouding of presipitasietoestande.

Ahmen et al. (1999) het verskeie sirkoniumsulfate, hidrosulfate en oksidsulfate gesintetiseer. ZrO_2 is in swaelsuur met konsentrasies van tussen 50% en 97% opgelos. Die resulterende presipitate is as $\alpha-Zr(SO_4)_2$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ en $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ geïdentifiseer. By gedeeltelike termiese ontbinding is ooreenstemmende oksidsulfate as tussenprodukte verkry. TGA- en DTA-analise is op alle produkte uitgevoer en die resultate is in besonderhede bespreek.

Basiese sirkoniumkarbonaat (ZBC, n.a.v. die Engels)

Basiese sirkoniumkarbonaat (ZBC) word normaalweg vervaardig van basiese sirkoniumsulfaat en is 'n belangrike voermateriaal om ander sirkoniumchemikalieë te berei. Dit is oplosbaar in 'n verskeidenheid organiese sure om die geassosieerde sirkoniumverbindings te vorm. Tydens sulke reaksies word die karbonaat ontbind met die voordeel dat die resulterende metaalorganiese produk nie met addisionele anione soos chloriede en sulfate gekontamineer word nie. Die mees algemene industriële toepassings van sirkonium basiese karbonaat is in antiperspirante, katalisators, sirkonia en as voermateriaal om addisionele sirkoniumchemikalieë te produseer.

Soos in die geval van sirkoniumsulfaat, vorm sirkonium 'n verskeidenheid karbonaatkomplekse. Wanneer die $Zr:CO_3^{2-}$ molverhouding 1:<0,8 is, is die produk 'n amorfe vastestof wat geredelik in suur oplosbaar is. Sodra die verhouding tot 1:>1 verhoog word, begin die sirkoniumkarbonaat in sy eie geadsorbeerde water tot 'n helder sirkoniumkarbonaatoplossing oplos. Die oplosreaksie is stadig by 1:1- molêre verhoudings, maar neem toe by hoër verhoudings. Industriële is die mees algemene sirkoniumkarbonaatoplossing bekend as ammonium-sirkoniumkarbonaat ("AZC" n.a.v. die Engels), met toepassings hoofsaaklik in die papiervervaardigingsbedryf. Die viskositeit van die produkoplossing kan gemanipuleer word deur die sirkonium:karbonaat-molverhouding in die oplossing te verander. Die oplossing het 'n raklewe van ongeveer 1 jaar, waarna die viskositeit mettertyd begin toeneem. Beperkte literatuur is beskikbaar oor die polimerisasieproses tydens die verhoging in viskositeit van die oplossing.

In die geval waar 'n ZOC-oplossing direk met 'n karbonaatbevattende materiaal soos natriumkarbonaat behandel word, word 'n gelatienagtige neerslag gevorm wat in wese onfiltreerbaar is (Bell 1970). Pokhodenko & Tselik (1976) en Fenner (1981) het prosesse gepatenteer om 'n geredelik filtreerbare sirkoniumkarbonaat uit ZOC-oplossings te berei. Die prosesse behels die presipitasie van basiese sirkoniumsulfaat uit

ZOC-oplossing deur swaelsuur by die kookpunt by te voeg. Die basiese sirkoniumsulfaat word weer in water opgelos en 'n geskikte karbonaatreagens word by 80 °C bygevoeg. Die amorfe koolsuurhoudende hidraatpartikels wat op hierdie manier berei is, behou die vorm van die oorspronklike sirkoniumsulfaatpartikels. 'n Effens gewysigde proses word industrieel gebruik om basiese sirkoniumkarbonaat te presipiteer.

Pokhodenko et al. (1972) het ook basiese sirkoniumkarbonaat vanuit basiese sulfaat berei, die produk met alkohol gewas en lugdroog gemaak. Ná ontleding van die verskillende spesies het hulle bepaal dat die formule $Zr_2O(OH)_4CO_3 \cdot nH_2O$ is en waargeneem dat die gewigsverlies tydens verhitting met veroudering van die produk afneem. Die verskillende verbindings tydens droging en veroudering is geïdentifiseer as:

- Vars $\rightarrow Zr_2O(OH)_4CO_3 \cdot mH_2O$
- Na 24 uur $\rightarrow Zr_2O(OH)_4CO_3 \cdot nH_2O$
- Na 1 week $\rightarrow Zr_2O_x(OH)_{6-2x}CO_3 \cdot pH_2O$
- Na 1 jaar $\rightarrow Zr_2O_{2,5}(OH)CO_3 \cdot qH_2O$

Ontbinding van die lugdroog produk word beskryf as:

- Vars: $\rightarrow Zr_2(OH)_4CO_3 \cdot nH_2O$
- 60 °C–170 °C: $\rightarrow \approx Zr_2O_x(OH)_{6-2x}$
- 300 °C–500 °C: $\rightarrow \approx ZrO_2$ (amorf)
- >500 °C: $\rightarrow ZrO_2$ (kristallyn)

Die karbonaatioon word by lae temperatuur ontbind tot 'n amorfe sirkoniumhidroksied en dan na sirkonia by ongeveer 500 °C.

Kerina et al. (1984) het 'n goed beplande opvolgstudie van Fenner se werk uitgevoer oor die vorming van basiese sirkoniumkarbonaat uit sirkonium basiese sulfaat. Daar is tot die gevolgtrekking gekom dat 'n oormaat van ongeveer 30% karbonaat nodig is vir volledige verwydering van sulfaatione tydens omskakeling na sirkoniumkarbonaat. Die oortollige karbonaat reageer nie met die produk nie en kan met water uitgewas word. Die molêre verhouding karbonaat in die finale sirkoniumkarbonaat is dieselfde as die molverhouding sulfaat wat gebruik word om die oorspronklike ZBS te presipiteer.

