

LUBBE, S J

DIE REAKSIE TUSSEN PLASMA GESISSOSIEERDE SIRKoon EN
HIDROFLUOORSUUR VIR DIE BEREIDING VAN HOë-WAARDE
CHEMIKALIEë

PhD

UP

1998

**Die reaksie tussen plasma gedissosieerde sirkoon en
hidrofluoorsuur vir die bereiding van
hoë-waarde chemikalieë.**

deur

Salomon Johannes Lubbe

Voorgelê ter vervulling van 'n deel van die vereistes vir die graad

Philosophia Doctor

in die

Fakulteit Natuurwetenskappe

Universiteit van Pretoria

Pretoria

November 1998

Promotor : Prof A. M. Heyns

Medepromotor : Dr J. T. Nel

Dankbetuigings

Hiermee wens ek my opregte dank en waardering uit te spreek teenoor:

Prof A M Heyns vir die leiding gedurende die projek.

Dr J T Nel vir die geleentheid om hierdie projek vir verdere studie te gebruik. Baie dankie vir die raad en bystand tydens die skryf van hierdie tesis.

Kollegas van Metox vir die besprekings en voorstelle.

Aan my ouers en skoonouers vir die belangstelling.

Annette, Hannes en Wikus. Ek is baie lief vir julle.

Aan die Hemelse Vader vir die talent om 'n sukses van hierdie studierigting te maak.

Opgedra aan:

*A*nette

*H*annes

*W*ikus

Die reaksie tussen plasma gedissosieerde sirkoon en hidrofluorsuur vir die bereiding van hoë-waarde chemikalieë.

Samevatting

Sirkoon word m.b.v. 'n gelykstroomplasma omgeskakel na chemies reaktiewe Plasma Gedissosieerde Sirkoon wat in HF opgelos word. Distillasie van die moederloog word beheer op grond van die vermyding van moontlike polimeriese Zr_2F_{12} -groepe. Die indampingskonsentrasie bepaal die suiwerheid van die gekristalliseerde sirkoniumfluoriedkristalle. Hierdie kristalle is gebruik vir die bereiding van suiwer fluorosirkonaatchemikalieë soos K_2ZrF_6 en $(NH_4)_2ZrF_6$. Verdere suiwering is m.b.v. herkristallasie in 'n watermedium verkry.

Ander sirkoniumchemikalieë is berei deur die stabiele kompleks tussen sirkonium en fluoried te breek d.m.v. presipitering en suspensies in alkaliese oplossings. Fluoriedvrye sirkoniumchemikalieë is berei deur hierdie presipitaat op te los in die onderskeie minerale sure. Hoë suiwerheid sirkoniumchemikalieë, soos K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ en $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ is met hierdie proses berei.

Tydens fluoriedherwinning vanaf H_2SiF_6 -oplossings, is hoë waarde silika berei wat voldoen aan die vereistes om as rubbervuller gebruik te word. Fluoriedherwinning geskied deur die bereiding van anhidriese AlF_3 vanaf ammoniumfluoriedoplossings. Die bereiding hiervan met alumina as uitgangstof, hang baie nou saam met die fase van die uitgangstof.

The reaction between plasma dissociated zircon and hydrofluoric acid for preparation of high value chemicals.

Abstract.

Zircon is dissociated in a direct arc plasma to a chemically reactive form called Plasma Dissociated Zircon, which is dissolved in HF. Distillation of the mother liquor is controlled on the basis of the prevention of the formation of possibly Zr_2F_{12} polymeric groups. The degree of evaporation affects the purity of the zirconium fluoride crystals that are formed. These crystals are used in preparing fluorozirconate chemicals such as K_2ZrF_6 and $(NH_4)_2ZrF_6$. Further purifying can be done by recrystallisation in a water solution.

Other zirconium chemicals can be prepared by breaking the stable zirconium-fluoride bond by precipitating and suspending the crystals in alkaline solutions. Fluoride-free zirconium chemicals can then be prepared by dissolving the precipitate in the corresponding mineral acid. High purity zirconium chemicals like K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ can be prepared in this way.

During the fluoride recovery process, high value silica, that can be used as a filler in the rubber industry is prepared from H_2SiF_6 solutions. Fluoride recovery is done by preparing aluminium fluoride from ammonium fluoride solutions. The properties of the aluminium fluoride are determined by the phase of the alumina used as starting material.

Inhoudsopgawe

Hoofstuk 1.

Inleiding en doel van die ondersoek.	1
1.1. Verwysings.	3

Hoofstuk 2.

Sirkoon, Sirkonia en Silika. ‘n Literatuuroorsig.	4
2.1. Inleiding.	4
2.2. Sirkoon ($ZrSiO_4$).	5
2.2.1. Verspreiding.	6
2.2.2. Gebruike.	7
2.2.3. Chemiese eienskappe.	8
2.2.4. Produsente en markte.	10
2.3. Sirkonia en baddeleyiet (ZrO_2).	11
2.3.1. Suiwerheid en suiweringsmetodes.	11
2.3.2. Markte vir sirkonia en baddeleyiet.	13
2.3.3. Verspreiding	16
2.4. Tradisionele bereiding van sirkonia vanaf sirkoon.	16
2.4.1. Chemiese ontbindingstegnieke.	17
2.4.1.1. Alkaliese smelting.	17
2.4.1.2. Kalksmelting.	17
2.4.1.3. Fluorosilikaatsmelting.	18
2.4.2. Termiese ontbinding.	18
2.4.2.1. Plasma- en boogdissosiasie.	18
2.4.2.2. Karbochlorering.	18
2.5. AEK-bereiding van sirkonia.	19
2.5.1. Omsetting van sirkoon na plasma gedissosieerde sirkoon (PDS).	19
2.5.2. Oplosproses van PDS in HF.	19
2.5.3. Filtrasie van ongereageerde sirkoon en sirkoniaprodukte.	20
2.5.4. Distillasie van die moederloog.	21

2.5.5.	Kristallisasie van sirkoniumfluoriedkristalle.21
2.5.6.	Pirohidrolise van gedroogde sirkoniumfluoriedkristalle na sirkonia.22
2.5.7.	Ander sirkoniumchemikalieë vanaf sirkoniumfluoriedkristalle.23
2.6.	Fluoriedherwinning.23
2.6.1.	Gepresipiteerde silika vanaf H_2SiF_6 -oplossings.24
2.7.	Sirkoniumchemie.24
2.7.1.	Heksafluorosirkoonsuur. (H_2ZrF_6)26
2.7.2.	Kaliumheksafluorosirkonaat. (K_2ZrF_6)26
2.7.3.	Ammoniumfluorosirkonaat. ($(NH_4)_2ZrF_6$)27
2.7.4.	Sirkoniumhidroksied.27
2.7.5.	Sirkoniumsulfaat.30
2.7.5.1.	Suursirkoniumsulfaat. ($H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$)30
2.7.5.2.	Basiese sirkoniumsulfaat.31
2.7.6.	Sirkoniumkarbonaat.33
2.7.7.	Sirkoniumoksichloried. ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)35
2.7.8.	Sirkoniumoksied. (ZrO_2)36
2.8.	Gebruike van sirkoniumchemikalieë en baddeleyiet.36
2.9.	Silikagebaseerde produkte. (SiO_2)39
2.9.1.	Verskaffing van silika.40
2.9.2.	Fluorsilikonsuur (H_2SiF_6).41
2.9.3.	Natriumsilikaat ($(Na_2O)(SiO_2)_x$)42
2.9.4.	Gepresipiteerde silika.43
2.9.4.1.	Gebruike van gepresipiteerde silika.46
2.9.5.	Pirogene silika. ("Fumed" silika)46
2.9.6.	"Fused" silika.47
2.10.	HF herwinning.47
2.10.1.	Pirohidrolise van H_2ZrF_6 na ZrO_248
2.10.2.	Termiese ontbinding van $NaHF_2$48
2.10.3.	Bereiding van AlF_349
2.10.4.	Termiese ontbinding van H_2SiF_649

2.10.5. Bereiding van CaF ₂	49
2.10.6. Bereiding van HBF ₄	50
2.11. Verwysings.	51

Hoofstuk 3.

Analitiese tegnieke gebruik vir die karakterisering van sirkoniumchemikalieë.	56
3.1. X-Straalfluoresensie.	56
3.2. Induktiefgekoppelde Atoomemissiespektroskopie. (IGP-AES)	57
3.3. Natchemiese bepalings.	59
3.3.1. Sirkonium-amandelsuurpresipitasie.	59
3.3.2. H ₂ SiF ₆ , H ₂ ZrF ₆ en HF-bepaling in die moederloog.	59
3.4. Infrarooi- en Ramanspektroskopie.	60
3.5. Termogravimetrie.	61
3.6. X-Straaldiffraksiespektrometrie. (XSD)	62
3.7. Verwysings.	63

Hoofstuk 4.

Karakterisering van die AEK chemiese prosesseringstegnieke vir sirkonium.	64
4.1. Inleiding t.o.v. die AEK-proses.	64
4.2. Die bepaling van die omsettingsgraad van PDS.	65
4.3. Die kinetika van die oplosreaksie.	67
4.4. Die termodinamika van die oplosreaksie.	68
4.5. Stoigiometrie van die reaksie.	69
4.5.1. Invloed van die HF-konsentrasie op die hoeveelheid onopgeloste produk.	69
4.5.2. Suiwering van die gevormde moederloog t.o.v. radioaktiwiteit.	71
4.6. Karakterisering van die H ₂ ZrF ₆ / H ₂ SiF ₆ -moederloog.	74
4.6.1. Identifisering van kristalle na indamping van die moederloog.	75
4.7. Kristallasie van sirkoniumfluoriedkristalle vanuit die moederloog.	76
4.7.1. Digtheidsbepaling van die moederloog.	76

4.7.2.	Suiwerheid as 'n funksie van indamping.	77
4.7.3.	Die H_2SiF_6 -, HF- en H_2O aseotroop.	78
4.7.4.	Die identifisering van die gevormde gelagtige sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. Ramanspektroskopie.	83
4.8.	Alternatiewe oplosproses.	90
4.9.	Verwysings.	94

Hoofstuk 5.

Die bereiding van sirkoniumchemikalieë met fluorosirkoonsuur

	as uitgangstof.	95
5.1.	Inleiding.	95
5.2.	Fluorosirkonaatchemikalieë.	96
5.2.1.	Die bereiding van kaliumheksafluorosirkonaat. (K_2ZrF_6)	96
5.2.1.1.	Bereiding m.b.v. KOH.	96
5.2.1.2.	Bereiding m.b.v. kaliumfluoried. (KF)	98
5.2.1.3.	Bereiding m.b.v. kaliumbifluoried. (KHF_2)	101
5.2.1.4.	Bereiding van K_2ZrF_6 direk vanuit die H_2ZrF_6 / H_2SiF_6 -moederloog.	103
5.2.1.5.	Droging van K_2ZrF_6 .	106
5.2.2.	Bereiding van ammoniumheksafluorosirkonaat. ($(NH_4)_2ZrF_6$)	107
5.3.	Fluoriedvrye sirkoniumchemikalieë.	108
5.3.1.	Sirkoniumhidroksied. ($Zr(OH)_4$ of $ZrO_2 \cdot xH_2O$)	108
5.3.1.1.	Die verplasing van fluoried vanuit sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. $Zr(OH)_4$.	103
5.3.2.	Die bereiding van suursirkoniumsulfaat, SSS. ($H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$).	111
5.3.3.	Die bereiding van sirkoniumoksichloried. ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)	120
5.4.	Verwysings.	126

Hoofstuk 6.

HF-herwinning vanaf fluorsilikonsuur tydens die bereiding van hoë waarde silika.127
6.1. Inleiding.127
6.2. Bereiding van rubbervullergraad silika.128
6.2.1. Direkte bereiding van hoë SOA-silika vanaf H_2SiF_6 -oplossings.128
6.2.2. Hoë waarde silika via $(Na_2O)(SiO_2)_x$ vanaf H_2SiF_6 -oplossings.129
6.3. Fluoriedherwinning na presipitering van H_2SiF_6 -oplossings.135
6.3.1. HF-herwinning d.m.v. $NaHF_2$135
6.3.2. Bereiding van anhidriese AlF_3 vanaf NH_4F -oplossings.142
6.3.2.1. Bereiding m.b.v. Gibbsiet.142
6.3.2.2. Bereiding m.b.v. alumina.149
6.4. Verwysings.153

Hoofstuk 7.

Opsomming en gevolgtrekking.154
Lys van Figure.157
Lys van Tabelle.160

Hoofstuk 1.

Inleiding en doel van die ondersoek.

Suid Afrika is die tweede grootste verskaffer, naas Australië, van sirkoon ($ZrSiO_4$) maar die grootste verskaffer van baddeleyiet in die wêreld. Marknavorsing vir die gebruike van sirkoon en baddeleyiet vanaf 1991 tot 1995 het 'n 12 % groei getoon.

Die baddeleyietbron in Suid Afrika is by Phalaborwa en is besig om te kwyn. Daar word voorspel dat hierdie myn vroeg in die volgende eeu uitgewerk sal wees. Alternatiewe veredelingsprosesse vir die bereiding van sirkonia en sirkoniumchemikalieë vanaf sirkoon sal dus in die toekoms 'n belangrike rol speel in die ekonomie van Suid Afrika. Die doel van hierdie studie is om sirkoniumchemikalieë asook hoë waarde silika te berei vanaf plasma gedissosieerde sirkoon.

Die Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika het 'n proses patenteer¹ waaruit sirkonia en sirkoniaproducte vanuit sirkoon vervaardig kan word. Die metode van veredeling wat met hierdie metode gevolg word, is kortliks as volg:

Sirkoon, wat chemies inert is, word met behulp van 'n gelykstroomplasma omgeskakel na 'n chemies reaktiewe spesie, $ZrO_2 \cdot SiO_2$, wat bekend staan as Plasma Gedissosieerde Sirkoon (PDS). Hierdie spesie is opgelos in hidrofluorsuur wat met distillasie sirkoniumfluoriedkristalle en fluorsilikonsuur lewer.

Die doel van hierdie studie was eerstens om die suiwerheid van die sirkoniumfluoriedkristalle te manipuleer d.m.v. manipulasie van die distillasiekondisies.

Tydens die distillasie van die moederloog, word H_2SiF_6 distilleer met die gevaardgaande vorming van die sirkoniumfluoriedkristalle. Ses mol fluoried word met droging en pirohidrolise van die sirkoniumfluoriedkristalle na ZrO_2 , as HF herwin. Die H_2SiF_6 -distillaat bevat die ander 6 mol HF wat tydens die oplosproses gebruik word. Dit moet herwin word

om die proses ekonomies lewensvatbaar te maak. Verskeie fluoriedherwinningsprosesse is ondersoek.

Tydens fluoriedherwinning vanaf H_2SiF_6 , is SiO_2 presipiteer. Metodes is ondersoek om hierdie silika as 'n industrieel aanvaarbare rubbervullergraad produk te berei.

Die doel van hierdie studie is ook verder die bereiding van verskeie sirkoniumchemikalië vanaf sirkoniumfluoriedkristalle. Dit sluit in fluorosirkonaatchemikalieë asook chemikalieë waar fluoried as 'n kontaminant optree.

1.1. **Verwysing.**

1. Nel J. T., *Treatment of a chemical, Zircon - Nat HF Roete.*, South African Patent application. Geregistreer in die naam van die Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika Beperk, Pat. aansoek no. 95/10192, 30 Nov. 1995.

Hoofstuk 2.

Sirkoon, Sirkonia en Silika

‘n Literatuuroorsig.

2.1. Inleiding.

Suid Afrika is die tweede grootste verskaffer van sirkoon in die wêreld. Meeste van die produk word uitgevoer sonder enige verdere veredeling na hoë waarde sirkonium- en silikonchemikalieë.

Die doel van hierdie ondersoek is juis om metodes daar te stel vir verdere veredeling van sirkoon. Plasma gedissosieerde sirkoon word berei waarna dit opgelos word in 40 % (m/m) HF. Distillasie van hierdie oplossing lewer sirkoniumfluoriedkristalle en fluorsilikonsuur as distillaat. Die sirkoniumfluoriedkristalle kan gepirohidroliseer word na sirkonia met gepaardgaande HF-herwinning, of dit kan gebruik word vir die bereiding van ander hoë waarde sirkoniumchemikalieë. Die fluorsilikonsuur word neutraliseer met $\text{NH}_{3(g)}$ vir die bereiding van silika wat voldoen aan die vereistes as rubbervuller. Die gevormde NH_4F word gebruik vir die bereiding van AlF_3 vir industriële doeleindes.

In hierdie hoofstuk word in meer detail gekyk na die verspreiding, gebruike en markte van sirkoon, baddelyiet en silika wêreldwyd. Verskillende prosesseringstegnieke van sirkoon word bespreek. Aangesien ‘n deel van hierdie studie handel oor die bereiding van hoë waarde sirkoniumchemikalieë, word kommersiële bereidingsmetodes van ‘n paar sirkoniumchemikalieë bespreek.

Soos reeds genoem, is H_2SiF_6 die ander hoofproduk in die AEK se proses. Hierdie studie handel dan oor die ekonomiese benutting van Si- en F-waardes vanuit H_2SiF_6 as uitgangstof. In hierdie hoofstuk word die gebruike, eienskappe en prosesseringsroete van gepresipiteerde silika, wat aan rubbervullervereistes moet voldoen, bespreek. Vir die presipitering van silika uit H_2SiF_6 , word $\text{NH}_{3(g)}$ gebruik met die gepaardgaande vorming van NH_4F . Die herwinning

van HF vanuit NH_4F , en die bereiding van ander fluoorchemikalieë, spesifiek AlF_3 , word ook in hierdie hoofstuk behandel.

2.2. **Sirkoon (ZrSiO_4).**

Die legende van sirkoon begin toe die jeugdige genaamd Hyacin, vermoor is. 'n Blou hyacinth blom het op die plek waar hy vermoor is, gegroei. Die blou sirkoonsteen wat in Griekeland aangetref word, stem ooreen met die kleur van hierdie blom. Hierdie legende is versprei deur een van die oudstes van daardie tyd, Pliny.¹

Sirkonium is in 1789 deur Martin Heinrich Klaproth^{2,3}, 'n Duitse analitiese chemikus, ontdek. Tydens die analise van die halfedelgesteente, sirkoon, het hy sirkoniumoksied geïsoleer. Hierdie oksied het ander eienskappe van oksiedes, wat daardie tyd bekend was, gehad.

Die suiwer metaal is eers in 1824 deur Berzelius berei deur natriummetaal en kaliumheksafluorosirkonaat saam in 'n geslote staalpip te verhit. Hy was ook die eerste wat die atoommassa van sirkonium bepaal het. 'n Waarde van 89.46 is verkry in vergelyking met vandag se 91.22 atoommassa eenhede.

Eers in 1923 het Von Hevesy³ d.m.v. X-straaldiffraksie ontdek dat alle sirkoon wat in die natuur aangetref word, 'n klein bietjie hafnium bevat. Die chemiese eienskappe van hafnium en sirkonium is feitlik identies. Vir industriële toepassings word hafnium nie van sirkonium geskei nie, behalwe egter in die kernbedryf. Die normale konsentrasie hafnium in sirkoon is in die omgewing van 2 %.

Dit is al baie lank bekend dat sirkoon as 'n edelgesteente in verskillende kleure voorkom. Kleure bekend is o.a. rooi, bruin, groen, blou en natuurlik ook 'n kleurlose kristal. Daar word vermoed dat een van die twaalf gesteentes in die borsplaat van die hoëpriesters, 'n sirkoon tipe kristal was.

Hyacinth en Jargon was alom bekend in die middeleeue. In die agtiende eeu was sirkoon gesien as 'n minderwaardige diamant, bekend as Matara-diamante. Die naam is afkomstig

vanaf die Matara-distrik in Ceylon waar dit voorkom.

2.2.1. **Verspreiding.**

Sirkoon word wyd verspreid aangetref en kom algemeen as 'n bykomende mineraal in stollingsgesteentes voor. Sirkonium is die twintigste mees algemene element wat op die aardbol voorkom. Daar word gereken dat sirkonium 0.028 % in die aardkors beslaan en net so verspreid in hoeveelheid is as koolstof. Sirkonium word glad nie as 'n vry metaal in die natuur aangetref nie, maar altyd as die oksied of 'n silikaat.

Sirkoon⁴ kom algemeen voor in vulkaniese gesteentes en in ekonomies ontginbare hoeveelhede langs sekere strande waar dit deur die see uitgespoel word. Hierdie sand is afkomstig vanaf lawagesteentes wat verweer en met rivierstrome na die kusgebiede gespoel word. Sirkoonpartikels is baie inert, daarom verweer dit nie verder nie, maar word meegesleur deur die water.

Sirkoon kristalliseer vanaf 'n mengsel van gesmelte sirkonia en silika. Soos wat die gesmelte lawa afkoel is sirkoon een van die eerste kristallyne fases wat kristalliseer.

Richard Bay Minerals in Kwazulu Natal en Namakwa Sands in die Wes Kaap is Suid Afrika se twee belangrikste verskaffers van sirkoon. Suid Afrika produseer tans 200 kton sirkoon per jaar en is die wêreld se tweede grootste verskaffer naas Australië. Meeste van hierdie sirkoon word uitgevoer sonder enige verdere veredeling.

Baie van die sirkoon op die wêreldmark is afkomstig as 'n neweproduk tydens die suiwing van die titaanminerale, rutiel en ilmeniet. Sirkoon het 'n baie hoë digtheid (4700 kg.m^{-3}), en kan maklik van ander silikaminerale op skudtafels geskei word.

Kommersieel belangrike sirkoon neerslae word aangetref in veral Australië, Florida VSA, Suid-Afrika, Indië, Sri Lanka, Malaysia, Brasilië, China en Rusland.

2.2.2. Gebruike.

Sirkoon word as 'n halfedelgesteente gebruik deurdat dit in verskeie kleure beskikbaar is. Kleurlose kristalle is egter skaars in die natuur. Die term witsirkoon word verkies bo kleurloos. Die wat in die handel beskikbaar is, is gewoonlik hittebehandelde geel of bruin stene.

“Pale, smokey” of geel stene staan ook bekend as *jargons* of *jargoons*. Oranje-geel tot rooi-bruin stene word *hyacinths* of *jacinths* genoem. Die bruin variëteit word *zirconite* genoem terwyl 'n blou variëteit, waarvan die kleur kunsmatig verander is deur hittebehandeling, in die 1920's as *starlite* verkoop is.

Die kleur van die kristalle word gewoonlik geassosieer met die gebied waarin dit aangetref word. Kleurlose kristalle kom hoofsaaklik voor in Ceylon, blou in Siam, roos en groen in Moncao en Indochina. Alle kleure is al in Madagaskar gekry⁵.

As 'n sirkoonkristal aan sonlig blootgestel word, verander die kleur na grys. Met verhitting tussen 60 - 150 °C, word die oorspronklike kleur weer verkry, maar indien die temperatuur tussen 160 - 300 °C verhoog word, word dit eers bruin en dan kleurloos. Hierdie laaste kleurverandering is onomkeerbaar.

Die verskillende kleure word gewoonlik veroorsaak as gevolg van onsuiverhede in die kristalstruktuur, bv. yster, chroom en vanadium. Die rooskleurgesteentes is as gevolg van die teenwoordigheid van yster. Hierdie kleur kan baie gemanipuleer word deur dit bloot te stel aan sonlig, hitte en verskillende grade van bestraling. Die kleursverandering word toegeskryf aan die verandering in die oksidasietoestand van die yster. Dit kan ook afkomstig wees as gevolg van spanning in die kristalstruktuur weens radioaktiwiteit deur die alomteenwoordige U en Th, asook fisiese of chemiese spanning in die kristal.

Die chemiese gebruike van sirkoon is hoofsaaklik as 'n uitgangstof vir die bereiding van ZrO_2 en oplosbare sirkoniumsoute. Met die ontwikkeling van radiometriese ouderdomsbepaling in die begin van die twintigste eeu, het die verspreiding van sirkoon vir geoloë meer belangrik

geword. Hulle gebruik veral sirkoon om die ouderdom van gekristalliseerde gesteentes vas te stel.

Die eerste industriële toepassing van sirkoon was in die smeltingsbedryf waar dit gebruik is vir die belyning van oonde. Hoofsaaklik die grootste gebruik van sirkoon is in die keramiekindustrie. Ander gebruike sluit in²

- Vuurvaste gietvorms in die gietindustrie, vuurvaste stene ens.,
- Chemies inerte ware,
- Elektriese isolators,
- Emalje,
- Glasuring,
- Pigmente en
- Porseleinprodukte.

Die stabiliteit van sirkoon teenoor ander gesmelte stowwe is van groot belang by vuurvaste toepassings. Dit reageer gladnie met gesmelte alumina of silika nie.

Minder as 10 % van die wêreld se sirkoonproduksie word gebruik vir die bereiding van sirkoniumchemikalieë. Daar word gereken dat slegs 50 kt/jaar vir hierdie doel gebruik word.

2.2.3. **Chemiese eienskappe.**

In 1789 is eers vasgestel dat sirkonium as 'n oksied bestaan. Klaproth¹ het sirkoon gesmelt in NaOH, dit opgelos in HCl waarna hy gesien het die oplossing bevat 'n element met 'n spesifieke gedrag. Vyf -en-dertig jaar hierna is sirkonium die eerste keer uit sirkoon ekstraheer.

Sirkoon bestaan teoreties uit 67.2 % ZrO_2 en 32.8 % SiO_2 . Empiries is sirkoon een van die mees stabiele en chemies inerte verbindings wat bestaan. Oor die algemeen word dit gladnie deur sure aangeval nie, selfs nie by verhoogde temperature nie. Dit ontbind egter indien dit met 'n alkali (NaOH of Na_2CO_3) gesinter word by hoë temperature.

Langdurige blootstelling aan warm swaelsuur los sirkoon wel op, maar die proses is baie duur en die partikels moet baie klein wees. Om sirkoon chemies aktief te maak, moet die kristalstruktuur verander word d.m.v. 'n hittebehandelingsproses, gevolg deur vinnige afkoeling.

Die fasesdiagram vir die termiese ontbinding van sirkoon word volledig bespreek in Blumenthal⁶. Sirkoon se kristalstruktuur is tetragonaal teenoor die monokliniese struktuur van sirkonia. Sirkoon kan volledig gedissosieer word in $ZrO_2 \cdot SiO_2$ by temperature hoër as $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Met stadige afkoeling herorganiseer die kristalstruktuur weer na die van sirkoon ($ZrSiO_4$). Vinnige afkoeling moet plaasvind indien dit as gedissosieerd verlang word. Hierdie dissosiëringsproses is tradisioneel in 'n boogmond gedoen. Sirkoonpartikels word in die plasmaboog gevoeg waar dit volledig smelt en dissosieer. Verder af in die boogmondkamer word dit vinnig afgekoel waar dit solidifiseer in baie fyn sirkoniakristalliete, omring deur 'n amorf silikamatrys. Dit herorganiseer egter weer na sirkoon na 3,5 ure blootstelling by $1450\text{ }^\circ\text{C}$. Na dissosiasie kan verskeie chemiese prosesse gebruik word vir die ekstrahering van sirkonia en silika.

Een van die belangrikste aspekte vir die bereiding van sirkonia vanaf sirkoon, is die konsentrasie van die radioaktiwiteit in die uitgangstof. Konsentrasies wissel tussen 300 mg/kg (U+Th) tot 450 mg/kg (U+Th). Daar is tans nie sirkoon op die mark beskikbaar met 'n konsentrasie van kleiner as 300 mg/kg (U + Th) nie. Indien so 'n produk beskikbaar sal wees, sal dit in groot aanvraag wees vir spesifieke nis-markte waar lae radioaktiwiteit belangrik is.

Daar is al meer as 50 spoorelemente as kontaminante rapporteer tydens sirkoonanalises. Die belangrikste hiervan⁴ is onder andere Y^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} en Al^{3+} . Fosfor is ook 'n belangrike kontaminant indien sirkoon saam met fosfaatgesteentes voorkom soos in die Palaborakompleks.

Die chemiese en fisiese eienskappe van sirkoon word weergegee in Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sirkoon^{5,7}.

Chemiese samestelling	➡	ZrSiO ₄ (Sirkoniumsilikaat)
Kleure van die kristal	➡	Rooi, bruin, groen, blou en kleurloos.
Kristalstruktuur	➡	Tetragonaal
parameters	➡	a = 6.60 Å, c = 5.93 Å
Formulegewig per eenheidsel	➡	4
Hardheid (mohs)	➡	7.5
Smeltpunt	➡	Ontbind 1540 - 1680 °C
Digtheid (suiwer)	➡	4.7 g.cm ⁻³
Laer suiwerheidsgrade	➡	3.9 - 4.6 g.cm ⁻³
Termodinamiese konstantes		
Entropie	➡	84.1 kJ.mol ⁻¹ by 298.16 K
Spesifieke warmtekapasiteit		
21 - 51 °C	➡	0.5 kJ.(kg.K) ⁻¹
Termiese uitsetting		
parallel met die as	➡	4.43 x 10 ⁻⁶ cm .cm ⁻¹ .°C ⁻¹
loodreg op die as	➡	2.23 x 10 ⁻⁶ cm .cm ⁻¹ .°C ⁻¹

2.2.4. **Produsente en markte.**

Richard Bay Minerals (RBM) het gedurende die 1990's uitbreidings vir Ti-slak voltooi sodat hulle Ti-produksie verhoog kan word. Met hierdie uitbreidings het hulle Zr-produksie ook verhoog. Dit het 'n verlaging in die prys van sirkoon wêreldwyd veroorsaak. Volgens Robinson⁸ was dit egter 'n strategie om hulle aandeel in die wêreldmark te vergroot.

Volgens Dema¹⁰ was die totale verskaffing van sirkoon in 1994, 1 046 000 ton teenoor 900 000 ton in 1997 en 949 000 ton in 1996. In 1992 was die wêreldverbruik van sirkoon ongeveer 800 000 ton waarvan 400 000 ton afkomstig was vanaf Australië en 250 000 vanaf Suid Afrika. Amerika is ook 'n groot produsent, maar die meeste van hulle sirkoon word in hulle plaaslike mark gebruik. Die beskikbaarheid en aanvraag van sirkoon in Rusland is nie hierby ingesluit nie. 'n Baie groot gedeelte van sirkoon-toepassing in die keramiekindustrie,

is as opasifiseerder. Slegs ongeveer 61 000 ton word gebruik vir die vervaardiging van sirkonia, sirkoniumchemikalieë en die vervaardiging van sirkoniummetaal.

2.3. **Sirkonia en baddeleyiet (ZrO₂).**

Baddeleyiet (ZrO₂) is in 1892 deur Hussak¹¹ by Jacupiranga, Brasilië ontdek en hy het dit *brazilite* genoem. Daarna is die naam *caldasite* gebruik. Later is dieselfde mineraal in Ceylon deur Fletcher ontdek wat dit die naam *baddeleyiet* gegee het.

Baddeleyiet is die tweede belangrikste sirkoniummineraal. Sintetiese ZrO₂ kan berei word vanaf baddeleyiet. Tabel 2.2 bevat van die belangrikste fisiese eienskappe van sirkonia¹².

2.3.1. **Suiwerheid en suiweringsmetodes.**

Alle sirkoniumminerale bevat wisselende hoeveelhede radioaktiwiteit. Tipiese waardes vir uraan en thorium in sirkoon is 300 - 500 mg/kg maar tot 1000 mg/kg in baddeleyiet. Hierdie kontaminante is op twee maniere vasgevang in die sirkoonpartikels. Die eerste is dat U en Th die sirkonium verplaas in die kristalstruktuur. Dit kan dus slegs verwyder word deur die kristalstruktuur op te breek. Die tweede is dat dit slegs los kristalliete, of inklusies, in die partikels is. Baddeleyiet bestaan hoofsaaklik uit ZrO₂, met SiO₂, TiO₂ en Fe₂O₃ as hoofonsuiwerhede.

Volgens Heathcote¹³ hang die suiwerheid van die sirkonia af van die bereidingsmetode. In Tabel 2.3 word tipiese suiwerheid van sirkonia, wat d.m.v. verskillende metodes berei is, aangegee.

Tabel 2.2. Fisiese eienskappe van sirkonia.

Faseverandering (K)		
monoklinies → tetragonaal	➡	1273 - 1473
tetragonaal → kubies	➡	2643
kubies → vloeistof	➡	2953
Kristallografie		
Monoklinies		
a	➡	5.1454 Å
b	➡	5.2075 Å
c	➡	5.3107 Å
Tetragonaal		
a	➡	3.64 Å
c	➡	5.27 Å
Kubies		
a	➡	5.065 Å
Digtheid (g.cm ⁻³)		
monoklinies	➡	5.68
tetragonaal	➡	6.10
Termiese uitsettingskoeffisiënt (10 ⁻⁶ K ⁻¹)		
monoklinies	➡	7
tetragonaal	➡	12
Vormingshitte (kJ mol ⁻¹)	➡	-1096.73
Kookpunt (K)	➡	4548

Tabel 2.3. Suiwerheidsverskille in sirkonia d.m.v. bereidingsmetode.

Element	Baddeleyiet (%)	Termies ontbind (%)	Chemies opgelos (%)
ZrO ₂ + HfO ₂	96 - 99	95 - 99.6	98.5 - 99.9
SiO ₂	0.4 - 1.5	0.1 - 3.5	0.01 - 0.2
Fe ₂ O ₃	0.05 - 1.0	0.03 - 0.05	0.001 - 0.02
TiO ₂	0.3 - 1.0	0.06 - 0.35	0.01 - 0.2
Al ₂ O ₃	0.03 - 0.2	0.03 - 0.5	0.01

Sirkonia word gewoonlik ook geassosieer met titaan, niobium, tantaal en die raaraardes as kontaminante.

Suiweringstegnieke na oplos is baie in die literatuur beskryf. Metodes vir die bereiding van suiwer sirkonia, behels¹⁵,

1. Presipitering van die basiese sulfaat.
2. Herkristallisering van die oksichloried.
3. Presipitering m.b.v. swaeldioksied of tiosulfaat.
4. Presipitering as die fosfaat met daaropvolgende behandelings.
5. Herkristallisering van die gehidrateerde sulfaat.
6. Bereiding van dubbelfluoriedes.
7. Termiese ontbinding van die chlorosirkonate.
8. Sublimering van sirkoniumtetrafluoried.

Die beste suiweringsmetode is deur herkristallisering van die oksichloried. Die tegniek is egter baie duur, maar word in die industrie gebruik. Die uitgangstof vir die herkristallisering moet egter alreeds lae silikonkonsentrasies hê, deurdat silikon geneig is om oorgedra te word, veral in hoë suurmediums.

2.3.2. Markte vir sirkonia en baddeleyiet.

Die wêreldaanvraag en die beskikbaarheid van sirkonia⁹ gedurende 1997 word in Tabel 2.4

uiteengesit.

Tabel 2.4. Vraag en aanbod van sirkonia gedurende 1997.

Aanvraag / Aanbod	ZrO₂ (ton)
Verskaf as	
Ongeprosesseerde baddeleyiet	3 000 - 8 000
Hittebehandelde "Fumed"sirkonia	34 000 - 36 000
Sirkonia vanaf chemiese prosesse	4 000 - 6 000
Verskaf as roumateriaal	
Baddeleyiet	14 000 - 16 000
Sirkoon	27 000 - 34 000
Wêreld aanvraag	40 000 - 50 000
Beskikbaar	41 000 - 50 000

Die beskikbaarheid van Baddeleyiet gedurende 1997 is as volg:

Palabora Mining Company	9 000 ton
Foskor Pty (Ltd)	< 2 000 ton
Kovdor	4 000 ton.

Die aanbod van baddeleyiet is baie laer as die van sirkoon a.g.v. die geologiese verspreiding hiervan, alhoewel dit in baie gevalle die verkose uitgangstof is vir die bereiding en toepassings van sirkonia. Twee jaar gelede was die wêreldwye produksie van baddeleyiet 20 000 tot 23 000 ton. Tans kon die aanvraag so hoog as 30 000 tot 35 000 ton gewees het indien soveel baddeleyiet beskikbaar was.

Lae kwaliteit sirkonia is in 1997 in die orde van \$US 2 300 tot \$US 2 400 per ton in Europa verkoop. Foskor verkoop egter teen \$US 3 300 per ton en Universal Abrasives van die Verenigde Koninkryk, so hoog as \$US 4 500 per ton. CaO/MgO gestabiliseerde sirkonia verkoop teen \$US 3 500 tot \$US 4 000 per ton in Europa. Die prys van 80 % gestabiliseerde sirkonia in Japan is ongeveer \$US 4 800 - \$US 5 100 per ton.

Smeltoond sirkonia is 'n laer graad sirkonia wat residuele SiO₂-konsentrasies van 3 - 4 %

bevat. Dit kan verder gesuiwer word met goeie beheer oor die $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ - smeltproses, asook oor die logingskondisies. Hierdie suiwerheid bepaal ook die prys van die spesifieke produk. Baie van hierdie produkte is alreeds gedeeltelik gestabiliseer deur die byvoeging van CaO , MgO en Y_2O_3 tydens die smeltproses. Sirkonia word gestabiliseer deurdat die faseverandering, byvoorbeeld vanaf monoklinies na tetragonaal, gepaard gaan met 'n 8 % volumeverandering. Hierdie volumeverandering veroorsaak dat suiwer sirkonia nie in sekere vuurvaste toepassings gebruik kan word nie. Hierdie gestabiliseerde produkte behaal dan ook hoër pryse in die mark.

Pryse van smeltoond sirkonia het gedaal sedert 1997 as gevolg van baie kompeterende markte ten spyte van die feit dat die aanvraag na sirkonia gestyg het. Die rede hiervoor is waarskynlik die groter produksie van smeltoond sirkonia. Dis ironies dat hierdie verlaging gekom het wanneer die uitgangstof, sirkoon en baddeleyiet, minder beskikbaar is op die mark. Tabel 2.5 bevat die verskaffers van gesmelte sirkonia asook die uitgangstof wat gebruik word.

Tabel 2.5. Smeltoond sirkoniaverskaffers.

Land	Maatskappy	Kapasiteit (t/jaar)	Uitgangstof
Australië	AFM *	3 500	sirkoon
Brasilië	Elfusa	3 000	sirkoon
China		3 000	sirkoon
Frankryk	SEPR	5 000	sirkoon
Japan	Daiichi Kigenso	2 500	baddeleyiet
	Fukushima	2 000	baddeleyiet / sirkoon
	NKK	500	baddeleyiet / sirkoon
	Showa Denko	2 000	baddeleyiet / sirkoon
	Tateho	2 000	baddeleyiet / sirkoon

Land	Maatskappy	Kapasiteit (t/jaar)	Uitgangstof
Noorweë	Nako	3 000	baddeleyiet
Suid Afrika	Foskor	3 000	baddeleyiet
Verenigde Koninkryk	Universal Abrasives	2 500	baddeleyiet
VSA	Norton	10 000	sirkoon
	Tam Ceramics	4 000	sirkoon
	Zircoa	1 500	baddeleyiet / sirkoon
	Z-Tech	3 000	sirkoon

* AFM : Australian Fused Materials

2.3.3. Verspreiding.

Baddeleyiet word gemyn in die Noordelike Provinsie van Suid Afrika deur die Palabora Mining Co. (PMC), asook by Foskor Beperk as 'n neweproduk tydens die ekstraksie van koper en fosfaat. Die enigste omskakeling vind plaas by PMC waar die baddeleyiet opgelos word in warm gekonsentreerde swaelsuur vir die bereiding van sirkoniumsulfaattetrahidraat $[Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ of ook bekend as suursirkoniumsulfaat (SSS)¹⁶. PMC en Foskor pas veredeling toe deur logging in minerale sure.

Groot neerslae van baddeleyiet word ook aangetref in Brasilië en Indië².

2.4. Tradisionele bereiding van sirkonia vanaf sirkoon.

Die tradisionele bereidingsmetodes is baie goed bespreek deur Lubbe¹⁷. Dit kan in twee groepe verdeel word naamlik chemiese- en termiese ontbindingstegnieke. Hier volg egter 'n kort opsomming van die mees algemene metodes. Daar is vyf prosesse wat gebruik word vir die bereiding van sirkonia uit sirkoon^{10,18,14}. Die chemiese prosesse is,

1. Alkaliëse smelting.
2. Kalksmelting.
3. Fluorosilikaatsmelting.

en die termiese ontbindingsprosesse is,

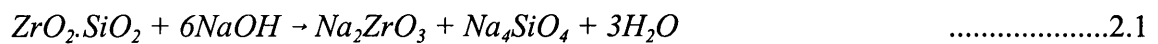
4. Plasma- en boogdissosiasie.
5. Karbochlorering.

Volgens DEMA¹⁰ is daar 'n fluoriedproses wat in Rusland gebruik word, maar geen detail is beskikbaar nie.

2.4.1. Chemiese ontbindingstegnieke.

2.4.1.1. Alkaliëse Smelting.

Vir die bereiding van sirkonia vanaf sirkoon, word sirkoon gesmelt by 750 °C met natriumhidroksied wat natriumsirkonaat en natriumsilikaat as produkte lewer. 'n Natriumkarbonaat smelt word by hoër temperature (1000 °C) uitgevoer.



Die silikaat word verwyder deur loging met water waarna die sirkonaat opgelos word in sout- of salpetersuur. Hierdie oplossing word neutraliseer met NH₄OH met sirkoniumhidroksied [Zr(OH)₄] as produk. Kalsinering van sirkoniumhidroksied by ongeveer 500 °C lewer sirkonia.

Die sirkonaat kan ook direk in soutsuur opgelos word met ZrOCl₂·8H₂O as produk:



Na filtrasie van die gevormde silika kan die ZrOCl₂·8H₂O gesuiwer word m.b.v. herkristallisering in soutsuur. Ander sirkoniumchemikalieë kan vanaf hierdie produk berei word. Die sirkoniumoksidchloried kan stoigiometries met swaelsuur behandel word om die basiese sirkoniumsulfaat te presipiteer. Hierdie produk kan direk ontbind word na ZrO₂ of met 'n alkali behandel word, vir kalsinering na ZrO₂.

2.4.1.2. Kalksmelting.

Sirkoon kan verhit word met basiese oksides by temperature hoog genoeg (1400 °C) vir die pirochemiese vervanging van die sirkonium met die alkali in die kristalstruktuur:

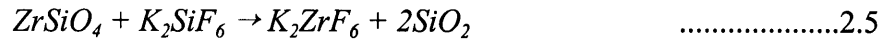


Die reaksieprodukte word vinnig in water afgekoel, gemaal en geloog in suur waartydens die

silikaat oplos. Na filtrering word die sirkonia gedroog by 600 °C. Met hierdie proses is die sirkonia alreeds gedeeltelik gestabiliseerd.

2.4.1.3. **Fluorosilikaatsmelting.**

‘n Ander manier¹⁹ is om sirkoon te smelt met kaliumfluorosilikaat.



Die reaksieprodukte word in warm water geloog waarna die kaliumheksafluorosirkonaat kristalliseer met afkoeling. ‘n 50 % Oormaat K_2SiF_6 word gebruik by temperature wat wissel tussen 650 °C en 700 °C. Die reaksieprodukte word vooraf opgebreek met ‘n 1 % HCl oplossing by 85 °C, alvorens waterlogging plaasvind. Die loogoplossing word warm filtreer om kristallisatie van die K_2ZrF_6 te verhoed.

2.4.2. **Termiese ontbinding.**

2.4.2.1. **Plasma- en boogdissosiasie.**

Sirkoon kan volledig dissosieer^{20,21} indien dit verhit word in ‘n boog- of plasma-oond by 2400 °C. Met plasmadissosiasie moet die produk vinnig afgekoel word sodat herorganisering van die kristalstruktuur na sirkoon nie weer plaasvind nie. Die silika word geloog met ‘n 35 % NaOH oplossing by 100 °C vir sestien ure. ‘n Groot nadeel van hierdie proses is die groot hoeveelheid afval (Na_2SiO_3) wat genereer word. Met boogdissosiasie kan SiO_2 as SiO vervlugtig word en gesmelte sirkonia word as produk verkry.

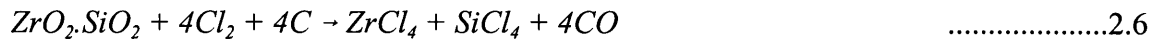
AEK het ‘n proses patenteer²² waar die plasma gedissosieerde produk in hidrofluorsuur opgelos word. Die volledige proses sal later bespreek word.

By al hierdie prosesse word slegs ‘n tegniese graad sirkonia verkry. Onsuiverhede wat veral met sirkonium geassosieer word, is silika, titaan, yster en aluminium. Indien ‘n suiwerder produk verlang word, moet die kristalstruktuur van sirkonia gebreek word deur dit op te los. Die suiwerheid en suiwingstegnieke is alreeds voorheen bespreek.

2.4.2.2. **Karbochlorering.**

Die metode² behels die omskakeling van sirkoon na sirkoniumkarbid (ZrC) deur dit te verhit

in 'n boogvlam by baie hoë temperature. Silikonmonoksied (SiO) vorm wat vervlugtig. Die gevormde ZrC word verhit en behandel met chloorgas waarna sirkoniumchloried (ZrCl₄) vorm. Dit vervlugtig maar word opgevang en afgekoel. Die ZrCl₄ kan verder gesuiwer word d.m.v. distillasie. Hierdie ZrCl₄ word hoofsaaklik gebruik vir die bereiding van Zr-metaal. Sirkoon kan ook direk gechlloreer word in die teenwoordigheid van koolstof.



Die sirkoon word vooraf fyn gemaal waarna koolstof bygevoeg en gepers word na groter korrels. Dit word gechlloreer in 'n sweefbed by 800 - 1200 °C. ZrCl₄ word opgevang in 'n eerste kondensator by 150 - 180 °C en die SiCl₄ in 'n tweede by -10 °C.

2.5. AEK-bereiding van sirkonia.

Literatuur^{23,24,25} beskryf verskeie metodes waar 'n plasmaboog gebruik word vir die bereiding van plasma gedissosieerde sirkoon (PDS). Williamson *et al*²⁶ beskryf die metode vir die bereiding van PDS op grond van drie verskillende industriële plasmas. Die produkeienskappe van die verskillende plasmas verskil aansienlik. 'n Volledige beskrywing word gegee oor die vorming van die sirkoniakristalle in 'n amorfe silikamatrys.

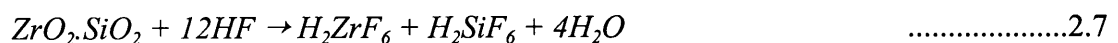
2.5.1. Omsetting van sirkoon na plasma gedissosieerde sirkoon (PDS).