Gimblett et al. (1988) het verskillende sirkoniumsoute met behulp van TGA ontbind en 'n volgorde van ligandverwydering met toenemende temperatuur bepaal. Die volgorde was: geadsorbeerde $H_2O > CO_3^{2-} \sim C_2O_4^{2-} > NO_3^- > OH^-$ of 'sterk gebonde' $H_2O > SO_4^{2-}$. Oor die algemeen het die ligandverwydering gelei tot die vorming van kubiese sirkoniumoksied wat omskakel na monokliniese sirkoniumoksied by ongeveer 1 000 °C.

Ammoniumsirkoniumkarbonaat (AZC) en kaliumsirkoniumkarbonaat ("KZC" n.a.v. die Engels)

AZC word kommersieel gebruik wanneer 'n sirkoniumoplossing in 'n alkaliese omgewing benodig word. Die oplossings word berei deur basiese sirkoniumkarbonaat (ZBC) by kamertempe-

ratuur in 'n oplossing van ammoniumkarbonaat of 'n mengsel van ammoniumbikarbonaat en ammoniumhidroksied op te los (Phillips 1977; Phillips 1978). Die hooftoepassing vir AZC is as 'n oplosbaarheidsonderdrukker vir die styselbinders in papierbedekkingsformulerings. ZBC met 'n sirkonium:karbonaat-molverhouding van ongeveer 1:0,5 word as voermateriaal gebruik. Hierdie verhouding kan met behulp van reagense soos ammonium- of kaliumkarbonaat tot 2:1 verhoog word.

Die raklewe van AZC is streng afhanklik van die sirkonium:karbonaat-molverhouding. Pogings om "droë" AZC-poeier te berei was tot dusver onsuksesvol.

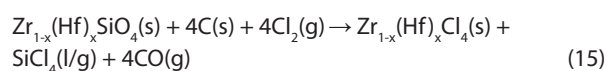
Kaliumsirkoniumkarbonaat (KZC) word vervaardig deur ZBC by kamertemperatuur in 'n kaliumkarbonaatoplossing op te los. KZC kan, in teenstelling met AZC, sonder enige verlies aan affektiwiteit gesproeidroog word. Die KZC-poeier kan in water opgelos word, indien nodig.

Sirkoniummetaal en -legerings

Die prosessering van sirkoon vir die vervaardiging van kerngraadsirkoniumspons

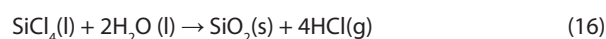
Alle sirkoon bevat hafnium in 'n verhouding van ongeveer 50:1. Hafnium is teenwoordig in die kristalstruktuur van sirkoon. Die chemiese eienskappe van sirkonium en hafnium is byna identies. Ten spyte van hul groot verskil in atoommassa, maak die verskynsel van lantaniedsametrekking hul atoomradius byna identies, wat daartoe lei dat hafnium maklik in die kristalstruktuur van alle sirkoniumverbindings geakkommodeer word.

Die vervaardiging van kerngraadsirkoniumspons begin gewoonlik met die karbochlorering van gemaalde sirkoon by temperature van hoër as 1 000 °C. Dit word in 'n sweefbedreaktor onder 'n inerte gasatmosfeer gedoen. Die reaksie word in Vergelyking 15 weergegee. Die teenwoordigheid van hafnium word tussen hakies aangedui.



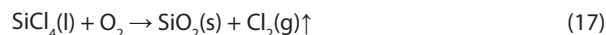
Die $\text{Zr}_{1-x}(\text{Hf})_x\text{Cl}_4$ en SiCl_4 word geskei deur middel van fraksionele distillasie en selektiewe kondensasie, gebaseer op hul verskil in kookpunt. $\text{Zr}_{1-x}(\text{Hf})_x\text{Cl}_4$ het 'n kookpunt van 123 °C en SiCl_4 'n kookpunt van 56 °C. Die SiCl_4 is 'n neweproduk wat verder gesuiwer kan word deur veelvuldige distillasiestappe om as voerstof vir die vervaardiging van optiese- en elektroniese- en epitaksialegraad- SiCl_4 gebruik te word.

Dit kan ook as 'n voermateriaal gebruik word om amorfe of pirogeniese silika te vervaardig, soos voorgestel in Vergelyking 16. Pirogeniese silika word in 'n plasma- of vlamreaktor vervaardig.

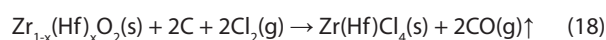


By Necsa in Suid-Afrika is amorfe, of pirogeniese, (Engels: "fumed") silika op loodsaaanlegskaal in 'n plasmastelsel uit SiCl_4

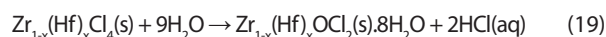
met suurstof eerder as water vervaardig (Vergelyking 17). Dit het die herwinning van chloorgas eerder as die meer stabiele $\text{HCl}(\text{g})$, moontlik gemaak. Die chloorgas kan na die aanvanklike karbochloreringstap hersirkuleer word, wat bydra tot die algemene ekonomiese doeltreffendheid van die proses. Amorfe silika is 'n hoëwaardeproduk met verskeie toepassings.



In die kernindustrie word die SiCl_4 -neweproduk as 'n afvalstroom beskou. Die kernindustrie verkoop dit dus aan die silikonbedryf, of gebruik nie sirkoon as voermateriaal nie, maar koop eerder chemies suiwer sirkonia (ZrO_2) aan vir die karbochloreringstap volgens Vergelyking 18. Dit is egter minder koste-effektief as gevolg van die toename in grondstofkoste, maar behels minder produksiestappe.



Die $\text{Zr}_{1-x}(\text{Hf})_x\text{Cl}_4(\text{s})$ word omgeskakel in sirkonielchloried (ZOC) deur hidrolise in water volgens Vergelyking 19. Dit is 'n hewig eksotermiese reaksie en uiters gevaarlik as dit nie goed beheer word nie. Noukeurige beheer van die reaksieparameters soos pH, temperatuur, ens. is nodig om die presipitasie van $\text{Zr}_{1-x}(\text{Hf})_x(\text{OH})_4$ te voorkom.



Tydens die presipitasie van sirkonieloksichloriedoktahidraat (ZOC) bly al die onsuiverhede in oplossing as gevolg van die hoë suurkonsentrasie. Die gepresipiteerde ZOC word gewas en gefiltreer. Dit kan ook uit HCl -oplossings herkristalliseer word om die suiwerheid te verbeter. ZOC word as voermateriaal vir Zr- en Hf-skeiding gebruik. Vir gewone industriële toepassings van sirkoniummetaal het die teenwoordigheid van Hf geen nadelige effek nie. Vir kerntoepassings is dit egter noodsaaklik om die Hf te verwyder as gevolg van die groot neutronabsorpsie-dwarsdeursnee daarvan.

Tabel IV toon die ASTM B349-spesifikasie vir kerngraad-sirkoniummetaal (B349/B349M-03) en Tabel V die neutronabsorpsie-kansvlak van termiese neutrone in barn-eenhede (Schemel, 1977) (kyk Tabel V hier onder). Uit Tabela IV en V kan gesien word dat daar vir die elemente met 'n hoë termiese neutronabsorpsiedeursnee baie streng spesifikasies is wat betref maksimum toelaatbare konsentrasie (bv. B <0,00005% (m/m), Cd <0,00005% (m/m) en Hf <0,01% (m/m)). Hoewel die ASTM-spesifikasie vir hafnium <0,01% (m/m) is, is die huidige tendens in die kernindustrie om die hafniumkonsentrasie nog verder te verlaag tot <0,005% (m/m). Die rede hiervoor is om die neutronekonomie van 'n kernreaktor te verbeter sowel as om langer verbrandingstye in kernreaktors te behaal.

Die skeiding van hafnium vanuit sirkonium is 'n moeilike en komplekse proses (Kok 2009; Miller 1957; Poriel et al. 2006), as gevolg van die baie soortgelyke chemiese eienskappe van sirkonium en hafnium. Daar is verskeie skeidingsproesse in die literatuur beskryf, waarvan verskeie gepatenteer is. Die maatskappye wat hierdie tegnologie bemeester het, hou dit gewoonlik streng geheim.

Tabel IV: ASTM B350 spesifikasie vir primêre reaktorgraadsirkoniummetaal

Element	Maksimum (massa%)	mg/kg metaal (dpm)
Al	0,0075	75
B	0,00005	0,5
Cd	0,00005	0,5
C	0,027	270
Cr	0,020	200
Ce	0,002	20
Cu	0,005	50
Hf	0,010	100
Fe	0,1500	1500
H	0,0025	25
O	0,1400	1400
Mg	0,002	20
Mn	0,005	50
Mo	0,005	50
Ni	0,007	70
Si	0,012	120
Ti	0,005	50
W	0,01	100
	0,00035	3.5

Die volgende prosesse word slegs algemeen beskryf: oplosmiddelestraksie, selektiewe presipitasie, ekstraktiewe distillasie, sublimasie, vakuumbdistillasie en ionuutruiling. Die mees algemene oplosmiddels vir ekstraksie is metielisobutielketoon (MIBK) en tributielfosfaat (TBP, n.a.v. die Engels). Oplosmiddelestraksie begin met sirkonium-hafniumoksichloried as 'n wateroplosbare voermateriaal. Selektiewe presipitasie is gebaseer op die geringe verskil tussen die oplosbaarheid van K_2ZrF_6 en K_2HfF_6 (Westhuizen 2010; Branken 2009).

Sublimasie is gebaseer op die verskille in sublimasietemperatuur van $ZrCl_4/HfCl_4$ of ZrF_4/HfF_4 . Hierdie skeidingstegniek behels verskeie opeenvolgende stappe, totdat die spesifikasie van $<100 \text{ mg/kg}^{-1}$ Hf bereik word.

Tydens die vervaardiging van kerngraad-sirkoniummetaal word die skeiding van Zr en Hf as die duurste stap in die proses beskou. Voorgesette navorsing word gedoen om alternatiewe skeidingstegnieke te vind, of om bestaande tegnieke te verbeter. Die ekstraksieprosedure is berug daarvoor dat dit die hoë volumes chemiese afval oplewer.

Pogings word ook aangewend vir skeiding deur middel van verskille in hul koördinasiechemie (Viljoen 2007; Steyn 2007).

Ná skeiding word die hafniumverrykte stroom gebruik om hafniummetaal te vervaardig, min of meer op dieselfde manier as wat sirkoniummetaal vervaardig word. Die prys van hafniummetaal is tussen VS\$3 000 en VS\$5 000 per kg, en die vraag daarna is oor die algemeen klein, waarskynlik as gevolg van die hoë verkoopprijs. Hafniummetaal- en hafniumchemikalieë vind egter steeds meer toepassings in gevorderde elektronika, optiese stelsels en die lugvaartindustrie. As gevolg van die relatief hoë termiese neutronabsorpsiedeursnee, word

Tabel V: Termiese neutronabsorpsiekansvlak vir sommige elemente en verbindinge (Schemel, 1977)

Spesie	Termiese neutronkansvlak (Barn*)
Magnesium	0,059
Lood	0,17
Sirkonium	0,18
Zircaloy 4	0,22
Aluminium	0,23
Yster	2,56
Austenitiese vlekvrystaal	3,1
Nikkel	4,5
Titaan	6,1
Hafnium	115
Boor	750
Kadmium	2 520
Gadolinium	48 890

*Barn: Eenheid vir die meet van atoomkern-dwarsdeursnee – 1 barn is gelyk aan 10^{-24} cm^2 .

dit ook as beheerstawe in kernreaktors gebruik (MBM 2007; Keller et al. 1982; SMA 2011). Die beheerstawe in sekere kernreaktors word van disprosiumhafnaat ($Dy_2O_3 \cdot HfO_2$) vervaardig.