Sirkoon word m.b.v. 'n plasmaproces omgeskakel na plasma gedissosieerde sirkoon (PDS) soos wat alreeds voorheen beskryf is. Daar word gebruik gemaak van 'n multibranderproses. Omsettings in die omgewing van 85 - 95 % word gereeld bereik, afhangende van onderandere die voertempo van die sirkoon.

Die omsettingsfaktor na PDS word natchemies bepaal deur die PDS op te los in 'n oormaat 40 % (m/m) HF. Die inerte sirkoon los nie op nie, word filtreer en geweeg waarna die omsetting bereken word.

2.5.2. Oplosproses van PDS in HF.

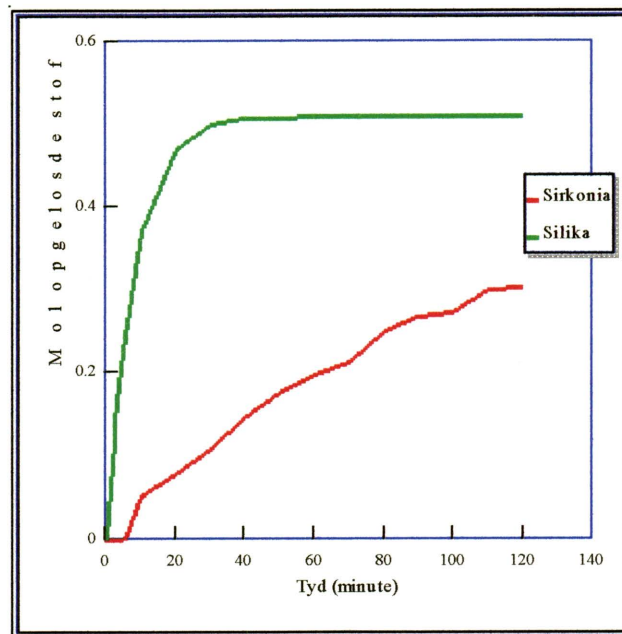
Die stoigiometriese reaksie wat plaasvind, is soos volg:



Die PDS word opgelos in 'n 3 000 liter reaktor met 35 - 40 % (m/m) HF. Die reaksie tussen

PDS en HF is baie eksotermies. Hierdie reaksie word temperatuurbeheer by 70 °C. HF-bestande hitteruilers in die reaktor word hiervoor gebruik. Die voertempo van die PDS word ook dienooreenkomstig aangepas.

Lubbe²⁷ het die termodinamika en kinetika van die reaksie bepaal. Hiervolgens is vasgestel dat die hitte van die reaksie hoofsaaklik vanaf die reaksie tussen HF en SiO₂ afkomstig is. Hierdie hitte word dan deur die sirkonia gebruik om vinniger met die HF te reageer. 'n Tipiese reaksiekurwe word weergegee in Figuur 2.1.



Figuur 2.1. Tipiese oploskurwe van PDS en HF.

'n Mengsel van H₂ZrF₆, H₂SiF₆, water, en ongereageerde sirkoon word as reaksieprodukte verkry. As gevolg van die hoë digtheid van sirkoon, sak dit baie vinnig af in die moederloog wat filtrasie hiervan vergemaklik.

2.5.3. Filtrasie van ongereageerde sirkoon en sirkoniaprodukte.

Alhoewel die reaksie stoigiometries plaasvind volgens vergelyking 2.7, bly daar ongereageerde sirkoniaprodukte oor in die moederloog. Baie van hierdie onopgeloste produk is so fyn dat dit nie met konvensionele metodes uit die moederloog filtreer kan word nie. Sedimentasie is gebruik maar dit neem ongeveer 24 uur vir volledige uitsakking van hierdie ongereageerde produkte.

'n Metode is ontwikkel deur die moederloog te filtreer deur middel van mikrofiltrasie. Die ongereageerde produk pak aan op die filtrasiemembraan. Hierdie aanpaksel tree dus op as 'n filtreermedium om die res van die ongereageerde produk te filtreer.

Hierdie metode het 'n verdere voordeel deurdat dit ook die radioaktiewe produkte uit die loog filtreer. Dit is bekend dat uraan- en thoriumfluoriedes redelik onoplosbaar is in hidrofluorsuur. Omdat die partikels so klein is, kon dit nie met normale filtrasetegnieke uit die oplossing filtreer word nie. Die mikrofiltrasiesisteem slaag egter daarin om dit tot 90 % uit die loog te filtreer.

2.5.4. **Distillasie van die moederloog.**

Met distillasie word die HF, H_2SiF_6 en water afgedamp vanaf die filtraat, met gevolglike kristallisering van die sirkoniumfluoriedkristalle. Die distillasie word gestop sodra die soortlike gewig (SG) van die oplossing 'n waarde van 1,70 bereik.

Vir fluoriedherwinning moet daar gepoog word om so na as moontlik aan die aseotroop van die H_2SiF_6 -, H_2ZrF_6 - en HF-mengsel te distilleer. Vir die bereiking van die aseotroop speel die oormaat HF na die oplosproses 'n baie groot rol, indien 'n oormaat gebruik sou word. Indien die oormaat HF in konsentrasies hoër as 10 % teenwoordig is, word slegs water en HF in die begin afgedamp wat HF herwinning vergemaklik deurdat dit gedeeltelik van die H_2SiF_6 geskei kan word. Sodra die oormaat HF konsentrasie onder 10 % daal, word H_2SiF_6 ook afgedamp. Hierdie distillasiekondisies sal in Hoofstuk 4 in meer detail bespreek word.

2.5.5. **Kristallasie van sirkoniumfluoriedkristalle.**

Met afkoeling van die distillasiemengsel, kristalliseer sirkoniumfluoriedkristalle wat vanuit die oorblywende moederloog filtreer kan word.

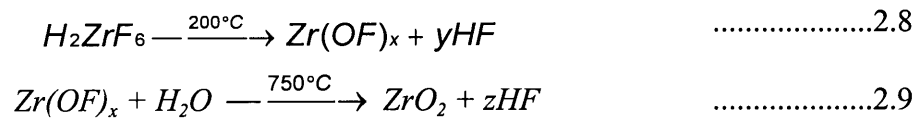
Afhangende van die kristalliseringskondisies, word twee tipes kristalle gevorm. Die een tipe is groot kristallyne kristalle en die ander tipe is 'n gelagtige produk. Die eersgenoemde filtreer baie maklik waar die tweede tipe byna gladnie filtreer nie. Baie lang afkoelingstye word toegelaat vir kristalgroei om hierdie produk van die res van die ongedistilleerde moederloog te skei.

Raman-identifisering van die twee tipes kristalle is gedoen in 'n poging om die vorming van die gelagtige kristal-tipe te voorspel. Hiervolgens wil dit voorkom asof Zr_2F_{12} -gebrugde eenhede wat polimeriseer, moontlik vorm. Hierdie polimerisasiestruktuur gaan verlore met tyd met die gevolglike kristalgroei na die kristallyne kristal-tipe.

2.5.6. Pirohidrolise van gedroogde sirkoniumfluoriedkristalle na sirkonia.

Die proses van die AEK berus op die pirohidrolise van gekristalliseerde H_2ZrF_6 na ZrO_2 . Die kristalle word by ongeveer $200\text{ }^\circ\text{C}$ in lug gedroog om 'n sagte $Zr(OF)_x$ -tipe kristal te verkry. Baie HF word dus ook tydens hierdie stap herwin, sodat dit hersirkuleer kan word in die proses. Droging van die kristalle is noodsaaklik vir voer in die pirohidrolise-oond. Indien ZrF_4 -tipe kristalle direk na ZrO_2 pirohidroliseer word, word harde klonte i.p.v. fyn kristalle gevorm.

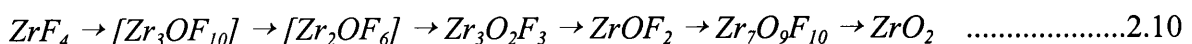
Pirohidrolise van hierdie kristalle lewer ZrO_2 as die finale produk. Stoom word in die oond ingelaat om volledige hidrolise van die sirkoniumfluoriedkristalle te verseker. Die vrygestelde HF word in 'n absorbeerder opgevang.



Die sirkoniumfluoriedkristalle is heel moontlik teenwoordig as $ZrF_4 \cdot 3H_2O$. Rakov *et al*²⁸ het die pirohidrolisetempo van ZrF_4 na ZrO_2 bepaal. Sien Figuur 2.2.

Sy kinetika eksperimente is gedoen by partiële waterdampdruk (p_{H_2O}) = 100 kPa by verskillende temperature. Op die y-as is α = omsettingsfaktor vanaf ZrF_4 na ZrO_2 .

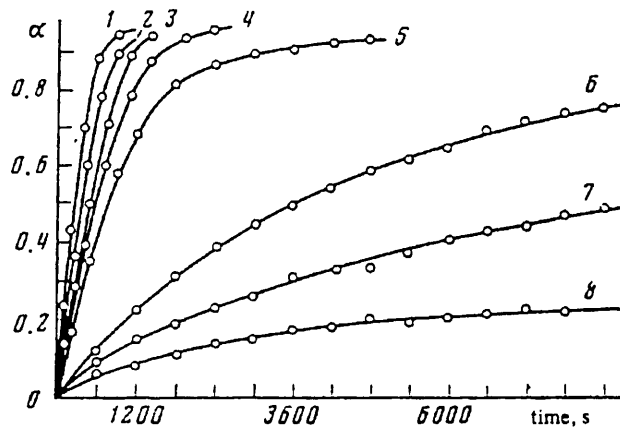
Volgens Rakov *et al* gaan die pirohidroliseproses deur die volgende verbindings:



Die verbindings in hakies kon egter nie eenduidig uit XSD-databasisse identifiseer word nie.

Hieruit kan duidelik gesien word dat die omsettingfaktor baie afhang van die pirohidrolisetemperatuur. Baie energie kan ook so gespaar word deur korter tye by hoër

temperature te gebruik.



1 = 780 K, 2 = 760 K,
 3 = 750 K, 4 = 730 K,
 5 = 720 K, 6 = 690 K,
 7 = 670 K en
 8 = 630 K.

Figuur 2.2. Pirohidrolise van ZrF_4 na ZrO_2 .

2.5.7. Ander sirkoniumchemikalieë vanaf sirkoniumfluoriedkristalle.

Ander sirkoniumchemikalieë kan ook berei word vanaf die AEK proses met sirkoniumfluoriedkristalle as uitgangstof. Die kristalle word opgelos in water, waarna dit gebruik word vir die bereiding van alle ander kommersieel beskikbare sirkoniumprodukte. Die hoofdoel van hierdie projek is dan ook om sulke produkte te berei vanaf sirkoniumfluoriedkristalle.

Hierdie is die eerste industriële metode vir die bereiding van ZrO_2 waar HF gebruik word. Omdat sirkonium so sterk komplekseer met fluoried, is hierdie metode in die verlede slegs gebruik vir die bereiding van fluorosirkonaatchemikalieë.

2.6. Fluoriedherwinning.

Om die proses enigsins ekonomies lewensvatbaar te kan maak, moet alle fluoriedwaardes as HF, vir hersirkulering in die proses, herwin word. Indien dit nie moontlik is nie, moet ander fluoriedchemikalieë, soos bv. anhidriese AlF_3 berei kan word met gelykstaande of hoër waarde as die aangekoopte HF.

Verskeie fluoriedherwinningsmetodes is gedurende hierdie studie ondersoek. Die doel van hierdie studie is ook om 'n kommersiële metode daar te stel wat HF ekonomies vanaf H_2SiF_6 herwin, hetsy as HF of as 'n fluoriedchemikalie.

Swaelsuur is gemeng met die sirkoniumfluoriedkristalle met die gepaardgaande vorming van sirkoniumsulfaat en gasagtige HF. Alle fluoried kon nie as HF uit die gevormde sirkoniumsout verwyder word nie.

Neutralisering met $\text{NH}_{3(g)}$ van 'n waterige oplossing van sirkoniumfluoriedkristalle lewer sirkoniumhidroksied en waterige NH_4F as produkte. Die NH_4F kan gebruik word vir die bereiding van NaHF_2 wat termies ontbind in anhidriese HF en NaF wat hersirkuleer kan word vir die bereiding van NaHF_2 . Hierdie prosesse word in meer detail in Hoofstuk 6 bespreek.

2.6.1. **Gepresipiteerde silika vanaf H_2SiF_6 -oplossings.**

H_2SiF_6 en HF word vanaf die moederloog distilleer. Dit word met $\text{NH}_{3(g)}$ neutraliseer waarna die waterige NH_4F -oplossing filtreer word vanaf die SiO_2 . Die NH_4F word gebruik vir die fluoriedherwinnig soos voorheen bespreek.

Neutralisering van die distillaat op hierdie wyse lewer 'n lae waarde SiO_2 . Indien dit weer opgelos word in NaOH vir die vorming van natriumsilikaat, kan dit onder spesifieke reaksiekondisies presipiteer word met H_2SO_4 sodat dit voldoen aan die vereistes as 'n rubbervullergraad produk. Hoë waarde silika kan ook direk vanuit 'n H_2SiF_6 -oplossing presipiteer word. Verdunde oplossings moet egter gebruik word wat fluoriedherwinning benadeel.

Silika gebaseerde produkte word later in hierdie hoofstuk in meer detail bespreek. 'n Verdere doel van hierdie studie is om 'n hoë graad silika te vervaardig vanaf H_2SiF_6 wat voldoen aan rubbervullervereistes.

2.7. **Sirkoniumchemie.**

Die chemiese gedrag van sirkonium en hafnium is feitlik identies. Die rede hiervoor is die organisering van die elektrone in die buitenste energievlak, asook hulle identiese atoom radii van 1.48 Å. Die twee elemente word altyd saam in die natuur aangetref. Die enigste stabiele oksidasietoestand van beide sirkonium en hafnium is die 4^+ toestand.

Sirkoniumtetrahaliedes soos tetrachloried, tetrabromied en tetrajodied se chemiese eienskappe

is almal byna dieselfde. Hulle is vastestowwe wat sublimeer by onderskeidelik 331 °C, 357 °C en 431 °C²⁹. Sirkoniumtetrafluoried verskil egter aansienlik hiervan. Die elektronegatiwiteit van die elemente bepaal hulle bindingsterkte met sirkonium. Hierdie voorkeur by kamertemperatuur is fluoried > suurstof > chloried > bromied > jodied.

Sirkoniumsoute hidroliseer baie maklik in waterige oplossings. Hidrolise kan slegs teëgewerk word in baie sterk suuroplossings. As voorbeeld kan gekyk word na die hidrolise van $ZrCl_4$ in water om $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ te vorm. $ZrCl_4$ kan nie uit 'n oplossing, selfs in baie hoë suurskonsentrasies, presipiteer word nie. Hidrolise van sirkoniumfluoriedkomplekse in water is baie stadig en vind baie min plaas. Fluoried tree egter baie anders in oplossing op met sirkonium in vergelyking met ander halogene. Die rede is dat fluoried 'n hoër affiniteit vir sirkonium het as suurstof. Opgeloste sirkonium kan in 'n fluoriedmedium herwin word deur presipitering van $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ wat deur droging in 'n fluoriedomgewing die tetrafluoried ($ZrF_4 \cdot xH_2O$), vorm.

Oplossings van sirkoniumsoute is, as gevolg van hidrolise, baie suur. Temperatuur speel egter 'n groot rol in die tempo van hidrolise. pH-Waardes van gehidroliseerde sirkoniumoplossings verskil in die literatuur weens temperatuur- en konsentrasieverskille van die verskillende oplossings. Hierdie verskille word groter by laer konsentrasie waar die hidrolisetempo nie dieselfde is nie.

Vars bereide metaal, as baie fyn stukkie, sal spontaan ontbrand sodra dit in kontak gebring word met suurstof. Groot stukke metaal is egter baie bestand teen verskeie chemiese reagentse. Sterk alkaliese smelte het geen invloed op die metaal, en selfs kokende salpetersuur los dit nie op nie. Hierdie inerte optrede is te wyte aan die oksidasievermoë van die metaal. 'n Dun laag ZrO_2 vorm op die oppervlak wat dit inert afskerm van meeste chemikalieë. Die enigste reagens wat selfs by kamertemperatuur met sirkonium reageer, is hidrofluorsuur. Tydens hierdie oplosproses vorm sirkonium 'n baie stabiele fluorosirkonaatioon.

Sirkonium vorm twee tipes soute, die een tipe waar die kation die tetravalente sirkoniumioon (Zr^{4+}) is, byvoorbeeld by anhidriese sirkoniumchloried ($ZrCl_4$) en die ander waar die kation bestaan as 'n sirkonieliion (ZrO^{2+}). Hierdie tweede tipe word gesien as basiese soute a.g.v.

gedeeltelike hidrolise van die tetravalente ioon.

2.7.1. **Heksafluorosirkoonsuur (H_2ZrF_6).**

Sirkonium vorm verskeie komplekse waarvan die mees stabiele die heksafluorosirkonaat (ZrF_6^{2-}) is.

Indien ZrO_2 opgelos word in HF, word met indamping en na lugdroog tot 'n konstante massa, $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verkry. Dit begin egter dehidreer by 100°C en by 140°C word 2 mol HF verloor. Hierdie verbinding is identifiseer as ZrOF_2 . Dit absorbeer weer HF by kamertemperatuur om $\text{ZrOF}_2 \cdot 2\text{HF}$ te vorm. Indien hierdie verbinding opgelos word in water, presipiteer 'n verbinding uit wat, indien dit tot 'n konstante massa gedroog word, identifiseer is as ZrOF_2 ³⁰.

Indien die kalsinering van die $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en ZrOF_2 na ZrO_2 te vinnig plaasvind, kan baie van die produk sublimer as ZrF_4 . Hidrolise moet dus plaasvind tydens die ontbindingsproses na ZrO_2 .

ZrF_4 is oplosbaar in verdunde suuroplossings sonder dat hidrolise plaasvind. $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kan dan kristalliseer word vanuit HNO_3 -oplossings. Indien die oplossing aangesuur word met 10 - 30 % (m/m) HF, kristalliseer $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ uit. $\text{HZrF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kristalliseer tussen 30 - 35 % HF en by hoër HF konsentrasies kristalliseer $\text{H}_2\text{ZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Gaudreau³¹ gee 'n baie goeie uiteensetting vir die bereiding van ZrO_2 vanaf ZrF_4 . Termogramme met 'n verhittingstempo van $12^\circ\text{C}/\text{h}$ word gewys vir verbindings wat geïsoleer is indien ZrF_4 opgelos word in water. Hierdie termogramme weerspreek Blumenthal met die verlies aan water en HF. Eksperimente is gedoen in stikstofatmosfeer sowel as in lug. Net soos wat Rakov *et al*²⁸ gevind het, ondergaan dit verskeie transformasies met verhitting alvorens ZrO_2 gevorm word.

2.7.2. **Kaliumheksafluorosirkonaat (K_2ZrF_6).**

Niecko³² beskryf 'n metode vir die bereiding van sirkonia en sirkoniummetaal, (chloriedvry) vanaf wateroplosbare K_2ZrF_6 . Neutralisering met 'n sterk basis soos NaOH of KOH vind volgens die volgende reaksie plaas.



Verdere byvoeging van NH_4OH word gedoen. Hiervolgens neem die fluoried en kaliumkonsentrasie geleidelik af met die toename in die $\text{NH}_3 : \text{K}_2\text{ZrF}_6$ verhouding. By 'n verhouding van 4 : 1 word baie hoë F en K-konsentrasies in die presipitaat waargeneem. By 'n verhouding van 100 : 1 is daar 'n 20 maal afname in die konsentrasies. Fluoried kan dus selfs nie eers met so 'n groot oormaat basis vanaf sirkonium verwyder word nie.

2.7.3. Ammoniumfluorosirkonaat $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

Hoë suiwerheid ZrF_4 word gebruik tydens die vervaardiging van infra-rooi optiese vesel. Die probleem is dat oksiedkontaminasie die transmissie van lig in die finale glas verlaag. Om hierdie probleem te elimineer, word ZrO_2 fluoreer met NH_4HF_2 , maar hierdie fluoreringsprodukt ontbind by temperature bokant 150°C wat die effektiwiteit verlaag. $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kan ook gebruik word wat met die byvoeging van NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ vorm. Termiese ontbinding hiervan onder 'n inerte atmosfeer is een van die metodes vir die bereiding van anhidriese ZrF_4 ^{33,34}.

2.7.4. Sirkoniumhidroksied.

Wanneer 'n sirkoniumsoutoplossing met 'n basis behandel word, word 'n gel-agtige presipitaat $\text{Zr}(\text{OH})_4$, gevorm. Sirkoniumhidroksied is nie 'n ware hidroksied nie maar 'n gehidrateerde oksied. Soms word die formule geskryf as $\text{Zr}(\text{OH})_4$, maar dit is in werklikheid $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vars bereide sirkoniumhidroksied is oplosbaar in suur, maar met droging gaan hierdie oplosbaarheid verlore as gevolg van oksidasie en omdat dit nie 'n werklike hidroksied is nie. Presipitering van die hidroksied vanuit 'n suuroplossing, kan teëgewerk word met die byvoeging van sitraat- of tartraatoplossings. Baie stabiele komplekse word hiermee gevorm, selfs by hoë pH's.² Volgens Bosman *et al*³⁵ filtreer die neutraliseringsprodukt van H_2ZrF_6 baie maklik indien die konsentrasie van die gevormde kristalle in die finale oplossing groter as 8g/l is. Sodra die konsentrasie verlaag word, word 'n gel-agtige presipitaat verkry wat moeilik filtreer en was. Bosman verklaar hierdie probleem aan die hand van koaguleringskinetika. Die finale ammoniumfluoriedkonsentrasie in die oplossing moet ook groter as 0.6M wees.

Deur kalsinering van sirkoniumhidroksied by temperature groter as 500°C , kan sirkonia berei word. Volgens Burtron³⁶ kan die fase van die finale sirkonia manipuleer word m.b.v. die pH

van die oplossing waarin die sirkoniumhidroksied gepresipiteer is. Monokliniese sirkonia word verkry met pH's tussen 6.5 tot 10.4 en tetragonale fase by pH's tussen 3 tot 4 en 13 tot 14. Die kalsineringsatmosfeer en temperatuur speel nie 'n rol by die fase van die gevormde sirkonia nie.

Srinivasan *et al*³⁷ het die invloed van sulfaat bestudeer indien sirkoniumhidroksied by verskillende pH's presipiteer word vir die bereiding van 'n spesifieke fase ZrO₂. Met vinnige presipitasie van ZrCl₄ tot pH 10.5, word hoofsaaklik monokliniese ZrO₂ verkry en stadige presipitasie oor 'n tydperk van 8 ure het hoofsaaklik tetragonale ZrO₂ gelewer. Dit is herhaalbaar verkry indien ZrCl₄ as uitgangstof gebruik is. Indien 'n sirkonielsout gebruik is, is mengsels van die twee fase verkry. Sy gevolgtrekking is dat, indien daar begin word met 'n monomeriese spesie, monokliniese ZrO₂ verkry word soos by ZrCl₄. Indien 'n sirkonieluitgangstof gebruik word, wat hoofsaaklik polimeries is, word tetragonale sirkonia verkry. Sulfaatsoute van sirkonium lewer hoofsaaklik tetragonale sirkonia.

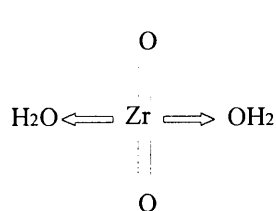
Volgens Zhenhan *et al*³⁸ word baie hoër temperature verlang vir sirkoniabereiding vanaf Zr(OH)₄. Korrekte drogingstye kan baie fyn sirkonia as produk lewer. Baie water word deur sirkoniumhidroksied geabsorbeer. Met droging tot 200 °C word ongeveer 20 % van die water verloor. Kristalwater, ongeveer 43 %, word tussen 200 to 500 °C verloor. Bokant 600 °C word water afgedryf wat direk aan die metaalioon gebind is. Hierdie gebinde water is ongeveer 9 - 10 % van die totale gewig. Hierdie proses kan duidelik m.b.v. DTA waargeneem word. Ander vlugtige produkte wat teenwoordig mag wees, vervlugtig ook by hierdie temperatuur. By 900 °C transformeer die sirkoniumhidroksied na kristallyne sirkonia.

Die tempo van droging van die gel bepaal ook die partikelgrootte van die gedroogde produk. Indien droging te vinnig plaasvind, krimp die gel vinnig en harde stukke word verkry. Die water moet eers stadig verwyder word sodat die porieë van die gelstruktuur nie geheel toemaak nie. Indien wel, kan die gebonde water nie totaal verwyder word nie.

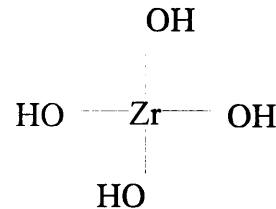
Sirkoniumhidroksied word die meeste berei vanaf sirkoon d.m.v. konvensionele bereidingsmetodes d.m.v. sirkoniumoksichloried. In 'n gekonsentreerde wateroplossing³ is die spesies teenwoordig as 'n tetrameer [Zr₄(OH)₁₂(H₂O)₁₂]⁴⁺. Sirkonium lê in die middel van

die skeefgetrekte vierkant gebind deur gebrugde hidroksiegroepe en gebind deur drie watermolekules. Polymerisering van sulke strukture vind maklik plaas d.m.v. veroudering, verhitting of verhoging van die pH. Indien die pH van so 'n oplossing verstel word, word in die meeste gevalle gelatienagtige sirkoniumchemikalieë verkry. Verhitting van die oplossing gee gewoonlik maklik filtreerbare produkte. Sulfaatoplossing verskil egter van hierdie oplossings grootendeels as gevolg van die neiging van sirkonium om sterker bindingskomplekse te vorm met sulfaat as bv. chloried.

Tydens presipitasie van sirkoniumhidroksied, word 'n presipitaat gevorm wat tussen 5 - 40 % ZrO_2 (m/m) kan bevat, afhangende van die metode van presipitasie. Na droging in lug sal die residu ongeveer 53 % ZrO_2 bevat, wat vergelyk met $ZrO_2 \cdot 6H_2O$. Vandaar die formule $ZrO_2 \cdot x H_2O$. Sirkoniumhidroksied kan gesien word as bestaande uit baie klein ZrO_2 -partikels, wat saamgebind word deur geabsorbeerde water met onstabiele bindingskovalensies. 'n Grafiese voorstelling³⁹ wat die verskil aandui tussen 'n werklike hidroksied en sirkoniumhidroksied word hieronder gewys. Slegs twee watermolekules word gebruik om die voorstelling te vereenvoudig.



Sirkoniumhidroksied



'n Werklike hidroksied.

Sirkoniumhidroksied tree ook as 'n kation- en anioonuitruiler⁴⁰ in onderskeidelik alkaliese en suuroplossings op. Die selektiewe voorkeure van anione is $OH^- > F^- > PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$ ⁴¹. Volgens Inoue *et al*⁴² lewer die uitruiler nie vergelykende resultate by navorsers nie weens die verskillende maniere waarop die hidroksied berei word. Hy het onder andere gevind dat die ionuitruilkapasiteit verskil indien die hidroksied uit 'n alkaliese medium presipiteer word i.p.v. uit 'n suuroplossing. Dit is ook die rede waarom fluoried baie moeilik uit 'n gepresipiteerde hidroksied vanaf sirkoniumfluoriedoplossing gewas kan word.

Die opbrengs van die hidroksied word grootliks bepaal deur die finale pH van die

neutraliseringsoplossing. Indien neutralisering tot bokant pH 9 plaasvind, kan dit gewas word sonder dat peptisering van die gel plaasvind. Dit filtreer dus baie makliker.

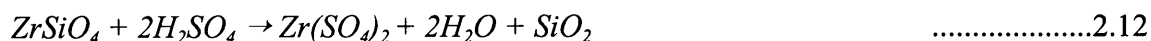
2.7.5. Sirkoniumsulfaat.

Sirkonium word sterk gekomplekseer deur sulfaatione. Dit kan -OH groepe verplaas vanaf gehidroliseerde Zr(IV) spesies deurdat sulfaat bruê tussen die sirkoniumatome vorm. Hierteenoor is chloried, niraat en perchloraatione swak komplekseermiddels van sirkonium. 'n Ander bewys vir die sterk komplekseervermoë van sulfaat is die verskeidenheid Zr(IV)-soute wat verkry kan word vanuit 'n sirkoniumsulfaatoplossing. Baie sirkoniumsoute met 'n sulfaat tot sirkonium verhouding van groter as twee is al isoleer.

2.7.5.1. Suursirkoniumsulfaat [SSS], $(\text{H}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.

Sirkoniumsulfaatoplossings ondergaan veroudering met tyd. Met veroudering presipiteer ander sirkoniumsulfaatsoute van verskillende samestellings uit. Volgens Zeiss⁵⁶ kan die radioaktiwiteit in sulke verouderde oplossings tot 90 % verwyder word.

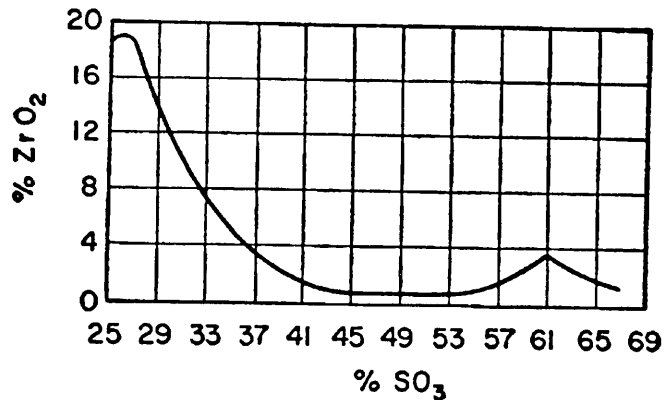
Tydens die reaksie van sirkoon met swaelsuur by hoë temperature, is een van die reaksieprodukte water,



Soos wat die waterkonsentrasie toeneem in die suuroplossing, word die kookpunt van die swaelsuur verlaag, wat veroorsaak dat die sirkonia stadiger begin oplos. 'n Metode wat beskryf is deur Sinha *et al*⁴³ word die reaksie gedoen onder refluks. Die verkoelingsstelsel word afgekoel met lug i.p.v. water. Die gevormde water word dus gedurig verwyder uit die suur terwyl die temperatuur van die suuroplossing tussen 200 - 300 °C gehou kan word. Sodoende word die effektiwiteit van die oplosproses baie verbeter wat tot gevolg het dat die oplosproses in 'n baie korter tyd kan geskied.

Houchin *et al*⁴⁴ het dieselfde metode gevolg as Sinha. Die invloed van loogtyd, partikelgrootte van die sirkoon en SO₃-konsentrasie word in meer besonderhede bespreek. Die ongereageerde SiO₂ word filtreer nadat die sirkoniumsulfaat in water opgelos is. SSS word kristalliseer deur die byvoeging van swaelsuur sodat die SO₃-konsentrasie ongeveer 50 % (m/m) is. Figuur 2.3 gee 'n grafiese uiteensetting⁴⁵ van die oplosbaarheid van SSS in

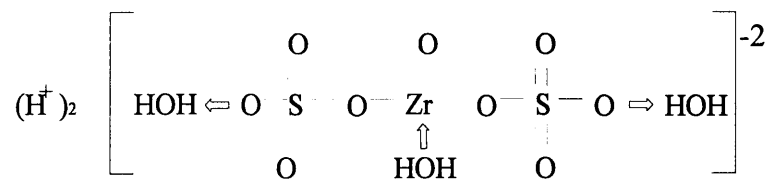
waterige swaelsuur.



Figuur 2.3. Oploskurwe van SSS in waterige swaelsuur.

Beyer *et al*¹⁶ beskryf 'n metode vir die bereiding van SSS na loging van sirkoon in 'n alkaliese medium. Die oplosbaarheid van SSS in swaelsuur is bepaal wat die opbrengs van die sout verhoog. Daar is gevind dat die oplosbaarheid afneem in swaelsuurkonsentrasies tot ongeveer 14 N H₂SO₄. Verdere verhoging in die suurkonsentrasie het 'n baie klein invloed op die herwinning van die SSS.

Die struktuur van SSS, soos voorgestel deur Blumenthal⁴⁵, is:



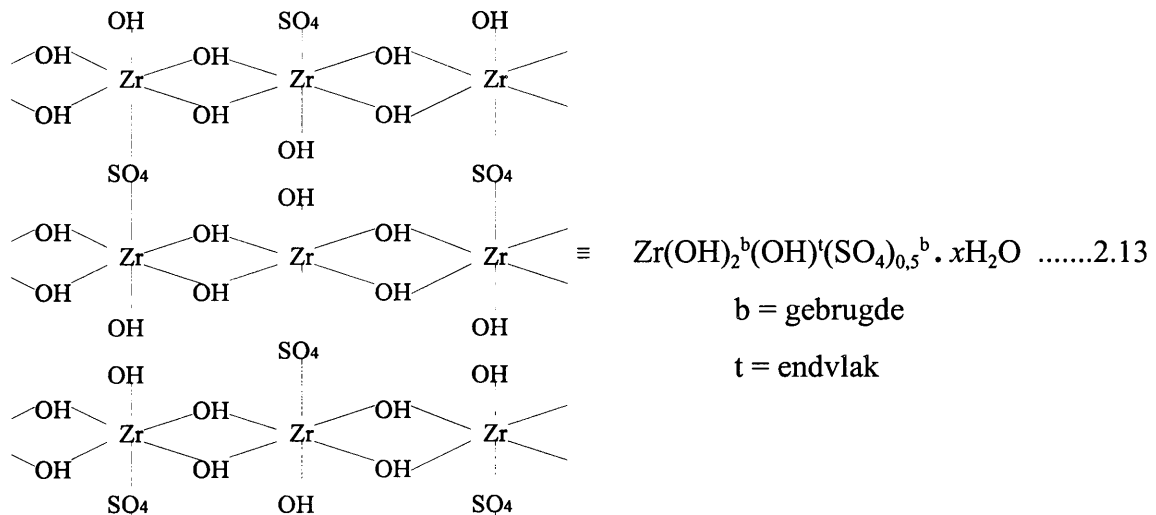
Strydom *et al*⁴⁶ het 'n volledig studie gedoen oor die termiese ontbinding van SSS vir die bereiding van sirkonia. Dehidreering geskied tot 540 °C waarna Zr(SO₄)₂ ontbind na ZrO₂. Tetragonale ZrO₂ is waargeneem by temperature tussen 540 °C en 800 °C. Die faseverandering vanaf tetragonaal tot monoklinies is 'n stadige proses met temperature bokant 800 °C. 'n Mengsel van die twee fases is waargeneem tussen 800 en 900 °C.

2.7.5.2. Basiese sirkoniumsulfaat.

Basiese sirkoniumsulfaat kan berei word deur 'n oplossing van sirkoniumoksichloried, stoigiometries met swaelsuur te verhit. Met afkoeling presipiteer die basiese sirkoniumsulfaat, wat nie soos die suursulfaat, oplosbaar is in water nie. Hierdie metode is ook baie gewild vir

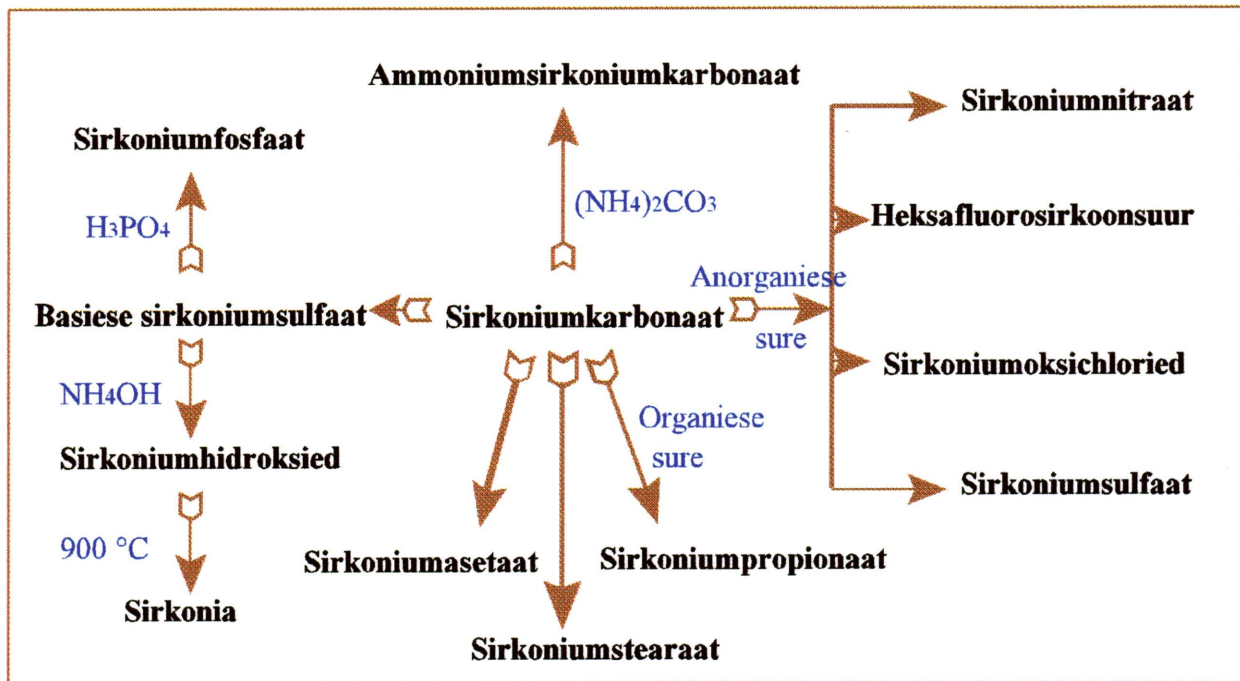
verdere suiwering van sirkoniumchemikalieë. 'n Nadeel is dat baie min suiwering t.o.v. titaan op hierdie manier verkry word.

Die struktuur word algemeen aanvaar volgens Thompson,³⁹ as enkel stringe van $[\text{Zr}(\text{OH})_2^b]_n^{2n+}$ aanmekaar gehou met gebrugde sulfate. 'n Skematiese voorstelling word weergegee in vergelyking 2.13.



Basiese sirkoniumsulfaat kan ook direk vanuit swaelsuurooplossings berei word. 'n Deel van die sulfaat word verwyder waarna hidrolise plaasvind. Dit word egter min gebruik want optimum presipiteringskondisies is moeilik om te beheer.

Basiese sirkoniumsulfaat word gebruik as die uitgangstof vir die bereiding van ander sirkoniumchemikalieë. 'n Skematiese voorstelling⁴⁷ van verdere verwerking word in Figuur 2.4 weergegee.



Figuur 2.4. Die bereiding van zirkoniumchemikalieë.

2.7.6. Sirkoniumkarbonaat.

Volgens Tabel 2.7 word hierdie chemikalie in baie industriële toepassings gebruik. Die kommersiële produk is 'n klam pasta waarvan die chemiese formule, $Zr_2O_3(OH)_2CO_2 \cdot 7H_2O$ algemeen aanvaar word. Vir kommersiële gebruike moet dit maklik oplosbaar wees in minerale en organiese sure. Tipiese karakterisering is $>40\% ZrO_2$, $>7\% CO_2$, $<0.5\% SO_4$, $<0.2\% Na$.

Bereiding⁵⁶ van basiese zirkoniumkarbonaat geskied deur 'n oplossing van suursirkoniumsulfaat te neutraliseer met bv. $(NH_4)_2CO_3$ tot 'n pH van 6.75. Indien die pH laer as 6 of hoër as 7 is, is die presipitaat geneig om weer op te los. Volgens Wainer⁴⁸ is dit belangrik dat die zirkoniumoplossing by 'n gekonsentreerde karbonaatoplossing gevoeg word en nie anders om nie. Indien dit anders om gedoen word, word 'n mengsel van karbonaat en hidraat gevorm waar die hidraat die meerderheid is. Dit maak die produk nie suksesvol vir sekere toepassings nie. Die ZrO_2 tot CO_3 verhouding behoort dan 1 : 0.5 te wees. Hierdie verhouding kan egter baie wissel afhangende van die bereidingsmetode. Die gelagtige sout wat vorm filtreer baie moeilik. Dit moet goed gewas kan word om van alle sulfaat- en ammoniumione te skei. Sentrifugering word in die industrie gebruik. Hierna word dit

gedroog en gestoor in 'n geslote houer.

Wainer stel ook voor dat indien sirkoniumsulfaat gebruik word as uitgangstof, die oplossing vooraf eers met NaOH geneutraliseer word. Die rede is dat sirkoniumsulfaat in water bestaan as $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Hierdie een mol swaelsuur moet vooraf met 'n ander alkali soos NaOH neutraliseer word om die vorming van CO_2 te verlaag, in 'n karbonaat gebruik sou word. Skuimvorming is minder en dit verhoog ook die opbrengs van die karbonaat. Oplosbare bikarbonate kan vorm as gevolg van die vry swaelsuur. Hierdie probleem kan ook verminder word deur die oplossing baie lank na neutralisering te roer.

Bell⁴⁹ beskryf 'n ander bereidingsmetode. 'n Wateroplosbare verbinding soos sirkoniumoksichloried word as uitgangstof gebruik. Dit word behandel met swaelsuur of met 'n alkalisulfaatsout sodat sirkoniumsulfaat kan vorm. Na filtrasie en droging word hierdie produk behandel met 'n karbonaatsout by 80 °C. Die gevormde produk filtreer maklik. Indien sirkoniumoksichloried egter direk met 'n karbonaatsout behandel word, word 'n gelagtige presipitaat gevorm wat baie moeilik filtreerbaar is.

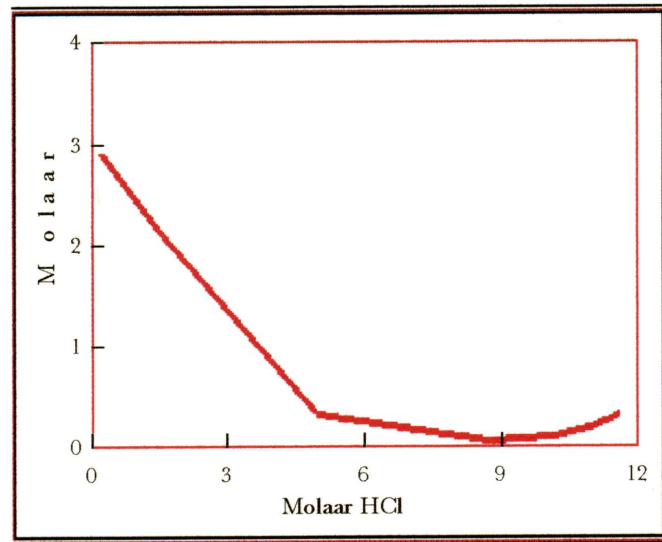
'n Belangrike faktor is dat die radioaktiwiteit oorgedra word tydens die bereiding vanaf sirkoniumsulfaat na sirkoniumkarbonaat. Indien baie lae konsentrasies uraan en thorium in die karbonaat verlang word, moet dit alreeds in die sirkoniumsulfaatbereidingsstap verwyder word.

Pokhodenko *et al*^{50,51} het sirkoniumkarbonaat termogravimetries ondersoek. Hy het gevind dat 'n massaverlies by temperature vanaf 60 tot 200 °C plaasvind, wat toe te skryf is aan water en CO_2 verlies. Tussen 470 - 510 °C vind 'n fase transformasie plaas vanaf die amorfe sirkoniumkarbonaat na kristallyne ZrO_2 .

Basiese sirkoniumkarbonaat kan ook berei word deur CO_2 -gas deur vars bereide sirkoniumhidroksied te borrel. Die reaksie is relatief stadig maar die reaktiwiteit kan verhoog word deur die oplossing onder 'n 200 - 300 kPa druk te plaas terwyl die CO_2 deurgeborrel word.

2.7.7. Sirkoniumoksichloried ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$).

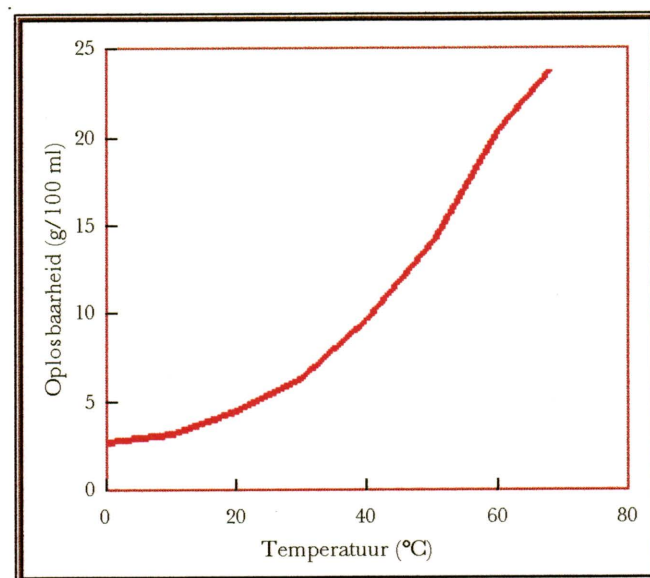
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ is hoogs oplosbaar in water. Indien soutsuur by 'n wateroplossing gevoeg word, neem die oplosbaarheid van die $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ af tot by 'n konsentrasie van 8,5 Mol HCl. Figuur 2.5 is 'n grafiese voorstelling van die oplosbaarheid⁵² van sirkoniumoksichloried in HCl.



Figuur 2.5. Oplosbaarheid van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ by kamertemperatuur.

As gevolg van die hoë oplosbaarheid, kan hierdie produk maklik gesuiwer word d.m.v. herkristallisering. 'n Verhoging in temperatuur het ook 'n effek op die oplosbaarheid.

Figuur 2.6 wys hoe neem die oplosbaarheid toe in water met 'n verhoging in temperatuur.



Figuur 2.6. Toename van oplosbaarheid van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ met temperatuur.

Henderson *et al*⁵³ gebruik die herkristallisering van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vir die bereiding van baie hoë suiwerheid ZrO_2 . Asetoon word by die HCl gevoeg om die oplosbaarheid in soutsuur te verlaag, met die gevolg dat die opbrengs verhoog, en die produk verder gesuiwer word. Die optimum asetonkonsentrasie in die HCl is 5 ml aseton vir elke 1 ml gekonsentreerde HCl. Die teenwoordigheid van die aseton verbeter die filtreerbaarheid van die gekristalliseerde produk. Herwinnings tussen 96 - 99 % per kristalliseringsstap is gerapporteer.

2.7.8. **Sirkoniumoksied ZrO_2 .**

Hierdie is die belangrikste sirkoniumchemikalie. Dit is beskikbaar in verskeie suiwerheidsgrade, elk met verskillende toepassings. Die suiwerheid en morfologie van die produk bepaal ook die prys waarteen dit verkoop word.