Die hafniumvrye sirkoniumstroom word met ammoniak as $Zr(OH)_4$ volgens Vergelyking 20 presipiteer. Die presipitasietoestande word noukeurig beheer as gevolg van moontlike polimerisasie en jelvorming, wat baie stadige filtrasie en wassing van die presipitaat kan veroorsaak. Alle oorblywende spoor-elementkontaminasie word tydens hierdie stap verwyder.



Na filtrasie word die $Zr(OH)_4$ by hoë temperatuur volgens Vergelyking 21 tot ZrO_2 gekalsineer.



Hierdie ultrasuiwer ZrO_2 word dan uiteindelik deur middel van karbochloring in $ZrCl_4$ omgeskakel om as voermateriaal vir sirkoniummetaalproduksie via die Kroll-proses gebruik te word. $ZrCl_4$ is higroskopies en moet te alle tye in 'n inerte atmosfeer hanteer word. Die teenwoordigheid van H en O is nadelig in die vervaardigingsproses van sirkoniummetaal.

Kerngraadsirkoniumspons

Die Kroll-proses, soos ontwikkel deur die Amerikaanse Buro vir Mynwese, is welbekend en word al vir meer as 50 jaar gebruik, veral in die vervaardiging van titaan- en sirkoniummetaal ((Kroll et al. 1946; Miller 1957). Die Van Arkel-De Boer-proses (Nielsen et al. 2001) is 'n ander metaalreduksieproses. Die Kroll-proses is egter steeds die voorkeurmethode op industriële skaal. Magnesium word as reduktant gebruik, maar kalsium kan ook gebruik word. Die reaksie is eksotermies, maar benodig aktiveringsenergie om te begin en word gewoonlik in enkelladingsreaktors tussen $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en $1\ 200 \text{ }^\circ\text{C}$ uitgevoer (Vergelyking 22):



Hierdie afgekoelde, soliede gietstaaf bevat steeds MgCl_2 as 'n neweproduk, wat deur hoëtemperatuur-vakuumboogsmelting of in 'n elektronbundeloonde verwyder kan word. Tydens hierdie proses word die MgCl_2 verdamp (kookpunt = 1 412 °C), wat 'n sponsagtige suiwer sirkoniummetaal, sogenaamde sirkoniumspons, agterlaat. Hierdie primêre sirkoniummetaal, wat nou aan kernspesifikasies voldoen wat suiverheid betref, word gebruik vir die vervaardiging van sirkoniumlegerings.

Al die bogenoemde prosesse word in 'n inerte atmosfeer uitgevoer om kontaminasie deur C, H en O te vermy. Sirkoniummetaal het 'n groot affiniteit vir suurstof en koolstof (Blumental 1958). Die teenwoordigheid van hierdie elemente het nadelige metallurgiese effekte op die finale metaal, veral in 'n kernreaktormgewing. Die teenwoordigheid van waterstof sal waterstofverbrossing veroorsaak, wat vererger word deur blootstelling aan straling (Kok 2009). Suurstofvlakke moet tussen 500 en 2 000 mg/kg⁻¹ beheer word. Wanneer sirkoniummetaal by omgewingstemperatuur aan lug of water blootgestel word, vorm daar onmiddellik 'n selfbeskermdende sirkoniumoksiedlaag op die oppervlak. Sirkoniumkarbid vorm by die korrelkoppelvlakke en het 'n effek op die meganiese sterkte van die sirkoniumkomponent.

Vervaardiging van sirkoniumlegerings

Suiwer sirkoniummetaal het nie die metallurgiese eienskappe wat in kernkomponente vereis word nie. Onder normale toestande is sirkoniummetaal chemies inert en korrosiebestand as gevolg van sy stabiele beskermdende oksiedlaag. In die aggressiewe toestande in 'n kernreaktor, waar dit blootgestel word aan watertemperature van 300 °C tot 400 °C, of selfs

superverhitte stoom (na gelang van van die tipe reaktor), is dit egter geneig tot oksidasie. Oor die algemeen is 'n kernreaktor gelisensieer om 'n maksimum sirkoniumoksiedlaag van minder as 100 µm toe te laat.

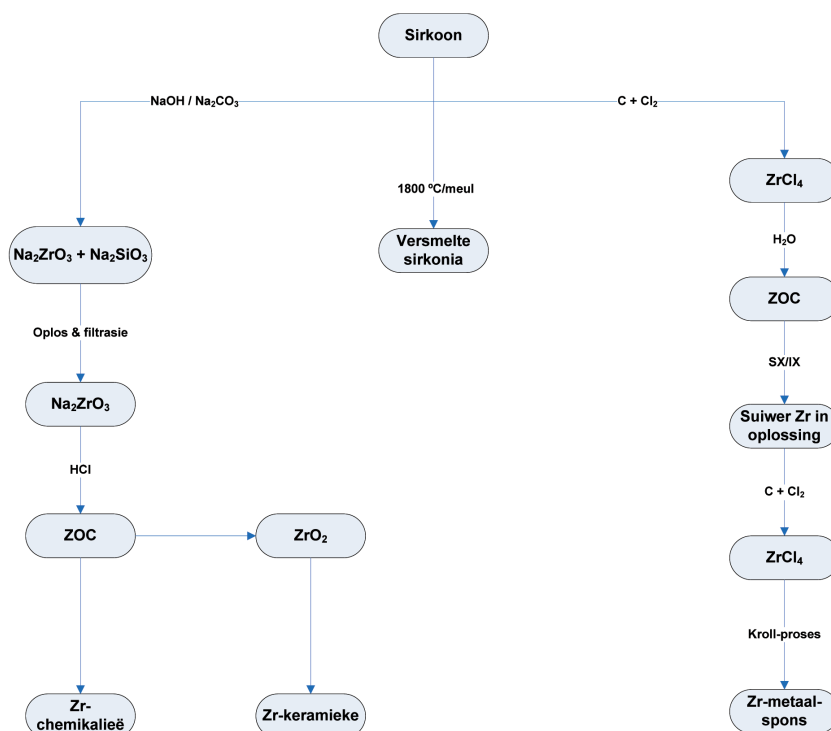
Sirkonium en die legerings daarvan vertoon sterk anisotropiese gedrag. Gevolglik sluit legering van sirkonium die byvoeging van alfa- en betastabiliserings-elemente in (Davis 2008). Onder bestralingstoestande neem die korrosietempo van sirkonium eksponensieel toe met verbrandingstyd in die kernreaktor. Om die korrosiebestandheid en meganiese en metallurgiese eienskappe te verbeter, word die sirkoniummetaal geleger. Gedurende die afgelope paar dekades is verskeie sirkoniumlegerings ontwikkel om aan streng kernspesifikasies te voldoen. Die bekendste sirkoniumlegering is die Zircaloy™-reeks, en die Zr-2.5Nb-legering.

Zircaloy™ 1 en 2 is ontwikkel om meganiese en metallurgiese eienskappe te verbeter deur Sn by die legering te voeg. Daar is later ontdek dat Sn 'n nadelige effek op die korrosiebestandheid van sirkoniumlegerings teen hoër kernverbrandingstempo's het, en Sn is deur Nb vervang – die byvoeging van Nb verbeter die korrosiebestandheid van sirkoniumlegerings. Baie ander vervaardigers het die voorbeeld gevolg en daar is tans talle sirkoniumlegerings beskikbaar. Sommige van hierdie handelsname is Zirlo, Ziron, HIFI, Dx, E115, ens. Daar moet in gedagte gehou word dat verskillende tipes kernreaktore gewoonlik verskillende sirkoniumlegerings benodig. Oor die algemeen word niobiuminhoud van 0,8 tot 1,2% vir kernbekledingsmateriaal gespesifiseer, hoewel sommige legerings 'n niobiuminhoud van tot 2,5% het. Die vervaardigers van sirkoniumlegerings hou gewoonlik hul finale samestelling geheim.

Om die legerings te berei, word die soliede sirkoniumsponsblok in stukke van 10–20 mm fyngemaak. Herwonne sirkoniumafval word ook bygevoeg. Die legeringselemente word bygevoeg, materiaal gepers en in vakuumbooggoonde gesmelt. Hierdie proses word drie tot vier keer herhaal om volledige homogeniteit van die legering te verseker. Dit produseer 'n gietstaaf van tot 6 m lank en 400–500 mm in deursnee, wat 'n paar ton weeg. Hierdie gietstaaf word gebruik om sirkoniumlegeringskomponente vir die kernindustrie vervaardig.

Opsomming

Die blokdiagram in Figuur 10 bied 'n breë oorsig van die verwerkingstappe van sirkoon tot verskillende eindprodukte. Verskeie variasies op hierdie prosesse word in die tegniese en patentliteratuur beskryf. Industriële impliseer elk van die prosesse gewoonlik 'n afsonderlike chemiese aanleg, elk met verskeie tussenstappe of afsonderlike eenheidsbedrywighede.



Figuur 10: Oorsigtelike prosesseringstappe vir die veredeling van sirkoon

Daar is verskeie goed ontwikkelde prosesse vir die vervaardiging van 'n reeks sirkoniumchemikalieë. Hierdie chemikalieë kan op hul beurt gebruik word om monokliniese sowel as gestabiliseerde sirkoniumoksiede te berei. In die meeste van die prosesse wat hierbo beskryf word, word ZOC as voerstof gebruik. Sirkoniumhidroksied kan onder verskillende toestande gepresipiteer en termies tot sirkonia ontbind word. Dit is duidelik uit die literatuur dat daar geen enkele en eenvoudige proses is om nanosirkonia te vervaardig nie. Na gelang van van toestande soos pH, temperatuur, konsentrasie en veroudering word mengsels van monokliniese en tetragonale sirkoniumoksiede produseer. Dit is egter duidelik dat resultate van laboratorium tot laboratorium kan verskil, na gelang van van die prosesse wat gebruik word.

Meer as 85% van alle sirkoniummetaal wat vervaardig word, word as kernkomponente en as kernbrandstofbekledingsmateriaal gebruik. Verskeie chemiese stappe en prosesse is nodig om kerngraadsirkoniummetaal te vervaardig. Die aanvanklike verwerkingstap is karbochlorering. Skeiding van Zr en Hf is die duurste en mees komplekse van die prosesse. In die legerings- en vervaardigingsproses van metale word streng beheer oor verskeie parameters vereis vir voldoening aan metallurgiese en meganiese spesifikasies vir gebruik in 'n kernreaktoromgewing.

Hoewel Suid-Afrika die tweedegrootste produsent van sirkoon ter wêreld is, word byna geen plaaslike veredeling gedoen nie.

Dankbetuigings

Die skrywers bedank dr. Johann Nel vir tegniese insette, en mnr. Nols Jansen vir taalkundige versorging.