Die kristalstruktuur van sirkonia verander met temperatuur⁵⁴. Monokliniese sirkonia is stabiel tot ongeveer 1170 °C. Hierna gaan dit oor in die tetragonale fase wat stabiel is tot ongeveer 2370 °C, waarna dit oorgaan in die kubiese fase. Met afkoeling na kamertemperatuur vind transformasie weer plaas na die monokliniese fase. Die afkoeling vanaf tetragonaal na die monokliniese fase gaan gepaard met 'n volumeverandering van tussen 3 tot 5 %. Dit kan groot probleme veroorsaak, veral in die keramiekindustrie. Die probleem word oorkom deur die hoë temperatuurfase te stabiliseer met die byvoeging van kalsiumoksied (CaO), magnesiumoksied (MgO) of yttriumoksied (Y_2O_3), vir die bereiding van die sogenaemde gestabiliseerde sirkonia.

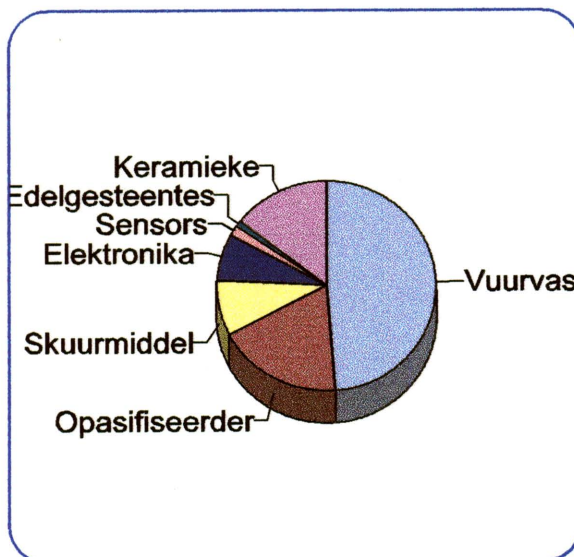
2.8. **Gebruike van sirkoniumchemikalieë en baddeleyiet.**

As gevolg van die hoë smeltpunt van ZrO_2 word dit veral gebruik in die belyning van vuurvaste oonde en kroesies. Gestabiliseerde sirkonia, met 3 - 5 % CaO of MgO, word hiervoor gebruik.

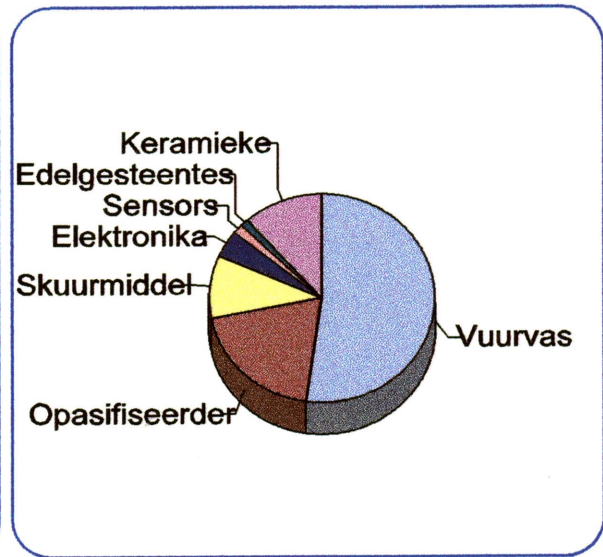
Tabel 2.6 en Figure 2.7 en 2.8 gee 'n verdeling van die gebuik van sirkonia en baddeleyiet tussen 1991 en 1995. Soos gesien kan word, is daar amper 'n 5 000 ton groei oor die vier jaar. Daar is egter ook 'n neiging van groot verskaffers om nie meer produksiesyfers te publiseer nie, waarskynlik a.g.v. kommersiële vertroulikheidsredes. Hierdie syfers moet dus as die minimum gesien word.

Tabel 2.6. Gebruike van sirkonia en baddeleyiet.

Gebruik	1991	1995
Vuurvaste ware	16 000	17 000
Opasifiseerders, glasure	6 000	6 500
Skuurmiddels	3 000	3 000
Elektronika	1 300	2 500
Sensors	450	550
Keramieke, ander	3 500	5 000
Edelgesteentes	350	350
Totaal	30 600	34 900



Figuur 2.7. Verbruik gedurende 1991.



Figuur 2.8. Verbruik gedurende 1995.

ZrO₂ het ook baie ander toepassings naamlik as 'n vaste toestand elektroliet, in membrane vir brandstofselle, as 'n suurstofsensor en ook as kataliste.⁵⁵ Indien 'n baie dun film gevorm kan word, het dit bepaalde voordele, soos verhoging van die oppervlakarea, die vermindering van die ioon-diffusiepadlengte en elektriese weerstand, met die gevolg dat die konstruksie van 'n sisteem baie lig is.

Die ewewigsreaksie vir dunfilm deponering tussen ZrO₂ en H₂ZrF₆ word as volg manipuleer:



Indien boorsuur bygevoeg word, word die fluoried verbruik as BF_3 , die ewewig skuif na regs om meer fluoried vry te stel met die gevolglik deponering van ZrO_2 . Hierdie metode word veral gebruik in die vorming van dun ZrO_2 films soos bo beskryf.

Sirkoniumchemikalieë word veral in verf-, papier- en in die tekstielindustrie⁵⁶ gebruik i.p.v. omgewingsonvriendelike elemente soos lood en chroom. Die hoë smeltpunt, inertheid en die lae uitsettingskoëffisiënt by hoë temperature, maak baddeleyiet ideaal vir die gebruik in keramieke.

Die eerste groot gebruik van 'n suiwer sirkoniachemikalie is in 1948 ontwikkel³. Dit was vir die gebruik van 'n temperatuurstabiele glasuur in die kleuropigmentbedryf. Hierdie ontwikkeling het 'n groot toename in die aanvraag na sirkoniumchemikalieë veroorsaak. Nog 'n toepassing waar gebruik gemaak is van 'n waterige oplossing van 'n sirkoniumchemikalie, was in 1937 toe 'n waksemulsie van sirkoniumoksichloried gebruik is vir waterverdigting in die tekstielbedryf. Hierdie gebruik was die voorloper van baie ander toepassings waar die reaktiwiteit van sirkonium vir suurstofbevattende spesies beseft is.

Die mees algemene gebruike van sirkoniumchemikalieë word in Tabel 2.7 weergegee. Baie mense dink dat die gebruike van sirkoniumchemikalieë beperk is tot die keramiekindustrie. Inteendeel, dit het verskeie industriële gebruike soos in die tabel gesien kan word.

Tabel 2.7. Tipiese industriële gebruike van sirkoniumchemikalieë.^{56,57}

Zr-chemikalie	Gebruik	Industrie	Voordeel
Sirkoniumkarbonaat Sirkoniumasetaat	Waterdigting	Papier en tekstiel	Dit vervang die vlugtige formaldehydharze.
Sirkoniumkarbonaat Sirkoniumasetaat	Antibakteries en antifunginaal	Tekstiel	Kan vinniger gereinig word en vervang Cu-soute.
Sirkoniumkarbonaat	Verf		Verlaag organiese oplossingsverdamping
Kaliumheksafluoro-sirkonaat	Vlamvertraging	Wol	Kan vinniger gereinig word en vervang Ti en Cu-soute.
Heksafluorosirkoon-suur	Roeswerend	Verf	Vervang Cr-chemikalieë. Behandel gefosfateerde staal.
Sirkoniumoksichloried	Bindmiddel	Verf	Vervang silaangroepe.
Sirkoniumsulfaat	Verkleuring	Leer	Vervang Cr-chemikalieë.

Sirkoniummetaal² word hoofsaaklik gebruik in die kernindustrie as gevolg van die baie hoë smeltpunt, goeie treksterkte, hoë bestandheid teen korrosie en 'n baie lae neutronabsorpsie. Hierdie materiaal moet egter baie suiwer wees, selfs van hafnium, deurdat Hf 'n baie hoë neutron absorpsievermoë het.

Sirkoniummetaal is ook in die ou tipe fotografiese flitse gebruik deurdat dit 'n baie helder lig afgee met ontbranding.

2.9. Silikagebaseerde produkte (SiO₂).

Silikon beslaan ongeveer 25,7% (m/m) van die aarde se kors en is die tweede mees algemene element, naas suurstof. Silikon kom selfs in die son voor. Dit word algemeen aangetref as silikondioksied (SiO₂) in kwarts, silikasand, rots kristalle, jaspis en opaal. Silikon word selfs in verbindinge soos asbes en veldspaat aangetref.

Daar is al 22 definitiewe silikaprodukte bekend, en elke tipe se chemiese formule is SiO_2 . Baie van hierdie tipes word in die plastiekindustrie gebruik. Elke tipe het sy spesifieke voor- en nadele en so ook sy spesifieke toepassing. Aangesien die veld van silikachemie so wyd is, word daar in hierdie studie slegs gekonsentreer op gepresipiteerde silikaverbindings. Vir volledige literatuur oor silika, kan die werkstuk van Iler⁵⁸ baie sterk aanbeveel word.

2.9.1. **Verskaffing van silika.**

Silikaverskaffers kan hoofsaaklik in twee groepe verdeel word naamlik:

1. Verskaffers van silika aan ander firmas wat dit verder verwerk.
2. Vervaardigers van gespesialiseerde silikagebaseerde produkte.

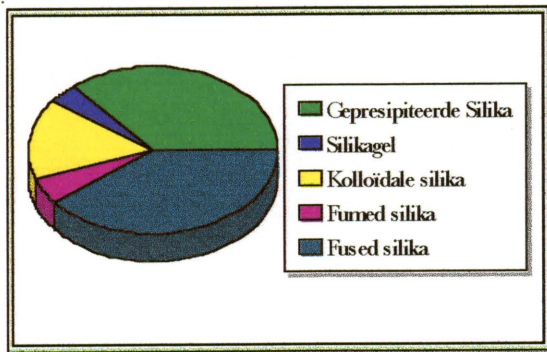
Die mark vir sintetiese silikas, silikate en zeoliete in Wes Europa⁵⁹ was in 1996, \$US1,14 miljoen of DM 2,003 miljoen wat ongeveer 1 470 000 ton verteenwoordig. Die verbruik word geskat na DM 2,397 miljoen in die jaar 2002 wat 1 649 000 ton verteenwoordig. Dit verteenwoordig 'n 1,9 % groei. Die hoogste groei word verwag in gepresipiteerde silikas en silikas wat as droogmiddels gebruik word. Seepvervaardigingsindustrie en die rubberindustrie was die grootste verbruikers, wat onderskeidelik 22,5 en 17,5 % was in 1996.

Daar is ongeveer 10 maatskappye van hoofsaaklik Duitsland en Verenigde State wat ongeveer 73 % van die totale verbruik in Europa voorsien. Die grootste verskaffers is Degussa (18 %), Akzo-PQ Silica en Grace.

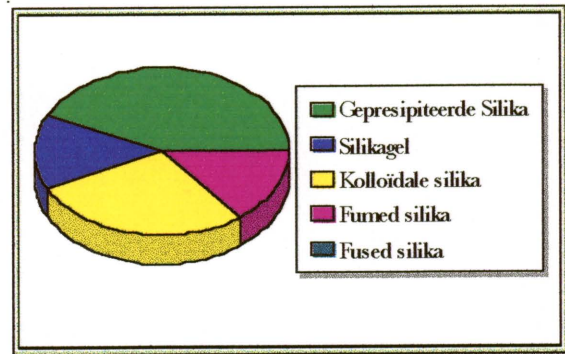
In die geheel gesien is Duitsland die grootste verbruiker, 25 % terwyl Italië en Frankryk onderskeidelik 16 en 14,5 % verbruik.

Sintetiese silikas kan in twee groepe verdeel word. Die wat op 'n natchemiese proses berei word bv. gepresipiteerde silika, en die wat d.m.v. 'n pirochemiese proses berei word soos "fumed" silika.

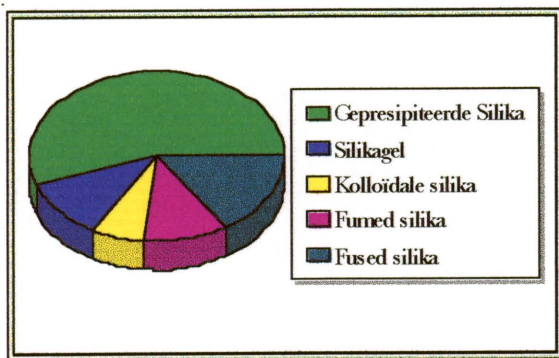
Figuur 2.9 tot 2.12 gee grafies⁶⁰ die verbruik van silikaprodukte gedurende 1992 in die VSA, Kanada, Wes Europa en Japan. Hieruit kan duidelik gesien word dat Europa die grootste verbruiker van gepresipiteerde silika is.



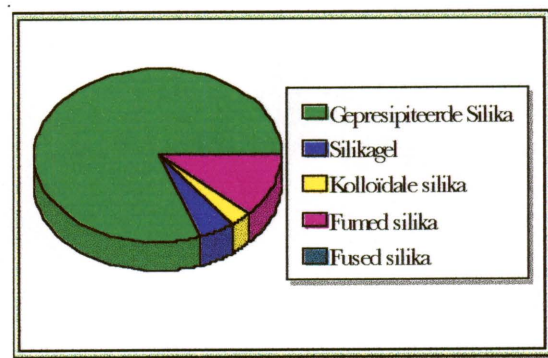
Figuur 2.9. Japan.



Figuur 2.10. Kanada



Figuur 2.11. VSA



Figuur 2.12. Wes Europa.

2.9.2. Fluorsilikonsuur (H_2SiF_6).

H_2SiF_6 is 'n afvalproduk tydens die natchemiese bereidingsproses van fosforsuur. Fosfaatgesteentes bevat normaalweg tussen 2.5 - 4.4 % fluoried. Dit veroorsaak dat daar gewoonlik 40 - 55 kg H_2SiF_6 gevorm word vir elke ton P_2O_5 .

Daar is relatief min toepassings vir H_2SiF_6 . Van dié wat kommersieël gebruik word, is die fluoridering van drinkwater, bereiding van fluorosilikate en die bereiding van aluminiumfluoried (AlF_3) die belangrikste. Die kunsmisbedryf genereer groot volumes H_2SiF_6 wat tans in die see gestort word. Indien 'n toepassing gevind kan word wat kommersieël gebruik kan word, sal dit 'n groot deurbraak wees, nie net vir die AEK nie maar ook vir Suid Afrika.

H_2SiF_6 is 'n baie lae waarde produk deurdat dit nie tot hoë konsentrasies gekonsentreer kan word deur distillasie nie. Dit ontbind gedurende hierdie proses in SiF_4 wat weer hidroliseer indien dit met water in kontak gebring word met die gepaardgaande presipitering van SiO_2 . Hierdie SiO_2 kan vir geen nuttige produk gebruik word nie deurdat dit 'n baie lae spesifieke

oppervlakarea het. Indien dit gekonsentreer kan word, kan dit gebruik word vir die vervaardiging van “fumed” silika. Om dit te suiwer en te konsentreer, kan dit gedistilleer word by die HF-, H_2SiF_6 -, wateraseotroop⁶¹. Hierdie aseotroop bestaan uit 10 % HF, 36 % H_2SiF_6 en 54 % water. Enige H_2SiF_6 -oplossing kan gebruik word, op voorwaarde dat genoeg HF en water teenwoordig is. Indien nie, sal die suur ontbind met die presipitering van SiO_2 . Indien ‘n oormaat HF teenwoordig is in te min water, sal HF en H_2SiF_6 saam distilleer totdat die gewenste hoeveelheid water, en aseotroop bereik word.

Nickerson *et al*⁶² beskryf ‘n metode waarvolgens hoë waarde silika vanaf H_2SiF_6 berei kan word. Die suur word met NH_4OH onder sterk roerkondisies neutraliseer. Die gevormde SiO_2 voldoen aan die vereistes van gepresipiteerde SiO_2 met spesifieke oppervlakareas (SOA) van tussen 140 - 220 m^2/g . Volgens sy proses, speel die konsentrasie van die suuroplossing nie ‘n belangrike rol nie, aangesien dit ‘n kontinue proses is. Die pH van die finale oplossing word beheer by 8,9 waar die beste SOA verkry word.

2.9.3 **Natriumsilikaat ($\text{Na}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_x$.**

Natriumsilikaat is ‘n mengsel van Na_2O en SiO_2 in verskillende verhoudings. Verskillende verhoudings van die twee produkte gee elke keer ‘n ander gebruik vir die silikaat.

Kommersieel verkrygbare alkaliese natriumsilikaat is gewoonlik ‘n meta- of ‘n ortosilikaat. Dit is kristallyn en vryvloeiend. Hoë alkaliniteit, sterk buffereienskappe en die oplosbaarheid van hierdie silikate maak dit ideaal vir versepingsfunksies soos emulsifisering van vette en ghries, deflokkulering van anorganiese materiale en om onoplosbare partikels in suspensie te bring. Die alkaliese silikate tree ook op as ‘n roesweerder vir metale wat aan sterk basisse blootgestel word.

Om hierdie rede word alkaliese silikate in ‘n verskeidenheid van sepe gebruik, ook in verfverwyderaars, grondstabilisering en in papiermeule.

Tabel 2.8 gee ‘n aanduiding van die verbruik van natriumsilikaat⁶⁰ gedurende 1992.

Tabel 2.8. Verbruik van natriumsilikaat gedurende 1992.

Gebruik	Hoeveelheid (ton)
Verseping	402 000
Katalis	113 000
Papier en pulp	116 000
Rubber en elastomere	56 000
Voedsel en gesondheidsorg	50 000
Verf	33 000
Landbou	27 000
Ander	178 000
Totaal	975 000

Hierteenoor word natriumsilikaat ook gebruik as uitgangstof vir ander silikaprodukte soos gepresipiteerde silikas, silikagels en kolloïdale silikas.

2.9.4. **Gepresipiteerde silika.**

Gepresipiteerde silika^{63,64} kan beskryf word as ‘n gepresipiteerde versameling van elementêre partikels vanaf kolloïdale amorf silika wat in geen stadium tydens bereiding as ‘n gel bestaan het nie. Die spesifieke porievolume is baie groter as die van silikagel.

Hierdie eienskap maak hierdie silika baie higroskopies en kan tot 200 % van sy gewig absorbeer as water sonder om nat voor te kom met aanraking. Dit maak dit dus ‘n goeie vuller deurdat dit ook ander stowwe absorbeer.

Die silika-konsentrasie is laer in gepresipiteerde silika, as in ‘n silikagel. Gedurende presipitasie word die partikels ‘n versameling as gevolg van koaguleringskragte. Indien ‘n koaguleermiddel nie teenwoordig is nie, kan silika by geen pH gepresipiteer word nie.

In suuroplossings polimeriseer silika in baie klein partikels wat aan mekaar “hak” om ‘n gel netwerk te vorm regdeur die oplossing. In ‘n alkaliese oplossing polimeriseer silika na kolloïdale partikels, wat groei tot partikelgroottes van 4 - 5 nm, maar wat steeds as ‘n stabiele

sol bly bestaan. Indien 'n suuroplossing, vry van soute (elektroliet), geneutraliseer word na pH 7 - 8, mag 'n dun gellagie vorm wat weer na 'n rukkie verdwyn. Dit veroorsaak dat fyn kolloïdale partikels gevorm word. Indien die pH verhoog word bo 'n kritiese vlak, sal die gel nie verdwyn nie maar dikker word en geen presipitaat sal vorm nie.

Silikapartikels vanaf natriumsilikaat koaguleer in 'n warm oplossing waarvan die pH tussen 9 en 10 is, slegs as die natriumkonsentrasie bokant 0,3N is. Alle presipiteringsreaksies van silika werk op die beginsel van neutralisering van 'n natriumsilikaatoplossing sodat kolloïdale partikels kan groei in 'n effe alkaliese oplossing. Hierdie partikels word dan deur die gevormde natriumsout, wat as flokkuleermiddel optree, gepresipiteer. Indien die silika as 'n versterker gebruik gaan word, bv. in rubber of plastiek, moet die karakter daarvan sodanig wees dat dit maklik opgebreek kan word na individuele partikels, of in baie klein groepies van kolloïdale silika tydens die inmenging in die rubber op plastiek. Hierdie groepies kolloïdale silika moet egter 'n baie oop struktuur hê en moet baie poreus wees vir maklike afbreking tydens die vermengingsproses. Indien die individuele partikels te naby aan mekaar is, word hulle nie opgebreek tydens die inmengingsproses nie.

Met droging van gepresipiteerde silika, geld dieselfde beginsels as by die droging van 'n gel. Die struktuur moet sodanig versterk wees dat oppervlakspanning nie die hele sisteem inmekaar trek nie, anders word die partikels te styf teen mekaar gepak.

Versterking van die sisteem moet ook nie te sterk wees nie want dan kan dit nie afgebreek word tydens die inmenging in die rubber nie. Indien die silika gedroog word vanaf 'n oplossing waarvan die oppervlakspanning laag is, is versterking nie baie belangrik nie. Daarenteen, selfs al word dit gedroog vanuit propanol, is die oppervlakspanning nog steeds sterk genoeg om die hele struktuur in mekaar te trek.

Vir die bereiding van gepresipiteerde silika, is daar drie fundamentele stappe wat gevolg moet word vir verkryging van korrekte eienskappe as rubbervullers:

1. Bereiding en groei van kolloïdale silikapartikels.
2. Koagulering van die partikels in versamelings, deur die vorming van 'n gesuspendeerde presipitaat.

3. Versterkings van die gevormde versamelings.

Koagulering van die partikels kan op twee maniere bewerkstellig word. Die eerste is deur die byvoeging van 'n polivalente metaalsout bv. Ca^{2+} . 'n Tweede manier is om die pH tot so 'n punt te verlaag waar die sol baie onstabiel is. Dit is tussen 'n pH = 5 - 8. Aggregasie word egter gewoonlik gedoen by 'n pH = 8 - 11 in die teenwoordigheid van 'n natriumsout wat afkomstig is vanaf die silika-uitgangstof.

Na aggregasie word aktiewe silika by die aggregate gevoeg om die struktuur te versterk. Hierdie aktiewe silika word definieer as kolloïdale waterige silika wat polimeriseer in so 'n mate dat, indien 'n 0,2 % oplossing verdun word met NaOH tot pH = 12 by 30 °C in die afwesigheid van ander katione anders as natrium, dit depolimeriseer na die monomeer in minder as 10 minute. Die hoeveelheid gevormde monomeer word spektrofotometries bepaal.

Aktiewe silika word berei deur die byvoeging van suur en natriumsilikaat in die aggregaatsuspensie, in so 'n verhouding om die aktiewe silika te vorm, terwyl die suspensie in 'n alkaliese medium bo 60 °C bly. Die byvoeging moet so gemaak word dat die aktiewe silika op die aggregate polimeriseer en nie nuwe partikels vorm nie. Dit word gedoen deur die oppervlakarea van die partikels te monitor. 'n Verhoging dui daarop dat die aktiewe silika nuwe partikels vorm en nie die bestaande aggregate versterk nie.

Vir die bereiding van gepresipiteerde silika⁶⁵ is die uitgangstowwe swaelsuur en natriumsilikaat. Presiese neutraliseringskondisies word gevolg sodat natriumsulfaat in oplossing bly en silika presipiteer. Deur die reaksiekondisies soos pH, temperatuur, elektroliet konsentrasie, roerkondisies en reaksietyd te verander kan silika van 'n verskeidenheid oppervlakareas berei word. Na filtrasie word die filterkoek gedroog en gemaal tot die verlangde partikelgrootte.

Primêre partikelgroottes van gepresipiteerde silika is in die omgewing van 10 - 60 nm. Agglomerate vorm egter wat groter partikels tot gevolg het. 'n Maalaksie kan egter die verlangde partikelgrootte verskaf. Oppervlakareas wissel tipies tussen 25 - 500 m²/g.

Hierteenoor staan silikagel wat vanaf dieselfde uitgangstof berei word. Die reaksie vind egter

onder suurkondisies plaas. Hierdie produk het tipiese oppervlakareas van 175 tot 800 m²/g met baie klein porieë. 'n Maklike manier om te onderskei tussen die twee tipes is dat silikagel nie uitsak in die oplossing na bereiding nie. Daarteenoor staan gepresipiteerde silika wat presipiteer en uitsak in die moederloog. Silikagel⁶³ kan dus beskryf word as 'n nie-gepresipiteerde, samehoudende, stywe, drie-dimensionele netwerk van aangrensende kolloïdale amorfe silika. Sulke silika het die vermoë om vog uit die atmosfeer te absorbeer wat dit uitstekend maak as 'n droogmiddel.

Rhône-Poulenc⁶⁶ het in 1997 aangekondig dat hy sy kapasiteit van gepresipiteerde silika met 40 % wil verhoog vanaf 70 000 ton/jaar na 100 000 ton/jaar. Hiermee wil die maatskappy homself voor plaas in silikategnologie. Hulle produseer gepresipiteerde silika in vyf verskillende lande, naamlik Frankryk, VSA, China, Korea en Brasilië.

2.9.4.1. Gebruike van gepresipiteerde silika.

Gepresipiteerde silika word veral gebruik in die sogenaamde “groen” buitebande en tegniese rubbergoedere as gevolg van baie goeie versterkingseienskappe en slytasievermindering. Ander gebruike is in tandepaste, en die porositeitseienskap word gebruik in die vervaardiging van voedsel en dierevoere.

Ander gebruike sluit in:

1. Termiese afskerming.
2. Skeidingsplate in batterye.
3. Teen-skuimmiddel in verskeie chemiese prosesse.
4. Draer in gifstowwe en sepe.
5. Hoëgraad papier.
6. Verskaf gladde afwerking in verf en verflae.
7. Droogmiddel vir gasse en ander vloeistowwe.
8. Aanvuller in drukkersink.

2.9.5. Pirogene silika. (“Fumed” silika)

Hierdie produk word d.m.v. 'n hoë temperatuur hidroliseproses van SiCl₄ of SiF₄, gewoonlik in 'n waterstofvlam, berei⁶⁵. Die produk bestaan uit sferiese partikels met almal dieselfde

grootte van 7 - 20 nm. Indien “fumed” silika in ‘n vloeistof gemeng word, “hak” die hidroksielgroepe met die oppervlak van die vloeistof, met die gevolg dat die vloeistof verdik of ‘n gel vorm. Hierdie hak-eienskap kan egter maklik gebreek word, wat dit uitstekend maak as ‘n tiksotropiese stof. Wanneer “fumed” silika in ‘n poeier gemeng word, tree dit op as ‘n antikoekmiddel en veroorsaak dat die poeier vryvloeiend raak. Hierdie eienskap ontstaan deurdat die silikapartikels so klein is en dit die oppervlak van die poeierpartikel omvou, sodat die individuele partikels oor mekaar kan gly.

Addisioneel van die bereiding van gepresipiteerde silika, word ‘n proses vir die bereiding van “fumed” silika ook deur die AEK ondersoek. Plasma gedissosieerde sirkoon (PDS) word in ‘n sweefbed onder spesifieke reaksiekondisies, met droë gasagtige HF behandel. Tydens die reaksie reageer die HF met die SiO_2 van die PDS vir die vorming van $\text{SiF}_{4(g)}$. Die $\text{SiF}_{4(g)}$ word deur ‘n plasma gestuur vir die bereiding van “fumed” silika. Spesifieke skeidingskondisies moet egter gehandhaaf word sodat die gevormde HF in die plasma nie weer met die “fumed” silika reageer nie. Die reaksiekondisies vir hierdie bereiding vorm egter nie deel van hierdie studie nie.

2.9.6. **“Fused” silika.**

Hierdie produk word gevorm in ‘n boogoond deur ‘n smeltingsproses van suiwer silikasand, in teenstelling met ‘n chemiese presipiteringsproses. Die suiwerheid van die sand wat gebruik word, bepaal die eindgebruik van die gevormde produk. Dit is gewoonlik beskikbaar in poeiervorm met partikelgroottes van ongeveer 8 μm , en word hoofsaaklik gebruik as ‘n spesiale vuller in vuurvaste materiale, asook in elektroniese komponente.

2.10. **HF herwinning.**

Soos wat beskryf is in paragraaf 2.5.2, word 12 mol HF gebruik vir elke mol PDS wat opgelos word. Hierdie HF moet herwin, en sirkuleer word in die sisteem, om die proses ekonomies te maak.

Verskeie HF-herwinningsprosesse word in die literatuur beskryf waarvan slegs ‘n paar hier bespreek gaan word. Die twee prosesse wat in hierdie studie ondersoek is, is die termiese ontbinding van NaHF_2 en die bereiding van anhidriese AlF_3 . Ander prosesse word kortliks

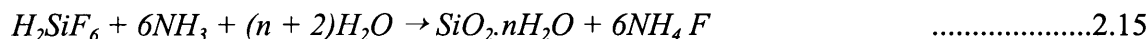
hieronder bespreek.

2.10.1. Pirohidrolise van H_2ZrF_6 na ZrO_2 .

Tydens die oplosproses van PDS, word H_2ZrF_6 en H_2SiF_6 gevorm. Die H_2SiF_6 word gedistilleer met die gevolglike kristallisering van sirkoniumfluoriedkristalle. Hierdie kristalle word d.m.v. stoompirohidrolise omgeskakel na ZrO_2 met die gevolglike vrystelling van HF. Die HF word opgevang in water. Die temperatuur van die water moet so laag moontlik wees (onder 20 °C), om spontane sublimasie van die HF te onderdruk, veral as hoë HF-konsentrasies bereik word. Dit kan verder konsentreer word by die water- HF-aseotroop⁶⁷ m.b.v. distillasie na die verlangde konsentrasie. Ongeveer 6 mol HF word dus op hierdie manier herwin.

2.10.2. Termiese ontbinding van $NaHF_2$.

Nog 6 mol HF word in die vorm van H_2SiF_6 verbruik. 'n Metode is om die H_2SiF_6 te neutraliseer met $NH_{3(g)}$ volgens die reaksie:



Na filtrering van die silika word die ammoniumfluoriedoplossing gekonsentreer deur indamping vir die vorming van NH_4HF_2 en $NH_{3(g)}$. Die $NH_{3(g)}$ kan weer hersirkuleer word in die proses. Volgens Thompson⁶⁸ word die omsetting na NH_4HF_2 vergemaklik deur die byvoeging van 'n oplosbare metaalsout soos KF. Alle $NH_{3(g)}$ word ook hiermee uit die produk verwyder.

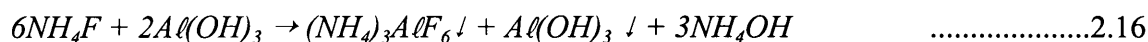
Volgens Cunningham⁶⁹ en Worthington⁷⁰ kan NH_4HF_2 reageer met NaF vir die vorming van $NaHF_2$. Die $NaHF_2$ word filtreer en gedroog by 120 °C. Dissosiasie na anhidriese HF vind plaas by 400 °C. Worthington beskryf 'n baie goeie proses waar die $NH_{3(g)}$ en die NaF sirkuleer word met anhidriese HF as produk. Die kommersialisasie van die proses hang af van die hersirkuleerbaarheid van die NaF. Volgens Blake⁷¹ kon dit onbeperk gebruik word op laboratoriumskaal. Nadat die proses opgeskaal is in 'n roteeroond, kon dit slegs drie keer hergebruik word. Die rede hiervoor is toe te skryf aan die opbou van onsuiverhede soos yster, nikkell en chroom afkomstig vanaf die oond. Die metode is in hierdie studie ondersoek in terme van die hersirkuleerbaarheid van die NaF. Nadat die NaF tien keer hersirkuleer is in die proses, het die effektiwiteit daarvan so afgeneem dat die HF-herwinning gedaal het tot

50 %. 'n Suiwerheidsanalise het getoon dat dit hoog gekontamineer is in veral nikkel en chroom.

2.10.3. Bereiding van AlF_3 .

Indien die HF nie herwin kan word nie, moet 'n metaalfluoriedsout berei kan word met ten minste dieselfde waarde as die HF. 'n Produk wat hieraan voldoen, is anhidriese AlF_3 . Literatuur⁷² is beskikbaar waar $AlF_3 \cdot 3H_2O$ berei kan word direk vanaf H_2SiF_6 . Hierdie verbinding moet tot 750 °C verhit word vir volledige dehidrasie van die AlF_3 wat baie energie-intensief is.

'n Metode wat deur Dennis⁷³ beskryf word, is intensief deur hierdie laboratorium ondersoek en die resultate sal later rapporteer word. Die reaksie wat plaasvind met die NH_4F na neutralisering van die H_2SiF_6 oplossing met $NH_3(g)$, is



Die $(NH_4)_3AlF_6$ word termies ontbind by 500 °C vir die vorming van anhidriese AlF_3 . Die vrygestelde NH_4F reageer met die oormaat $Al(OH)_3$ om addisionele AlF_3 te vorm.

2.10.4. Termiese ontbinding van H_2SiF_6 .

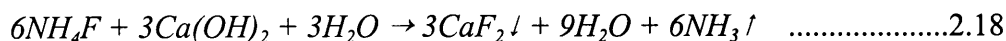
Hierdie proses⁷⁴ berus daarop om die H_2SiF_6 te hidroliseer in 'n vlamreaktor. Die oplossing word konsentreer tot ongeveer 30 %. Die gevormde SiF_4 word dan gehidroliseer in 'n waterstofvlam na silika en HF, volgens die volgende reaksie



Spesiale skeidingstegnieke word gebruik om die terugreaksie te vermy. Die HF word opgevang in 'n waterige oplossing. Behandeling van hierdie oplossing met swaelsuur, lewer anhidriese HF. Die gevormde silika kan ook vir spesifieke toepassings gebruik word.

2.10.5. Bereiding van CaF_2 .

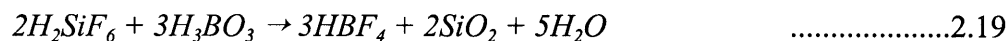
'n Hoë graad vloeispaat⁷¹ (CaF_2) kan ook berei word na neutralisering van H_2SiF_6 met $NH_3(g)$ en die silika filtreer is vanuit die NH_4F -oplossing. Indien hierdie oplossing met $Ca(OH)_2$ reageer, presipiteer CaF_2 .



HF word hiervan herwin deur die CaF_2 te behandel met swaelsuur volgens kommersiële prosesse.

2.10.6. **Bereiding van HBF_4 .**

Fluoroboorsuur⁷⁵ (HBF_4) kan direk vanaf H_2SiF_6 berei word. HBF_4 word veral in die plateringsindustrie gebruik. Die reaksie vind plaas by temperature bokant 80°C wat die gevormde silika maklik filtreerbaar maak. Die reaksie wat plaasvind is:



Die stoigiometrie van die reaksie speel 'n belangrike rol in die suiwerheid van die HBF_4 .

2.11 Verwysings.

1. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 1.
2. Hahn R. B., *Treatise on Analytical Chemistry*; Part II, Vol. 5, Interscience Publishers New York, London. 64.
3. Thompson R., *Speciality Inorganic Chemicals*; The Royal Society of Chemistry Burlington House, London. (1980) 248.
4. Speer J. A., Ribbe P. H., *Reviews in Mineralogy; Orthosilicate*. 5, (1982) 67 - 112.
5. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 205.
6. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 216.
7. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 214.
8. Robinson I., *The Engineering News.*, June 25, 1993.
9. DEMA. Pty Ltd., *Zirconia Market Study*; September 1997.
10. DEMA. Pty Ltd., *Zirconia Market Study*; Julie 1994.
11. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 11.
12. Bever, *Zircon*; *Encyclopedia of Material Science and Engineering*, 3 [8] (1986) 5541.
13. Heathcote R., *Zirconia*; *Minerals Review*, 72 [6] Junie (1993) 123.
14. Stevans R. *Zirconia and Zirconia Ceramics*; Magnesium Elektron Ltd, Tweede uitgawe (1986).
15. Saha S., Chandra T. J., *Preparation of pure and doped Zirconia Powders and their Characterization*; *Ceramics International*, 23 (1997) 159 - 164.
16. Beyer G. H., Koerner E. L., Olson E. H., *Conversion of zirconium sulfates to anhydrous zirconium tetrafluoride*; Ames Laboratory Iowa State College Ames, Iowa (1955).
17. Lubbe S. J., *Die Reaksie tussen Plasma Gedissosieerde Sirkoon en Hidrofluorsuur*. M. Sc. Tesis, Univ. Pretoria, (1996) 13.
18. Haughton L. F. *International Conference on Mineral Science and Technology*, Proceedings of Mintek, 50, Vol. 1 (1984).
19. Hancock J. D., *A Review of Conventional and Novel Processes for the Extraction of Zirconia*

- from Zircon.*; Minerals Sci. Engng. **9**, 1 (1977) 25 - 31.
20. Thorpe M. L., Wilks P. H., *Electric-Arc Furnace Turns Zircon Sand to Zirconia.*; Chem. Eng. **15** (1971) 117 - 119.
 21. McPherson R., Shafer B. V., *Spherulites and phase separation in Plasma-dissociated Zircon.*, J. Material Science, **19** (1984) 2696 - 2704.
 22. Nel J. T., *Treatment of a chemical, Zircon - Nat HF Roete.*, South African Patent application. Geregistreer in die naam van die Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika Beperk, Pat. Aansoek no. 95/10192, 30 Nov. 1995.
 23. Pickles C. A., McLean A., *Production of Fused Refractory Oxide Spheres and Ultrafine Oxide particles in an Extended Arc.*; Ceramic Bulletin, **62** [9] (1983) 1004 - 1009.
 24. Wong A. M., McPherson R., *The Structure of Plasma Dissociated Zircon.*, J. Mater. Science **16** (1981) 1732 - 1735.
 25. Evans A. M., Williamson J. P. H., *The Influence of Quenching rates on the Microstructure and properties of Plasma-Dissociated Zircon.*, J. Mater. Science. **14** (1979) 680 - 686.
 26. Williamson J. P. H., Evans A. M., *Investigations into the Characteristics and some Potential Industrial Applications of Plasma Dissociated Zircon, I. Physical and Chemical Characteristics.*; Trans J. Br. Ceram. Soc., **78** [4] (1979) 68 - 73.
 27. Lubbe S. J., *Die Reaksie tussen Plasma Gedissosieerde Sirkoon en Hidrofluoorsuur.* M.Sc. Tesis, Univ. Pretoria, (1996).
 28. Rakov E. G., Teslenko V. V., Tatarnikov A. V., *The pyrohydrolysis of Zirconium Tetrafluoride.*; Russian Journal of Inorganic Chemistry, **27** [10] (1982) 1406 - 1745.
 29. Clearfield, A., *Structural Aspects of Zirconium Chemistry*; Rev. Pure and Appl. Chem., **14**, 91 (1964).
 30. Brydges E., Prideaux R., Roper E. C., *Hydrofluozirconic Acid and the analysis of Zirconium Fluoride.*; (1926) 898 - 903.
 31. Gaudreau B., *Recherches sur le fluorure de zirconium et quelques-uns de ses dérivés.*; Revue de Chemie minerale, **2** (1965) 1.
 32. Niecko J., *A chlorine-free method of preparing zirconium compounds from zirconium concentrates.*; J. Serb. Chem. Soc. **53** [9] (1988) 521 - 529.
 33. Atkins R. M., Broer M. M., Bruce A. J., *Characterization and dehydration of zirconium tetrafluoride for glass preparation.*; J. Mater. Res. **3** (4) (1988) 781 - 786.
 34. Ewing K. J., Sanghera J. S., Miklos R. E., Sachon M. G., Peitersen L., Hart P., Aggarwal I.,

- Reaction of Zirconium Fluoride Monohydrate and Ammonium Bifluoride: Its Effect on Fluoride Glass Preparation and Quality.*; J. Am. Ceram. Soc. **72** [8] (1989) 1441 - 1443.
35. Bosman H. J. M., Kruissink J., Van der Spoel J., Van den Brink F., *Characterization of the Acid Strength of SiO₂ - ZrO₂ Mixed Oxides.*; J of Catalysis. **148** (1994) 660 - 672.
 36. Burtron H. D., *Effect of pH on the Crystal Phase of ZrO₂ Precipitated from Solutions and Calcined at 600 °C.*; Communications of the American Ceramic Society,(1984) C-168.
 37. Srinivasan R., Taulbee D., Davis H., *The Effect of Sulphate on the Crystal structure of Zirconia.*; Catalysis Letters **9** (1991) 1 - 8.
 38. Zhenhan L., Linziu Z., *Formation, Structure and Transformation of Hydrous Zirconia.*; Rare Metal, **9** [4], (1990) 296 - 301.
 39. Thompson R., *Speciality Inorganic Chemicals.*; The Royal Society of Chemistry Burlington House, London. (1980) 259.
 40. Gupta S., Tiwari J. S., *The Sorption of Anionic Dyes on Hydrated Zirconium (IV) oxide.*; Surface Technology, **23** (1984) 187 - 197.
 41. Solovkin A. S., Tsvetkova S. V., *The Chemistry of Aqueous Solution of Zirconium Salts (Does the Zirconyl Ion Exist?)*; Russian Chemical Reviews., **31** [11],(1962) 655 - 669.
 42. Inoue Y., Yamazaki H., *Studies of the hydrous Zirconium (IV) Oxide Ion Exchanger. I. Ion-Exchange properties and Effect on heat Treatment.*; Bull. Chem. Soc. Jpn. **60** (1987) 891 - 897.
 43. Sinha H. N., Houchin M. R., *Production of High Purity Zirconia from Zirconiferous Material.*; Pat application no. 874161, (1987).
 44. Houchin M. R., Jenkins D. N., Sinha H. N., *Production of high-purity zirconia for ceramics.*; Minerals, Material and Industry., 14th Congress of the council of Mining and Metallurgical Inst. Organized by IMM 1990-07-02.
 45. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 245.
 46. Strydom C. A., Pretorius G., *The thermal decomposition of zirconium sulphate hydrate.*; Thermochemica Acta, **223** (1993) 223 - 232.
 47. Thompson R., *Speciality Inorganic Chemicals.*; The Royal Society of Chemistry Burlington House, London. (1980) 260.
 48. Wainer E., *Preparation of compounds of Zirconium, Titanium and Hafnium.*; US Pat. 2,316,414 (1943).

49. Bell R. N., *Preparation of Carbonated Zirconium hydrate in Readily Filterable form, From Zirconyl Chloride.*; US Pat. 3,510,254 (1970).
50. Pokhodenko V. N., Fedoryako K. I., Tselik I. N., Sheka I. A., *The properties of basic Zirconium Carbonates.*; Rus. J. Inorg. Chem. **17**, [10] (1972) 1359 - 1362.
51. Gimblett F. G. R., Hussain A., Sing K. S. W., *Thermal and Related Studies of some basic Zirconium Salts.*; J. Thermal Anal. **34** (1988) 1001 - 1013.
52. Blumenthal, W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostrand Company, Inc., (1958) 125.
53. Henderson A. W., Higbie K. B., *An Improved method for Obtaining High-Purity Zirconium and Hafnium Oxides.*; Notes 76 (1954) 5878.
54. Perry C. H., Liu D. W., *Phase Characterization of Partial Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy.*; J. Am. Ceram. Soc., **68** [8] (1985) C 184 - C 187.
55. Yao T., Inui T., Ariyoshi A., *Novel Method for Zirconium Oxide Synthesis from Aqueous Solutions.*; J. Am. Ceram. Soc. **79**[12] (1996) 3329 - 3330.
56. Zeiss A. Z., Giesecke E. W., *Potential for industrial applications of locally produced zirconium chemicals.*; S. Afr. Tydskr. Chem., **50** [3], (1997).
57. Thompson R., *Speciality Inorganic Chemicals.*; The Royal Society of Chemistry Burlington House, London. (1980) 264.
58. Iler R. K., *The chemistry of silica.*; John Wiley & Son, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1979).
59. [Http://www.enc-consultancy.mcmail.com/TOC.html](http://www.enc-consultancy.mcmail.com/TOC.html).
60. Smart M., Anderson M., Leder A., Yoshida Y., *Silicates and Silicas, CEH Marketing Research Report.*, SRI International, California, Des. 1993.
61. Leathers J. F. M., Calvin D. W., *Method for distilling a ternary azeotrope of fluorosilicic acid, hydrogen fluoride and water.*; US Pat. 4 008 130 (1977).
62. Nickerson J. D., Burkert G. M., *Silica pigments from fluosilicic acid.*; Pat no. 3 271 107 (1963).
63. Krivak T., Okel T. A., *Reinforced precipitated silica.*; Pat. WO 91/19672 (1991) .
64. Iler R. K., *The chemistry of silica.*; John Wiley & Son, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1979) 554.
65. Coope B. M., *Synthetic silicas & silicon chemicals.*; Industrial Minerals (1989) 43 - 55.

66. [Http://www.rhone-poulenc.com/framu/nw972000.htm](http://www.rhone-poulenc.com/framu/nw972000.htm).
67. Gerhartz W., Yamamoto Y. S., Elvers B., Rounsaville J. F., Schulz G., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, Vol A 11, 310.
68. Thompson W. H., Worthington R. E., Stamper D. J., *Production of Hydrogen Fluoride.*, Pat. 1400862, 1975.
69. Cunningham G. L., *Production of silica free hydrogen fluoride.*, US Pat. 3,101,254. 1963.
70. Worthington R. E., O'Neill P. S., Hackett P. F. X., *Production of hydrogen fluoride.*, US Pat. 4,144,315. 1979.
71. Blake H. E., Stickney W. A., *Utilization of by-product Fluosilicic acid.*, Paper in the Proceedings of the third minerals waste utilization symposium, March (1972) 179 - 183.
72. Gernes D. C., Gatos L., King W. R., *Producing aluminium fluoride.*, US Pat. 3,057,681 (1962).
73. Dennis R. S., *High Value Fluorine and Silica Products from Phosphate Plant Pond Water.*, Advances in Phosphate fertilizer technology, AIChE Symposium series, No. 292, Vol.89, p 121.
74. Gerhartz W., Yamamoto Y. S., Elvers B., Rounsaville J. F., Schulz G., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*, Vol A 11, 307 - 348.
75. Sullivan T. J., Milligan C. H., James W., Gross A., *Manufacture of Fluoboric acid.*, US Pat. 2,799,559 (1957).

Hoofstuk 3.

Analitiese tegnieke gebruik vir die karakterisering van sirkoniumchemikalieë.

3.1. X-Straalfluoresensie.

Wateronoplosbare monsters bv. ZrO_2 , is m.b.v. X-Straalfluoresensiespektrometrie (Philips PW1404) analiseer. 'n Skematiese opstelling van die X-straalsisteem is verduidelik deur Lubbe¹. Dieselfde opstelling is ook tydens hierdie projek gebruik.

Dit is 'n algemene analitiese praktyk dat, indien 'n smeltproses gebruik word vir monstervoorbereiding, die smeltmiddel in 'n 5 - 10 keer oormaat teenwoordig moet wees. Dit veroorsaak dat die analiet baie verdun word, met voor-die-hand-liggende implikasies as spoorelementanalises in die mg/kg-vlak uitgevoer moet word. Tydens voorbereiding van die ZrO_2 -monsters is 0,6g analiet verdun tot 6g m.b.v. $Li_2B_4O_7$. Dit is vir ten minste 4 ure by 1100 °C gesmelt om volledige oplos van die monster te verseker. Twee tipes nie-benattingsmiddels moes tydens die smeltproses gebruik word. Normaalweg word KI gebruik, maar jodium steur direk op die Ti-analise. Hierdie voorbereidingstegniek is dus gebruik vir uraan- en thoriumanalises, terwyl 'n tweede voorbereiding gedoen is met KBr as nie-benattingsmiddel. Alle ander spoorelemente is m.b.v 'n KBr smelt bepaal.

As gevolg van die hoë sirkoniumkonsentrasies in 'n voorbereide monster, veroorsaak dit 'n steuring op die uraan- en thoriumanalises. Die sirkonium $L\alpha$ -lyn lê baie naby aan hierdie twee elemente se golflengtes. In beide gevalle word die Rh-Comptonpiek gebruik om die nodige korreksies aan te bring. Die Rh-piek is afkomstig vanaf die X-straalbuis, wat 'n Rh-anodeskyf bevat. Tydens die analise van alle ander spoorelemente is óf die $K\alpha$, óf $L\alpha$ -lynne gebruik. Geen sturings kon hier waargeneem word nie.

Tipiese spoorelemente wat op bereide ZrO_2 -monsters verlang word, is U, Th, Ti, Ca, Fe en P. Addisionele elemente wat hierby gevoeg is, was hoofsaaklik om kontaminasie vanaf PDS-bereiding, of tydens die oplosreaksie, vas te stel. Tabel 3.1 bevat die instrumentele kondisies

wat tydens die spoorelementanalises gebruik is.

Tabel 3.1. X-Straalfluoresensiespektrometriese analitiese kondisies.

Parameter	Zr	Hf	Si	Ti	Fe	Ca	P	Cu	Ni	U	Th
2θ (°)	136.73	40.01	108.84	86.24	57.58	113.23	141.02	65.54	48.67	37.34	39.25
Kristal	Ge	LiF 200	PET	LiF 200	LiF 200	LiF 200	Ge	LiF 220	LiF 200	LiF 220	LiF 220
Kollimator	Grof	Fyn	Grof	Fyn	Fyn	Grof	Grof	Fyn	Fyn	Fyn	Fyn
Detektor	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller	vloei-teller
Deteksie-limiete	1 %	50 mg/kg	300 mg/kg	100 mg/kg	100 mg/kg	100 mg/kg	100 mg/kg	200 mg/kg	200 mg/kg	30 mg/kg	20 mg/kg

Die akkuraatheid van die spoorelementresultate wat d.m.v. XSF bepaal is, word aanvaar as ongeveer 10 %, soos bepaal deur Pelindaba Analitiese Laboratoriums.

3.2. Induktiefgekoppelde Atoomemissiespektroskopie (IGP-AES).

Sirkonium is baie spektraalryk, wat die direkte analise van spoorelemente in 'n sirkoniummatrys, baie moeilik maak. Die keuse van 'n analitiese golflengte is dus baie belangrik om matryssteurings tot die minimum te beperk.

Verskeie maniere word gebruik om sirkonia in oplossing te bring, wat 'n voorvereiste is vir analises m.b.v. hierdie tegniek. Die maklikste en die vinnigste manier vir die oplos van sirkonia, is natuurlik die gebruik van hidrofluoorsuur. Hierdie tegniek skep probleme vir die instrument, deurdat die inlaatsisteam van kwarts gemaak is. Die HF moet dus verwyder word na oplos van die monster, of dit moet met behulp van 'n geskikte komplekseermiddel soos boorsuur komplekseer word. Die byvoeging hiervan verhoog egter die soutkonsentrasie van die oplossing en verhoog ook die moontlikheid van kontaminasie.

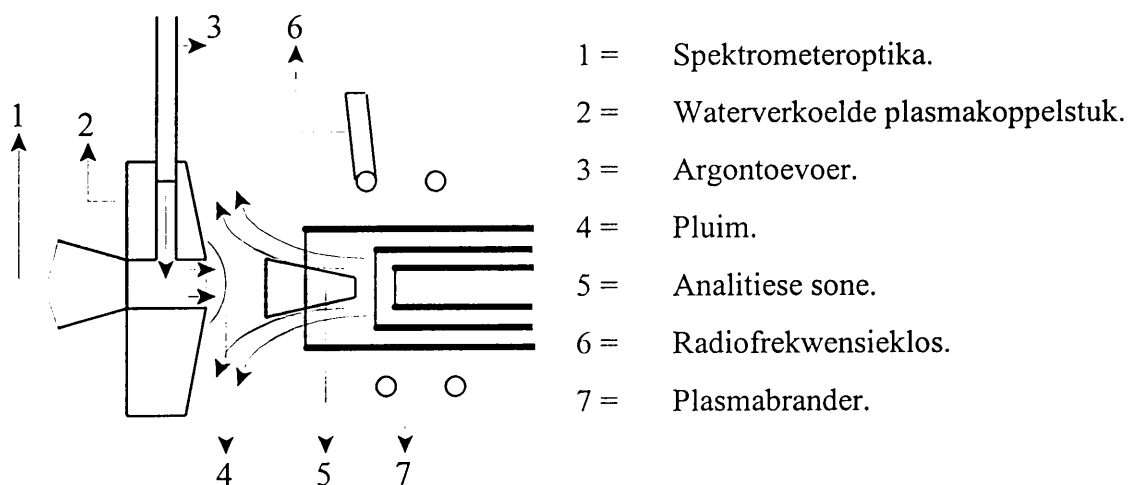
Oplos van sirkonia d.m.v. 'n smeltproses word die meeste gebruik. Tipiese smeltmiddels is $K_2S_2O_7$, Na_2O of $LiBO_2/H_3BO_3$ -, $Li_2B_4O_7/Li_2CO_3$ - en $Na_2B_4O_7/H_3BO_3/LiOH$ -mengsels. Platinakroesies word vereis by temperature hoër as $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Byvoeging van hierdie soute kan

baie maklik kontaminasie veroorsaak. Dit verhoog ook die soutkonsentrasie in die plasma.

Die matrys kan geskei word m.b.v. ekstraksie of ioonuitruiling. Van die spoorelemente word altyd in 'n minder of meerdere mate saam verwyder. So 'n metode kan ook nie op 'n roetinebasis gedoen word nie omdat sulke tegnieke baie tydrowend is.

'n Meer elegante oplosmetode is deur mikrogolfvertering te gebruik. 'n Monster word akkuraat geweeg in 'n PTFE-drukhouer. HF, (of indien nodig, ook ander minerale sure) word bygevoeg waarna die houer geseël word. Die mikrogolfkragstelling word geleidelik verhoog oor 'n tydperk van 10 minute waarna dit vir 'n verdere 10 minute by die hoë temperatuur en druk gehou word. Die houers word ontwerp om 'n temperatuur van hoogstens 280 °C en 'n druk van 1450 PSI te hanteer. Na afkoeling word die oormaat fluoried met H_3BO_3 komplekseer, waarna dit m.b.v. IGP-AES direk analiseer kan word. Hierdie analisemetode is meestal gebruik vir die wateronoplosbare monsters van hierdie projek, indien XSF nie gebruik kon word nie.

Die instrument wat gebruik is, is 'n aksiale plasma, "*Spectro-Flame EOP, (End on plasma)*"-tipe instrument van *Spectro Analytical Instruments*. 'n Baie groot verskil van hierdie instrument met normale IGP-AES, is dat die plasma dwars gedraai is en die emissie direk vanuit die middel van die plasma waargeneem word. Hierdie opstelling het verskeie voordele, waarvan die belangrikste is dat hoë analietsoutkonsentrasies byna geen invloed het op emissiegolflengtes nie. 'n Skematiese voorstelling word gegee deur Figuur 3.1.



Figuur 3.1. Aksiale plasmakonfigurasie.

Deteksielimiete wat deur hierdie opstelling verkry is, is 'n faktor 2 - 3 keer beter as wat met die konvensionele opstelling verkry word.

3.3. Natchemiese bepalings.

3.3.1. Sirkonium-amandelsuurpresipitasie.

XSF is onder andere gebruik om die sirkoniumkonsentrasie te bepaal in navorsingsmonsters. Indien daar sirkoniumanalises verlang word waarvan die tipe verbinding identifiseer moes word, asook indien die suiwerheid van finale ZrO_2 -monsters bepaal moes word, was die instrumentele tegniek nie voldoende nie.

'n Gravimetriese metode is deur Adams² ontwikkel om hoë konsentrasies sirkonium akkuraat te bepaal. Hierdie komplekseermiddel is spesifiek net vir sirkonium en hafnium.

Die belangrikste steuring, is as gevolg van die stabiele komplekse wat sirkonium met fluoried en sulfaat vorm asook die vorming van onoplosbare sirkoniumfosfaatverbindinge. Spesifieke skeidingsprosedures word gebruik om hierdie stabiele komplekse te breek alvorens die presipiteermiddel by die opgeloste sirkoniumoplossing gevoeg word. Die presipitaat word gedroog en omgeskakel na ZrO_2 by 1000 °C, waarna die finale sirkonium- plus hafniumkonsentrasie bereken word. Die antwoord word bereken as sirkoniumkonsentrasie, maar dit sluit die hafniumkonsentrasie ook in.

3.3.2. H_2SiF_6 , H_2ZrF_6 en HF-bepaling in die moederloog.

Tydens die bepaling van hierdie drie produkte in oplossing, word 'n indirekte metode gebruik vir die berekening van die vry HF-konsentrasie.

'n Totale suurtitrasie word uitgevoer deur die byvoeging van 'n oormaat NaOH. Die oormaat NaOH word terugtitreer met swaelsuur en fenolftaleïn as indikator. Hierna word die silikonkonsentrasie spektrofotometries bepaal m.b.v. die blou ammoniummolibdaatkompleks soos beskryf deur Jolles³. Deur middel van hierdie analise, word die H_2SiF_6 -konsentrasie bereken.

Die sirkonium in oplossing word bepaal m.b.v. 'n EDTA-titrasie soos beskryf deur Merck⁴. Weereens moet die fluoried vanaf die sirkonium verwyder word. Vir hierdie doel word die monsters drooggedamp met perchloorsuur. 'n Oormaat EDTA word by die reaksiemengsel gevoeg waarna dit terugtitreer word met gestandaardiseerde FeCl₃ en sulfosalisielsuur as indikator.

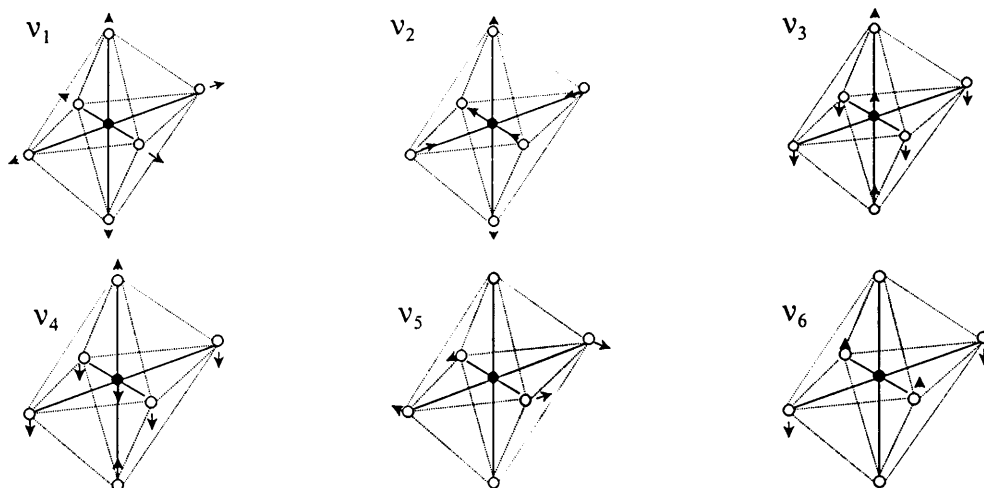
Die H₂ZrF₆-konsentrasie word bereken d.m.v. die EDTA-getitreerde Zr-oplossing. Die totale fluoriedkonsentrasie word bereken vanaf die totale suurtitrasie. D.m.v. 'n eenvoudige aftrekberekening kan die hoeveelheid vry HF in die moederloog bereken word. Hierdie waarde is gewoonlik kleiner as 1 % indien die reaksie stoigiometries uitgevoer word.

'n Titrasiemetode m.b.v. 'n HF-bestande pH-elektrode word in Hoofstuk 4 bespreek. Die resultate wat hiermee verkry is, vergelyk baie goed met die metodes wat hier bespreek word.

3.4. Infrarooi- en Ramanspektroskopie.

Infrarooispektroskopiese metodes kan nie gebruik word indien die produk HF bevat nie. Dit is dus net gebruik by HF-vrye verbindings soos K₂ZrF₆ en H₂ZrO(SO₄)₂·3H₂O.

Hierdie tegnieke is veral gebruik by die identifisering van hekasfluoriedes (MF₆²⁻). Die simmetrie van hierdie molekules is gewoonlik oktahedries, veral in gevalle waar die kation 'n alkaliemetaal is en interaksie tussen die kation en anioon minimaal is. Hierdie molekules het ses normaalvibrasiesmodos⁵.



Vibrasies ν_1 , ν_2 en ν_3 is Ramanaktief terwyl ν_3 en ν_4 infrarooi aktief is.

Die massa van die sentrale atoom is swaar genoeg sodat alle vibrasies in die golflengtegebied onder 650 cm^{-1} waargeneem kan word. Volgens Ferraro⁵ het die oksidasietoestand van die metaalioon het 'n groot invloed op die ν_3 vibrasie soos waargeneem kan word by $\text{ReF}_6^{2-} = 541 \text{ cm}^{-1}$, $\text{ReF}_6^- = 627 \text{ cm}^{-1}$ en $\text{ReF}_6 = 715 \text{ cm}^{-1}$. 'n Afname in die frekwensie van ν_3 en ν_1 vibrasies word waargeneem indien die metaalioon toeneem in massa vir 'n spesifieke groep in die periodieke tabel. Vir die groep IV heksafluoriedes, is die verhouding vir die ν_1 vibrasie, $\text{TiF}_6^{2-} > \text{ZrF}_6^{2-} \approx \text{Hf}_6^{2-}$. Die ν_3 vibrasiefrekwensie neem af vanaf die eerste oorgangsmetaalgroep na die tweede en na die derde bv. $\text{NiF}_6^{2-} = 654 \text{ cm}^{-1}$, $\text{PdF}_6^{2-} = 602 \text{ cm}^{-1}$ en $\text{PtF}_6^{2-} = 583 \text{ cm}^{-1}$ en neem toe soos wat die aantal *d*-elektrone toeneem, $\text{ReF}_6^{2-} = 541 \text{ cm}^{-1}$, $\text{OsF}_6^{2-} = 548 \text{ cm}^{-1}$, $\text{IrF}_6^{2-} = 568 \text{ cm}^{-1}$ en $\text{PtF}_6^{2-} = 583 \text{ cm}^{-1}$.

Die infrarooi-apparaat wat in hierdie studie gebruik is, is 'n *Bomen, MB-series* instrument asook 'n *Magna 550* spektrometer wat gekoppel is aan 'n *MTEC photoacoustics, model 200* spektrometer. Die monster, as 'n fyn droë poeier, is in die monsterkoppie geplaas. Die monsterkamer is gespoel met droë stikstof waarna die spektrum opgeneem is. Soos reeds genoem, kon hierdie tegnieke nie gebruik word met monsters wat vry HF bevat nie. Die detektor van die *MTEC photoacoustics* spektrometer kan baie maklik beskadig word, wat dit dan nutteloos maak vir verdere spektra-opnames.

Die Ramanspektra is opgeneem deur 'n Dilor XY multikanaalspektrometer. 'n Argonlaser, Innova Model 305 met golflengte 514 nm is deurgaans gebruik.

3.5. Termogravimetrie

Indien 'n monster *A*, in 'n inerte atmosfeer verhit word, kan dit 'n verandering in kristalstruktuur ondergaan, sinter, smelt of sublimeer. Indien die intermolekulêre kragte swak is, kan dit selfs ontbind om nuwe produkte te vorm wat vlugtig mag wees by die temperatuur waar *A* ontbind.

Die tipe instrument wat gedurende hierdie studie gebruik is, is 'n *Perkin-Elmer, System 4*, tipe.

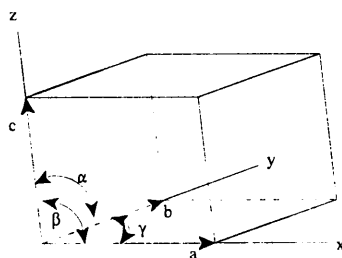
‘n Monster met massas tussen vyf en tien milligram, word in ‘n Pt-kroesie geweeg waarna verhitting teen ‘n tempo van 5 °C per minuut geskied. Die spektrum is opgeneem m.b.v. ‘n gerekenariseerde opstelling. ‘n Keuse kan uitgeoefen word tussen ‘n inerte- of ‘n lugatmosfeer. Indien nodig is verdere dataverwerking m.b.v. die Lotus 123 rekenaarprogram gedoen.

3.6. X-Straaldiffraksiespektrometrie. (XSD)

Die sewe kristalstrukture, volgens Stout⁶, word gewys in Tabel 3.2 met Figuur 3.2 as ‘n voorstelling van die eenheidsel.

Tabel 3.2. Sewe kristalstrukture.

Struktuur	Onafhanklike parameters	Parameters	Kristalsimmetrie
Triklinies	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$
Monoklinies	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$2/m$
Ortorombies	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
Tetragonaal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
Rombohedries	2	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$3m$
Heksagonaal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
Kubies	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m\bar{3}m$



Figuur 3.2. Eenheidsel.

Die identifisering gedurende hierdie werk is gedoen met ‘n Siemens D500-instrument met ‘n $\theta - 2\theta$ konfigurasie. Die monster beweeg teen ‘n hoek θ terwyl die detektor teen ‘n 2θ -hoek draai. Die Cu-golflengte, 1.5406 Å, is gebruik met ‘n 30 mA en 40 kV kragstelling.

3.7. Verwysings.

1. Lubbe S. J., *Die Reaksie tussen Plasma Gedissosieerde Sirkoon en Hidrofluorsuur.*, M. Sc. Tesis, Univ. Pretoria (1996) 64.
2. Adams R. W., Holeness H., *A Thermogravimetric study of the mandelates of Zirconium and Hafnium.*, J. Anal. Chem., **89**, 603, (1954) 1062.
3. Jolles A., Neurath F., Z. Angew. Chem. **11**, (1898) 315.
4. Merck Standards., Published by E. Merck, Darmstadt, (1971) 966.
5. Ferraro J. R., *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds.*, Plenum Press, New York, (1971) 119.
6. Stout G. H., Jensen L. H., *X-ray Structure Determination.*, The Macmillan Company, Collier-Macmillan Limited, London, (1968) 39.

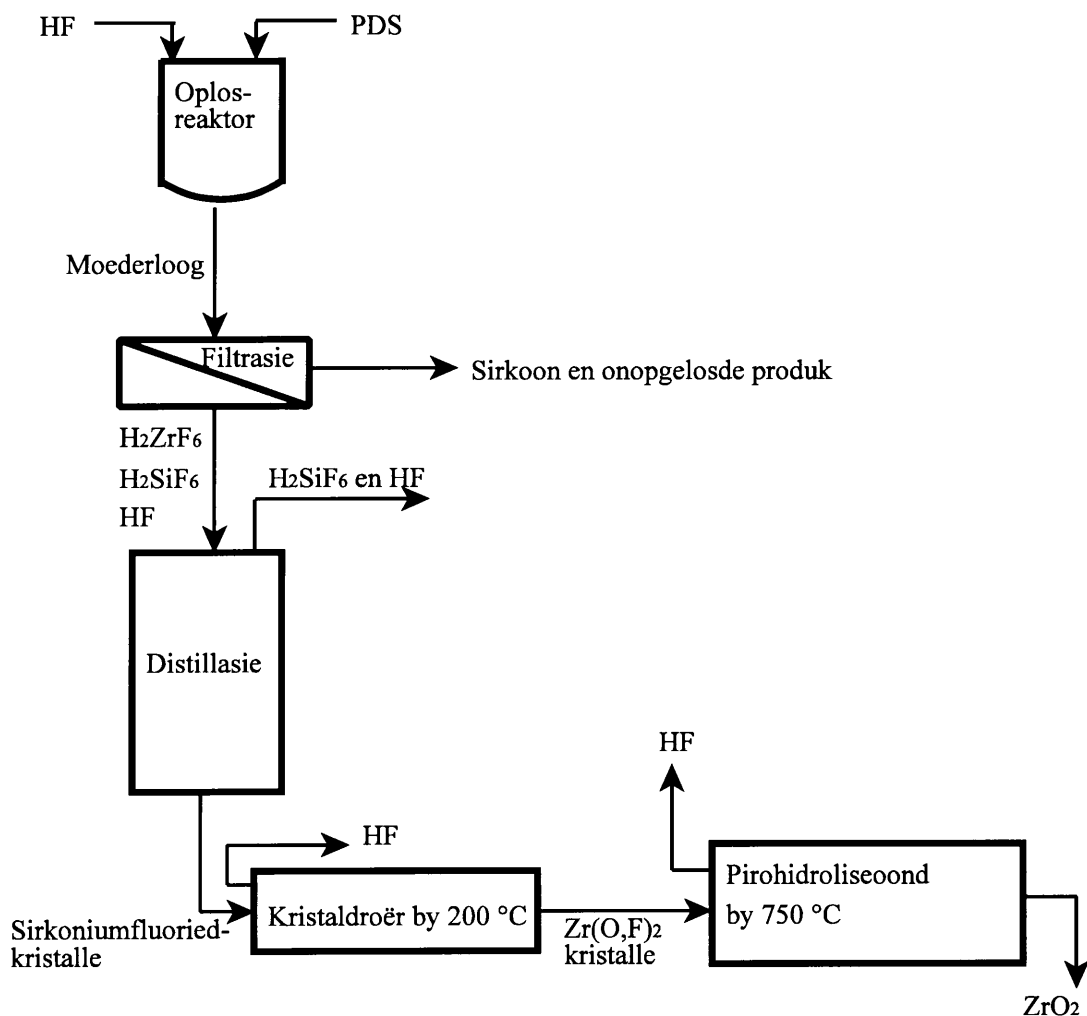
Hoofstuk 4.

Karakterisering van die AEK

chemiese prosesseringstegnieke vir sirkonium.

4.1. Inleiding t.o.v. die AEK-proses.

Soos wat in Hoofstuk 2 genoem is, word PDS opgelos in HF. Die H_2SiF_6 word distilleer met die gepaardgaande kristallisering van sirkoniumfluoriedkristalle. Hierdie kristalle word na die finale produk, ZrO_2 gepirohidroliseer. 'n Skematiese voorstelling van die proses word gewys in Figuur 4.1.



Figuur 4.1. Skematiese voorstelling van die AEK-sirkoonveredelingsproses.

Die proses word in hierdie hoofstuk oorsigtelik beskryf t.o.v. kinetika, termodinamika en die invloed van 'n oormaat HF tydens die oplosproses. Vir 'n meer detail beskrywing t.o.v. hierdie parameters, word die leser verwys na Lubbe.⁽³⁾ Daar word gekyk na die invloed van suiwerheid van die sirkoniumfluoriedkristalle as 'n funksie van indamping, asook na die verwydering van die radioaktiwiteit vanuit die moederloog d.m.v. 'n mikrofiltreersisteem.

Soos in Hoofstuk 2 genoem, word die distillasie van die moederloog gedoen by die HF-, H₂SiF₆-, water-aseetroop. Hierdie distillasiekondisies word breedvoerig bespreek in terme van konsentrasies van die verskillende produkte. Volgens Leathers¹ is die aseetroop van 'n mengsel van HF, water en H₂SiF₆ onderskeidelik 10 dele, 54 dele en 36 dele. Die belangrikste punte is:

- Die produkte met lae kookpunt soos HF en water distilleer eerste oor.
- Die aseetroop kook by 116 ± 2 °C.
- H₂SiF₆ sal eers distilleer sodra die aseetroop bereik word.
- Water en HF moet aanvanklik in oormaat teenwoordig wees.
- Lae konsentrasies HF veroorsaak dat H₂SiF₆ saam distilleer word.
- Te min water sal meebring dat HF en H₂SiF₆ saam distilleer word totdat die aseetroop bereik word.

Raman-identifisering van die twee tipes sirkoniumfluoriedkristalle wat vorm tydens afkoeling, word bespreek en 'n moontlike verklaring word gegee vir die vorming van die gelagtige kristaltipe.

'n Alternatiewe oplosproses vir PDS is ondersoek. Sodoende kan fluoriedherwinning vergemaklik word indien fluoried nie as HF herwin moet word vir hersirkulering in die oplosproses nie.

4.2. **Die bepaling van die omsettingsgraad van PDS.**

Suid Afrika se twee grootste verskaffers van sirkoon is Richards Bay Minerals in Kwazulu Natal, en Namakwa Sands in die Wes Kaap. Sirkoon vanaf hierdie verskaffers word deur middel van 'n plasmaproces omgeskakel na plasma gedissosieerde sirkoon (PDS) volgens die

onderstaande reaksie:



Die omsetting vanaf sirkoon na PDS volgens die AEK-proses is nie volledig nie. Omsettingsgrade van tussen 80 % - 95 % word algemeen verkry, afhangende van o.a. die plasmakondisies, voertempo en partikelgrootte van die sirkoon.

Tabel 4.1 bevat die tipiese elementkonsentrasies van PDS wat deur die AEK gebruik word vir die bereiding hoë suiwerheid ZrO_2 . Hierdie uitgangstof sirkoon, is afkomstig vanaf Richard Bay Minerals. Soos gesien kan word verskil die omsettingsgraad van die PDS in hierdie monsters. Die ongedissosieerde sirkoon is saam met die PDS analiseer. Tydens dissosiasie in die plasma vind geen suiwering / kontaminasie van die PDS plaas nie. Dit impliseer dat die PDS dieselfde is as die uitgangstof, sirkoon. Die verskil in resultate kan toegeskryf word aan onhomogeniteit van die monsters.

Tabel 4.1. Tipiese elementkonsentrasies in PDS wat deur AEK gebruik word as uitgangstof.

Tipiese elemente	78 % PDS	89 % PDS	91 % PDS
Zr %	49.9	48.8	48.8
Si %	15.3	15.0	15.2
Hf %	1.2	1.2	1.4
mg Ti/kg	1150	1146	1230
mg Fe/kg	348	450	463
mg P/kg	404	398	540
mg Ca/kg	351	385	737
mg U/kg	222	215	261
mg Th/kg	109	122	119
Totale aktiwiteit	39 Bq/g	31 Bq/g	34 Bq/g

Sirkoon is chemies inert, maar PDS daarenteen, word maklik deur hidrofuoorsuur (HF)

opgelos.

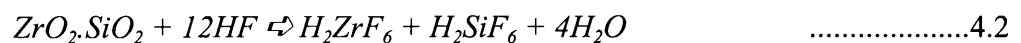
'n Studie is deur Lemmer² gedoen om die optimum kondisies vir die oplos van PDS in 40 % (m/m) oormaat HF te bepaal. Die invloed van omsettingsgraad, HF-konsentrasie en reaksietyd is ondersoek.

Indien die temperatuur van die HF-oplossing laer as 50 °C is, is 'n troebel oplossing verkry. Dit dui op onvolledige oplos van die PDS. 'n Metode waarop besluit is, is om 5 gram PDS in 100 ml 40 % HF (m/m) te gebruik in alle eksperimente. Die reaksiekondisies wat die beste resultate gegee het, was met 40 % HF (m/m) by 'n reaksietemperatuur van 70 °C. Die oplossing is by hierdie temperatuur gehou vir 60 minute. By hierdie reaksiekondisies is alle PDS volledig opgelos.

Na dekantering van die HF-sirkoniumloog, is die sirkoon in 'n Goochkroesie met porositeit 4, filtreer en gewas. Na droging by 150 °C vir 60 minute is die massaverskil bepaal en sodoende die omsettingsgraad van die PDS bereken.

4.3. Die kinetika van die oplosreaksie.

Die reaksie wat deur Lubbe³ bestudeer is vir die bepaling van die kinetiese, sowel as die termodinamiese eienskappe, is:



Die kinetika is bestudeer in terme van die omsettingsgraad en partikelgrootte van die PDS. Die eksperimente is gedoen by vier verskillende HF-konsentrasies en temperature. Daar is ook gevind dat die SiO₂-gedeelte vinniger oplos as die ZrO₂-gedeelte. Sien ook Figuur 2.1.

'n Toename in aktiveringsenergie met 'n toename in partikelgrootte is waargeneem, daarenteen is 'n afname waargeneem met 'n afname in dissosiasiegraad van die PDS. Hierdie waarneming word verklaar aan die hand van die verskil in volume tot oppervlakverhouding van partikels van verskillende dissosiasiegrade.

'n Tempowet is afgelei vanaf hierdie resultate waarvan die teoretiese model baie goed

korreleer met die eksperimentele resultate.

$$[Zr] = [Zr]_{\infty}(1 - e^{-k_2[HF]t}) \quad \dots\dots\dots 4.3$$

waar

$$k_2 = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad \dots\dots\dots 4.4$$

met

$$A \quad \rightarrow \quad 3.46 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{min}^{-1}$$

$$\Delta E \quad \rightarrow \quad 78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.4. Die termodinamika van die oplosreaksie.

Die reaksie soos in vergelyking 4.2, is baie eksotermies. Indien PDS by HF gevoeg word, styg die temperatuur baie vinnig tot kookpunt. Verliese van die moederloog kan so ontstaan deurdat die volume baie vinnig styg a.g.v. bruising van die oplossing, en dan oor die wande van die reaktor kan spoel.

Om hierdie probleem te oorbrug, moet die reaksietemperatuur beheer word sodat die oplossing nie spontaan begin kook nie. Hierdie beheer kan gedoen word d.m.v. hitteduikers in die reaksiemengsel, of die voertempo van die PDS in die reaksiemengsel kan verlaag word. Om veiligheidsredes is besluit dat die aanleg by 70 °C bedryf sal word. Op grond van hierdie besluit, is die entalpie van die reaksie by 70 °C bepaal.

Die entalpie is ook bepaal by temperature vanaf 30 °C tot 80 °C. Vanaf ongeveer 60 °C is herhaalbare waardes verkry. By laer temperature het die waardes gedaal. Alhoewel herhaalbaarheid verkry is, was alle PDS nie omgeskakel na H₂ZrF₆ en H₂SiF₆ nie. Die oplossing het telkens troebel vertoon en 'n onoplosbare produk, genoem die witfraksie, kon uit die oplossing filtreer word.

Hierdie verskynsel kan daarop dui dat die hoeveelheid HF, soos in reaksie 4.2 gewys is, nie genoeg is nie. Die dryfkrag van die reaksie na regs word laer met 'n afname in HF-konsentrasie. Die entalpie is ook bepaal met 'n oormaat HF sodat verseker kan word dat alle PDS opgelos word. Die resultate hiervan word weergegee in Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Entalpiewaardes van die oplosreaksie by verskillende HF-konsentrasies.

Reaksiekondisies	Entalpie kJ.mol ⁻¹
Stoigiometriese HF konsentrasie (70 °C)	224
Oormaat HF (80 °C)	329 ± 5

Om dus die temperatuur te verhoog indien HF stoigiometries by die reaksiemengsel gevoeg is, sal nie die opbrengs van die produk verhoog nie. Dit kan slegs gedoen word deur die HF-konsentrasie te verhoog.

4.5. Stoigiometrie van die reaksie.

4.5.1. Invloed van die HF-konsentrasie op die hoeveelheid onopgeloste produk.

Die stoigiometrie van die reaksie is ondersoek op grond van die hoeveelheid onopgeloste produk wat telkens verkry word nadat die reaksie stoigiometries by 70 °C laat reageer is. PDS met 'n omsettingsgraad van 91% is gebruik om die hoeveelheid ongereageerde sirkoon tot die minimum te beperk.

Die reaksie is na 'n sekere tydskuur, deur die byvoeging van boorsuur (H₃BO₃) wat alle vry fluoried komplekseer, gestop.



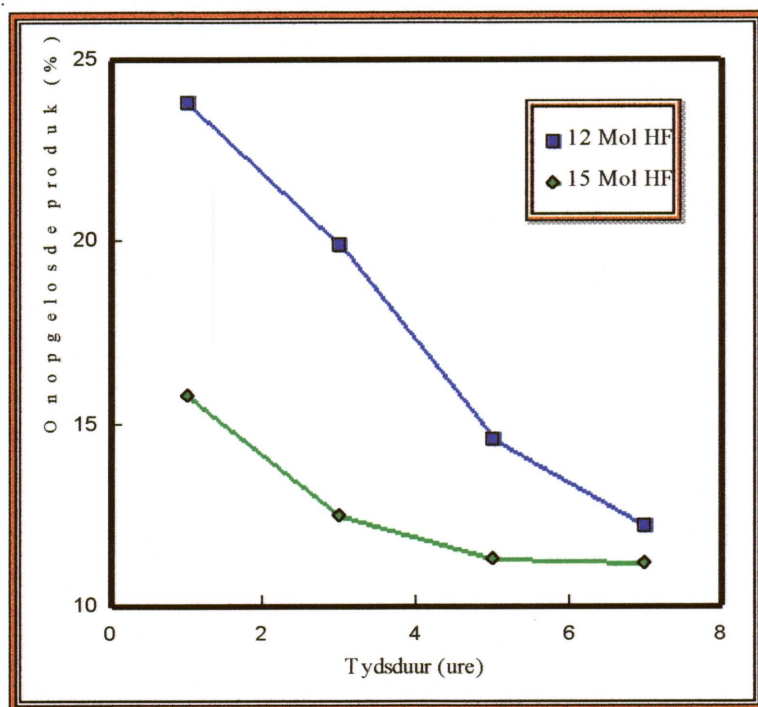
Sodoende word verdere oplos van die sirkonia verhoed. Die reaksiemengsel is ook so gou moontlik afgekoel sodat die reaksietempo verlaag kon word.

Die ongereageerde produk is met behulp van dekantering gewas en filtreer. Na droging is hierdie massa uitgedruk as 'n persentasie van die oorspronklike PDS-beginmassa. Hierdie resultate word weergegee in Tabel 4.3. Hieruit kan gesien word dat die stoigiometriese reaksie, selfs na sewe ure nog nie volledig gereageer het nie, alhoewel daar 'n afplating waargeneem kan word. Dit is belangrik om te onthou dat hierdie waardes ook die 9 % ongereageerde sirkoon bevat. Vandaar die rede dat die hoeveelheid onopgeloste produk soos gewys in Tabel 4.3, nie 0 % word nie.

Dieselfde eksperiment is herhaal maar die hoeveelheid HF is verhoog na 15 mol per mol volledige gedissosieerde sirkoon. Na ongeveer vier ure was daar geen verdere afname in die hoeveelheid onopgeloste produk nie. Die resultate van hierdie eksperimente word grafies voorgestel deur Figuur 4.2.

Tabel 4.3. Hoeveelheid onopgeloste produk met onderskeidelik 12 mol en 15 mol HF. Die eksperimente is uitgevoer by 70 °C.

Tydsduur (uur)	% Onopgeloste produk. (12 mol HF)	% Onopgeloste produk. (15 mol HF)
1	24	16
3	20	13
5	15	11
7	12	11



Figuur 4.2. Vermindering van onopgeloste produk met 'n verhoging in HF-konsentrasie.

Die opbrengs van die finale produk, indien 12 mol HF as korrek aanvaar word vir 100 % PDS, word baie verlaag vir 'n korter reaksietyd. Die verskil in die hoeveelheid onopgeloste

produkt tussen 12 mol en 15 mol HF na sewe ure, kan toegeskryf word aan die vorming van die sogenaamde witfraksie.

Tydens die bepaling van die kinetika van die reaksie het Lubbe³ verwys na die feit dat dit wil voorkom asof die HF-konsentrasie in die tempowet tot die mag 1,63 verhef moet word. Indien dit as korrek aanvaar word, behoort 19 mol HF die korrekte hoeveelheid oplosmiddel te wees. Alhoewel 12 mol HF stoigiometries korrek is, word 'n oormaat HF benodig om die dryfkrag van die reaksie na regs te verhoog.

4.5.2. **Suiwering van die gevormde moederloog t.o.v. radioaktiwiteit.**

Daar is onteenseglik bewys dat die suiwerheid van die finale sirkonia beïnvloed word indien alle PDS opgelos word met 'n oormaat HF.

Hierdie waarneming is aanvanklik gedoen deur die finale produk, ZrO_2 , wat geen suiweringsstappe ondergaan het nie, se totale aktiwiteit te vergelyk met die van die PDS. 'n Baie hoër aktiwiteit is waargeneem in die witfraksie na filtrasie.

'n Eksperiment is op aanleg skaal gedoen met 600 kg PDS waar die onopgeloste produk met sukses vanuit die moederloog filtreer is. Die onopgeloste produk is gewas met water om verdere wateroplosbare sirkoniumverbindings te verwyder waarna dit gedroog en gemaal is. 'n Tweede monster is verkry met kristallasie wat gedoen is d.m.v. totale indamping van die moederloog. Dit is omgeskakel na sirkonia by 750 °C.

Beide monsters is analiseer m.b.v. *MPC 9310 Low level Alpha/Beta counter* van *Protean Instrument Corporation*. Die kalibrasie van die instrument is gedoen met standarde waarvan die hoogste totale aktiwiteit ongeveer 2000 Bq/g is.

Met monstervoorbereiding vir die instrument, word die monsters weer gemaal tot 'n baie fyn poeier. Die rede is dat alfa-partikels baie maklik afgeskerm kan word. Indien baie fyn partikels gebruik word, word afskerming tot die minimum beperk wat 'n verteenwoordigde analiseresultaat verskaf.

Resultate van die eksperiment word weergegee in Tabel 4.4.

Tabel 4.4. Suiwering d.m.v. die onopgeloste produk.

Monster	Totale aktiwiteit (Bq/g)
PDS uitgangstof	35
ZrO ₂	25
Filtreerde witfraksie	~5000

As gevolg van die hoë aktiwiteit van die witfraksie, moet dit met sorg hanteer word. Die waarde hierop word benader deurdat dit bokant die kalibrasie van die instrument is. As gevolg van die filtrasietegniek, kon die massa witfraksie nie bepaal word nie, deurdat dit weer met baie water vanuit die filterdoek gewas moet word. Normaalweg word ongeveer 3 % witfraksie waargeneem, afhangende van die reaksietyd by 70 °C. In hierdie geval was die reaksietyd ongeveer twaalf ure.

Die mikrofiltreersisteem bestaan uit 'n dubbellaag polipropileendoek, inmekaar geweef om individuele pype, met 'n radius van ongeveer 10 mm, in die "gordyn" te vorm. Die moederloog met die witfraksie word in hierdie pype gepomp terwyl die ander punt van die pype geseël is, sodat die vloeistof deur die polipropileendoek filtreer. Die witfraksie pak saam aan die binnekant van die pype totdat 'n dik laag gevorm word. Hierdie laag witfraksie tree dus op as 'n filtreermedium totdat 'n helder vloeistof deur die polipropileendoek filtreer word. Die filtreerde moederloog word telkens sirkuleer in hierdie pype totdat alle witfraksie uitfiltreer is.

Volgens die resultate in Tabel 4.4, word die totale aktiwiteit met 'n faktor 0.7 verlaag deur nie alle produk op te los nie. Hierdie verskynsel word dus tot voordeel van die finale produk gebruik. Die meganisme word verklaar aan die hand van twee reaksies. Die eerste is presipitasie van die radioaktiewe elemente op die onopgeloste produk, en die tweede is dat hierdie elemente baie onoplosbaar is in die reaksiemengsel, en dat dit uitfiltreer kan word. Radioaktiewe elemente (U en Th) wat as die oksied in die PDS bestaan, word baie stadig opgelos deur die HF. Indien die moederloog dus filtreer word, ko-presipiteer hierdie

onopgelosde partikels op die onopgelosde sirkoon of gedeeltelik opgelosde sirkonia sodat dit uit die vloeistof filtreer kan word.

Hierdie onopgelosde produk is analiseer vir ander spoorelemente om vas te stel of suiwing t.o.v. ander kontaminante ook plaasvind. Die resultate word weergegee in Tabel 4.5.

Soos gesien kan word, word baie hoë konsentrasies van veral die radioaktiewe elemente waargeneem. Hierdie elemente word dus nie maklik opgelos in die HF-oplosmiddel nie, wat dit filtreerbaar maak. 'n Baie interessante waarneming wat gemaak is, is 'n hoë yttriumkonsentrasie wat ook uitfiltreer word. Indien hierdie produk suksesvol vanuit die onopgelosde produk isoleer kan word, kan dit gebruik word vir die bereiding van gestabiliseerde sirkonia, wat 'n verdere kostebesparing op die projek meebring.

Tabel 4.5. Samestelling van die onopgelosde produk, genoem die witfraksie.

Element	Konsentrasie
Zr	32.9 %
Hf	0.3 %
Si	0.7 %
Ti	<100 mg/kg
Ca	2.3 %
P	<100 mg/kg
U	2.4 %
Th	2.3 %
Y	8 %
Fe	494 mg/kg

Daar moet dus 'n kompromie getref word tussen die suiwing van die moederloog, en die opbrengs van sirkonia as gevolg van die hoeveelheid onopgelosde produk wat vorm. Meer HF word tydens die oplosproses gebruik, maar die rede hiervoor sal onder die distillasieproses bespreek word.

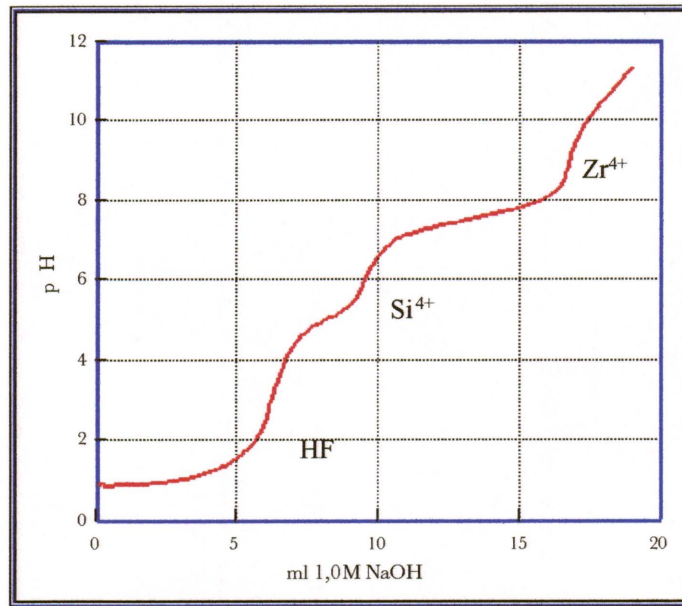
4.6. **Karakterisering van die H_2ZrF_6 / H_2SiF_6 -moederloog.**

Aangesien die produkte van die oplosproses albei suureienskappe besit, kan dit potensiometries titreer word om die onderskeie konsentrasies van die sirkonium (Zr^{4+}) en silikon (Si^{4+}) te bepaal. Tydens die berekening van die konsentrasies van die produkte, word daar aangeneem dat die sirkoniumsuur bestaan as H_2ZrF_6 in oplossing.

'n HF-bestande pH-elektrode, wat verskaf is deur *Laboratory & Scientific Equipment Co. Pty. Ltd*, is tydens die titrasie gebruik. Die verwysingselektrode is in 'n plastiekomhulsel geplaas met 'n PTFE membraan. Sodoende word die glas vanaf die korrosiewe mengsel beskerm.

Ongeveer 2 gram H_2ZrF_6 / H_2SiF_6 -moederloog is akkuraat geweeg in 'n PTFE beker. Dit is verdun na 100 ml sodat die elektrodes volledig met die oplossing kontak maak. Die monstermassa moet nie te groot wees nie aangesien Si^{4+} direk na die HF titreer word. Indien hoë konsentrasies gebruik word, mag SiO_2 op die elektrode neerslaan wat die Zr^{4+} titrasie nadelig kan beïnvloed. Die oplossing is verhit tot 50 °C sodat die kinetika van die neutraliseringsreaksie verhoog word. Hierna is dit potensiometries met 1,0M NaOH titreer. Indien die oplossing nie verhit word nie, moet die byvoegings van die NaOH baie stadig gedoen word, anders word die reaksiemengsel baie maklik oortitreer. 'n Tipiese titrasiekurwe word weergee deur Figuur 4.3.

H_2SiF_6 en H_2ZrF_6 bestaan as $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{HF}$ en $\text{ZrF}_4 \cdot 2\text{HF}$. Tydens die eerste eindpunt word hierdie twee mol HF van beide produkte saam titreer, sowel as enige vry HF wat in die oplossing teenwoordig mag wees. Tydens die berekening van die konsentrasie vry HF, moet hierdie vier mol HF afgetrek word om die werklike hoeveelheid vry HF in die oplossing te bereken.



Figuur 4.3. Potensiometriese titrasiekurwe van 'n H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 en HF-mengsel.

4.6.1 Identifisering van kristalle na indamping van die moederloog.

Hierdie metode is gebruik vir die identifisering van die sirkoniumfluoriedkristalle wat verkry is na kristallisering. Verskeie titrasies is gedoen direk na kristallisering maar herhaalbaarheid van die HF-konsentrasie kon nie verkry word nie. Die rede is dat die H_2SiF_6 tydens distillasie ontbind in SiF_4 en 2HF . Baie van hierdie HF word as vry HF saam met die sirkoniumfluoriedkristalle geassosieer. Hierdie titrasie kan nie onderskei tussen die HF wat assosieer is met die sirkonium, en die vry HF nie.

Die kristalle is toegelaat om by kamertemperatuur lugdroog te word vir vier weke sodat alle vry HF wat assosieer is met die kristalle, kan verdamp. Hierdie kristalle is onder geen omstandighede blootgestel aan enige hittebehandeling nie. Die kristalle was na hierdie tyd nog steeds wateroplosbaar. Hierdie eienskap gaan verlore sodra dit gedroog word, want $\text{ZrF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ of 'n ZrOF_2 -tipe verbinding word dan gevorm.