Datums:

Ontvang 25/03/2023
Aanvaar: 27/06/2023
Gepubliseer: 21/08/2023

Bibliografie

- Abdelkader, A.M. & Daher, A., 2008, Studies on the preparation of pure zirconia from Rosetta zircon via two alternative hydrometallurgical processes, *Isotope and Radiation Research* 40, 73-90.
- Abdelkader, A.M., Daher, A., El-Kashef, E., 2008, Novel decomposition method for zircon, *Journal of Alloys and Compounds* 460, 577-580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.032>
- Adamski, A., Jakubus, P., Sojka, Z., 2006, A synthesis of nanostructured tetragonal ZrO₂ of enhanced thermal stability, *Nukleonika* 51, S27-,S33.
- Ahmen, M.A.K., Fjellvag, H., Kjekshus, A., 1999, Synthesis and characterization of zirconium and hafnium sulfates hydroxide sulfates and oxide sulfates, *Acta Chemica Scandinavica*, 53, 24-33. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.53-0024>.
- Al-Hazmi, M.H., Choi, Y., Apblett, A.W., 2014, Preparation of zirconium oxide powder using zirconium carboxylate precursors, *Advances in Physical Chemistry* 2014, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2014/429751>.
- ASTM B349/B349M-03. Standard specification for zirconium sponge and other forms of virgin metal for nuclear application.
- Atherton, M.D., Sutcliffe, H., 1988, The azeotropic dehydration and dehydrochlorination of ZrOCl₂.8H₂O, *Journal of the Less-Common Metals*, 138, 63-70. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90235-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90235-4).
- Ayala, J.M., Verdeja, L.F., Garcia, M.P., et al., 1992, Production of zirconia powders from the basic disintegration of zircon, and their characterization, *Journal of Materials Science* 27, 458-463. <https://doi.org/10.1007/BF00543938>.
- Ayral, A., Assih, T., Abenoza, M., et al., 1990, Zirconia by the gel route, *Journal of Materials Science* 25, 1268-1274. <https://doi.org/10.1007/BF00585435>.

- Barawy, K.E.E., Tawil, S.Z.E., Francis, A.A., 2000, Alkali fusion of zircon sand, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 109(1), C49-C56. <https://doi.org/10.1179/mpm.2000.109.1.49>.
- Barraud, E., Bègin-Colin, S., Le Caër, G., et al., 2006, Thermal decomposition of HfCl₄ as a function of its hydration state, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 1842-1851. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.027>.
- Beden, B. & Guillaume, I., 1970, Decomposition thermique a l'air ambiant du tetrachlorure de zirconium, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Science Paris. Serie C, Sciences Chimiques* C270, 198-201.
- Beden, B., Guillaume, I. & Laffitte, P., 1969, Decomposition thermique a l'air ambiant du chlorure de zirconyle octohydrate. *Comptes Rendus de l'Academie des Science Paris T*(269), 1629-1632.
- Bell, R.N., 1970, Preparation of carbonated zirconium hydrate in readily filterable form from zirconium chloride, *United States Patent Application* 3 510 254.
- Berry, F.J., Skinner, S.J., Bell, I.M., et al., 1999, The influence of pH on zirconia formed from zirconium(IV) acetate solutions: Characterization by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Solid State Chemistry* 145, 394-400. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8095>.
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Karmakar, A.K., et al., 2010, A novel method for processing of Bangladeshi zircon Part I: Baking, and fusion with NaOH, *Hydrometallurgy* 103, 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.009>.
- Biswas, R.K., Habib, M.A., Kakmakar, A.K., et al., 2012, Preparation of some useful compounds of zirconium from Bangladeshi zircon, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, 13552-13561. <https://doi.org/10.1021/ie301412b>.
- Blumenthal, W.B., 1958, The Chemical Behaviour of Zirconium, Princeton New Jersey, D. Van Nostrand Company Inc.
- Branken, D.J., 2009, Separation of Zr and Hf via fractional crystallization of K₂Zr(Hf)F₆: A Theoretical and Experimental Study. MSc Thesis, North-West University.
- Castor, W.S., & Basolo, F., 1953, Properties of hydrates. I. Kinetic identification of compounds formed between salt and water, *Journal of American Chemical Society* 75, 4804-4807. <https://doi.org/10.1021/ja01115a054>.
- Chatterjee, M., Ray, J., Chatterjee, A., et al., 1989, Characterisation of basic zirconium sulphate, a precursor to zirconia, *Journal of Materials Science Letters* 8, 548-550. <https://doi.org/10.1007/BF00720293>.
- Chou, K.S., & Chou, Y.S., 1988, Crystallization behaviour of zirconyl oxychloride octahydrate, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 19, 250-254.
- Chuah, G.K., Jaenicke, S., Cheong, S.A., et al., 1996, The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia, *Applied Catalyst A: General* 145, 267-284. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00152-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00152-4).
- Clearfield, A., & Vaughan, P.A., 1956, The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate, *Acta Crystallographica* 9, 555-558. <https://doi.org/10.1107/S0365110X56001558>.
- Da Silva, R.J.F., Dutra, A.J.B., Afonso, J.C., 2012, Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate, *Hydrometallurgy* 117-118, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.011>.
- Davis, J.R., 2008, Metals Handbook, Desk Edition, ASM International, Fourth Printing.
- Denkewicz, R.P., Tenhuisen, K.S., Adair, J.H., 2011, Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO₂ and t-ZrO₂, *Journal of Materials Research* 5, 2698-2705. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2698>.
- Dirksen, J.A., 1992, The precipitation of basic zirconium sulfate in a continuous stirred tank reactor as a precursor to zirconia ceramics. PhD Thesis, University of Utah.
- DMR., 2011, A Beneficiation Strategy for the Minerals Industry of South Africa. In: Resources, DOM. (ed.). Republic of South Africa.
- Fenner, J., 1981, Process for the preparation of basic zirconium carbonate of high purity, *Republic of Germany Patent Application* 163, 406.
- Gavrilov, V.Y., & Zenkovets, G.A., 2000, Formation of the pore structure of zirconium dioxide at the stage of gel aging, *Kinetics and Catalysis* 41, 561-565. <https://doi.org/10.1007/BF02756076>.
- George, A., & Seena, P.T., 2011, Thermal studies on zirconium hydroxide gel formed by aqueous gelation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 110, 1037-1041. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2042-3>.
- Gimblett, F.G.R., Hussain, A., Sing, K.S.W., 1988, Thermal and related studies of some basic zirconium salts, *Journal of Thermal Analysis* 34, 1001-1013. <https://doi.org/10.1007/BF01913505>.
- Guo, G.Y., & Chen, Y.L., 2004, Preparation and characterization of a novel zirconia precursor, *Ceramics International* 30, 469-475. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00133-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00133-0).
- Guo, G.Y., & Chen, Y.L., 2005, A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia, *Journal of Solid State Chemistry* 178, 1675-1682. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.03.005>.
- Helgi. 2023. Zircon Minerals Production [Online]. Available from: <https://www.helgilibrary.com/indicators/zirconium-minerals-production/>. Accessed 11 January 2023.
- Henderson, A.W., & Higbie, K.B., 1954, An improved method for obtaining high-purity zirconium and hafnium oxides, *J Am Chem Soc* 76(22), 5878-5879. <https://doi.org/10.1021/ja01651a103>.
- Hollitt, M.J., MacLelland, R.A., Liddy, M.L., et al., 1995, Removal of radioactivity from zircon.
- IndustryARC., 2023, Zircon Market - Forecast (2023-2028) [Online]. Available from: <https://www.industryarc.com/Research/Zirconium-Market-Research-509372>. Accessed 11 January 2023.