Tydens die titrasie van hierdie lugdroog H_2ZrF_6 -kristalle kon geen Si^{4+} eindpunt waargeneem word nie. Alle H_2SiF_6 wat dus ook nog teenwoordig was, het ook in hierdie drogingstyd

verdamp.

Met die berekening van die molverhoudings, is die verbinding identifiseer as



Die teoretiese hoeveelheid sirkonium in hierdie verbinding is 34.4% teenoor die waarde van 33.0 ± 0.1 % verkry d.m.v. die titrasie. Hierdie verbinding stem baie ooreen met Waters⁴ se diagram vir die droging van sirkoniumfluoriedkristalle. Alhoewel hy nie temperature aangee vir sy verskillende drogingstappe nie, kan aanvaar word dat dit verskillende lugdrogingstye is wat gebruik was.

4.7. **Kristallisatie van sirkoniumfluoriedkristalle vanuit die moederloog.**

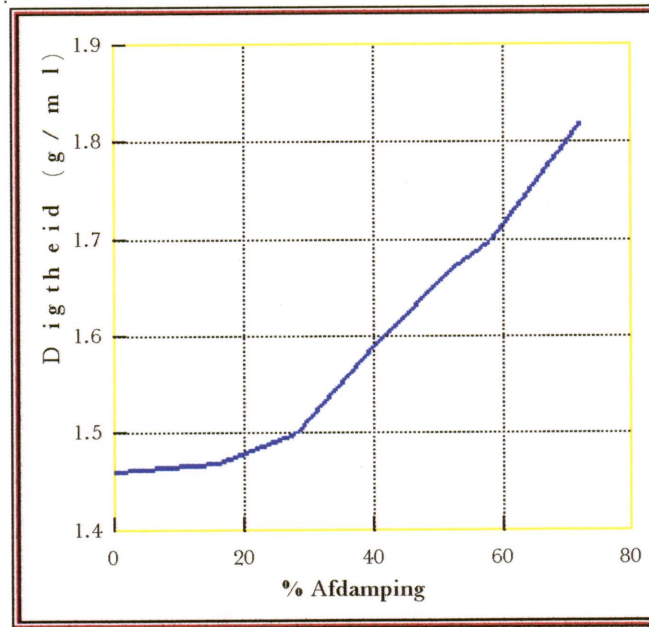
4.7.1. **Digtheidsbepaling van die moederloog.**

Net soos wat in die vorige paragraaf genoem is dat die suiwerheid van die moederloog bepaal word deur die hoeveelheid onopgeloste produk, so bepaal die hoeveelheid indamping van die moederloog ook die suiwerheid van die finale produk. Kristalle wat gevorm word met min afdamping, is suiwerder as wanneer volledige indamping van die oplossing plaasvind.

Om die hoeveelheid indamping te monitor met konvensionele metodes, is baie moeilik deurdat die damp wat gevorm word, baie ryk is aan HF wat enige glasapparaat beskadig. Daar is besluit om die soortlike gewig (SG) van die oplossing by verskillende afdampingskonsentrasies te bepaal, wat 'n vergelyking kan gee met die hoeveelheid afdamping, wanneer dit op groot skaal gedoen word.

PDS is stoigiometries opgelos in HF en toegelaat om volledig te reageer. Na afkoeling is 1,0 ml van die oplossing geweeg en die volume van die moederloog bepaal. Dieselfde metode is deurgaans gevolg tydens afdamping van die moederloog. Sirkoniumfluoriedkristalle begin by 90 °C, vanaf ongeveer 30 % afdamping, te vorm. Met hierdie metode moet verseker word dat die gevormde sirkoniumfluoriedkristalle homogeen in die oplossing versprei is alvorens die monster geneem word. Die verandering in SG van die moederloog met indamping van die oplossing, word grafies in Figuur 4.4 weerspieël. Die bepaling kon om fisiese redes net tot ongeveer 70 % indamping gedoen word. Hierna neem die viskositeit van die oplossing so

toe dat dit onmoontlik word om 'n verteenwoordigde monster vir 'n akkurate SG bepaling te neem.



Figuur 4.4. Toename in soortlike gewig met afdampingskonsentrasie.

4.7.2. Suiwerheid as 'n funksie van indamping.

Na die afdamping van 'n sekere volume moederloog, is die oplossing afgekoel en die gevormde sirkoniumfluoriedkristalle filtreer. Die kristalle is gedroog by 150 °C om alle vry HF te verwyder. Die onderskeie spoorelemente is analiseer m.b.v.

X-straalfluorosensiespektrometrie deur die monster in litiumtetraboraat te smelt. Die resultate word weergegee in Tabel 4.6.

Tabel 4.6. Afname in suiwerheid van die sirkoniumfluoriedkristalle met 'n toename in indampingskonsentrasie.

% Afdamping	% Zr	% Hf	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg	mg Ni/kg
26	53.8	0.97	58	118	<100	<100	301	237	244
57	55.2	1.2	93	117	126	<100	287	161	237
80	53.4	1.3	134	207	<100	143	276	166	692
100	53.0	1.4	541	763	380	637	256	123	985

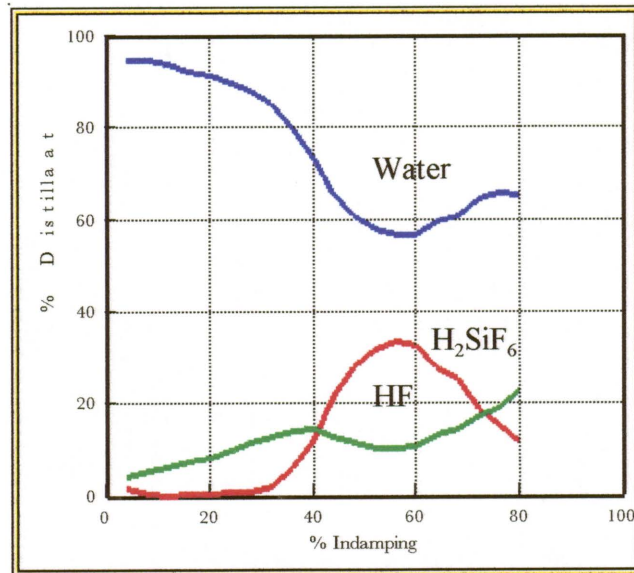
Die monsters is nie volledig omgeskakel na ZrO_2 nie, vandaar die lae sirkoniumkonsentrasies. Uit hierdie resultate kan duidelik gesien word dat die spoorelementkonsentrasies toeneem met indamping. Die teenoorgestelde is egter waar indien na die radioaktiewe elemente gekyk word. Hierdie elemente los stadig op in die oplosmedium. Soos reeds genoem, kan hierdie verskynsel verklaar word aan die hand van ko-presipitasie, of die onoplosbaarheid van die UO_2 en ThO_2 in die oplosmengsel. Vandaar die hoë konsentrasies in die lae afdampingskonsentrasies. Volgens hierdie resultate wil dit selfs voorkom of gedeeltelike skeiding tussen sirkonium en hafnium op hierdie manier geskied.

4.7.3. Die H_2SiF_6 , HF en H_2O aseotroop.

Tydens distillasie van die moederloog, word HF, water en H_2SiF_6 afgedamp totdat die gewenste SG verkry word vir die vorming van sirkoniumfluoriedkristalle. Indien HF en H_2SiF_6 selektief afgedamp kan word, word die probleme van skeiding, en fluoriedherwinning, aansienlik verminder.

Die moederloog, na filtrasie van die witfraksie en sirkoon, bevat egter nou ook H_2ZrF_6 wat moontlik 'n invloed mag hê op die H_2SiF_6 , HF en H_2O -aseotroop soos wat deur Leathers¹ beskryf is. 'n Eksperiment is gedoen waar PDS, soos voorheen beskryf, opgelos is. Die oplossing is oorgedra in 'n PTFE-distillasie-apparaat wat goed geïsoleer is om temperatuurverandering tot die minimum te beperk. 'n Koelerbuis van 1 meter, wat afgekoel is tot 5 °C, is gebruik om te verseker dat die damp kondenseer in die buis. Die

distillaat is opgevang in 20 ml fraksies wat natchemies analiseer is vir HF- en H_2SiF_6 -konsentrasie. Die indampingskonsentrasie van die moederloog is ook aan die hand van hierdie fraksies wat opgevang is, bepaal. Die resultate word weergegee in Tabel 4.7. Figuur 4.5 gee 'n grafiese voorstelling van die data.



Figuur 4.5. Distillaatkonsentrasies van HF, water en H_2SiF_6 .

Soos wat uit Figuur 4.5 gesien kan word, word byna geen H_2SiF_6 tot byna 40 % indamping, afgedamp nie. Hierna neem die konsentrasie baie vinnig toe. Die begin HF-konsentrasie in die moederloog is 10.1 %. Daar word egter 'n klein bietjie H_2SiF_6 afgedryf by 4 % indamping. Hierdie waarde is by alle eksperimente waargeneem. Die HF-konsentrasie styg aanvanklik tot meer as 10 %. Sodra dit egter begin styg bokant die 10 % aseetroopwaarde, begin H_2SiF_6 vinnig afdamp. Die waterkonsentrasie is dan nog nie by die verwagde 54 % nie. Indien die kurwe noukeurig bestudeer word, kan gesien word dat die waterkonsentrasie stadig afneem tot ongeveer 30 % afdamping. Sodra die H_2SiF_6 egter begin afdamp, neem hierdie vinniger afdamping van die water toe.

Die H_2SiF_6 -konsentrasie maak 'n draaipunt by 33 % en die water by 56 %. Die HF-konsentrasie is egter dieselfde as die wat deur Leathers genoem is.

Tabel 4.7. H₂SiF₆, HF en H₂O-konsentrasies in die distillaat.

% Ingedamp	% H₂SiF₆	% HF	% Water	SG
4	1.53	4.05	94.42	1.035
8	0.16	5.48	94.36	1.027
12	0.11	6.31	93.58	1.036
16	0.39	7.38	92.23	1.030
20	0.46	8.39	91.15	1.033
24	0.59	9.73	89.68	1.038
28	0.76	11.37	87.87	1.047
32	2.09	12.82	85.09	1.063
36	6.09	14.04	79.87	1.098
40	12.49	14.49	73.02	1.156
44	21.31	12.9	65.79	1.244
48	27.87	11.36	60.77	1.299
52	31.8	10.4	57.8	1.331
56	33.52	10.11	56.37	1.350
60	32.67	10.79	56.54	1.346
64	27.45	13.28	59.27	1.297
68	25.01	14.46	60.53	1.276
72	18.35	17.4	64.25	1.225
76	15.38	18.86	65.76	1.202
80	11.42	23.25	65.33	1.183

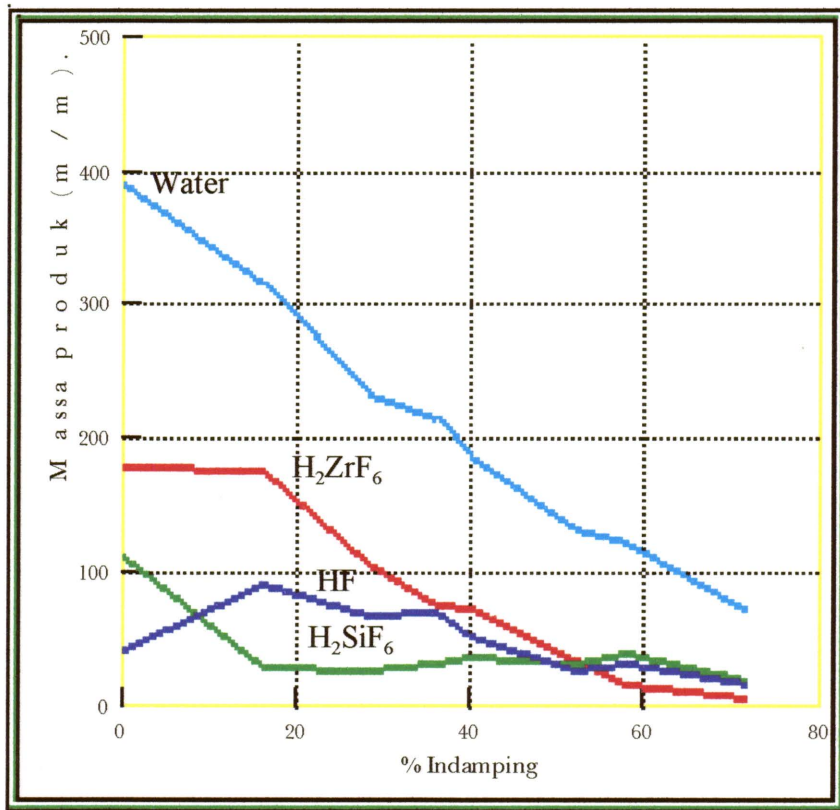
Daar sou verwag word dat, sodra die aseotroop bereik word, al drie komponente in dieselfde konsentrasie afgedamp word. Volgens die resultate gebeur dit egter nie. Die H₂SiF₆-konsentrasie neem af met 'n toename in HF-konsentrasie. Dit kan net verklaar word deur die ontbinding van H₂SiF₆ in SiF₄ en 2HF. Sodra die SiF₄ weer hidroliseer in water, vorm SiO₂ en 4HF.

Indien hierdie hidroliseproses sou plaasvind in dieselfde distillaat, sou die SiO_2 weer oplos in die hoë HF-konsentrasie. Indien dit egter onoplosbaar bly, sal dit nie deur die analisetegniek waargeneem kan word nie. Dit is egter onwaarskynlik dat dit nie in hierdie hoë HF-konsentrasie sou oplos nie. Dit kan dus wees dat dit wel ontbind in SiF_4 , maar dat dit nie in die koeler kondenseer kon word nie, en dat dit verlore gaan in die gasfase. Indien dit die geval is, beteken dit dat daar te min water tydens die proses afgedamp word. Die SiF_4 word nie hidroliseer in die koeler nie. Die styging in die waterkonsentrasie is dus 'n vals voorstelling deurdat die waterkonsentrasie aanvaar word as die **res van die distillaat**. Die waterkonsentrasie styg werklik in die distillaat maar daar word te min afgedamp om alle SiF_4 wat vorm, te hidroliseer. Indien dit sou gebeur, moet daar iets met die H_2ZrF_6 gebeur wat die water agterhou as gebonde of kristalwaters aan die sirkoniumkristalle. Soos wat uit paragraaf 4.6.1 waargeneem is, is dit inderdaad die geval deurdat die verbinding wat daar identifiseer is, na vier weke van lugdroging, nog 4.1 mol geabsorbeerde- of kristalwater bevat.

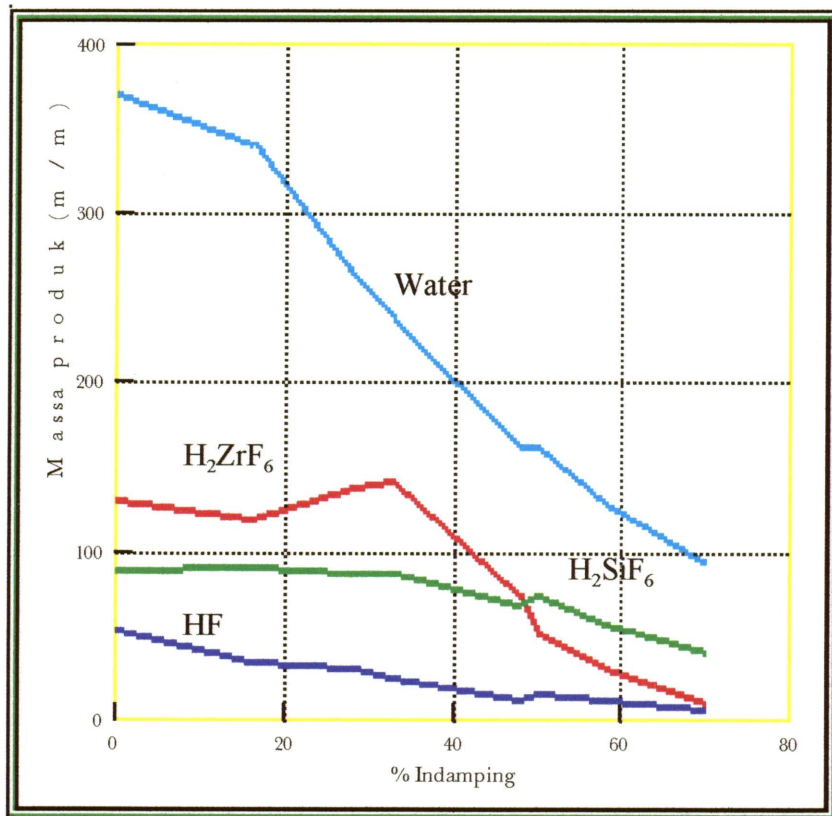
Die rol van die aseotroop kan ook duidelik waargeneem word indien die moederloog na distillasie analiseer word. Twee eksperimente is gedoen. In die een geval was die vry HF-konsentrasie bokant 10 % en in die ander geval onder 10 %. Die verandering in die H_2SiF_6 -konsentrasie kan duidelik waargeneem word volgens Figure 4.6 en 4.7.

Volgens Figuur 4.6 neem die HF-konsentrasie toe a.g.v. die ontbinding van H_2SiF_6 in SiF_4 en 2 mol HF terwyl die H_2SiF_6 -konsentrasie afneem. By Figuur 4.7 is daar baie meer water wat aanvanklik afgedamp moet word. Dit is waarneembaar in die feit dat die H_2ZrF_6 -konsentrasie konstant bly. Die aseotroop word bereik by ongeveer 35 % indamping waarna 'n geleidelike afname in HF- en H_2SiF_6 -konsentrasie waargeneem word.

Hierdie bereiking van die aseotroop speel dus 'n baie groot rol in HF-herwinning. Indien die aseotroop nie bereik word nie, of die verlangde konsentrasie nie in die korrekte verhoudings teenwoordig is nie, word HF herwin met hoë konsentrasie H_2SiF_6 wat moeilik is om verder te suiwer. 'n Ander alternatief is ook om die H_2SiF_6 , indien hierdie HF hersirkuleer gaan word, in die volgende oplosproses te verdra .



Figuur 4.6. Minder as 10 % vry HF.



Figuur 4.7. Meer as 10 % vry HF.

4.7.4. **Die identifisering van die gevormde gelagtige sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. Ramanspektroskopie.**

Tydens distillasie van die moederloog, kristalliseer sirkoniumfluoriedkristalle, wat d.m.v stoompirohidrolise omgeskakel word na sirkonia (ZrO_2).

Afhangende van die kristalliseringskondisies, word twee tipes kristalle gevorm. Die een tipe is groot kristallyne kristalle wat baie maklik vanuit die oorblywende moederloog filtreer. Daarenteen word soms 'n gelagtige produk gevorm. Hierdie produk is baie fyn, wat filtrering vanuit die moederloog byna onmoontlik maak. Die gevormde kristalle sak ook nie uit, sodat dekantering nie gebruik kan word om dit vanuit die moederloog te verwyder nie. Indien die temperatuur van hierdie produk verhoog word vir droging, los dit totaal weer op in die geabsorbeerde vloeistof.

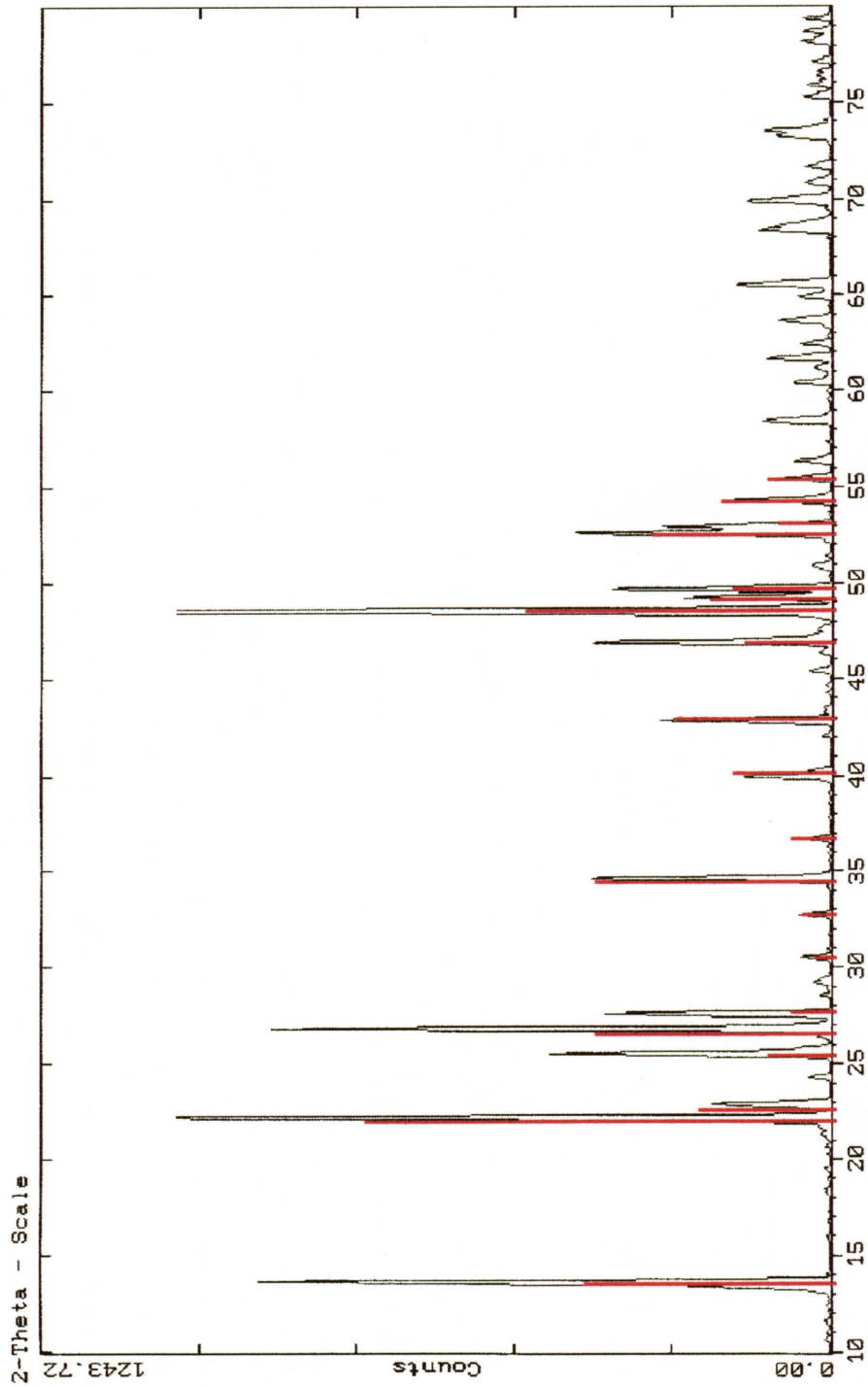
Die kondisies vir die vorming van hierdie kristalle kon nie bo alle twyfel vasgestel word nie. Indien kristallisering op laboratoriumskaal uitgevoer word, word telkens die kristallyne fase verkry. Die gelstruktuur word verkry indien baie groter volumes moederloog ingedamp word.

Om hierdie rede is besluit om die tipe kristalle wat in elke fase vorm, te identifiseer. Dit kan dan lei tot 'n metode om die vorming van die gelagtige produk te voorspel tydens indamping. Alternatiewe stappe kan dan geneem word om die kristallyne fase as finale kristalliseringsproduk te verkry.

Lubbe³ het 'n studie gedoen waar die gevormde kristalle by verskeie temperature gedroog is vir identifisering van die gevormde verbindings. Die identifisering wat in hierdie paragraaf bespreek word, is gedoen op die gekristalliseerde produk voor enige verdere drogingstappe.

Oplossings van onderskeidelik H_2ZrF_6 en H_2SiF_6 is berei waarna die spektra op 'n Dilor XY multikanaal Ramanspektrometer opgeneem is. Die doel is om die SiF_6^{2-} en die ZrF_6^{2-} Ramanvibrasiefrekwensie te identifiseer. $ZrF_4 \cdot H_2O$ is berei vanaf $(NH_4)_2ZrF_6$ deur dit te verhit by $500\text{ }^\circ\text{C}$ vir 5 ure. Hierdie bereidingsmetode word gebruik vir die bereiding van anhidriese ZrF_4 . Geen voorsorgmaatreëls is getref om lug uit die oond te hou nie, vandaar die produk

met een kristalwater. Die finale produk is identifiseer m.b.v. X-Straaldiffraksiespektrometrie (XSD). Met hierdie verbinding kan die ZrF_4 spektrum verkry word.

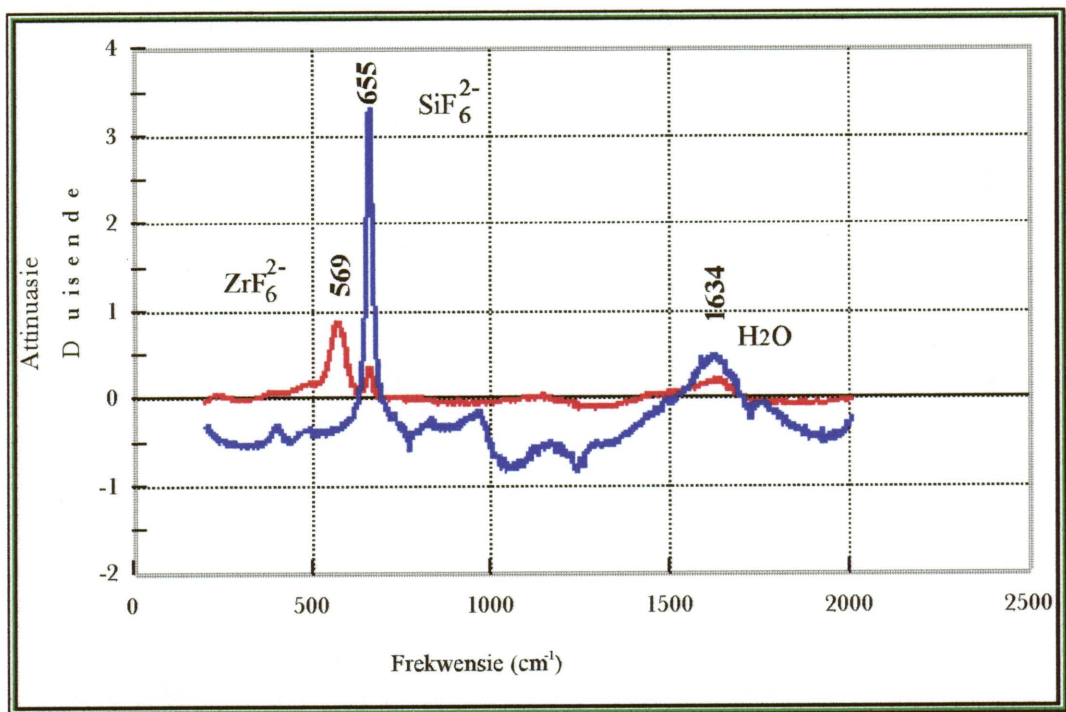


Figuur 4.8. XSD-spektrum van die gevormde $ZrF_4 \cdot xH_2O$

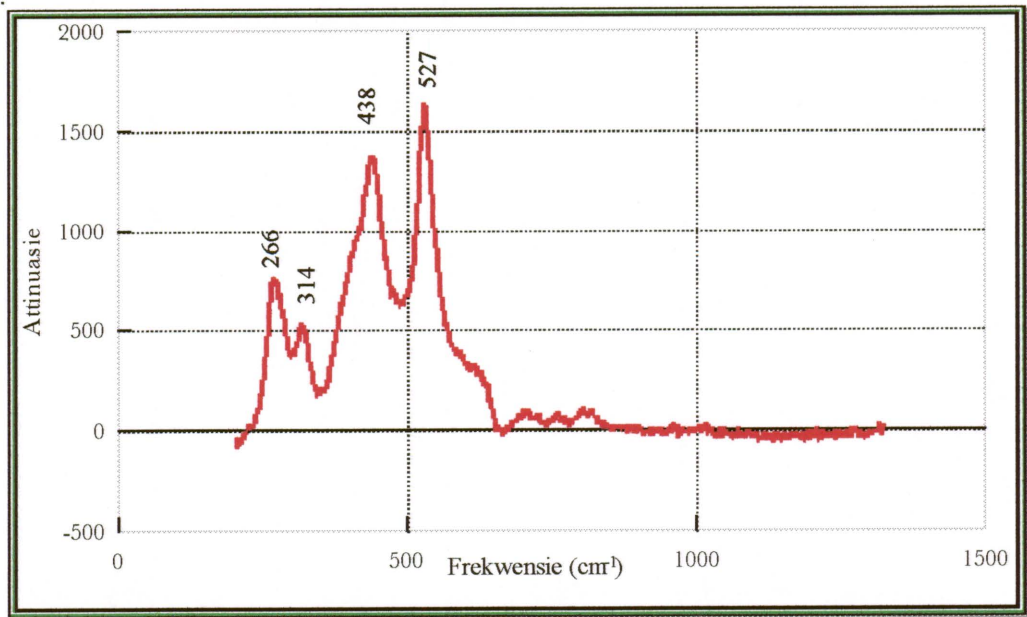
Soos wat voorheen genoem is, hidroliseer sirkoniumverbindings baie maklik in water. Aangesien sirkonium 'n sterker kompleks vorm met fluoried as met suurstof⁶, is dit onwaarskynlik dat hidrolise in die HF-mengsel op groot skaal sal plaasvind. Omdat die gelstruktuur onbekend is, is daar tog besluit om ook 'n $Zr(O,F)_x$ -tipe verbinding te berei sodat hierdie spektrum ook vergelyk kan word met die van die gelstruktuur.

Sirkoniumfluoriedkristalle is gedroog onder oksiderende toestande vir drie ure by 200 °C. 'n Baie fyn produk is verkry. XSD het dit identifiseer as $Zr(O,F)_2$.

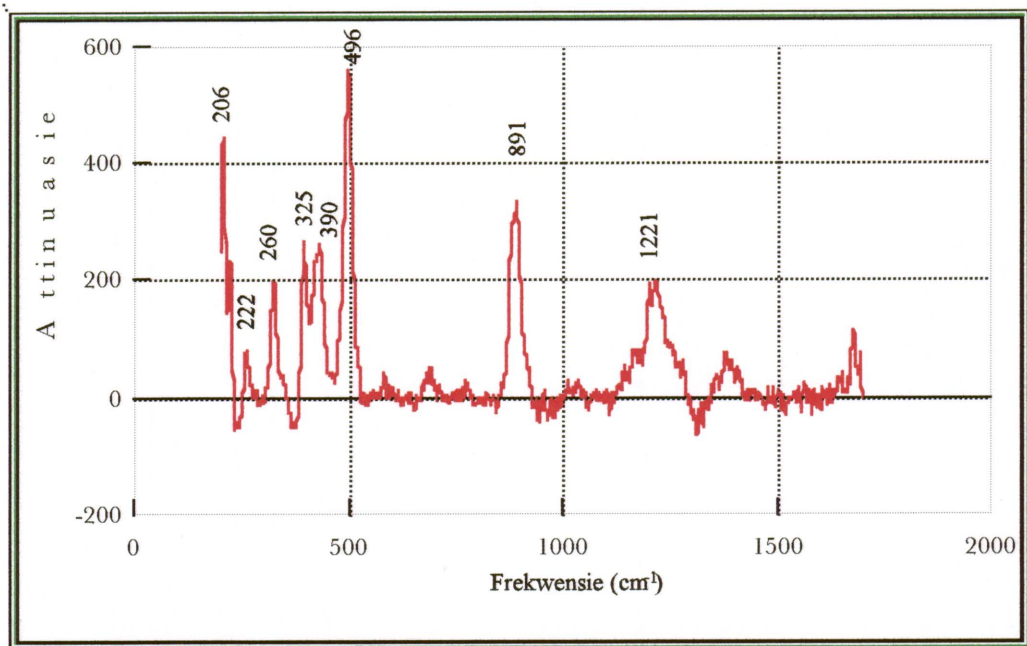
Elk van hierdie produkte is afsonderlik gebruik vir die opname van 'n Ramanspektrum om die verskillende vibrasiefrekwensies te identifiseer. Die verskeie spektra word gewys in Figure 4.9 tot 4.11.



Figuur 4.9. Ramanspektra van onderskeidelik H_2ZrF_6 - en H_2SiF_6 -oplossings.



Figuur 4.10. $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berei vanaf $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.



Figuur 4.11. Ramanspektra van $\text{Zr}(\text{O},\text{F})_2$ berei vanaf sirkoniumfluoriedkristalle.

Dean *et al*⁶ het verskeie heksafluoroverbindings spektroskopies ondersoek. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ is gebruik om SiF_6^{2-} golflengtes te identifiseer. So ook is K_2ZrF_6 en $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ gebruik om die ZrF_6^{2-} frekwensies te bekom. Hierdie data word gegee in Tabel 4.8.

Tabel 4.8. Ramanfrekwensies (cm^{-1}) soos deur Dean weergee vir ZrF_6^{2-} en SiF_6^{2-} .

Verbinding	ν_1	ν_2	ν_3
ZrF_6^{2-}	581	228	
SiF_6^{2-}	655	474	395

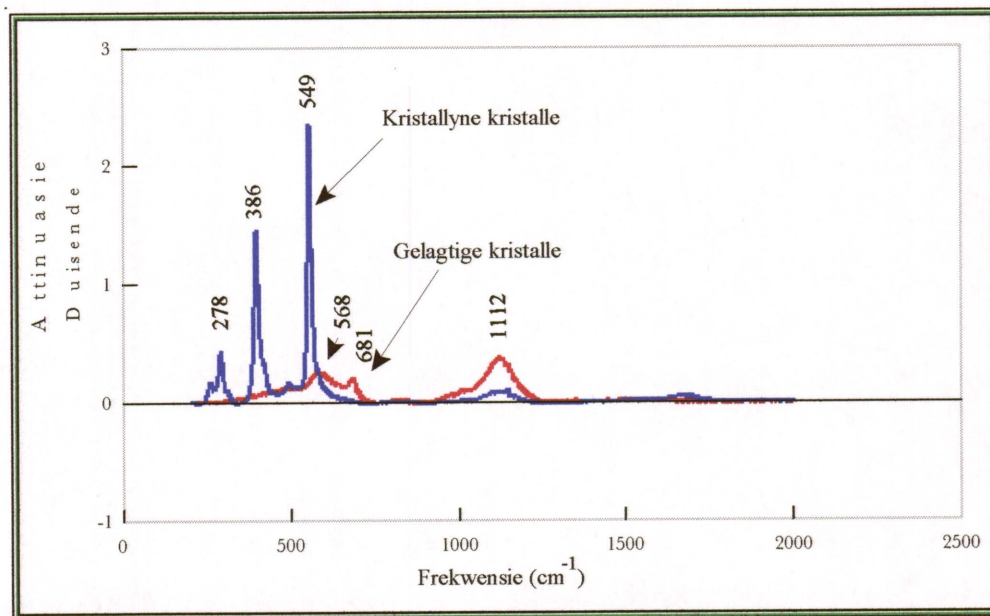
Alhoewel die verbindings wat in hierdie studie gebruik is, albei as die suur bestaan, word baie goeie ooreenstemming met hierdie golflengtes verkry. Die tweede en derde vibrasiefrekwensie van die H_2SiF_6 is nie baie duidelik waarneembaar in Figuur 4.9 nie. Tabel 4.9 gee die eksperimenteel bepaalde frekwensies van H_2ZrF_6 - en H_2SiF_6 -oplossings aan.

Tabel 4.9. Eksperimenteel bepaalde ZrF_6^{2-} en SiF_6^{2-} frekwensies (cm^{-1}).

Verbinding	ν_1	ν_2	ν_3
ZrF_6^{2-}	569		
SiF_6^{2-}	655	490	398

Die Ramanspektroskopiese frekwensies vir ZrF_4 kon nie opgespoor word nie. Die waardes wat deur Büchler⁷ en Nakamoto⁸ rapporteer word, is gedoen m.b.v. Infrarooispektroskopie.

Hierna is spektra opgeneem van die kristallyne sirkoniumfluoriedkristalle asook van die gelagtige kristalle. Die spektra van hierdie twee verbindings word weergegee in Figuur 4.12.



Figuur 4.12. Ramanspektra van twee tipes kristalle wat vorm met distillasie van die moederloog-oplossing.

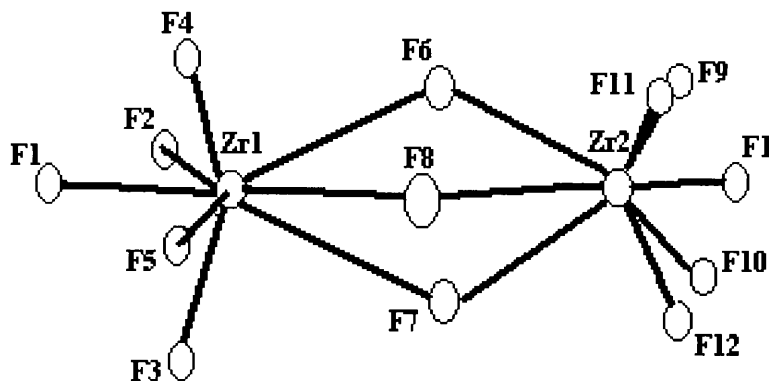
Indien hierdie frekwensies vergelyk word met die waardes wat aangegee word in Tabela 4.8 en 4.9, is daar geen korrelasie nie. Dit beteken dat die kristallyne kristalle, nie soos wat oral in die literatuur gewys word, as ZrF_4 -tipe kristalle bestaan nie.

Daar sou verwag word dat 'n SiF_6^{2-} piek in die gelagtige presipitaat waarneembaar sou wees, aangesien hierdie fase nog baie "waterig" is. Hierdie piek kan egter nie waargeneem word nie, tensy daar 'n verskuiwing plaasvind en die ZrF_6^{2-} en SiF_6^{2-} nie op dieselfde frekwensie waargeneem kan word as wat in Tabel 4.9 genoem is nie.

Die belangrikste verskil tussen die verskeie spektra, is die piek wat waargeneem word by 1112 cm^{-1} . Geen ooglopende verklaring kan daaraan gekoppel word nie.

Kruger *et al*^p het die verskeie vibrasiemodes van $(NH)_4ZrF_6$ identifiseer. 'n Vergelyking is gedoen tussen Cs_2ZrF_6 en $Tl_2ZrF_6 \cdot xH_2O$. Die twee verbindings bestaan onderskeidelik uit diskrete ZrF_6^{2-} groepe en gebrugde Zr_2F_{12} eenhede. Die gebrugde eenhede bestaan uit twee

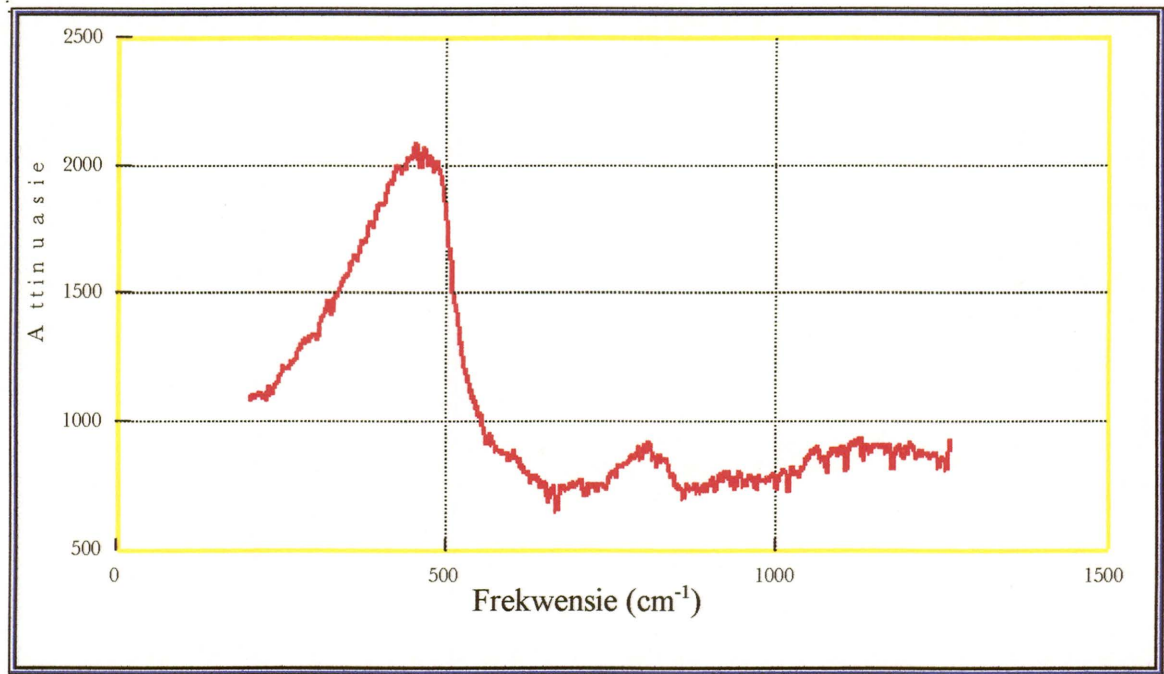
definitiewe Zr^{4+} -ione wat gekoördineer is aan agt F-atome. 'n Driehoek van F-atome, wat in die middel lê van die Zr_2F_{12} groep, word vasgedruk tussen die twee Zr-atome. 'n Struktuurvoorstelling word gegee deur Bode^{10,11}.



Die frekwensie 1112 cm^{-1} word nêrens in enige van die verwysings waargeneem nie. Volgens Heyns¹² word dit veral waargeneem in polimerisering van organiese verbindings. Daar word dus vermoed dat hierdie gelagtige fase ook bestaan uit Zr_2F_{12} eenhede wat polimeriseer. Hierdie polimerisasiestruktuur gaan verlore met die vorming van die kristallyne kristalle met tyd. Uit Figuur 4.12 kan gesien word dat hierdie piek nog steeds waarneembaar is in die kristallyne kristalle, maar in 'n baie laer intensiteit as in die gelagtige fase. 'n Breë band word gevorm vanaf ongeveer 300 cm^{-1} tot 500 cm^{-1} wat die amorfiese struktuur van hierdie fase aandui. Hierdie breë band bevat dalk ook alreeds die pieke wat waarneembaar is by die kristallyne fase, maar in 'n baie laer intensiteit. Indien tyd toegelaat word vir breking van die polimerisasiesisteam van die Zr_2F_{12} gebrugde eenhede, groei die kristallyne kristalle met 'n definitiewe spektrum soos aangedui.

Die frekwensies van die kristallyne kristalle kan ook nie toegewys word aan spesifieke sirkoniumverbindings nie. Soos wat deur Lubbe³ gewys is, verander die tipe verbinding indien droging van die sirkoniumfluoriedkristalle plaasvind. Net so ook kan hierdie kristalle nie direk identifiseer word nie. Met droging, en/of oksidasie, kan 'n ZrF_5^- , ZrF_4^- of 'n $ZrOF^-$ tipe verbinding vorm. Omdat die HF-konsentrasie toeneem, soos wat in Figuur 4.6 gewys is, kan 'n ZrF_7^- tipe verbinding dus ook hier vorm. Slegs die Zr - F-strekwibrasie kan duidelik waargeneem word.

Vir volledigheid is ook 'n spektrum van ZrO_2 na pirohidrolise verkry . Slegs een breë band word waargeneem. Dit verskil heeltemal met die spektrum wat deur Kruger gewys word. Aangesien die sirkonia wat hier berei word, vir slegs ongeveer drie ure by $750\text{ }^\circ\text{C}$ behandel is, mag dit nog 'n amorfte struktuur bevat. Dit kan met tyd, of met 'n langer hittebehandelingsproses, meer kristallyn word.



Figuur 4.13. Ramanspektra van ZrO_2 berei d.m.v. die AEK-proses.

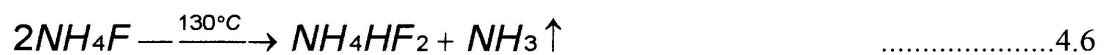
4.8. Alternatiewe oplosproses vir PDS.

Tydens die oplosreaksie word H_2SiF_6 as neweproduk gevorm. Dit verteenwoordig 6 mol HF wat in die oplosreaksie hersirkuleer moet word.

Tydens die neutralisering van H_2SiF_6 met $NH_{3(g)}$, volgens die reaksie:



word 6 mol NH_4F gevorm. Hierdie oplossing kan deur indamping omgeskakel word na NH_4HF_2 volgens reaksie:

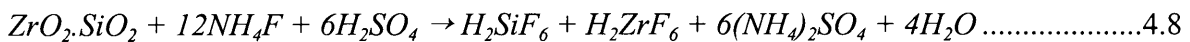


Die gevormde $NH_{3(g)}$ kan weer gebruik word vir neutralisering van die daaropvolgende

H₂SiF₆-oplossing. 'n Nadeel van hierdie proses, is dat energie verbruik moet word om die NH₄HF₂ te vorm. 'n Metode om HF direk vanuit die NH₄F te berei, kan m.b.v. swaelsuur gedoen word:



Alleenstaande is hierdie reaksie nie so eenvoudig nie deurdat die gevormde (NH₄)₂SO₄ gekontamineer bly met fluoried. 'n Baie groot oormaat H₂SO₄ word benodig indien 'n 100 % HF-herwinning be-oog word. Die reaksie is nogtans ondersoek deurdat die vrygestelde HF die PDS moontlik kan oplos. Aangesien (NH₄)₂SO₄ hoogs oplosbaar is in water, kan hierdie hoë oplosbaarheid moontlik gebruik word as skeidingstegniek tussen die gevormde sirkoniumverbinding en die (NH₄)₂SO₄. Die PDS-oplosreaksie word dan as volg voorgestel:



Die H₂SiF₆ word ook soos in die geval van die reaksie met HF, afgedamp. Met droging van die mengsel van sirkoniumfluoriedkristalle en (NH₄)₂SO₄, behoort ZrOF-tipe kristalle te vorm wat wateronoplosbaar is. Sodoende kan dit van die wateroplosbare (NH₄)₂SO₄ geskei word.

Eksperimentering het egter gewys dat hierdie skeidingsmetode nie werk nie. In hierdie matrys bly gevormde sirkoniumverbindings wateroplosbaar, selfs na droging vir lang tye by 200 °C. Op grond hiervan is die totale reaksiemengsel gepirohidroliseer na ZrO₂ by 800 °C vir drie ure. Die resultate van die gevormde sirkonia word in Tabel 4.10 gewys.

Tabel 4.10. Elementanalises van ZrO₂, wat berei is m.b.v. PDS, NH₄F en H₂SO₄-oplosreaksie.

%	%	%	%	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Zr	Hf	Si	SO ₄ ²⁻	Ti/kg	Fe/kg	Ca/kg	P/kg	U/kg	Th/kg
68	1.6	0.6	0.4	480	666	<100	605	131	52

'n Nadeel van hierdie metode is dat die fluoried saam met die (NH₄)₂SO₄ afgedryf word. Die fluoried moet nou vanaf hierdie (NH₄)₂SO₄-ontbindingsproduk herwin word. Die hoë

sulfaatkonsentrasie in die ZrO_2 kan verlaag word deur die produk in water te was. Na twee wasstappe het hierdie konsentrasie verlaag na $<0.2\%$.

Om vas te stel watter verbinding gevorm word tydens indamping van die gevormde reaksiemengsel, is 'n natchemiese analise uitgevoer om die verhouding van sirkonium tot fluoried te bepaal. Die swaelsuurkonsentrasie is telkens met 25% verhoog om vas te stel wat die invloed daarvan op die fluoried en silikonkonsentrasie is. Die resultate word gewys in Tabel 4.11.

Tabel 4.11. Verskillende molverhoudings nadat PDS opgelos is in NH_4F en H_2SO_4 .

	Stoigiometries	25 % oormaat	50 % oormaat	75 % oormaat
	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4
Zr : F	1 : 6.3	1 : 6.8	1 : 9.2	1 : 4.5
Zr : Si	1 : 0.5	1 : 0.6	1 : 0.6	1 : 0.5

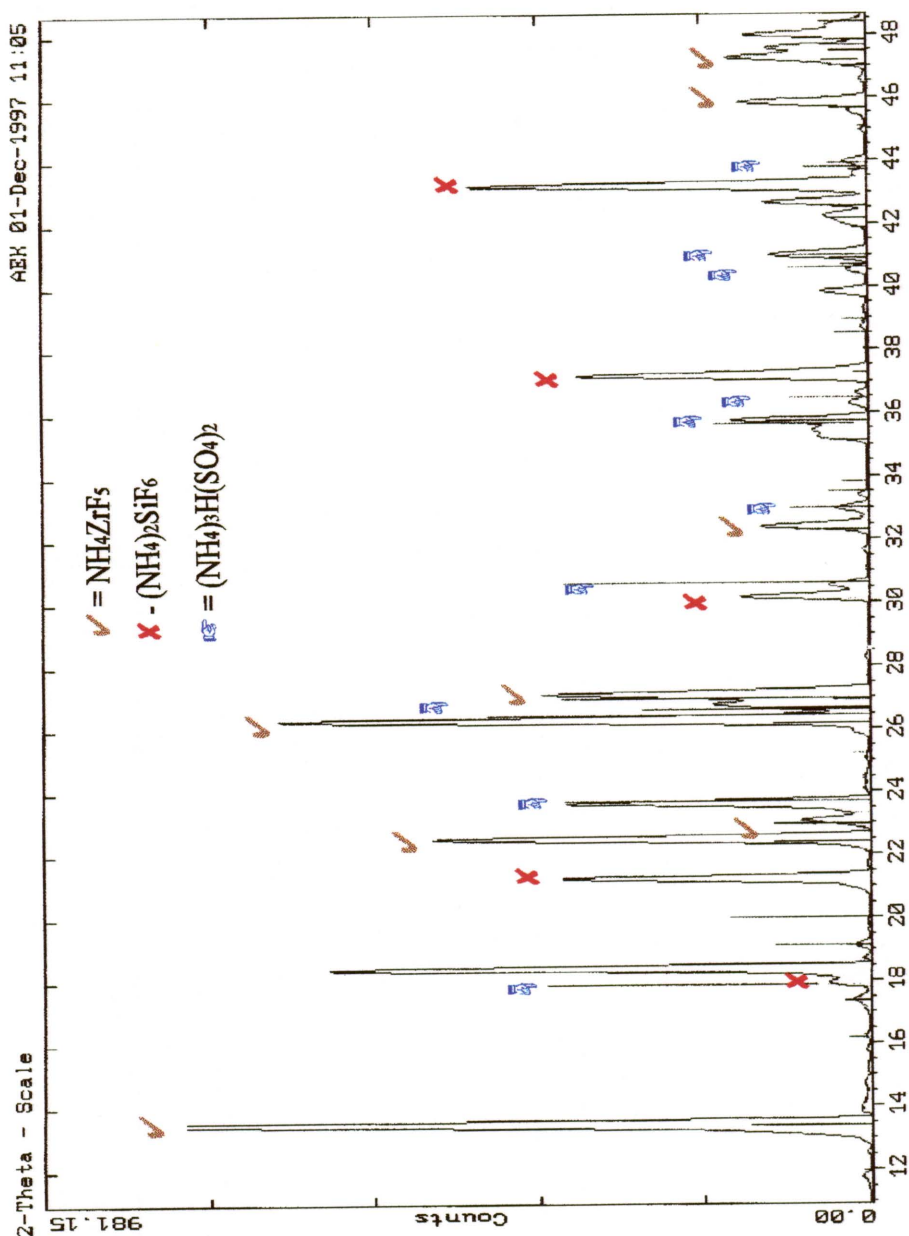
Hiervolgens wil dit voorkom asof slegs die helfte van die H_2SiF_6 tydens die oplosproses afgedryf word, selfs al word die swaelsuurkonsentrasie verder verhoog. Alhoewel die Zr : Si dieselfde bly by 50% swaelsuur, styg die Zr : F. Dit mag wees dat $SiF_{4(g)}$ vervlugtig het by hierdie suurkonsentrasie en sodoende die HF-konsentrasie in die oplossing verhoog het. By 'n 75% oormaat is daar weer 'n afname in die Zr : F. Die suur is dalk in so 'n oormaat teenwoordig dat die sulfaat die fluoried vanaf sirkonium verplaas en dat sirkoniumsulfaat begin te vorm. Soos reeds genoem kan duidelik waargeneem word dat selfs 'n 75% oormaat H_2SO_4 nie alle fluoried vanuit die reaksiemengsel verwyder nie.

Die monster wat stoigiometries volgens vergelyking 4.8 opgelos is, is gedroog by $200\text{ }^\circ\text{C}$. X-straaldiffraksie (XSD) het alle moontlike verbindings identifiseer wat in hierdie poeier teenwoordig mag wees. Figuur 4.14 wys die spektrum wat verkry is.

Soos wat uit hierdie figuur waargeneem kan word, is alle pieke nie identifiseer nie. Die geïdentifiseerde verbindings pas in sekere gevalle nie totaal op die beskikbare verwysingspektra in die rekenaarbiblioteek nie. Hieruit kan egter afgelei word waarom die

sirkoniumverbindings oplosbaar bly. Daar is ook net een intense piek wat die teenwoordigheid van $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ aandui. Die konsentrasie van hierdie verbinding is waarskynlik baie laag in die produk. Dit is net die NH_4ZrF_5 wat identifiseer is met intense pieke wat hoë konsentrasie verteenwoordig.

Die oplos van PDS kan dus wel geskied met NH_4F en H_2SO_4 . Die reaksie verloop nie soos wat in vergelyking 4.8 voorspel is nie. Ten spyte hiervan vind die oplosreaksie plaas waarvan die produkte na ZrO_2 gepirohidroliseer kan word. Vanuit 'n fluoriedherwinnings oogpunt, is hierdie metode nie lewensvatbaar nie.



Figuur 4.14. Identifisering van produk na oplos van PDS in NH_4F en H_2SO_4 .

4.9. Verwysings.

1. Leathers J. F. M., Calvin D. W., *Method for distilling a ternary azeotrope of fluorosilicic acid, hydrogen fluoride and water.*, US Pat. 4,008,130 (1977).
2. Lemmer J. P., *Bepaling van die graad van dissosiasie van plasmagedissosieerde sirkoon.*, Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika beperk, BCH-0559, Des. 1994.
3. Lubbe S. J., *Die reaksie tussen plasma gedissosieerde sirkoon en hidrofluorsuur.*, M. Sc. Tesis, Universiteit van Pretoria, 1996.
4. Waters T. N., *Some Investigations in the Zirconium Tetrafluoride-Water systems.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **15** (1960) 320 - 328.
5. Thompson R., *Speciality Inorganic Chemicals.*, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, (1980) 258.
6. Dean P. A. W., Evans D. F., *Spectroscopic Studies of Inorganic Fluoro-complexes. Part I. The ¹⁹F Nuclear Magnetic Resonance and Vibrational Spectra of Hexafluorometallates of Group IV_A and IV_B.*, J. Chem. Soc. (A) (1967) 698 - 701.
7. Büchler A., Berkowitz-Mattuck J. B., Dugre D. H., *Infrared Spectra of some Group IV Halides.*, J. Chem. Phys., **34**, (1961) 2202.
8. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.*, Wiley-Interscience, Division of John Wiley & Son, Second Edition, (1970) 109.
9. Kruger A., Heyns A. M., *A Raman and Infrared study of (NH₄)₂ZrF₆.*, Vibrational Spectroscopy, **14** (1997) 171 - 181.
10. Bode V. H., Teufer G., *Über Strukturen von Hexafluorozirkonaten und Hexafluorohafnaten.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **283** (1956) 19 - 25.
11. Zalkin A., Eimerl D., Velsko S. P., *Diammonium Hexafluorozirconate.*, Acta Cryst. **C44**, (1988) 2050.
12. Heyns A. M., Mondelingse medeling, Aug. 1998.

Hoofstuk 5.

Die bereiding van sirkoniumchemikalieë met fluorosirkoonsuur as uitgangstof.

5.1. Inleiding.

In hierdie hoofstuk word die bereidingsmetodes vir die verskillende sirkoniumchemikalieë in detail ondersoek. Dit is ook die hoofdoel van hierdie studie om hoë-waarde sirkoniumchemikalieë vanaf H_2ZrF_6 as uitgangstof, te berei. In die eerste deel van die hoofstuk word veral gekyk na die fluorosirkonaatchemikalieë en daarna na die fluoriedvrye chemikalieë.

K_2ZrF_6 word ondersoek in terme van verskillende kaliumreagense, stoigiometrie daarvan en wat die invloed is op die suiwerheid van die finale produk. Bereiding kan direk vanuit die moederloog geskied met K_2ZrF_6 en K_2SiF_6 as produkte. Die skeiding van hierdie twee reagense is nagevors op grond van die oplosbaarheid in water by verskillende temperature. Die bereiding van $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ is ondersoek in terme van suiwing d.m.v. herkristallisering in water. Resultate van ZrO_2 na pirohidrolise word gewys.

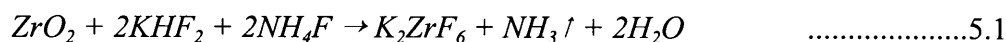
Die tweede gedeelte van die hoofstuk handel oor die defluorering van $\text{Zr}(\text{OH})_4$, gepresipiteer met $\text{NH}_3(\text{g})$ vanaf 'n H_2ZrF_6 -oplossing. Swaelsuur en boorsuur is sonder sukses gebruik vir volledige defluorering. Die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ wat na presipitering nog ongeveer 4 % fluoried bevat, is suspendeer in 'n groot oormaat KOH . Fluoriedanalises op hierdie filtreerde produk wys dat fluoried genoegsaam verwyder is vir die bereiding van suursirkoniumsulfaat.

Suursirkoniumsulfaat en sirkoniumoksichloried is berei vanaf hierdie $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Die invloed wat fluoried het op die bereiding van $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, word duidelik illustreer. Suiwerheidsanalises in terme van kalium- en fluoriedkonsentrasie is by albei reagense gedoen wat dui dat hoë suiwerheid chemikalieë met behulp van hierdie metodes berei kan word.

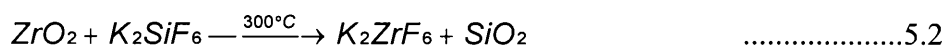
5.2. Flurosirkonaatchemikalieë.

5.2.1. Die bereiding van kaliumheksafluorosirkonaat. (K_2ZrF_6)

K_2ZrF_6 kan industrieel¹ berei word deur sirkonia met NH_4F en KHF_2 te smelt volgens die reaksie:



‘n Ander metode is deur K_2SiF_6 as fluoreermiddel te gebruik:



Met die HF-roete² wat deur die AEK patenteer is vir die oplos van PDS, word die gekristalliseerde produk alreeds as ‘n ZrF_6^{2-} -tipe verkry. Deur die byvoeging van ‘n alkalifluoried, vind ‘n uitruilreaksie plaas met die gevolglike kristallisering van K_2ZrF_6 .



Hierdie metode is gevolg vir die bereiding van K_2ZrF_6 vanaf ‘n H_2ZrF_6 -oplossing. Die bereiding is ondersoek in terme van die gebruik van verskillende kaliumreagense en suiwerheid van die finale produk. Kaliumchemikalieë wat ondersoek is, is KF, KHF_2 en KOH.

5.2.1.1. Bereiding m.b.v. KOH.

Sirkoniumfluoriedkristalle word verkry d.m.v. indamping van die moederloog soos wat voorheen bespreek is. Die kristalle word filtreer om van die oortollige moederloog ontslae te raak. Hierdie sirkoniumfluoriedkristalle is wateroplosbaar. Sodra dit egter gedroog word, gaan hierdie eienskap verlore. Die oplosbaarheid van die kristalle is by twee temperature bepaal en word weergegee in Tabel 5.1. Die duplikaat-waardes word albei rapporteer. Die oplosbaarheid is egter ‘n funksie van die hoeveelheid geaborbeerde HF en water.

Tabel 5.1. Oplosbaarheid van vars bereide sirkoniumfluoriedkristalle.

22 °C	50 °C
0.51g / ml water	0.53g / ml water
0.57g / ml water	0.55g / ml water

Vir die bereiding van K_2ZrF_6 is die kristalle opgelos in water waarna die sirkoniumkonsentrasie in oplossing bepaal is. Volgens hierdie sirkoniumkonsentrasie word die hoeveelheid kalium as KOH bereken vir die bereiding van K_2ZrF_6 . Die reaksie wat plaasvind, is as volg:



‘n Voordeel van hierdie reaksie is dat geen afvalprodukte gevorm word nie. Die gevormde water word afgedamp vir die kristallisering van die K_2ZrF_6 .

Met die byvoeging van KOH word die suureienskappe van die sirkoniumfluoriedkristalle geneutraliseer. Soos wat in Hoofstuk 2 genoem is, is die hidrosiedioon die enigste wat sterker met sirkonium komplekseer as fluoried. Om hierdie rede vorm K_2ZrF_6 by die aanvanklike lae pH van die oplossing. Sodra die pH hoër as ongeveer drie styg, begin hidrolise plaasvind en sirkoniumhidrosied begin ook te vorm. Dus, met die byvoeging van die stoigiometrieuse hoeveelheid KOH, word ‘n mengsel van $Zr(OH)_4$ en K_2ZrF_6 verkry. Skeiding tussen hierdie twee produkte kan maklik geskied d.m.v. die hoë oplosbaarheid van K_2ZrF_6 . Die opbrengs is egter te laag om die metode ekonomies te maak. Addisionele suur, bv HF, kan by die reaksiemengsel gevoeg word, maar dan moet dit weer herwin kan word. Die moontlikheid vir die vorming van KF i.p.v. K_2ZrF_6 is ook nie uitgesluit nie.

Sitraat- en tartraatreagense vorm ook stabiele komplekse met sirkonium, wat by hoë pH-waardes verhoed dat sirkoniumhidrosied presipiteer. Die fluoriedkompleks is egter sterker as die sitraat- en tartraatkompleks. Indien sitraatreagense by ander sirkoniumchemikalieë gevoeg word, bv $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, kan die pH van die oplossing tot bokant sewe verhoog word sonder presipitering van $Zr(OH)_4$. Indien die vloeistof egter fluoriedione bevat, presipiteer sirkoniumhidrosied by $pH > 3$. Hierdie bereidingsmetode is dus nie verder ondersoek nie.

5.2.1.2. **Bereiding m.b.v. kaliumfluoried (KF).**

Die reaksie wat plaasvind indien KF by die wateroplosbare sirkoniumfluoriedkristalle gevoeg word, is:



‘n Voordeel van hierdie reaksie, is dat daar begin word met 2 mol KF, en dat 2 mol HF as afvalproduk verkry word. Hierdie HF kan hersirkuleer word in die oplosproses van die PDS, wat kostebesparings teweegbring vir die projek. Hierdie vry HF kontamineer die gevormde K_2ZrF_6 , maar dit kan maklik met die minimum water vanuit die kristalle gewas word. Indien koue water gebruik word, word die minimum verlies aan K_2ZrF_6 waargeneem deurdat K_2ZrF_6 min oplos in hierdie water. Residuele HF kan ook verwyder word deur die K_2ZrF_6 -kristalle te droog by 150 °C. Indien dit gedoen word, moet daar goeie ventilasie by die droër wees, aangesien die HF-dampe baie korrosief en gevaarlik is. Hierdie HF moet herwin word vir hersirkulasie in die oplosproses.

Indien lang kristalliseringstye onder geen roerkondisies toegelaat word, word lang kleurlose naaldagtige kristalle verkry. Die kristalle is nie baie hard nie en kan maklik gemaal word na ‘n verlangde partikelgrootte.

Hierdie kristalle is natchemies identifiseer, asook om die suiwerheid daarvan te vergelyk met die van die uitgangstof. Verder is IR- en XSD-spektrometrie ook gebruik vir kristalidentifisering.

Tipiese suiwerheid na kristallisering, wat vergelyk moet word met die suiwerheid van die uitgangstof, soos gewys in Tabel 4.1, word weergegee in Tabel 5.2.

Tabel 5.2. Tipiese suiwerheid van bereide K_2ZrF_6 .

Zr %	K %	F %	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg Cu/kg	mg Ni/kg	mg U/kg	mg Th/kg
33.5	28.4	41.5	150	150	<100	<100	<200	<200	<30	<20
32.2	27.6	40.2	← Teoretiese konsentrasies vir K_2ZrF_6 .							

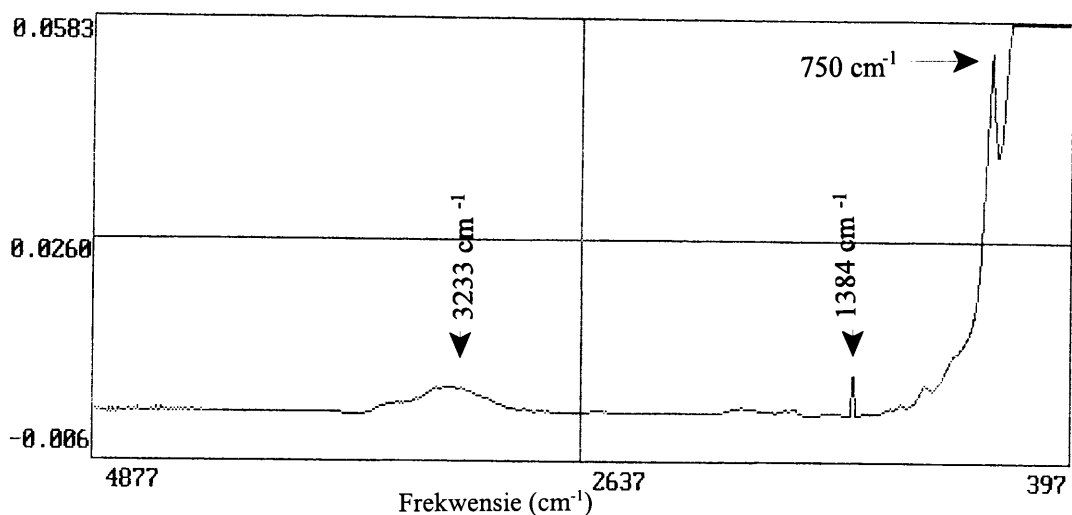
Die produksuiwerheid is baie verbeter in vergelyking met die van die uitgangstof. Selfs die uraan- en thoriumkonsentrasie is onder die detekselimiet van XSF-spektrometrie. Die detekselimiete van die onderskeie spoorelemente word weergegee in Tabel 3.1. Die kaliumanalise is uitgevoer m.b.v. atoomabsorpsiespektroskopie. Alhoewel hierdie tegniek baie sensitief is vir veral alkali-aardmetale, kan groot analisefoute verkry word as gevolg van verdunnings indien hoë konsentrasies analiseer word.

Hierdie suiwerheid is vergelyk met K_2ZrF_6 -kristalle wat aangekoop is van die firma *Riedel-de Haën*. Alhoewel kristalmorfologie van hierdie produk baie homogeen voorkom, is die suiwerheid van die produk laer in die mees belangrikste elemente, uraan en thorium, in vergelyking met die van die produk wat deur hierdie proses berei word. Tabel 5.3 gee die spoorelementresultate van *Riedel-de Haën* se produk.

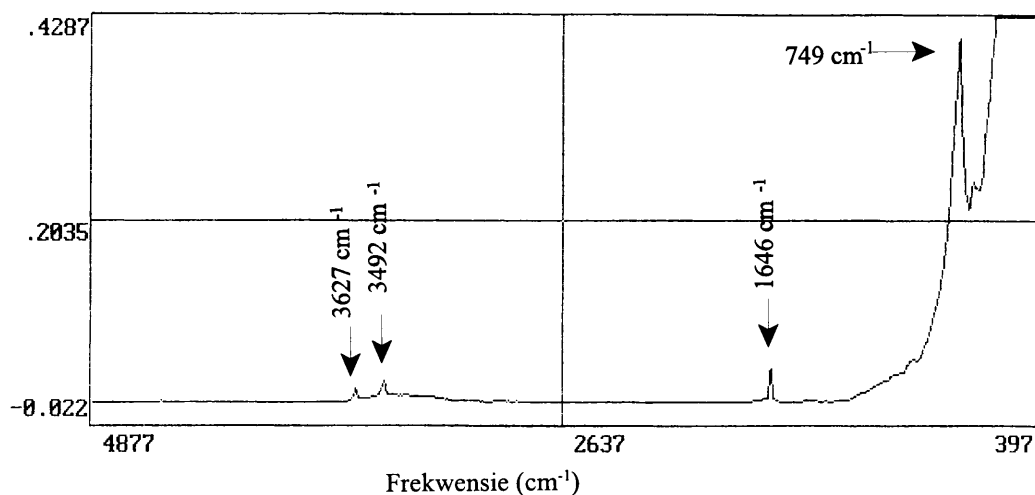
Tabel 5.3 Spoorelementkonsentrasies in *Riedel-de Haën* K_2ZrF_6 .

	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg	mg Ni/kg
K_2ZrF_6	<100	<100	<100	<100	194	<20	147

Infrarooispektra is ook van albei produkte opgeneem. Die ZrF_6^{2-} -strekvibrasie, behoort volgens Ferraro³ kleiner as 400 cm^{-1} te wees. Omdat daar gesoek is na verskille tussen die twee spektra, is hierdie gedeelte van die spektra weggelaat sodat die verskille in frekwensies duidelik waarneembaar is.

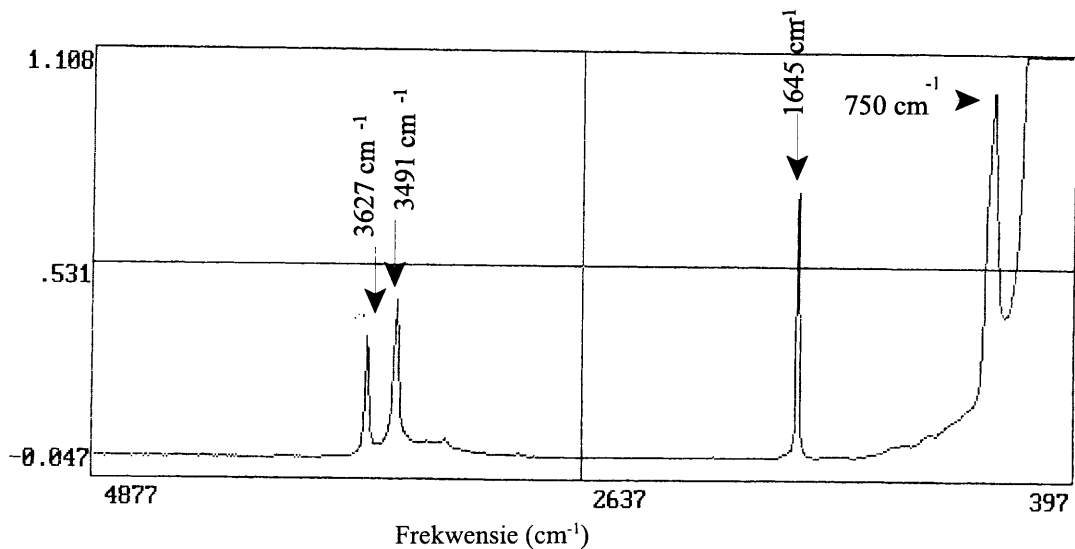


Figuur 5.1. Infrarooispektra van K_2ZrF_6 berei d.m.v. die AEK-proses.



Figuur 5.2. Infrarooispektra van *Riedel-de Haën* K_2ZrF_6 .

Soos wat uit die twee Figure waargeneem kan word, is daar verskillende vibrasiefrekwensies, soos 1646 cm^{-1} by *Riedel-de Haën* se produk en 1384 cm^{-1} by die AEK produk. Hierdie verskil in frekwensie kan moontlik toegeskryf word aan ander verbindings wat kan vorm indien die kaliumreagens nie stoigiometries by die reaksiemengsel gevoeg word nie. 'n Mengsel van $KZrF_5$, K_2ZrF_6 en K_3ZrF_7 is berei waarvan die IR-spektrum weer opgeneem is. 'n Baie intense piek word by 1646 cm^{-1} asook by 3627 cm^{-1} en 3491 cm^{-1} waargeneem soos wat in Figuur 5.3 gesien kan word.



Figuur 5.3. Mengsel van $KZrF_5$, K_2ZrF_6 en K_3ZrF_7 .

Dit dui dus duidelik aan dat die aangekoopte produk gekontamineer is met ander verbindings wat ook daarop dui dat die bereidingsmetode nie stoigiometries uitgevoer is nie.

5.2.1.3. **Bereiding m.b.v. kaliumbifluoried. (KHF_2).**

Die gebruik van KHF_2 vir die bereiding van K_2ZrF_6 , word dieselfde uitgevoer as met die gebruik van KF . Die bereidingsreaksie is as volg:



Tydens hierdie bereiding word 4 mol HF gevorm wat weereens herwin kan word vir sirkulasie in die oplosproses. Die K_2ZrF_6 wat hiervolgens berei word, se suiwerheid is identies as wanneer slegs KF gebruik word.

Die rede vir die ondersoek na die gebruik van hierdie reagens, is deurdat die AEK, KHF_2 gebruik vir die produksie van fluoor en waterstof. KHF_2 word elektrochemies ontbind by 70 °C met die gevolglike vrystelling van fluoor en waterstof.

Koperelektrodes word in hierdie korrosiewe omgewing gebruik. Met die gevolg dat die afvalproduk, na uitputting van die sel, hoog in hierdie metaal gekontamineer is. Hierdie

uitgeputte warm vloeibare selproduk word oorgegooi in plastiekbakke waarna dit gestoor word vir wegdoening. As gevolg van die hoë fluoriedkonsentrasie, is wegdoening hiervan 'n probleem. Indien hierdie afvalstof gebruik kan word vir die bereiding van suiwer K_2ZrF_6 , sal dit 'n groot voordeel vir die AEK wees.

Afval KHF_2 , afkomstig vanaf die fluooraanleg, is opgelos in water. Die oplossing het na die rooi kleur van koper verkleur, maar nadat dit oornag laat staan is, kon 'n duidelike koperkleurige neerslag waargeneem word. Hierdie neerslag bestaan onder andere uit onopgeloste kopermetaalstukke en $Cu(I)F$, wat 'n baie lae oplosbaarheid het in water. Die oplossing vertoon blou vanweë die opgeloste $Cu(II)F_2$, wat 'n hoër oplosbaarheid het. Nikkelkontaminasie word opgedoen deurdat die selle van 'n Monellegering vervaardig is. Die analiseresultate op hierdie helder vloeistof wat gebruik is vir die bereiding van K_2ZrF_6 , word weergegee in Tabel 5.4.

Tabel 5.4. Kontaminante in aanleg gebruikte KHF_2 .

g Cu/l	g Ni/l
1.7	1.1

Die resultate wat in hierdie tabel gewys word, was van die mees gekontameneerde KHF_2 wat opgespoor kon word. Die doel vir die gebruik hiervan, was om die effek van herkristallisering op die suiwerheid van die finale produk vas te stel.

Die bereidingsmetode verskil effens van die vorige bereidings deurdat die kaliumreagens nou as 'n vloeistof by die sirkoniumfluoriedoplossing gevoeg word. Die kaliumkonsentrasie in die KHF_2 -oplossing moet bekend wees om te verseker dat dit stoigiometries by die sirkoniumfluoriedreaksiemengsel gevoeg word. As gevolg van die hoër waterkonsentrasie in die reaktiemengsel, moet die reaktiemengsel ingedamp word om goeie herwinnings van K_2ZrF_6 te verseker.

Die gevormde K_2ZrF_6 -kristalle is weer opgelos in water by temperature bokant $80\text{ }^\circ\text{C}$. Met afkoeling van hierdie reaktiemengsel word die kristalle herkristalliseer. Met elke

herkristalliseringsstap is skoon water gebruik om verdere kontaminasie te vermy. Die resultate wat verkry is vir die suiwing d.m.v. kristallasie, word in Tabel 5.5 weergegee.

Tabel 5.5. Suiwing van K_2ZrF_6 d.m.v. herkristallisering in water.

	mg Ni/kg	mg Cu/kg	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg U/kg	mg Th/kg
A	7281	3182	<100	106	165	109
B	357	<200	<100	<100	<30	33
C	195	<200	<100	<100	<30	33

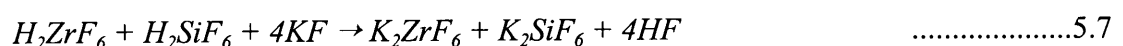
- waar
- A: Analise direk na bereiding.
 - B: Analise na eerste kristallasie in skoon water.
 - C: Analise na tweede kristallasie in skoon water.

Suiwing d.m.v. herkristallisering lewer baie goeie resultate. Die nikkelskoneentrasie neem stadiger af, maar hierdie element was ook in baie hoë konsentrasies in die aanvanklike K_2ZrF_6 teenwoordig.

Hierdie bereidingsmetode kan dus met sukses gebruik word vir die bereiding van hoë suiwerheid K_2ZrF_6 . Die wegdoeningsprobleem van die korrosiewe KHF_2 word opgelos wat groot kostebesparings teweeg bring.

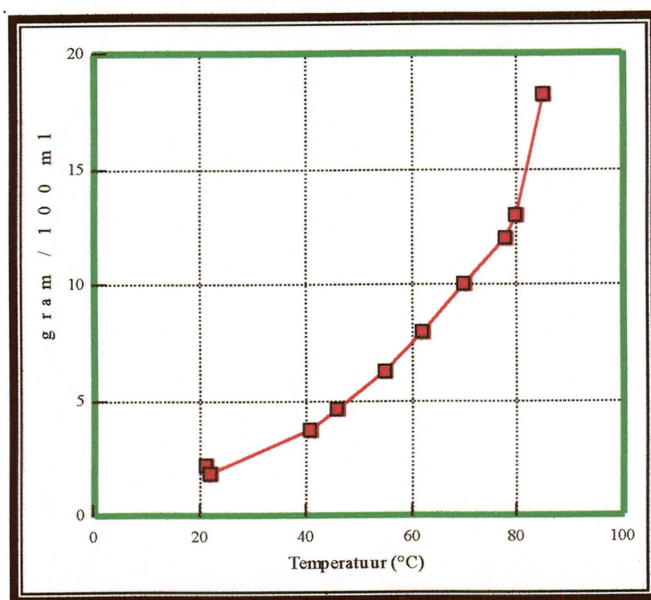
5.2.1.4. **Bereiding van K_2ZrF_6 direk vanuit die H_2ZrF_6 / H_2SiF_6 -moederloog.**

Die bereiding van K_2SiF_6 is net so eenvoudig met die byvoeging van KF as wat dit is vir die bereiding van K_2ZrF_6 . Indien KF dus met die moederloog gemeng word, vind die volgende reaksie plaas:



As gevolg van die groot verskil in oplosbaarheid tussen hierdie twee produkte, kan dit maklik geskei word.

Die oplosbaarheid van K_2ZrF_6 by verskillende temperature is bepaal deur 'n massa in 'n plastiekbottel te weeg. 'n Spesifieke hoeveelheid water is daarby gevoeg waarna dit vir ten minste twee ure by verskillende temperature gehou is. Die monsters is gereeld geskud sodat volledige oplos van die K_2ZrF_6 verseker word by die spesifieke oondtemperatuur. Die onopgeloste kristalle sak vinnig uit sodra dit nie meer geroer word nie. Die water met die opgeloste K_2ZrF_6 kan dus maklik dekanteer word, waarna die oorblywende onopgeloste kristalle gedroog en geweeg is om die massa van die opgeloste kristalle te bepaal. Die oplosbaarheid word grafies voorgestel in Figuur 5.4.



Figuur 5.4. Oplosbaarheid van K_2ZrF_6 in water.

Hierteenoor word die oplosbaarheid van K_2SiF_6 deur Weast⁴ aangegee as 0.12 g/100 ml koue water en 0.94 g/100 ml warm water. Die metode wat gevolg is vir die skeiding van die twee chemikalieë, is deur die oplosbaarheid van K_2ZrF_6 as 10 g/100 ml by 80 °C te gebruik, wat laer is as wat in Figuur 5.4 aangedui word. Met die laer waarde sal verseker word dat alle K_2ZrF_6 opgelos word. Die mengsel van die twee produkte word in water gemeng met die inagneming van die oplosbaarheid van die K_2ZrF_6 . Die temperatuur van die oplossing word verhoog na 80 °C waarna dit warm filtreer word. Die filterdoek wat gebruik is, is 'n baie fyn geweefde polipropieleendoek. Aangesien K_2SiF_6 -kristalle 'n baie fyn morfologie besit, word dit moeilik uitfiltreer indien 'n growwe filterdoek gebruik word. In oplossing by hierdie temperatuur kom dit ook gelagtig voor en nie as individuele partikels nie.

Indien die temperatuur tydens die filtrasieproses daal, begin K_2ZrF_6 dadelik kristalliseer. Met die filtrasieproses word 'n vakuum onder die filterdoek geskep wat 'n verlaging in moederloogtemperatuur tot gevolg het. Indien 'n oorversadigde K_2ZrF_6 -oplossing tydens die filtrasieproses gebruik word, kristalliseer dit op die onderkant van die filterdoek uit, met die gevolg dat die doek baie vinnig verstop. Dit is dan ook die rede waarom die laer oplosbaarheid by die hoë temperatuur gebruik word.

Tabel 5.6. bevat die spoorelementkonsentrasies op die twee verskillende produkte na skeiding.

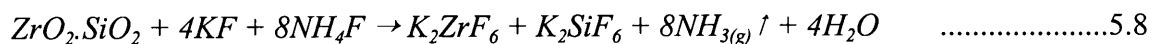
Tabel 5.6. Natchemiese analyses na skeiding tussen K_2ZrF_6 en K_2SiF_6 .

	Zr %	Si %	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg	mg Ni/kg	mg Cu/kg
K_2ZrF_6		0.1	<100	<100	<100	<100	<30	<30	<200	<200
K_2SiF_6	* 2.4		151	137	601	<100	103	52	<200	<200

* Hierdie bepaling is m.b.v. XSF uitgevoer. Die sirkoniumkalibrasiekurve is opgestel vir sirkoniumkonsentrasie hoër as 40 % in 'n PDS matrys. Ekstrapolasie is uitgevoer wat die resultaat baie onakkuraat maak.

Soos met die vorige resultate van K_2ZrF_6 , is weer 'n baie suiwer produk berei. Alle kontaminante word saam met die K_2SiF_6 uitfiltreer.

Op grond van die goeie skeiding wat tussen die twee produkte verkry is, is ook gekyk na 'n droë oplosproses vir PDS. Die reaksie wat onder 'n suurstofatmosfeer plaasvind, is as volg:



of



Die reaksie vind by verhoogde temperature van ongeveer 400 °C plaas. NH_4F en NH_4HF_2 het albei baie lae sublimeringstemperature (ongeveer 120 °C). Die reaksie moet dus in 'n geslote houder plaasvind sodat die gesublimeerde fase in kontak bly met die PDS.

Aangesien die reaksiemengsel korrosief is by die verhoogde temperature, is 'n reaksiehouer

van HF-bestande Inconellegering vervaardig. 'n Gas-inlaat en uitlaat is aangebring om ook die effek van 'n ander reaksie-atmosfeer te bestudeer. Die uitlaat is toegerus met 'n drukklep sodat die druk in die reaksiehouer konstant gehou kan word.

PDS is in 'n platinahouer geweeg en in die reaksiehouer verseël. Die houer is onder 'n druk van 60 kPa geplaas, eerstens onder 'n stikstof- en daarna 'n suurstofatmosfeer, waarna die temperatuur tot 400 °C verhoog is deur die reaksiehouer in 'n oond te plaas.

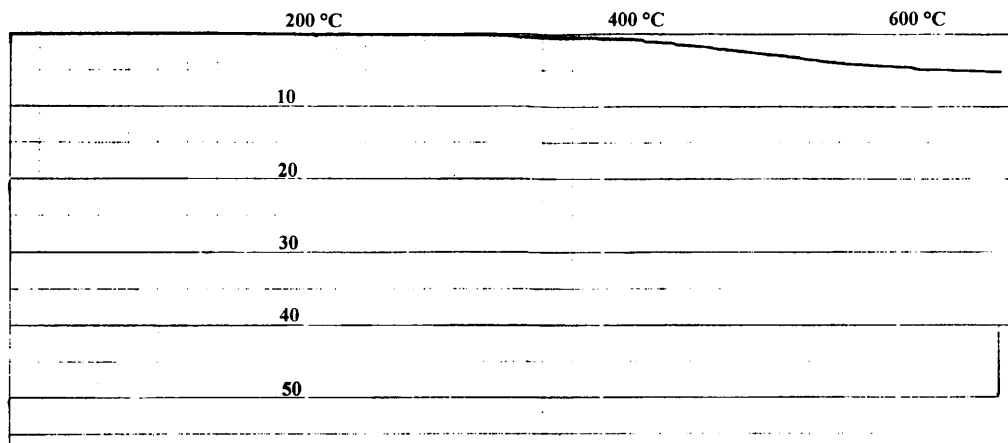
Indien stikstof as 'n reaksie-atmosfeer gebruik is, was die vrygelate damp se pH \approx 7. Ammoniakgas, volgens reaksie 5.8 en 5.9, kon nie m.b.v. pH-papier waargeneem word nie. Daarenteen kon dit intens geruik word sodra die atmosfeer na suurstof verander is. Na die waarneming van die neutrale pH onder 'n stikstofatmosfeer, is die atmosfeer verander na suurstof. Daar is dus nie vasgestel of die reaksie ook onder 'n inerte atmosfeer plaasvind nie.

'n Baie fyn poeier is as reaksieproduk verkry. Die K_2ZrF_6 is vanaf die K_2SiF_6 geskei d.m.v. die verskil in oplosbaarheid, soos wat voorheen bespreek is. Die suiwerheid vergelyk dieselfde met dit wat direk vanuit die moederloog berei is. Die ongereageerde sirkoon word saam met die K_2SiF_6 filtreer. Die bereiding van K_2ZrF_6 kan dus ook met groot sukses tydens 'n droë oplosproses uitgevoer word

5.2.1.5. Droging van K_2ZrF_6 .

'n Termogravimetriese (TG) analise is op K_2ZrF_6 gedoen om die drogingstemperatuur van die kristalle vas te stel.

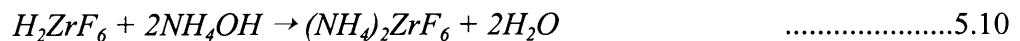
'n Verhittingstempo van 10 °C/ minuut is in 'n lugatmosfeer gebruik. Die kristalle is vooraf gedroog by 60 °C sodat dit hanteerbaar droog is. Geen massaverlies kon waargeneem word tot ongeveer 300 °C nie. 'n Totale massaverlies van 5 % was tot 650 °C waarneembaar. Die produk kan dus sonder enige verlies by 200 °C gedroog word. Hierdie temperatuur sal ook enige geadsorbeerde HF afdryf. Die termogram word voorgestel in Figuur 5.5.



Figuur 5.5. Termogravimetriese analise van K_2ZrF_6 .

5.2.2. Bereiding van ammoniumheksafluorosirkonaat ($(NH_4)_2ZrF_6$).

Soos met die bereiding van K_2ZrF_6 , is die sirkonaatioon alreeds teenwoordig in oplossing nadat die PDS in die HF opgelos is. Met die byvoeging van 'n ammonium-ioon, kristalliseer die sirkonaat volgens die reaksie:



Tydens die bereiding is sirkonia in 40 % HF opgelos. Die oplossing is warm gemaak tot ongeveer 80 °C om volledige oplos te verseker. Die oplossing is afgekoel waarna NH_4OH baie stadig in die oplossing gegooi is. Die reaksie is baie heftig vanweë die neutraliseringreaksie. Net soos by die bereiding van K_2ZrF_6 d.m.v. KOH , moet daar gewaak word daarteen om die oplossing te vinnig te neutraliseer met die gepaardgaande vorming van sirkoniumhidroksied.

Die byvoeging van die NH_4OH is 'n eksotermiese reaksie. Die byvoeging van die alkali is gestaak sodra die oplossing 'n pH van twee bereik het. Met afkoeling het die verwagte kristalle kristalliseer. Die kristalle is m.b.v. XSD-spektrometrie identifiseer. Geen verdere identifikasietegnieke is gebruik nie, deurdat hierdie verbinding baie bestudeer is in die literatuur, veral t.o.v. termogravimetrie⁵, IR- en Ramanspektroskopie⁶.

In teenstelling met K_2ZrF_6 , is baie min suiwering met herkristallisering in 'n waterige medium

verkry. Om die suiwing m.b.v. herkristallisering van hierdie proses verder te ondersoek, is onsuiver ZrO_2 , wat hoog gekontamineer was in Cu en Ni, in HF opgelos om sodoende 'n onsuiver H_2ZrF_6 -oplossing te berei. Daar is dus net na die suiwing van hierdie twee elemente tydens herkristallisering gekyk.

Die Cu : Zr verhouding het gestyg vanaf 96 tot 4788 wat beteken dat koper d.m.v. herkristallisering geskei kan word. By nikkels het die verhouding egter onveranderd gebly sodat geen verdere suiwing verkry kon word nie. Die rede kan toegeskryf word aan die lae oplosbaarheid van NiF_2 in water⁷. Die produk is gepirohidroliseer na ZrO_2 by $800\text{ }^\circ\text{C}$ waarvan die resultate weergegee word in Tabel 5.7. Die suiwerheid hiervan vergelyk baie swak met die van K_2ZrF_6 .

Tabel 5.7. ZrO_2 berei na herkristallisering van $(NH_4)_2ZrF_6$.

% Zr	mg Ni/kg	mg Cu/kg	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg
74.5	337	<200	669	154	119	<100	105	32

$(NH_4)_2ZrF_6$ word ook gebruik vir die bereiding van anhidriese ZrF_4 , soos wat genoem is in Hoofstuk 2. 'n Bereiding is gedoen en die resultate is bespreek in Hoofstuk 4.

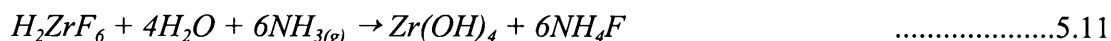
5.3. Fluoriedvrye sirkoniumchemikalieë.

5.3.1. Sirkoniumhidroksied. ($Zr(OH)_4$ of $ZrO_2 \cdot xH_2O$)

Soos reeds genoem in Hoofstuk 2, is die presipitaat wat vorm indien 'n sirkoniumverbinding met 'n alkali behandel word, nie 'n werklike hidroksied nie. Vir die doel van hierdie bespreking, sal daar egter telkens na verwys word as sirkoniumhidroksied ($Zr(OH)_4$). Sirkoniumhidroksied word ook as 'n ionuutruiler gebruik wat suiwing van hierdie verbinding, veral t.o.v. anione, baie moeilik maak.

Vir hierdie studie is die uitgangstof vir die bereiding van sirkoniumchemikalieë, sirkoniumfluoriedkristalle, verkry na die oplos en distillasie van PDS in 40 % HF. Hierdie

gevormde kristalle bly wateroplosbaar indien dit nie definitief gedroog word nie. Indien dit dus opgelos word in water en geneutraliseer word met 'n alkali, ($\text{NH}_3(\text{g})$ of NH_4OH is deurentyd gebruik) presipiteer $\text{Zr}(\text{OH})_4$ in 'n alkaliese fluoriedoplossing volgens die reaksie 5.11. (Omdat die presiese sirkoniumfluoriedverbinding wat kristalliseer nie bekend is nie, sal daarna verwys word as H_2ZrF_6 tensy anders vermeld.)



Indien die presipiteringsreaksie uitgevoer word tot $\text{pH} > 9$ volgens Inoue *et al*¹⁰, is die presipitaat maklik filtreerbaar en kan maklik vanuit die NH_4F -oplossing filtreer word. Verskeie wasstappe, soos wat in Hoofstuk 2 alreeds genoem is, verwyder nie alle fluoried uit die filterkoek nie. Tabel 5.8 gee die presipiteringsopbrengs by verskillende pH-waardes indien die oplossing neutraliseer word met NH_4OH .

Tabel 5.8. Presipiteringsopbrengs van $\text{Zr}(\text{OH})_4$ tydens neutralisering met $\text{NH}_3(\text{g})$.

pH	% Presipiteer
1.0	0
2.94	16
3.93	52
5.50	61
6.04	69
7.50	78

Uit die data kan gesien word, soos voorheen genoem, dat $\text{Zr}(\text{OH})_4$ alreeds by baie lae pH-waardes begin presipiteer. By die alkaliese pH-waarde van 7,5 is maar 78 % presipiteer. Hoër pH's is dus nodig vir volledige presipitasie van alle $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

5.3.1.1. Die verplasing van fluoried vanuit sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

Baie lae fluoriedkonsentrasies, indien enige, moet in sirkoniumchemikalieë teenwoordig wees, anders as sirkoniumfluoried, juis a.g.v. die sterk kompleks wat sirkonium met fluoried

in vergelyking met bv. chloried vorm. Stappe moet dus **vooraf** gedoen word om fluoried te verwyder, en nie gedurende die bereiding van ander chemikalieë nie.