- Inoue, S., Oki, H., Hagiwara, Z., 1975, The nature of the thermal decomposition products of zirconium salts, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 37, 929-936. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80674-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80674-9).
- Jakubus, P., Adamski, A., Kurzawa, M., et al., 2003, Texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of ZrO₂ solutions, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 72, 299-310. <https://doi.org/10.1023/A:1023952627054>.
- Judes, J., & Kamaraj, V., 2008, Sol-gel preparation and characterization of ceria stabilized zirconia minispheres, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 49, 159-165. <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1853-6>.
- Judes, J., & Kamaraj, V., 2009, Preparation and characterization of yttria stabilised zirconia minispheres by the sol-gel drop generation method, *Material Science-Poland* 27, 407-415.
- Keller, H.W., Ballenberger, J.M., Hollein, D.A., et al., 1982, Development of hafnium and comparison with other pressurized water reactor control rod materials, *Nuclear Technology* 59, 476. <https://doi.org/10.13182/NT82-A33005>.
- Kernia, V.R., Baryshnikov, N.V., Nekhamkin N.L.G., 1984, Formation of basic zirconium carbonate from the basic sulfate, *Zhurnal Prikladnoj Khimii* 57, 1214-1216.
- Kok, K.D., 2009, Nuclear Engineering Handbook, CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420053913>.
- Kostrikin, A.V., Spiridonov, F.M., Kommissarova, L.N., et al., 2010, On the structure and dehydration of hydrous zirconia and hafnia xerogels, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 55, 866-875. <https://doi.org/10.1134/S0036023610060070>.
- Kroll, W.J., Schlechten, A.W., Yerkes, L.A., 1946, Ductile zirconium from zircon sand *Journal of the Electrochemical Society*, 89, 263. <https://doi.org/10.1149/1.3071711>.
- Levins, D.M., Day, R.A., McGlinn, P.J., et al., 1995, Characterization and removal of radioactivity in mineral sand concentrates, *Sydney Australia: Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO)*.
- Liu, D.M., 1998, Desilication of zirconia from submicron-sized to nano-sized powder particles, *Journal of Materials Science Letters* 17, 467-469.
- Liu, R., Qu, J., Song, J., et al., 2014, Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production, *Ceramics International* 40, 1431-1438. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.026>.
- Lubbe, S., Munsami, R., Fourie, D., 2012, Beneficiation of zircon sand in South Africa. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 7A, 583-588.
- Lubbe, S.J., 2023, Eie data.
- Mak, T.C.W., 1968, Refinement of the crystal structure of zirconyl chloride octahydrate, *Canadian Journal of Chemistry* 46, 3491-3497. <https://doi.org/10.1139/v68-579>.
- Manhique, A., Kwela, Z., Focke, W.W., 2003, De Wet process for the beneficiation of zircon: Optimization of the alkali fusion step, *Ind Eng Chem Res* 42, 777-783. <https://doi.org/10.1021/ie020140c>.
- Matijevic, E., Watanabe, A., Kerker, M., 1969, Precipitation and complex solubility of zirconium sulfate, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift fur polymere* 235, 1200-1203. <https://doi.org/10.1007/BF01542529>.
- MBM., 2007, Hafnium. *Metals Bulletin Monthly*.
- Miller, G.L., 1957, Metallurgy of the Rarer Metals - Zirconium, Butterworth Publications.
- Nel, J.T., Du Plessis, W., Nhlabathi, T.N., et al., 2011, Reaction kinetics of the microwave enhanced digestion of zircon with ammonium acid fluoride, *Journal of Fluorine Chemistry* 132, 258-262. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.01.012>.
- Nielsen, R.H., & Govro, R.L., 1956, Zirconium purification using basic sulphate precipitation, *Bureau of Mines, Report of Investigation. United States Department of the Interior*.
- Nielsen, R.H., Schlewit, J.H., Nielsen, H., 2001, Zirconium and Zirconium Compounds, John Wiley and Sons. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_543.
- Petrulin, V.F., Popov, V.V., Hongzhi, Z., et al., 2004, Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases, *Inorganic Materials* 40, 251-258. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000020523.89340.46>.
- Phillips, R.F., 1977, Preparation of ammonium and potassium carbonates, *England Patent Application* 623, 992.
- Phillips, R.F., 1978, Aqueous polymeric dispersion made thixotropic by certain ammonium or potassium carbonates, *England Patent Application* 713, 637.
- Pokhodenko, V.N., Fedoryako, L.I., Tselik, I.N., et al., 1972, The properties of basic zirconium carbonates, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 17, 1359-1362.
- Pokhodenko, V.N., & Tselik, I.N., 1976, Method of producing basic zirconium carbonate. *Odessa USSR Patent Application* 497,149.
- Poriel, L., Favre-Reguillon, A., Pellet-Rostaing, S., et al., 2006, Zirconium and hafnium separation, Part 1, *Separation Science and Technology* 41, 1927-1940. <https://doi.org/10.1080/01496390600725802>.
- Powers, D.A., Gray, H.B., 1973, Characterization of the thermal dehydration of zirconium oxide halide octahydrates, *Inorganic Chemistry* 12, 2721-2726. <https://doi.org/10.1021/ic50129a045>.
- Puclin, T., Kaczmarek, W. A. & Ninham, B. W. 1995. Mechanochemical processing of ZrSiO₄. *Materials Chemistry and Physics*, 40, 73-81. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)01471-R](https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)01471-R)
- Roskill, 2011, Zirconium, Global Markets and Outlook. 13th Edition.
- Rubio, E., Rodriguez-Lugo, V., Rodriguez, R., et al., 2009, Nano zirconia and sulfated zirconia from ammonia zirconium carbonate, *Reviews on Advanced Materials Science* 22, 67-73.
- Ryu, T., Choi, Y.J., Hwang, S., et al., 2010, Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowders by a thermal plasma process, *Journal of the American Ceramic Society* 93, 3130-3135. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03843.x>.
- Sato, T., 2002, The thermal decomposition of zirconium oxyhydroxide, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 69, 255-265. <https://doi.org/10.1023/A:1019962428910>.
- Sato, T., Ozawa, F., Nakamura, T., et al., 1979, Thermal decomposition of zirconium hydroxide, *Thermochemica Acta* 34, 211-220. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(79\)87110-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(79)87110-5).
- Schemel, J.H., 1977, ASTM Manual on Zirconium and Hafnium. <https://doi.org/10.1520/STP639-EB>.
- Shiaw-Tseh Chiang, A., 2015a, The production of dispersible zirconia nanocrystals: A recent patent review, *Recent Innovations in Chemical Engineering* 7, 76-95. <https://doi.org/10.2174/2405520407666150425003612>.
- Shiaw-Tseh Chiang, A., 2015b, The production of dispersible zirconia nanocrystals: A recent patent review, *Recent Innovations in Chemical Engineering* 7, 76-95. <https://doi.org/10.2174/2405520407666150425003612>.
- Skidmore, C., 2010, Personal communication.
- SMA, 2011, Hafnium - Small Supply, Big Applications. In: Assets, S. M. (ed.).
- Snyder, M., Frogatt, A., Thomas, S., 2011, The World Nuclear Status Report.
- Snyders, E., 2005a, Production of inorganic doped-zircon pigments. South Africa Patent Application.
- Snyders, E., 2005b, Upgrading of zircon. South Africa Patent Application.
- Snyders, E., 2007, The upgrading of zircon to a superior opacifier. DTech Thesis, Tshwane University of Technology, Pretoria.
- Squatrrino, P.J., Rudolf, P.R., Clearfield, A., 1987, Crystal structure of a complex basic sulphate, *Inorganic Chemistry* 26, 4240-4244. <https://doi.org/10.1021/ic00272a020>.
- Srinivasan, R., & Davis, B.H., 1997, Zirconia: A review of a super ceramic. In: Perry, D. L. (ed.) *Material Synthesis and Characterization*. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0145-3_8.
- Štefanić, G., Popović, S., Musić, S., 1997, Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO₂, *Thermochemica Acta* 303, 31-39. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00243-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00243-8).
- Stevens, R., 1986, Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Elektron Ltd.
- Steyn, M., 2007, Speciation and interconversion mechanism of mixed fluoro O₂O⁻ and O₂N-bidentate ligand complexes of zirconium. MSc Dissertation, University of the Free State.
- Strydom, C.A., & Pretorius, G., 1993, The thermal decomposition of zirconium sulphate hydrate, *Thermochemica Acta* 223, 223-232. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80138-Z](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80138-Z).
- US Geological Survey (USGS), 2011, Mineral Commodity Summaries 2011. <https://doi.org/10.3133/mineral2011>.
- Tanabe, K., 1985, Surface properties of ZrO₂, *Materials Chemistry and Physics* 13, 347-364. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(85\)90064-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(85)90064-1).
- Tredici, I.G., Maglia, F., Dapiaggini, M., et al., 2012, Synthesis of bulk tetragonal zirconia without stabilizer: The role of precursor nanopowders, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 343-352. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.022>.
- UxC Consulting Services., 2011, Nuclear Zirconium Market.
- Viljoen, J.A., 2007, Speciation and interconversion mechanism of mixed fluoro O₂O⁻ and O₂N-bidentate ligand complexes of hafnium. MSc Dissertation, University of the Free State.
- Vivekanandhan, S., Venkateswarlu, M., Rawls, H.R., et al., 2007, Novel acrylamide assisted polymeric citrate route for the synthesis of nanocrystalline ZrO₂ powders for dental applications, *NSTI-Nanotech* 2007, 4, 293-296.
- Wang, C., Zinkevich, M., Aldinger, F., 2007, Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics, *Pure and Applied Chemistry* 79(10). <https://doi.org/10.1351/pac200779101731>.
- Welham, N.J., Walmsley, L., 2000, Solubilization of zircon by mechanically induced solid-state cation exchange with alkaline earth oxides, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 109, 57-60. <https://doi.org/10.1179/mpm.2000.109.1.57>.
- Van der Westhuizen, D.J., 2010, Separation of zirconium and hafnium via solvent extraction. MSc Dissertation, North-West University.
- Xu, X., & Wang, X., 2009, Fine tuning of the sizes and phases of ZrO₂ nanocrystals, *Nano Research* 2, 891-902. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9092-x>.
- Yanaguchi, T., 1994, Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support, *Catalyst Today* 20, 199-218. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0).
- Yapryntsev, A.D., Baranchikov, A.E., Gubanova, N.N., et al., 2012, Synthesis of nanocrystalline ZrO₂ with tailored phase composition and microstructure under high-power sonication, *Inorganic Materials* 48, 494-499. <https://doi.org/10.1134/S0020168512050214>.
- Zircomet, 2023, Zircon sand pricing [Online]. Available from: <http://www.zircomet.com/>. Accessed 12 January 2023.