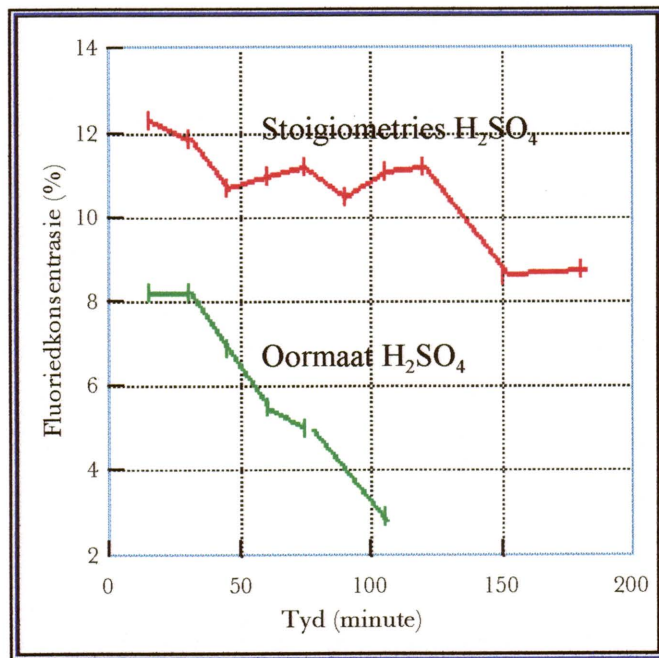
Aangesien swaelsuur gebruik word vir die bereiding van anhidriese HF vanaf CaF_2 , is gekyk na die verwydering van fluoried m.b.v. hierdie suur. Suursirkoniumsulfaat (SSS) is ook een van die sirkoniumchemikalieë wat vanaf hierdie sirkoniumfluoriedkristalle berei kan word. Indien die suur gebruik kan word vir fluoriedverwydering, kan SSS-kristalle uit hierdie oplossing kristalliseer word.

Twee eksperimente is gedoen met wisselende swaelsuurkonsentrasies. In die eerste geval is suur stoigiometries by 'n oplossing van sirkoniumfluoriedkristalle gevoeg en in die tweede geval is 'n twee keer oormaat suur gebruik. Die oplossings is warm gemaak tot $100\text{ }^\circ\text{C}$. Elke 15 minute is 'n monster geneem waarop die fluoriedkonsentrasie bepaal is. Hierdie resultate word grafies weergegee in Figuur 5.6. In die geval van die oormaat swaelsuur is dit verhit totdat die suur begin ontbind, ("rook"), om die temperatuur so hoog as moontlik te kry. Die eksperiment moes gestop word deurdat sirkoniumsulfaat-kristalle vorm en die mengsel spat a.g.v. die gevormde kristalle. By die stoigiometriesse suurkonsentrasie is water bygevoeg om die volume te verhoog deurdat die suur te min is om die kristalle op te los. Die temperatuur van die oplossing het nie hoër as die kookpunt van water gestyg nie.

Die oormaat suur het 'n baie drastiese verlaging in fluoriedkonsentrasie van die produk tot gevolg. Die tempo is egter te stadig totdat dit fisies onmoontlik raak vir verdere verhitting van die oplossing as gevolg van die feit dat die sirkoniumsulfaatoplossing oorversadig word.

'n Alternatief is om 'n groter oormaat suur te gebruik. Hierdie suur moet egter ook herwin kan word. Die kristallisering van SSS behels die byvoeging van water by die suuroplossing, met die gevolglike verdunning van die oormaat suur. Energie sal dus weer benodig word om hierdie water uit die suur te verwyder. Dit maak die proses onekonomies en is nie verder ondersoek nie.

Die temperatuur van die onderskeie oplossings het nie die kookpunt van swaelsuur (338 °C) in die bekere bereik nie. Swaelsuur is dus stoigiometries gemeng met sirkoniumfluoriedkristalle in 'n platinabakkie waarna dit vir 30 minute verhit is by 300 °C. Die produk is opgelos in water waarna daar nog steeds 11.4 % fluoried teenwoordig was. Die gevolgtrekking is dus dat swaelsuur alleen nie totale fluoriedverwydering vanaf sirkoniumfluoriedkristalle sal bewerkstellig nie.

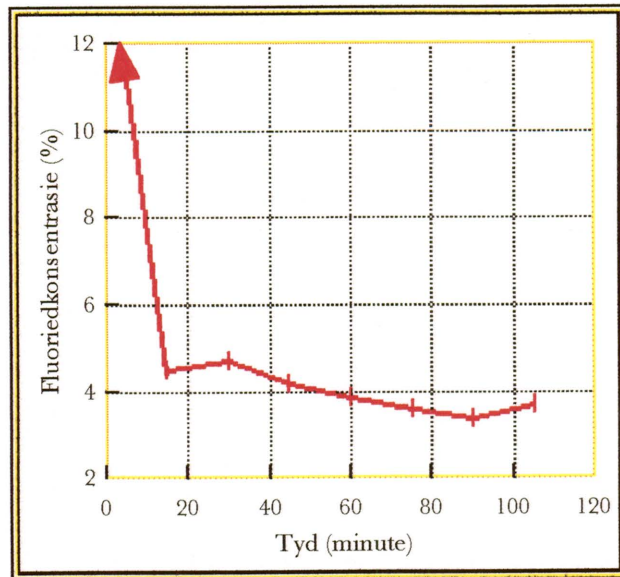


Figuur 5.6. Fluoriedverwydering vanaf sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. H₂SO₄.

Boorsuur word ook gebruik om soos wat in reaksie 4.5 gewys is, fluoried te komplekseer. 'n Eksperiment is gedoen waar swaelsuur stoigiometries met sirkoniumfluoriedkristalle gemeng is. Boorsuur is by hierdie oplossing gevoeg en verhit. Die gevormde BF₃ is baie vlugtig as HBF₄, veral by verhoogde temperature. Die resultate word grafies weergegee in Figuur 5.7.

Aanvanklik is 'n baie drastiese fluoriedverwydering waargeneem. Dit stabiliseer by ongeveer 4 % fluoried. Hierdie fluoriedkonsentrasie word ook verkry slegs deur presipitering van sirkoniumhidroksied met ammoniak en droging by 200 °C. Geen voordeel word dus deur die gebruik van hierdie metode verkry nie.

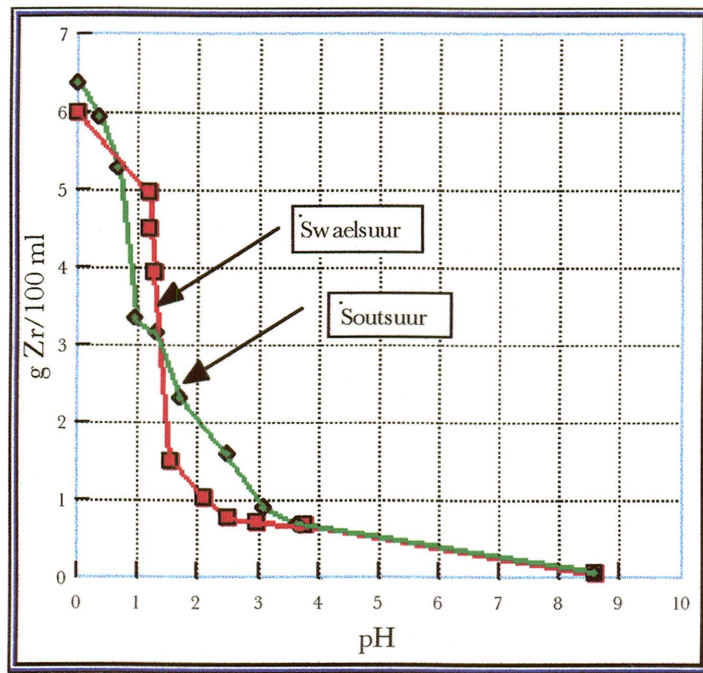
Op grond van die bogenoemde resultate is besluit om verder na die bereiding van $Zr(OH)_4$ t.o.v. fluoriedverwydering te kyk.



Figuur 5.7. Kompleksing van fluoried m.b.v. boorsuur.

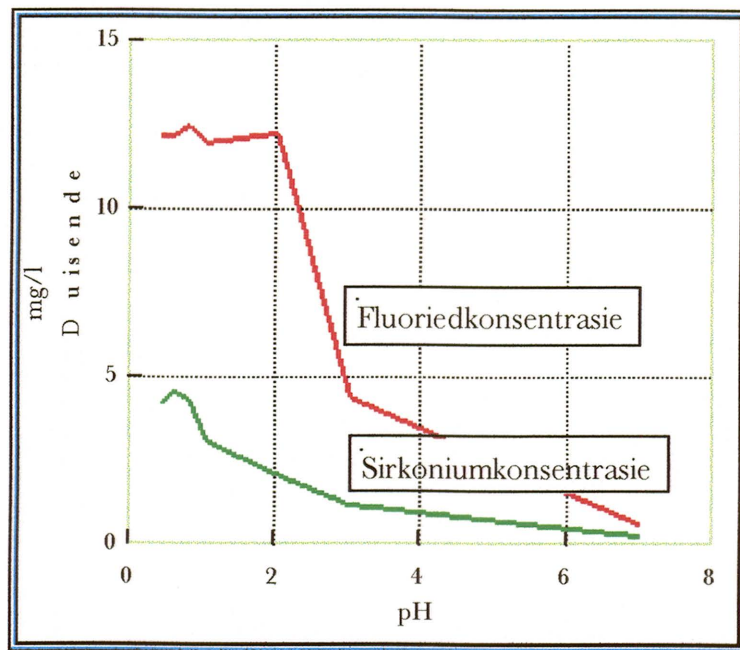
Vars bereide sirkoniumhidroksied is suuroplosbaar, maar sodra dit gedroog word, gaan hierdie eienskap verlore. 'n Metode wat ondersoek is, is om die hidroksied te presipiteer en met water te was. Hierna word 'n deel van die hidroksied opgelos sodat dit kan komplekseer met die fluoried wat nie uitgewas is nie. Die sirkoniumfluoried in oplossing kan dan vanuit die oorblywende sirkoniumhidroksied filtreer word.

Om die oplosbaarheid van sirkoniumhidroksied in minerale sure vas te stel, is vars bereide kristalle suspender in water. Die pH van die oplossing is stadig verlaag. Monsters is geneem by verskillende pH-lesings totdat alle hidroksied opgelos is. Die temperatuur van die oplossing is by kamertemperatuur gehou. Die oplostempo word grafies voorgestel in Figuur 5.8.



Figuur 5.8. Oplosbaarheid van vars bereide $Zr(OH)_4$.

Tesame hiermee is die konsentrasie van die opgeloste sirkonium en fluoried ook bepaal. Hierdie resultate word weergegee in Figuur 5.9.



Figuur 5.9. Opgeloste sirkonium- en fluoriedkonsentrasie d.m.v. pH-verstelling van $Zr(OH)_4$.

Op grond van die data van Figuur 5.8, is besluit om die pH van die oplossing te verlaag tot 2,3 waarna dit filtreer en gewas is. Die fluoriedkonsentrasie na analisering van die oorblywende $Zr(OH)_4$, het onveranderd gebly. Hierdeur word weereens bewys hoe stabiel die kompleks tussen sirkonium en fluoried is.

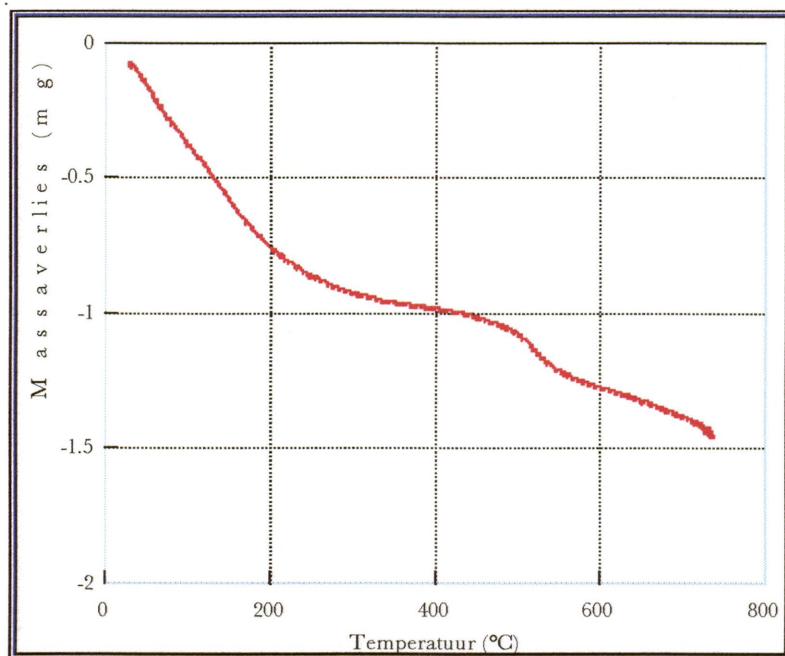
Hierna is besluit om eerder te konsentreer op die ionuitruileienskap van sirkoniumhidroksied. Dit kan gedroog word waarna die fluoried, soos by ionuitruiling, elueer word vanaf die sirkoniumverbinding.

Aangesien sirkoniumhidroksied nie 'n werklike hidroksied is nie, is besluit om 'n optimale drogingstemperatuur te verkry d.m.v. 'n termogravimetriese analise. 'n Massa van kleiner as 10 mg vars bereide sirkoniumhidroksied is geweeg waarna dit in 'n lugatmosfeer verhit is. 'n Stabiele massa kon nie geweeg word nie deurdat verdamping konstant plaasvind. Die waargenome massaverlies is dus slegs 'n aanduiding en kan nie as akkuraat aanvaar word nie. Figuur 5.10 wys die waargenome massaverlies m.b.v. 'n TG-analise.

Hierdie monster is verhit tot 750 °C. Selfs by hierdie temperatuur is 'n konstante massa nie bereik nie. Dit korreleer met die data van Zhenhan *et al*⁸ deurdat baie hoë temperature verlang word vir die bereiding van sirkonia vanaf sirkoniumhidroksied. Op grond van hierdie termogram is besluit om die produk by 200 °C te droog, deurdat 'n afplating vinnig bokant hierdie temperatuur waargeneem word. Die produk wat by 200 °C verkry is, is redelik sag of kan baie maklik fyner gemaal word.

Aangesien daar gewaak is teen moontlike sirkoniumverliese indien die gedroogde $Zr(OH)_4$ met 'n suur behandel word, is besluit om dit weer met 'n ander alkali bv. KOH, te behandel. Die fluoried wat oorbly in die sirkoniumhidroksied, is waarskynlik teenwoordig as ammoniumfluoried. Die reaksie hiervan met KOH is,





Figuur 5.10. Termogravimetriele analise van sirkoniumhidroksied.

Verskeie KOH-konsentrasies, 0,5 % - 10 %, is voorberei. 'n Spesifieke massa gedroogde $Zr(OH)_4$ is hierin suspendeer by kamertemperatuur en vir 15 minute geroer. Die vorming van $NH_{3(g)}$ kon duidelik geruik word by veral die hoër KOH-konsentrasie. 'n Fluoriedanalises wat op die gedroogde filtreerde produk gedoen is, het gewys dat laer fluoriedkonsentrasies verkry word met verhoging in die KOH-konsentrasie. By die 10 % KOH-oplossing kon geen fluoried meer waargeneem word nie.

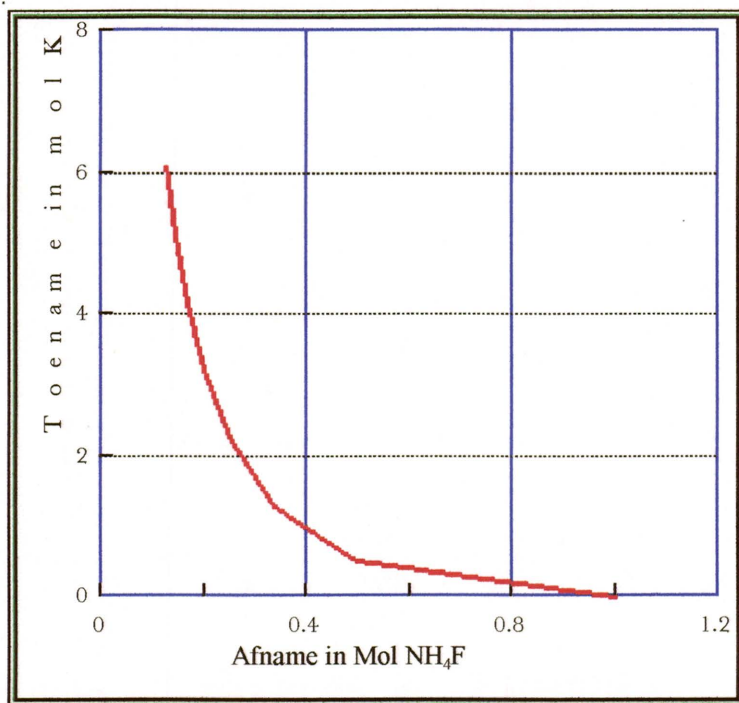
Verskillende massas $Zr(OH)_4$ is hierna by 'n 10 % KOH-oplossing gevoeg. Die $Zr : KOH$ verhouding is geplot teenoor die massa $Zr(OH)_4$ wat gebruik is om die optimum KOH-konsentrasie te bepaal vir volledige fluoriedverwydering vanaf $Zr(OH)_4$. Die resultate word weergegee in Tabel 5.9.

Volgens hierdie resultate is die molverhouding, $Zr : KOH$ van 1 : 7 voldoende om alle fluoried vanaf gedroogde sirkoniumhidroksiedkristalle te verwyder. Termodinamiese berekenings is ook gedoen en hierdie data word grafies in Figuur 5.11 voorgestel. Hiervolgens is die molverhouding van sewe nog nie voldoende vir volledige verwydering nie. Daar moet egter

‘n kompromie getref word teenoor die hoeveelheid KOH en die afname in fluoriedkonsentrasie. Waardes van <1 % fluoried word verkry in $Zr(OH)_4$ na defluorering. Nadat die produk gewas is met water, kan dit opgelos word in swaelsuur vir die bereiding van SSS.

Tabel 5.9. Fluoriedverwydering na suspensering van $Zr(OH)_4$ in ‘n 10 % KOH-oplossing.

Massa $Zr(OH)_4$ (g)	mg F/kg	Zr : KOH
20.8	<10	1 : 23.5
40.0	<10	1 : 12.2
60.9	<10	1 : 8.0
80.0	601	1 : 6.1
99.9	1081	1 : 4.9
121.7	5858	1 : 4.0

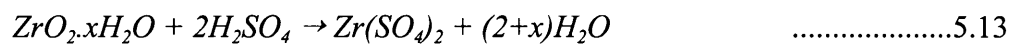


Figuur 5.11. Verwydering van fluoried met toenemende KOH konsentrasie.

Hierdie “fluoriedvrye” $Zr(OH)_4$ is gekontamineer met kalium. Die verwydering hiervan sal later bespreek word.

5.3.2. Die bereiding van suursirkoniumsulfaat, SSS. ($\text{H}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Nadat die fluoried vanuit die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ verwyder is, kan die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gebruik vir die bereiding van ander sirkoniumchemikalieë. Na die verskeie drogingsstappe wat die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ondergaan het, is dit nie meer maklik suuroplosbaar nie. Dit is oplosbaar by die kookpunt van swaelsuur met die vorming van water. Hierdie gevormde water verlaag die kookpunt van die swaelsuur wat die oplostempo verlaag.



Fluoriedverwyderde sirkoniumhidroksied is geweeg in 'n rondebolfles. Gekonsentreerde swaelsuur (98 %) is tussen 2,3 en 3 keer die massa van die $\text{Zr}(\text{OH})_4$, bygevoeg. Die massa van hierdie swaelsuur moet bekend wees vir later verdunning met water vir die kristallisering van SSS. Water word stadig by hierdie mengsel gevoeg deurdat die suur en die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ geneig is om 'n pasta te vorm wat deeglike vermenging moeilik maak. Net genoeg water is bygevoeg totdat die mengsel vloeibaar is. 'n Reflukskondensor is op die rondebolfles geplaas waarna die mengsel verhit is tot kookpunt.

Die kondensor is afgekoel met lug wat daardeur geblaas is. Hierdie afkoelingsmetode verseker dat die gevormde water uit die swaelsuur verwyder kan word sonder dat enige van die swaelsuur afgedamp/ontbind word. Die temperatuur van die mengsel bly aanvanklik by 100 °C totdat die water wat by die oplossing gevoeg is, afgedamp is. Hierna styg dit totdat alle $\text{Zr}(\text{OH})_4$ opgelos is.

Die oplossing moet onder reflux verhit word totdat dit 'n kleurverandering na geel ondergaan. Hierna kan dit onder reflux, na kamertemperatuur afgekoel word. Indien die oplosproses nie onder reflux plaasvind nie, is 'n bruin-, i.p.v. 'n geelkleur verkry. Alle $\text{Zr}(\text{OH})_4$ los wel op sonder reflux maar oor 'n langer tyd, maar baie van die suur ontbind wat die suurskonsentrasie verlaag. Die oplossing word helder maar bruin partikels is duidelik waarneembaar, wat grootliks uitfiltreer kan word. Omdat hoë kaliumkonsentrasies in die $\text{Zr}(\text{OH})_4$ na fluoriedverwydering teenwoordig is, is hierdie bruin partikels baie hoog in kaliumkonsentrasie, wat die suiwing van hierdie kontaminant vergemaklik in die SSS.

Indien die oplossing se kleur na geel verander, bestaan die kalium as K_2SO_4 wat 'n hoë oplosbaarheid het in water. Tydens kristallisering van SSS, word suiwering t.o.v. hierdie kontaminant verkry. Verdere suiwering kan gedoen met d.m.v. herkristallisering vanuit 'n swaelsuuroplossing.

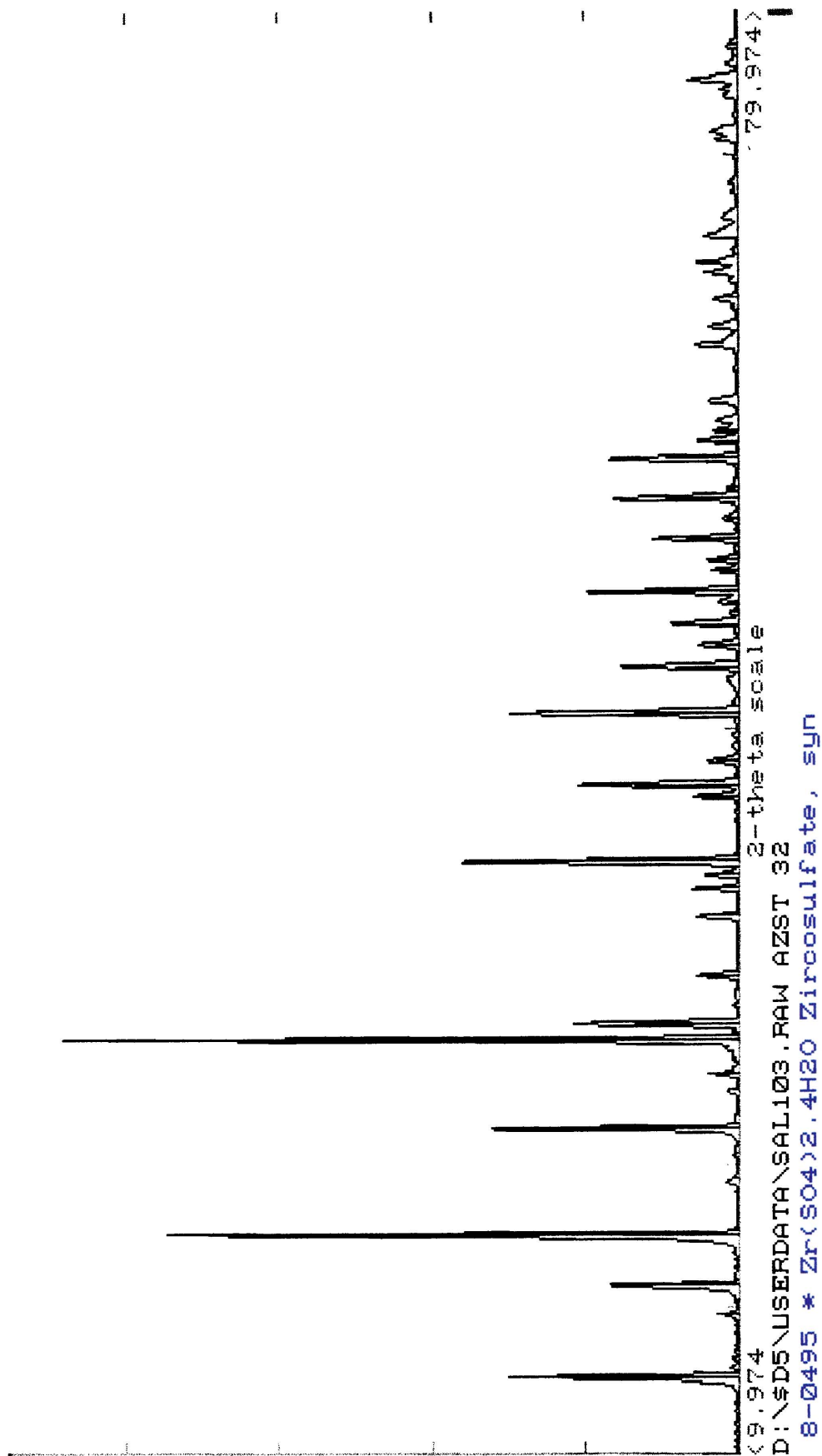
Nadat die refluksmengsel afgekoel het, is die gevormde kristalle weer opgelos deur die byvoeging van water. Die hoeveelheid water moet sodanig wees dat die aanvanklike swaelsuurkonsentrasie verdun word na ongeveer 50 % SO_3 . Tydens die byvoeging van die water styg die temperatuur van die oplossing weer na byna kookpunt wat die oplos van die gevormde sirkoniumsulfaatkristalle vergemaklik. Hierdie oplossing is afgekoel terwyl dit geroer is. Met afkoeling kristalliseer die SSS-kristalle wat maklik van die loog filtreer kan word. Die oormaat swaelsuur is uitgewas met asetoon waarna die kristalle gedroog is.

Die hoeveelheid water wat by die reaksiemengsel gevoeg is, is afgelei vanaf die werk van Houchin *et al*¹¹. Die oplosbaarheid van SSS is in waterige swaelsuur bepaal. Dit is die minste oplosbaar tussen konsentrasies van ongeveer 45 - 53 % SO_3 . 'n Grafiese voorstelling van hierdie oploskurwe is alreeds in Figuur 2.3 gewys.

Indien die oplosproses nie onder refluks geskied nie, moet die minimum water by die reaksiemengsel gevoeg word sodat die gevormde kristalle net oplos. 'n Potensiometriese titrasie met 'n pH-elektrode en NaOH is dan uitgevoer om die hoeveelheid swaelsuur te bepaal. Tydens die titrasie is twee eindpunte waargeneem. Die eerste eindpunt is die Zr^{4+} -konsentrasie en die tweede die SO_4^{2-} -konsentrasie. Die H_2SO_4 -konsentrasie word vanaf hierdie tweede eindpunt bereken waarna die regte hoeveelheid water vir byvoeging bereken is. Die res van die bereiding is dieselfde as wat voorheen beskryf is.

Die gevormde kristalle is identifiseer m.b.v. X-straaldiffraksie waarvan die spektrum weergegee word in Figuur 5.12.

'n Natchemiese analise is uitgevoer om die suiwerheid van die kristalle te bepaal. Die resultate word weergegee in Tabel 5.10.



Figuur 5.12. XSD-Spektrum van bereide SSS.

Tabel 5.10. Suiwerheid van SSS berei vanaf fluoriedverwyderde $Zr(OH)_4$.

mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg	mg Ni/kg	mg Cu/kg	mg F/kg	% K
<100	118	<100	<100	<30	43	<100	<100	100	3.0

Die suiwerheid van hierdie kristalle voldoen aan dié van ‘n hoë suiwerheidsproduk, buiten vir die kaliumkonsentrasie wat verder verlaag kan word deur herkristallisering in swaelsuur. Opbrengste van tussen 80 en 90 % is telkens verkry, afhangend van die hoeveelheid water wat by die swaelsuur gevoeg word vir die kristalliserings van SSS.

Hierdie kristalle is oplosbaar in water. Dit kan dus opgelos word waarna $Zr(OH)_4$ weer presipiteer word met $NH_3(g)$. Nadat dit gewas is om die sulfaat te verwyder, kan dit opgelos word vir die bereiding van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

5.3.3. Die bereiding van sirkoniumoksichloried. ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)

Brauer⁹ beskryf ‘n metode vir die bereiding van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vanaf K_2ZrF_6 . Die K_2ZrF_6 word opgelos in water waarna die $Zr(OH)_4$ m.b.v. NH_4OH presipiteer word. Die $Zr(OH)_4$ word filtreer en gewas met water waarna dit opgelos word in soutsuur. Met indamping van hierdie oplossing kristalliseer $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Hierdie metode weerspreek regstreeks die werk wat in die Paragraaf 5.3 bespreek is. Geen kristalle kon enigsins met hierdie metode van Brauer verkry word nie.

Met indamping van so ‘n oplossing begin kristalle wel vorm sodra die volume baie laag is. Hierdie kristalle is egter nie wateroplosbaar nie en dit kan nie filtreer word nie deurdat dit ‘n geltipe struktuur vorm. Na droging hiervan by $100\text{ }^\circ\text{C}$, moet dit lank gekook word in soutsuur alvorens dit weer oplos.

Die fluoriedkonsentrasie in die uitgangstof speel dus ‘n baie groot rol by die kristallisering van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Om die minimum fluoriedkonsentrasie te bepaal wat teenwoordig mag wees vir suksesvolle bereiding, is SSS van Phalaborwa Mining Co. gebruik as uitgangstof. ‘n Spesifieke massa hiervan is opgelos in water. Gelyke volumes is gesout met verskillende

.fluoriedkonsentrasies. $Zr(OH)_4$ is presipiteer vanuit hierdie gesoute monsters met $NH_3(g)$ waarna dit filtreer en met gelyke volumes water gewas is. Daar is gepoog om alle monsters identies te behandel sodat slegs die invloed van die verskillende fluoriedkonsentrasies bepaal kan word. Die resultate van die eksperiment word weergegee in Tabel 5.11.

Die opbrengs van die kristalle tydens die bereiding wat met geen fluoried gesout is nie, kan verhoog word deur verdere indamping van die oplossing. Alle oplossings is tot dieselfde volume ingedamp sodat vergelykende resultate verkry kan word.

Hieruit kan gesien word dat selfs lae fluoriedkontaminasie 'n groot invloed het op die opbrengs van die produk. Om dus die beste opbrengs te verseker, moet die fluoriedkonsentrasie so laag moontlik, indien enige, in die uitgangstof teenwoordig wees.

Tabel 5.11. Bereiding van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vanuit fluoriedgekontameneerde oplossings.

% Fluoried gesout	% $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ opbrengs
0	75
0.07	70
0.143	68
0.214	40
0.285	22.5
0.357	26
0.428	0
0.499	0
0.571	0

Na aanleiding van hierdie resultate, is die fluoriedkonsentrasie telkens in die uitgangstof bepaal, sodat die hoogste opbrengs $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ verseker kan word. Omdat die oplos van $Zr(OH)_4$ met swaelsuur in 'n glasreaktor plaasvind, is waargeneem dat hierdie oplosproses ook 'n verlaging in fluoriedkonsentrasie veroorsaak. Die koeler wys duidelik etsing van die glas

wat net deur HF veroorsaak kan word. Hierdie stap is egter 'n verdere voordeel deurdat die 7 mol KOH, soos wat in Figuur 5.11 gewys word, nie alle fluoried verwyder nie, en dat hierdie stap as 'n verdere hulpmiddel ten opsigte hiervan gesien moet word.

ZrOCl₂.8H₂O is berei deur SSS met NH_{3(g)} te presipiteer, die oormaat alkali met water uit te was en die vars bereide Zr(OH)₄ in gekonsentreerde HCl op te los. Omdat die filterkoek water bevat, en die reaksie van die Zr(OH)₄ met suur, water as afvalproduk vorm, moet die HCl-oplossing ingedamp word sodat 'n hoë opbrengs van ZrOCl₂.8H₂O verseker kan word. Die oplostempo van die Zr(OH)₄ in die warm suuroplossing is ook baie vinniger teenoor wanneer dit slegs in koue HCl opgelos word. Met afkoeling van hierdie warm suuroplossing, kristalliseer ZrOCl₂.8H₂O. Die oormaat oplossing kan maklik filtreer word waarna dit met 'n oplossing van 8,5 molaar HCl gewas word. Tabel 5.12 gee die oplosbaarheid, volgens Blumenthal¹², van ZrOCl₂.8H₂O in soutsuur. Hiervolgens kan gesien word dat dit die minste oplosbaar is by 8,5 molaar HCl, wat dit ideaal maak vir die was van die gekristalliseerde kristalle. Tydens hierdie wasstap word verseker dat moederloog, wat nog opgeloste kontaminante bevat, vanaf die kristalle verwyder word. Daarna word dit gewas met aseton om die oormaat suur te verwyder.

Tabel 5.12. Oplosbaarheid van ZrOCl₂.8H₂O in soutsuur.

HCl konsentrasie (molaar)	ZrOCl ₂ .8H ₂ O-konsentrasie (molaar)
0.2	2.91
1.47	2.14
4.97	0.329
8.72	0.0547
10.14	0.0988
10.94	0.205
11.61	0.334

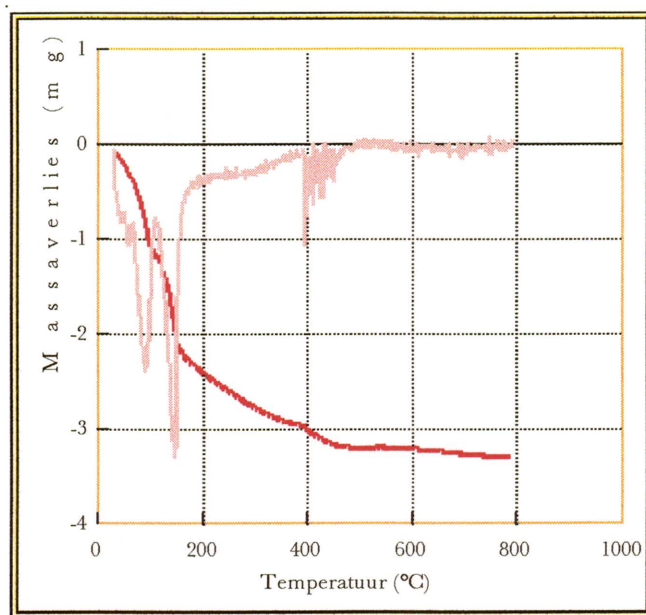
Tabel 5.13 wys die suiwerheid van ZrOCl₂.8H₂O in vergelyking met die uitgangstof. Die

ZrOCl₂.8H₂O kan baie maklik gesuiwer word deur herkristallisering vanuit soutsoor. Met hierdie data kan gesien word dat min verdere suiwering t.o.v. kalium verkry word, maar dat die sulfaatkonsentrasie 'n verdere afname toon. Die ander kontaminante is almal onder die detekselimiet van XSF-spektrometrie.

Tabel 5.13. Suiwerheid van gekristalliseerde ZrOCl₂.8H₂O vanaf fluoriedverwyderde Zr(OH)₄.

	mg Ti/kg	mg Fe/kg	mg Ca/kg	mg P/kg	mg U/kg	mg Th/kg	mg SO ₄ /kg	mg K/kg
Uitgangstof, Zr(OH)₄	329	114	841	334	196	164		
Berei	<100	<100	<100	<100	<30	<20	300	93
Herkristalliseer	<100	<100	<100	<100	<30	<20	150	91

Aangesien hierdie produk baie kristalwater bevat, is die korrekte drogingstemperatuur baie belangrik sodat daar nie van hierdie water afgedryf word nie. 'n Termogravimetrieë analise is op die produk gedoen en word grafies weergegee in Figuur 5.13.



Figuur 5.13. Termogravimetrieë analise van ZrOCl₂.8H₂O.

Die afgeleide kurwe word ook gewys sodat die massaverlies aan kristalwaters duidelik waargeneem kan word. Vanaf die begintemperatuur (30 °C), is daar alreeds 'n massaverlies waargeneem. Volgens die afgeleide kurwe is daar 'n stadige massaverlies tot ongeveer 60 °C waarna dit baie vinniger toeneem. Tabel 5.14 gee die teoretiese massaverlies vir die verskillende kristalwaters en Tabel 5.15 gee die waargenome massaverlies tot 100 °C in 'n lugatmosfeer.

Tabel 5.14. Teoretiese massaverlies van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ met verhitting.

Verbinding	Massaverlies (%)
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	0
$ZrOCl_2 \cdot 7H_2O$	5.6
$ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$	11.2
$ZrOCl_2 \cdot 5H_2O$	16.8
$ZrOCl_2 \cdot 4H_2O$	22.4

Tabel 5.15. Massaverlies van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tot 100 °C.

Temperatuur (°C)	Massaverlies (%)
30.9	1.6
39.9	2.9
50.0	4.6
59.9	6.5
69.0	8.2
79.9	11.9
90.0	16.9
100.4	20.0

By 'n drogingstemperatuur van tussen 50 en 60 °C word 1 mol water verloor, by 80 °C 'n tweede mol en by ongeveer 100 °C 'n derde mol water. Indien droging enigszins gebruik moet

word by die droging van hierdie verbinding, word 'n maksimum van 50 °C voorgestel. Die beste resultate sal egter verkry word deur die oormaat HCl na bereiding uit te was met 'n vlugtige organiese oplosmiddel soos asetoon. Die kristalle word dan gelaat om lugdroog te word en die organiese oplosmiddel te laat vervlugtig.

Hierdie verbinding kan fluoriedvry berei word vanaf sirkoniumfluoriedkristalle. Met die konvensionele metodes wat in Hoofstuk 2 bespreek is, word dit as die eerste produk berei deur gewoonlik die alkaliese smelt op te los in soutsuur. Net soos by daardie metodes, kan hierdie kristalle nou gebruik word vir die bereiding van verskeie ander hoë suiwerheid sirkoniumchemikalieë.

5.4. Verwysings.

1. Maier H. J., *Preparation of ductile Zr from ZrO₂*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A282 (1989) 113 - 115.
2. Nel J. T., *Treatment of a chemical, Zircon - Nat HF Roete*, South African Patent application. Geregistreer in die naam van die Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika Beperk, Pat. Aansoek no. 95/10192, 30 Nov. 1995.
3. Ferraro J. R., *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, (1971) 119.
4. Weast R. C., Astle M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida, 60 uitgawe, (1981) B-111.
5. Hull H., Turnbull A. G., *Thermochemistry of ammonium fluozirconates*, J. Inorg. Nucl. Chem. **29** (1967) 951 - 955.
6. Kruger A., Heyns A. M., *A Raman and infrared study of (NH₄)₂ZrF₆*, Vibrational Spectroscopy, **14** (1997) 171 - 181.
7. Weast R. C., Astle M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida, 60 uitgawe, (1981) B-101.
8. Zhenhan L., Linzi Z., *Formation, Structure and Transformation of Hydrous Zirconia*, Rare Metal, **9** [4], (1990) 296 - 301.
9. Brauer G., *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Academic Press, New York, Tweede uitgawe, Vol. 2 (1965).
10. Inoue Y., Yamazaki H., *Studies of the hydrous Zirconium (IV) Oxide Ion Exchanger. I. Ion-Exchange properties and Effect on heat Treatment*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **60** (1987) 891 - 897.
11. Houchin M. R., Jenkins D. N., Sinha H. N., *Production of high-purity zirconia for ceramics*; Minerals, Material and Industry, 14th Congress of the council of Mining and Metallurgical Inst. Organized by IMM 1990-07-02.
12. Blumenthal W. B., *The Chemical Behaviour of Zirconium*; D Van Nostran Company, Inc., (1958) 125.

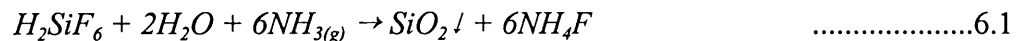
Hoofstuk 6.

HF-herwinning vanaf fluorsilikonsuur tydens die bereiding van hoë waarde silika.

6.1. Inleiding.

Fluorsilikonsuur (H_2SiF_6) is 'n afvalproduk na distillasie van die moederloog soos deur reaksie 4.2 gewys word. Ter wille van die ekonomie van die proses moet die fluoried wat hiermee geassosieer word, as HF, of 'n hoër waarde fluoriedchemikalie herwin word.

Direkte presipitering van die silika met $NH_{3(g)}$ onder normale kondisies, soos gewys in reaksie 6.1,



lewer 'n lae waarde silikaproduk wat vir beperkte toepassings gebruik kan word deurdat die spesifieke oppervlakarea (SOA) baie laag is ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$). Twee metodes is ondersoek om die waarde van hierdie silika te verhoog, wat beteken dat die SOA verhoog moet word na 160 - 200 m^2/g . Sulke hoë oppervlakarea silika word as 'n rubbervuller gebruik, soos wat in Hoofstuk 2 genoem is.

Tydens die distillasieproses, soos bespreek in Hoofstuk 4, word 6 mol HF as H_2SiF_6 distilleer. Die ander 6 mol word gekristalliseer saam met die sirkoniumfluoriedkristalle. Indien hierdie kristalle direk gepirohidroliseer word na ZrO_2 , kan die HF in water geabsorbeer word. Tydens distillasie hiervan by die aseptroop van HF/ H_2O , kan dit gekonsentreer word vir hersirkulasie in die oplosproses.

Indien die sirkoniumfluoriedkristalle egter gebruik word vir die bereiding van fluoriedvrye chemikalieë, word die fluoried herwin as NH_4F . Metodes is tydens hierdie projek nagevors om HF te herwin deur die bereiding van $NaHF_2$. Hierdie verbinding ontbind by 400 °C met die vrystelling van anhidriese HF. Die NaF kan hersirkuleer word tydens die proses.

'n Metode vir die bereiding van fluoriedchemikalieë, is deur die bereiding van anhidriese AlF_3 . Die anhidriese produk, en nie $AlF_3 \cdot 3H_2O$ nie, word in aluminiumsmelterye gebruik. Die NH_4F kan gebruik word vir die bereiding van $(NH_4)_3AlF_6$ wat by $500\text{ }^\circ\text{C}$ ontbind in AlF_3 en 3 mol NH_4F .

6.2. Bereiding van rubbervullergraad silika.

6.2.1. Direkte bereiding van hoë SOA-silika vanaf H_2SiF_6 -oplossings.

Indien die presipiteringskondisies tydens die presipitering van silika direk vanuit 'n H_2SiF_6 -oplossing aan sekere vereistes voldoen, kan silika met die verlangde SOA berei word. Presipitering van silika is gedoen totdat die oplossing 'n $pH > 8$ bereik het.

Volgens Mullinder¹ is die SOA van gepresipiteerde silika wat direk vanuit 'n H_2SiF_6 -oplossing berei word, afhanklik van die H_2SiF_6 -konsentrasie wat gebruik word. Verskillende konsentrasies H_2SiF_6 -oplossings is voorberei en gepresipiteer met $NH_{3(g)}$ tot $pH > 8$. Die gevormde presipitaat is toegelaat om 18 ure te roer in hierdie oplossing vir volledige hidrolise na SiO_2 waarna dit filtreer en by $125\text{ }^\circ\text{C}$ gedroog is. Die resultate van die verskillende SOA's, volgens hierdie bereidingsmetode, word weergegee in Tabel 6.1. 'n Vergelyking met kommersieelverkrygbare Vulkasil word ook gegee.

Uit hierdie tabel kan duidelik gesien word dat laer H_2SiF_6 -konsentrasies hoër SOA produk lewer. Dit wil voorkom asof 'n draaipunt in H_2SiF_6 -konsentrasie bereik word by ongeveer 5 %. Alhoewel die pH van hierdie spesifieke bereiding ook hoër is in vergelyking met die ander, vergelyk die SOA die beste met die van die kommersiële produk. Deurdat die oplossings tot 'n relatief lae pH neutraliseer word, is die gerapporteerde opbrengste van die bereidings ongeveer 50 - 60 %. Baie silika bly dus in oplossing as H_2SiF_6 saam met die NH_4F wat probleme met HF-herwinning kan veroorsaak.

Tabel 6.1. SOA van gepresipiteerde silika vanuit verskillende H_2SiF_6 -oplossingskonsentrasies.

H_2SiF_6-konsentrasie (m/m)	SOA (m^2/g)	Finale presipiterings pH
20 %	41	8.75
10 %	77	8.75
5 %	186	11.4
4 %	146	8.83
4.4 %	139	8.15
Vulkasil	164	

'n Nadeel van hierdie bereidingsmetode is die lae H_2SiF_6 -konsentrasies wat vir presipitering gebruik moet word. Tydens die neutralisering vorm NH_4F wat gebruik moet word vir HF-herwinning. Lae H_2SiF_6 -konsentrasieoplossings bevat noodwendig baie water wat lae konsentrasie NH_4F -oplossings tot gevolg het. Afhangende van die herwinningsmetode van fluoried vanuit die NH_4F , moet of baie van die water weer afgedamp word wat baie energie vereis, of hoë volumes afvalwater, wat gekontamineer is, word verkry wat 'n wegdoeningsprobleem kan skep. Op grond van hierdie redes is besluit om alternatiewe bereidingsmetodes vir hoë graad silika te ondersoek.

6.2.2. Hoë waarde silika via $(Na_2O)(SiO_2)_x$ vanaf H_2SiF_6 -oplossings.

Hierdie metode verskil van die beskryf deur Mullinder, deurdat van hoë H_2SiF_6 -konsentrasie gebruik gemaak kan word. Die NH_4F -oplossings word dus as gekonsentreerde oplossings verkry wat HF-herwinning vergemaklik.

Hoë konsentrasie H_2SiF_6 -oplossings word neutraliseer met $NH_{3(g)}$ tot $pH > 11$ sodat die hoogste moontlike opbrengs SiO_2 verkry kan word. Omdat hierdie 'n suur-basis reaksie is, word baie hitte genereer tydens die neutraliseringsproses. Geen spesifieke kondisies word gehandhaaf tydens die presipiteringsreaksie nie. Die reaksiemengsel word by die verhoogde temperatuur

van 70 - 80 °C vir 30 minute gehou om volledige hidrolise van die SiO₂ te verseker.

Die gevormde SiO₂ is onder vakuum filtreer waarna die oormaat NH₄OH en gevormde NH₄F met water uitgewas is. Die SiO₂-filterkoek is gedroog by 200 °C. By hierdie temperatuur vervlugtig moontlike NH₄OH en NH₄F wat moontlik nog in die filterkoek teenwoordig was. 'n Sagte droë poeier is as produk verkry. Indien dit klonte bevat, kan dit sonder enige moeite gemaal word na 'n fyn poeier. Dit is belangrik dat hierdie poeier 'n baie klein partikelgrootteverspreiding het. Indien nie word die latere oplosproses vertraag deur die klein oppervlakarea van die groot klonte. Die suiwerheid i.t.v. SiO₂, is nie bepaal nie. Daar word aanvaar met alle verdere berekenings dat hierdie produk 100 % SiO₂ is met geen geabsorbeerde water, NH₄OH of NH₄F nie.

Die gedroogde silika is opgelos in 'n NaOH-oplossing by kookpunt vir die bereiding van (Na₂O)(SiO₂)_x sodat die Na₂O : SiO₂ molverhouding 1 : 3,5 is. 'n 5 % (m/v) SiO₂-oplossing word gebruik. NaOH word hierby gevoeg sodat die Na₂O : SiO₂ verhouding 1 : 3,5 is, waarna die SiO₂ by kookpunt opgelos word. Hierdie oplossing word gebruik vir die presipiteringsreaksie van die silika.

Na volledige oplos van die SiO₂ by kookpunt, is die oplossing afgekoel tot 70 °C. Die pH van hierdie oplossings kan wissel tussen 11,9 en 12,2 afhangend van die silikakonsentrasie wat in die NaOH-oplossing opgelos is. Neutralisering is met 'n 5 % (m/v) H₂SO₄-oplossing gedoen.

Neutralisering van die oplossing geskied onder hewige roerkondisies oor 'n tydskuur van ongeveer vier ure by 70 °C. Die H₂SO₄ word drupsgewys by die warm NaOH-oplossing gevoeg. Die oplossing se pH is afgebring met 0,1 - 0,2 eenhede waarna dit gelaat is om te roer vir dertig minute. Indien die pH te vinnig verby pH<11 geneutraliseer word, gel dit maklik en vorm nie individuele silikapartikels nie. Die tydskuur tussen neutralisering word toegelaat vir groei van die individuele SiO₂ partikels.

Dit is belangrik dat die oplossing gedurende die neutraliseringstyd, visueel evalueer word.

Die vorming van gepresipiteerde silikapartikels is waarneembaar as wit partikels in die helder vloeistof. 'n Gelstruktuur word nie maklik voor die tyd waargeneem nie deurdat hierdie partikels kleurloos is. Die vorming hiervan moet ten alle koste vermy word. Die pH kan gemiddeld elke dertig minute met ongeveer 0,2 eenhede verlaag word. Die tydsduur tussen hierdie verlagings hang egter af van die waarneming van die silikapartikels. Hierdie partikels moet waarneembaar wees sodra die pH van die oplossing tussen 11,3 en 10,8 is. Indien geen waarneming by hierdie pH-gebied gemaak word nie, moet dit vir langer tye tussen die pH-verstelling geroer word voordat verdere neutralisering plaasvind. Die temperatuur van die oplossing kan ook verhoog word na 80 °C.

Indien die pH van die oplossing die gebied 10,0 tot 10,5 bereik, kan die pH vinniger verlaag word. By hierdie pH is die meeste silika alreeds gepresipiteer wat die moontlikheid van die vorming van 'n gelstruktuur verlaag. Die pH word stadig verlaag tot 7 waarna die oplossing vir 'n verdere dertig minute by kookpunt gehou word sodat versterking van die gepresipiteerde silikastruktuur kan plaasvind. Sien Hoofstuk 2 vir die beskrywing van die vorming van gepresipiteerde silika.

Die temperatuur van die oplossings is verlaag waarna dit filtreer is. Die filtraat is gewas met water om alle gevormde Na_2SO_4 uit te was. Dit kan ook addisioneel met asetoon, wat 'n laer oppervlakspanning as water het, gewas word. Sodoende word die spanning binne die poreuse partikels tydens droging verlaag. Dit verhoed dat die gevormde struktuur inmekaar getrek word. Die filterkoek is dan gedroog by 80 °C. Indien 'n gelstruktuur tydens die neutraliseringsproses gevorm het, sal die produk redelik harde klonte tydens droging vorm. Hierdie klonte kan egter gemaklik fyn gemaal word. Met gepresipiteerde silika word 'n fyn poeier waargeneem na droging.

Die produk kan hierna by 'n hoër temperatuur (150 °C) gedroog word sodat volledige verwydering van geabsorbeerde water verseker kan word. Vir karakterisering van die produk, is die SOA bepaal m.b.v. die Brunauer, Emmet en Teller (BET) metode. Tydens hierdie bepaling is die monster weereens by 300 °C ontgas.

Resultate van gepresipiteerde silika wat volgens hierdie metode berei is, word getabuleer in Tabel 6.2.

Tabel 6.2. Bereidingskondisies van gepresipiteerde SiO₂ volgens die AEK-proses.

pH	Tydskuur (HH:MM)	pH	Tydskuur (HH:MM)	pH	Tydskuur (HH:MM)
11.97	00:00	12.50	00:00	12.03	00:00
11.93	00:17	12.12	00:17	12.17	00:12
11.69	00:40	11.69	00:34	11.84	00:50
11.58	01:11	11.49	01:02	11.78	01:00
11.44	01:22	11.38	01:25	11.71	01:21
11.25	01:38	11.21	01:18	11.62	01:37
10.54	02:03	10.88	01:36	11.63	01:35
9.89	02:24	10.52	02:04	11.50	02:23
8.80	02:36	10.28	02:15	11.01	02:39
8.02	03:06	9.68	02:29	10.43	03:25
				7.87	03:56
SOA=181 m ² /g		SOA=209 m ² /g		SOA=172 m ² /g	

Uit hierdie data kan gesien word dat die presipiteringsreaksie plaasvind by pH's groter as 10,5. By al hierdie bereidings was die reaksietemperatuur tussen 60 en 70 °C waarna dit verhoog word tot kookpunt sodra 'n pH-waarde van onder 10,5 bereik is.

Die rubbervullertoetse is deur die Universiteit van Port Elizabeth (UPE) gedoen. Toetse is uitgevoer deur ook 'n silaangroep met die silika te meng. Die doel van silaangroepe is om 'n sterker binding tussen die silika en die rubber te vorm. Die sterker binding word veroorsaak deurdat die silaangroep reageer met die silanolgroepe (Si-OH) op die oppervlak van die silikapartikels. Die silaangroep wat gebruik is, is bis(trietoksisilielpropiel)tetrasulfaan, wat afgekort word as TESPT, ook bekend as Si69.

Die toetse wat gedoen is, was:

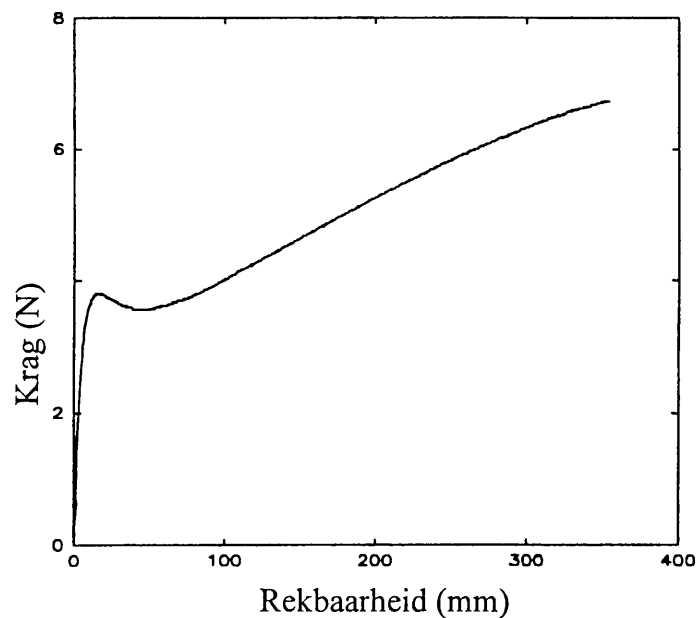
1. Partikelgrootteverspreiding en struktuur van die partikels,
2. Versterkingseffektiwiteit,
3. Voginhoud.

Die monsters is by die AEK gemaak voordat dit na UPE gestuur is. Ten spyte hiervan is 'n partikelgrootteverspreiding tussen 50 - 370 μm waargeneem.

Die versterkingseffektiwiteit is die belangrikste toets wat uitgevoer word om silika as rubbervullergraad te klassifiseer. Hierdie effektiwiteit verwys na daardie deel van die rubber wat onoplosbaar bly indien die rubber in 'n oplosmiddel geplaas word wat die rubber kan oplos. Hiervolgens is die onoplosbare rubber gebind met die vullerpartikels om 'n rubbervullernetwerk te vorm. Hierdie effektiwiteit word uitgedruk as 'n persentasie van die oorspronklike rubbermassa. Die gerapporteerde waarde indien geen silaangroep bygevoeg word nie, is 24,5 %, en met die silaangroep TESPT het dit verhoog na 36,0 %. (Monsters is ook gedoen met SOA's van ongeveer 400 m^2/g . In hierdie gevalle was die effektiwiteit 'n negatiewe waarde gewees. Hierdie monsters het tydens die bereiding gegel). Die waardes wat verkry is op die monsters, vergelyk baie goed met die vullers wat in die industrie beskikbaar is. Die verhoging in effektiwiteit is duidelik waarneembaar indien 'n silaangroep met die silika gemeng word.

Saam met die versterkingseffektiwiteit is die treksterkte van die rubber ook belangrik.

Figuur 6.1 wys die treksterkte wat op hierdie monsters uitgevoer is.



Figuur 6.1. Treksterktebepaling met silika as rubbervuller.

Die monsters is gerek totdat dit begin skeur. Indien skeuring plaasvind gedurende hierdie toets, sal 'n afname in die krag waarneembaar wees in teenstelling met die opwaartse kurwe wat in Figuur 6.1 waarneembaar is.

Vogverlies is bepaal deur die monsters termogravimetries tot 300 °C te verhit teen 5 °C/min. Die gerapporteerde massaverlies is 6,75 %. Die industrie verkies dat hierdie waarde nie hoër as 6 % sal wees nie. Alhoewel die vog te hoog is, kan dit sonder moeite verlaag word deur die monsters te droog by 'n hoër temperatuur. Baie hoë vog beteken ook dat die monster gegel het tydens presipitering. Hoë SOA-silikas word juis gebruik as droogmiddel soos wat in Hoofstuk 2 bespreek is.

Die gevolgtrekking wat gemaak is deur Dr M. H. S. Gradwell van UPE, is dat die monsters voldoen aan die vereistes vir silika as 'n rubbergraad. H_2SiF_6 kan dus gebruik word vir die vervaardiging van 'n hoë waarde silikaproduk.

Tabel 6.3 bevat die spesifikasies van kommersieelverkrygbare PERKASIL KS 408. Al hierdie toetse is nie op die monsters wat hier berei is, gedoen nie, maar indien die produk

kommersieel vervaardig moet word, sal dit as 'n vereiste gedoen moet word.

Tabel 6.3. Produkinligting van PERKASIL KS 408 gepresipiteerde silika.

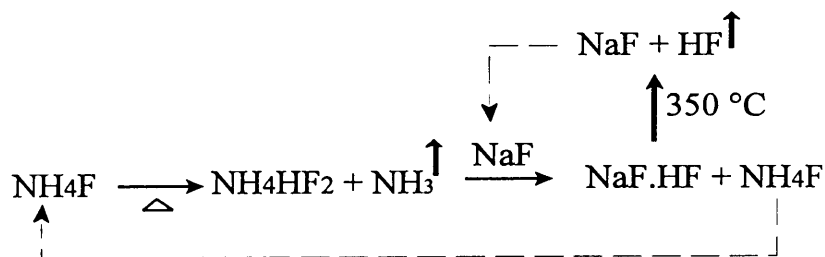
Toets	Spesifikasie
SOA (BET)	170 m ² /g
Hoë temperatuur massaverlies (1h/1000 °C) gebaseer op vogverlies.	4 %
pH van 'n 5 % oplossing	7
Digtheid	2000 kg/m ³
Gekompakteerde hoopdigtheid	250 kg/m ³
Chemiese eienskappe	
Silika (as SiO ₂)	98 %
Wateroplosbaar as Na ₂ SO ₄	1.8 %
Yster as Fe ₂ O ₃	0.05 % maks.

Aangesien H₂SiF₆ 'n afvalstof is, nie net vir die oplosreaksie van PDS nie, maar ook vir baie ander prosesse bv. in die kunsmisbedryf, word hierdie proses as 'n groot deurbraak gesien wat 'n groot invloed kan hê op die toekomstige wegdoening van H₂SiF₆ in Suid Afrika.

6.3. Fluoriedherwinning na presipitering van H₂SiF₆-oplossings.

6.3.1. HF-herwinning d.m.v. NaHF₂.

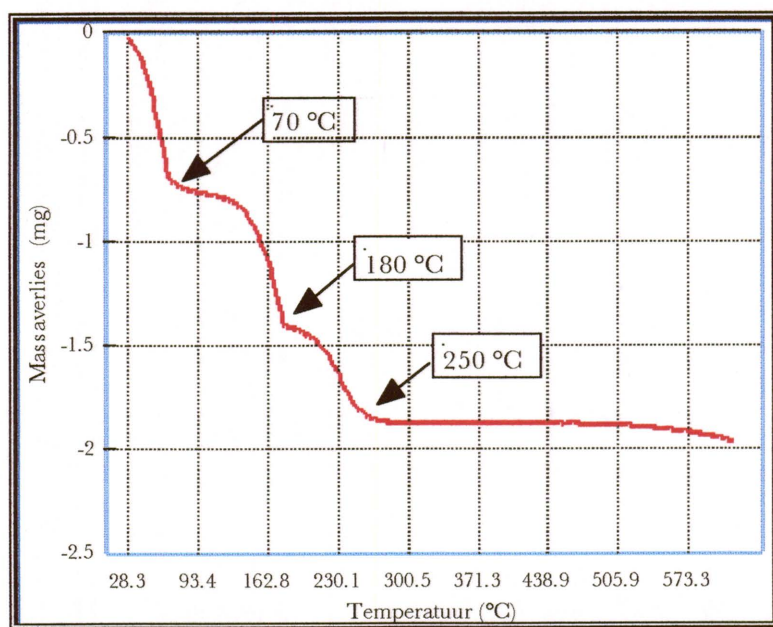
Die metode wat eerstens ondersoek is, is voorgestel deur Cunningham². 'n Skematiese voorstelling hiervan word gegee in Figuur 6.2.



Figuur 6.2. Bereiding van HF vanaf NH₄F as uitgangstof.

Die beginsel waarop hierdie metode werk, is die hersirkulering van die NaF. Dit is juis hierdie hersirkuleringsproses wat ondersoek is om die lewensvatbaarheid van die metode te bepaal.

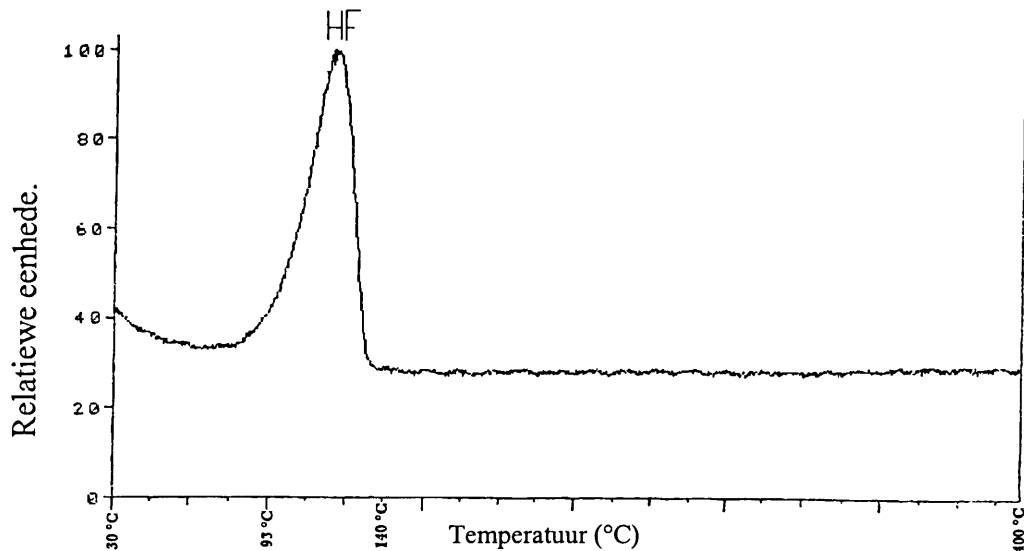
Eerstens is gekyk na die optimum ontbindingstemperatuur van NaHF_2 . 'n TG-analise is in 'n lugatmosfeer uitgevoer. Hierdie termogram, volgens Figuur 6.3, moet vergelyk word met die analise wat gedoen is op 'n TG gekoppel aan 'n massaspektrometer (TG-MS). Met hierdie tegniek kan presies bepaal word waar word vog, en waar word HF afgedryf. Hierdie termogram word weergegee in Figuur 6.4.



Figuur 6.3. Termogravimetrie analise van NaHF_2 .

Die temperatuurprofiel tussen TG-MS en gewone TG-analises is nie presies dieselfde nie. Met TG-MS word laer temperature waargeneem omdat onder hoogvakuumtoestande gewerk word. Hierdie temperatuursverlaging kan so groot as $50\text{ }^\circ\text{C}$ wees.

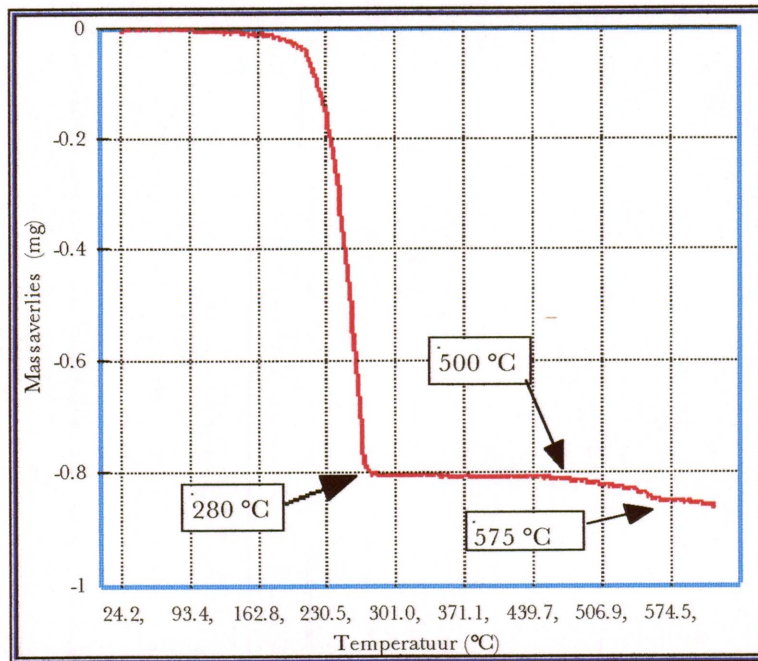
In Figuur 6.3 word drie massaverliese waargeneem. Die bereiding van hierdie monster is nie stoigiometries gedoen vir die bereiding van NaHF_2 nie, maar vir $\text{NaF}\cdot 2\text{HF}$.



Figuur 6.4. Ontbinding van NaF.HF volgens 'n TG-MS analise.

Die eerste massaverlies³ tot 70 °C op die TG-spektrum kan toegeskryf word aan vogverlies. Volgens die TG-MS-analises word 'n massaverlies waargeneem tussen 90 en 140 °C. Hierdie temperature is dieselfde wat in Figuur 6.3 as die tweede massaverlies aangedui word. Die temperature is effens laer vir die rede wat in die vorige paragraaf genoem is. Die daaropvolgende massaverlies volgens Figuur 6.3, is die afdryf van die tweede mol HF. Hierdie ontbinding vind egter nie in een stap plaas nie. Tussen 180 °C en 250 °C word slegs 0,8 mol HF afgedryf. Die laaste 0,2 mol is die laaste massaverlies vanaf 500 °C. Tydens die analise van Figuur 6.4 is weer NaHF₂ gebruik.

KHF₂ kan ook, i.p.v. NaHF₂, gebruik word. 'n KHF₂ termogram word in Figuur 6.5 gewys.

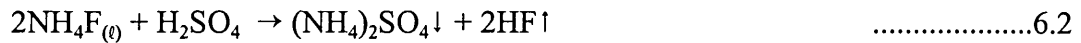


Figuur 6.5. Termogram van KHF₂.

Slegs ‘n enkelstapontbinding word waargeneem. Die ontbindingstemperatuur hiervan is egter hoër as die NaHF₂, wat addisionele koste t.o.v. energie tot gevolg sal hê indien dit gebruik sou word.

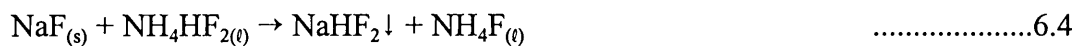
Addisioneel tot die HF-herwinning, moet NH₄HF₂ eers berei word vanaf die NH₄F. ‘n Kontinue proses is beskryf deur Worthington⁵. ‘n NH₄F-oplossing moet egter by temperature van 130 - 150 °C gehou word onder ‘n positiewe druk vir die bereiding van NH₄HF₂. Dit maak die proses duur, veral as die NH₄F-oplossings baie verdun is met water.

‘n Minder energie intensiewe proses by kamertemperatuur is deur H₂SO₄ by die NH₄F-oplossing te voeg. Die vrygestelde HF word weer by daaropvolgende NH₄F-oplossings gevoeg vir die bereiding van NH₄HF₂ in oplossing. Vir die bereiding van NaHF₂, word die NH₄HF₂ nie as ‘n vastestof vereis nie, wat die proses baie goedkoop maak. Die proses word voorgestel in die volgende reaksies:



Die reaksie tussen H_2SO_4 en NH_4F is egter nie so eenvoudig soos wat dit hier voorgestel word nie. 'n Baie groot oormaat H_2SO_4 word byvoorbeeld benodig om fluoried volledig vanaf die gevormde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ te verwyder. Hierdie oormaat H_2SO_4 moet weer herwin en gekonsentreer word om die proses lewensvatbaar te maak. Slegs 'n gedeelte van die HF kan dus herwin word.

$\text{NaF}_{(s)}$ word stoigiometries by 'n NH_4HF_2 -oplossing gevoeg. Die reaksie wat plaasvind is:



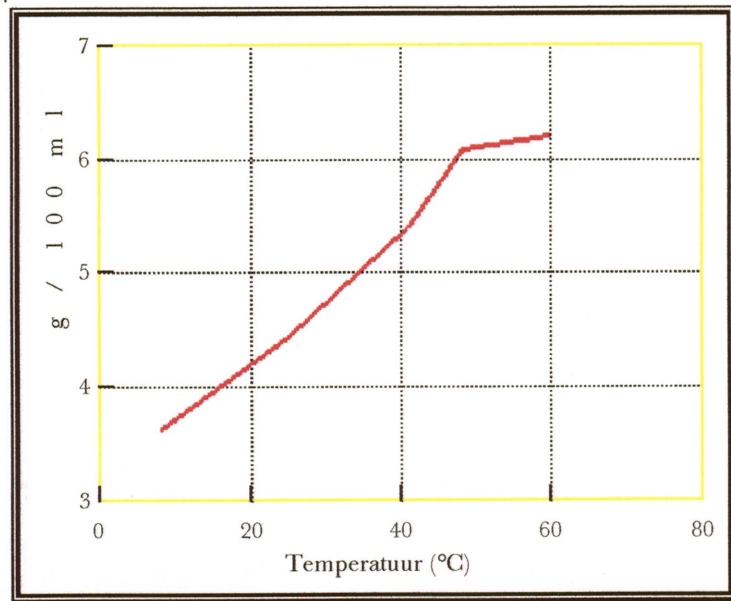
Die reaksietyd vir die vorming van NaHF_2 is bepaal deur NH_4HF_2 stoigiometries met NaF by kamertemperatuur te roer. Monsters is met wisselende tussenposes geneem waarop die HF-konsentrasie bepaal is. Die resultate van die reaksietyd word gewys in Tabel 6.4.

Tabel 6.4. Reaksietempo vir die bereiding van NaHF_2 .

Reaksietyd	% HF
1 uur	18.04
2 ure	19.54
3 ure	21.08
4 ure	22.40
5 ure	22.51
oornag	27.82
teoreties	32.3

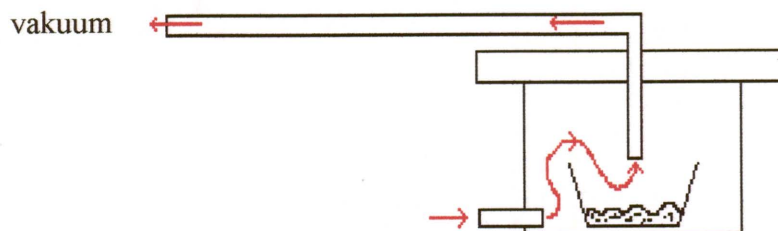
Die reaksietyd moet dus ten minste twaalf ure wees. Sodoende word die hoogste opbrengs verseker.

Die NaHF_2 word filtreer en gewas met die minimum water deurdat NaHF_2 wateroplosbaar is. Die oplosbaarheid hiervan word grafies voorgestel in Figuur 6.6.



Figuur 6.6. Oplosbaarheid van NaHF_2 in water.

Na droging is dit in 'n oond by $350\text{ }^\circ\text{C}$ ontbind in 'n reaksiehouer gemaak van Inconellegering. Die anhidriese HF is absorbeer in 'n 20 % KOH-oplossing. Die HF is in die skropper gesuig m.b.v. 'n vakuumpomp wat voldoende lugvloei in die reaksiehouer tot gevolg het. 'n Skematiese voorstelling van die reaksiehouer word gegee in Figuur 6.7.



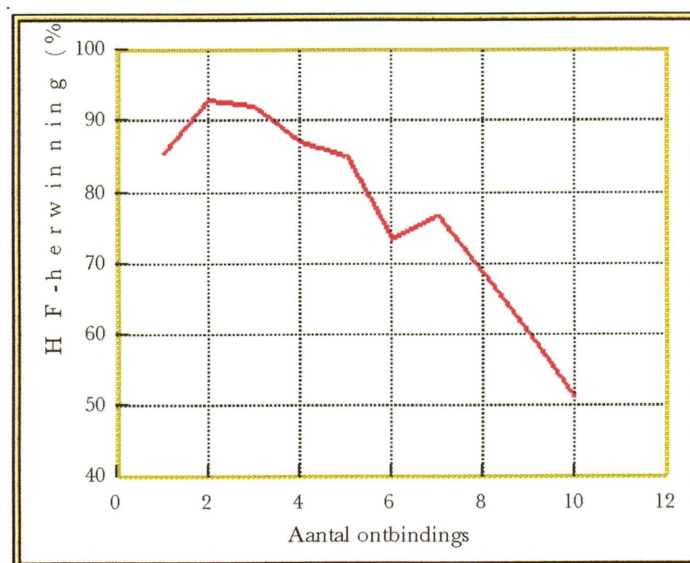
Figuur 6.7. Ontbinding van NaHF_2 in 'n Inconelreaksiehouer.

Die ontbinde NaF word telkens, sonder enige verdere behandeling, weer sirkuleer in die proses. Die proses is tien keer herhaal om die effektiwiteit van die NaF te bepaal. Die resultate word weergegee in Tabel 6.5.

Tabel 6.5. Effektiwiteit van hersirkuleerde NaF vir HF herwinning.

Sirkulering	Gemiddelde % HF herwin
Eerste	85.3 ± 2.5
Tweede	93.1 ± 5.0
Derde	92.0 ± 7.1
Vierde	87.3 ± 7.4
Vyfde	85.1 ± 8.3
Sesde	73.4 ± 1.8
Sewende	76.5 ± 15
Agste	68.5 ± 10.8
Negende	60.0 ± 3.3
Tiende	50.9 ± 4.5

Volgens die resultate in Tabel 6.5 en in Figuur 6.8 word 'n afname in effektiwiteit baie duidelik waargeneem. 'n Drastiese afname is waarneembaar na die sewende ontbinding. Op grond van die resultate van Blake⁴ is die kontaminante in die NaF na die tiende ontbindingsreaksie bepaal. Die resultate word gewys in Tabel 6.6.



Figuur 6.8. Afname in HF-herwinning met hersirkulering van NaF.

Tabel 6.6. Kontaminante in hersirkuleerde NaF.

mg Ni/kg	mg Fe/kg	g Cr/kg
73 ± 12	870 ± 89	1.63 ± 0.15

Daar is besluit op hierdie drie elemente deurdat dit die hoofkomponente is waaruit die Inconellegering bestaan. Die uitgangstof (NaF) wat gebruik was, was 'n laboratoriumchemikalie. Veral chroom het 'n baie groot toename getoon. Daar word aanvaar dat alle kontaminasie deur die hersirkuleringsproses opgedoen is deurdat laboratoriumchemikalieë as suiwer aangekoop is.

'n Na : F verhouding van NaF het getoon dat dit gedaal het na 0,75. Skanderelektronmikroskopiese ondersoeke het getoon dat daar definitiewe verskille is tussen die uitgangstof en die hergebruikte NaF. Die uitgangstof het duidelike kubiese kristalle getoon terwyl die gebruikte produk poeieragtig was.

Die gebruikte NaF is opgelos in water en weer herkristalliseer. Die oplossing het groen verkleur a.g.v. die kontaminante. Die produk was na kristallasie meer kristallyn. Daar was egter nog baie produk wat nie 'n definitiewe kristalstruktuur getoon het nie. Hierdie poeieragtige produkte word heelwaarskynlik gevorm a.g.v. die kontaminante teenwoordig, wat nie deur herkristallasie verwyder kon word nie.

Daar kan dus aanvaar word, soos wat Blake *et al*⁶ voorspel het, dat NaF nie onbepaald hergebruik kan word nie. Kontaminasie het 'n drastiese verlaging op die effektiwiteit tot gevolg.

6.3.2. **Bereiding van anhidriese AlF_3 vanaf NH_4F -oplossings.**

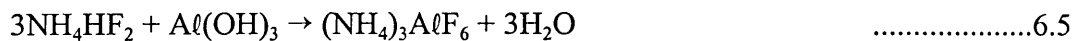
6.3.2.1. **Bereiding m.b.v. Gibbsiet. ($Al(OH)_3$, ook geskryf as $\alpha-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$).**

Anhidriese AlF_3 word as 'n smeltmiddel in die aluminiumsmeltbedryf gebruik. Hierdie verbinding moet aan sekere fisiese vereistes voldoen deurdat dit normaalweg pneumaties in die aluminiumproduksieselle gevoeg word. Indien dit dus te dig gekompakteer is, kan hierdie

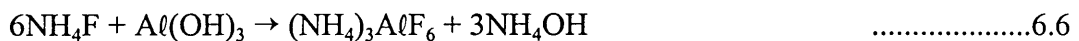
pneumatiese tegniek nie gebruik word nie.

Tabel 6.7 gee die vereistes wat ALUSAF (Pty) Limited stel vir AlF_3 wat deur hulle gebruik word.

Die proses wat gebruik word vir die bereiding van AlF_3 word gewys in reaksie 6.5 en 6.7.

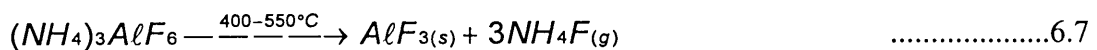


NH_4HF_2 word op dieselfde manier berei soos wat in Paragraaf 6.2.1 genoem is. 'n Ander AlF_3 -bereidingsproses word gewys volgens reaksie 6.6 gevolg deur reaksie 6.7.



Die reaksietempo is egter stadiger as met die gebruik van NH_4HF_2 en die reaksietemperatuur moet verhoog word. Met hierdie verhoging word waarskynlik eers NH_4HF_2 berei wat daarna reageer met die $Al(OH)_3$ om $(NH_4)_3AlF_6$ te vorm.

Die gevormde NH_4OH kan hersirkuleer word tydens die neutraliseringsproses van H_2SiF_6 . Die $(NH_4)_3AlF_6$ word filtreer en gewas van die gevormde NH_4OH . Hierdie produk word ontbind volgens reaksie 6.7 na anhidriese AlF_3 .



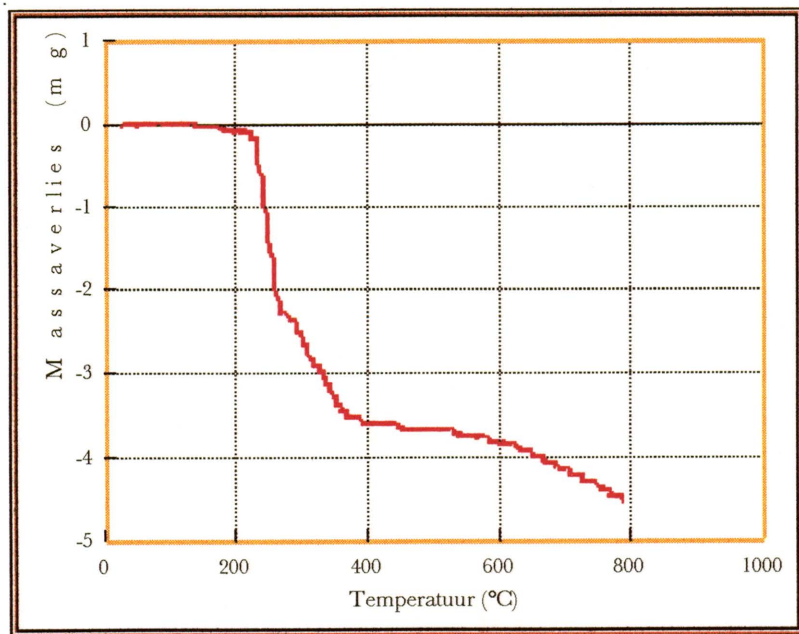
Die ontbinding is ondersoek m.b.v. 'n termogravimetriese analise om die korrekte ontbindingstemperatuur te verseker. Die termogram word gewys in Figuur 6.9 en 'n TG-MS spektrum in Figuur 6.10.

Tabel 6.7. Spesifikasie van AlF_3 soos verlang deur ALUSAF.

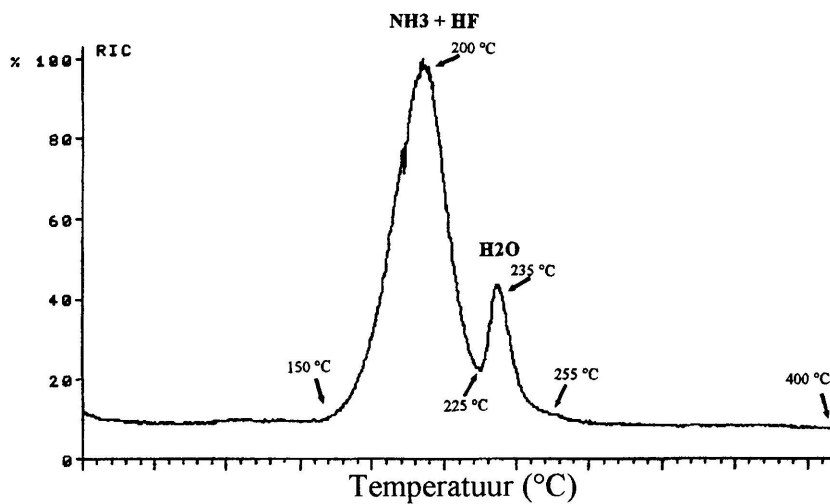
Suiwerheid	
Totale F	$\geq 60 \%$
$AlF_3 + Al_2O_3$	$\geq 98 \%$
SiO_2	$\leq 0.3 \%$
Fe_2O_3	$\leq 0.05 \%$
P_2O_5	$\leq 0.02 \%$
Na_2O	$\leq 0.3 \%$
Fisiese spesifikasies	
Hoopdigtheid	$> 10 \text{ kg/m}^3$
Wisseling tussen lotte	$< 5 \%$
Sifanalises	
$> 800 \mu\text{m}$	0 %
$> 150 \mu\text{m}$	15 % maks.
$< 45 \mu\text{m}$	15 % maks.
Vloeibaarheid	
Rushoek	$\leq 35^\circ$
Massaverlies (0 - 300 °C)	$\leq 1 \%$

Weereens word laer temperature waargeneem deur die TG-MS as wat deur die massaverlies van die TG-analises aangedui word. Die oorsaak hiervan is alreeds bespreek. Geabsorbeerde water word weer later afgedryf. Alle vog word dus nie verwyder deur die produk te droog by 100 °C nie.

Indien NH_4F i.p.v. NH_4HF_2 gebruik word as 'n fluoriedreagens, is die bereiding van AlF_3 nie volledig nie. 'n Kontaminant wat deur XSD identifiseer is, is $AlF_{1.96}(OH)_{1.04}$. Die identifisering hiervan dui daarop dat $(NH_4)_3AlF_6$ nie volledig gevorm het nie.



Figuur 6.9. Termiese ontbinding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$.

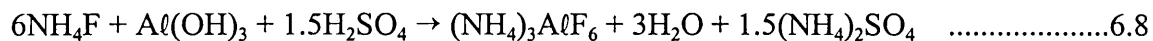


Figuur 6.10. TG-MS spektrum van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ tot 400 °C.

Tydens die ontbinding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ by 500 °C, kan die vrygestelde 3 mol NH_4F weer met die $\text{Al}(\text{OH})_3$ reageer wat ook AlF_3 sal lewer. Daar word vermoed dat hierdie reaksie net gedeeltelik plaasvind, vandaar die 1.96 mol fluoried. Tydens die ontbinding sublimeer die NH_4F om sodoende vanaf die $\text{Al}(\text{OH})_3$ verwyder te word. Indien die reaksie in 'n geslote houër gedoen kan word sodat die gesublimeerde NH_4F wel in kontak bly met die $\text{Al}(\text{OH})_3$, kan

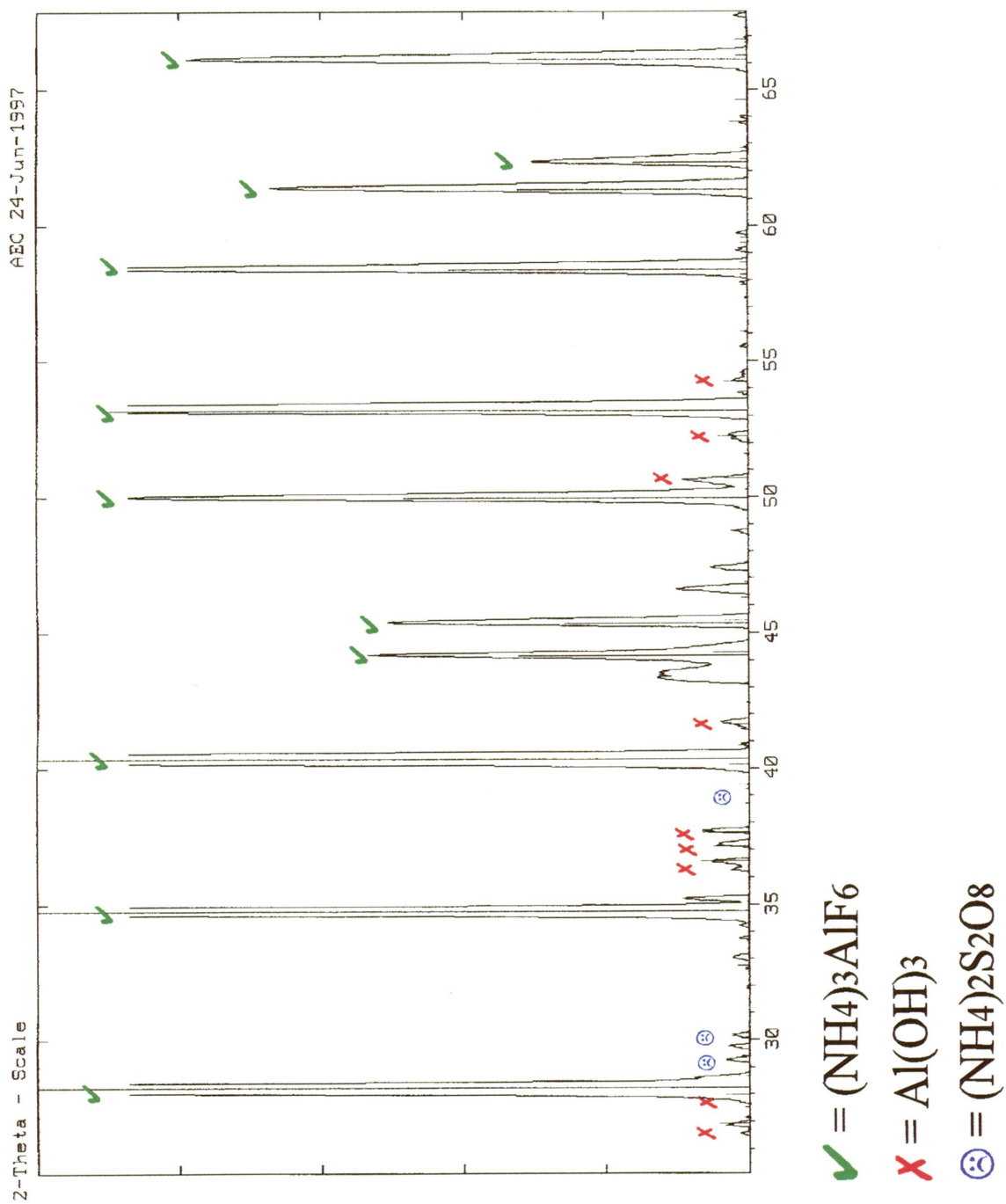
alle reaksieprodukte moontlik volledig omgeskakel word na AlF_3 . As gevolg van die druk wat kan opbou in 'n geslote reaksiehouer, is hierdie reaksie weens veiligheidsredes nie verder ondersoek nie.

'n Alternatiewe bereidingsmetode van $(NH_4)_3AlF_6$ word gewys in reaksie 6.8.



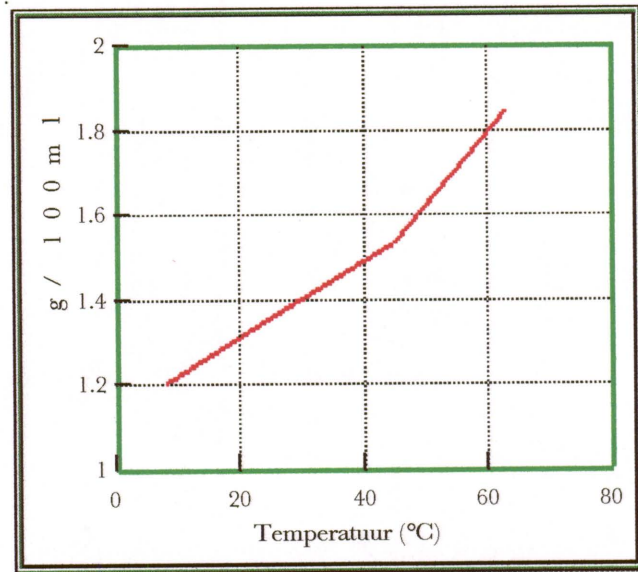
Die reaksiemengsel is geroer by $50\text{ }^\circ\text{C}$ vir 'n uur. Die viskositeit van die oplossing het stadig toegeneem sodat dit later voorgekom het of gelagtige $Al_2(SO_4)_3$ gevorm het. Die presipitaat is gewas met water en gedroog by $70\text{ }^\circ\text{C}$. Die reaksieprodukte is identifiseer met XSD. Die spektrum word gewys in Figuur 6.11.

Die mees intense pieke is van skaal af om die kleiner pieke van die kontaminante duideliker sigbaar te maak. Die reaksiekondisies en reaksietempo in hierdie reaksie is baie beter as wanneer slegs NH_4F gebruik word. Die gevormde $(NH_4)_2S_2O_8$ kan ook ontbind by temperature laer as $500\text{ }^\circ\text{C}$ vir die bereiding van AlF_3 sodat dit nie kontaminasie sal veroorsaak nie. ($(NH_4)_2S_2O_8$ ontbind by $120\text{ }^\circ\text{C}$ volgens Weast⁷.) Soos in paragrawe 4.8 en 6.3.1 genoem, is die reaksie tussen NH_4F en H_2SO_4 baie meer kompleks.



Figuur 6.11. Bereiding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ deur die byvoeging van H_2SO_4 by 'n NH_4F -oplossing.

Om te verseker dat die minimum $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ verlore gaan tydens die wasproses van die $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, is die oplosbaarheid daarvan bepaal in water by verskillende temperature. Die resultate word grafies voorgestel deur Figuur 6.12.



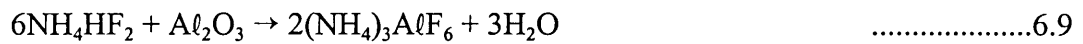
Figuur 6.12. Oplosbaarheid van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ in water.

Indien dit vergelyk word met die oplosbaarheid van $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ van 70.6 g/100 ml in koue water, kan verstaan word waarom alle $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sonder probleme uitgewas word.

Volgens die proses wat in hierdie paragraaf bespreek word, kan gesien word dat anhidriese AlF_3 berei kan word deur ontbinding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$. Die fisiese eienskappe van die produk voldoen egter nie aan die spesifikasies soos gewys in Tabel 6.6 nie. Die partikelgrootteverspreiding van die AlF_3 wat met hierdie uitgangstof berei word, se $d_{50} = 2\mu\text{m}$. $\text{Al}(\text{OH})_3$ word berei volgens 'n gelproses wat tydens droging 'n baie fyn produk lewer. Hierdie produk is nie beskikbaar met 'n partikelgrootteverspreiding van 50 - 150 μm nie. Verskeie eksperimente is gedoen met die doel om die partikelgrootte te vergroot. Vooraf droging van die $\text{Al}(\text{OH})_3$ by 300 °C het 'n groter partikel gelewer, $d_{50} = 6.4\mu\text{m}$, maar dit is nog ver vanaf die vereiste gemiddelde van 100 μm . Herkristallisering van die $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ het 'n $d_{50} = 4.6\mu\text{m}$ gelewer. Daarom is besluit om eerder Al_2O_3 as uitgangstof te gebruik. Dit is kommersieel beskikbaar met hierdie partikelgrootteverspreiding.

6.3.2.2. Bereiding m.b.v. alumina. (Al_2O_3 of $\alpha-Al_2O_3 \cdot H_2O$).

Alumina met 'n partikelverspreiding van 50 - 150 μm , is vanaf verskeie laboratoriumchemikalieëverskaffers aangekoop. Dieselfde bereidingsmetode is gevolg as vir die gebruik van $Al(OH)_3$. Die reaksie wat plaasvind, word gewys deur reaksie 6.9.



Totale omsetting na anhidriese AlF_3 kon nie bewerkstellig word nie. Fluoriedkonsentrasies van tussen 20 % tot 55 % is verkry in vergelyking met die teoretiese waarde van 67.8 %.

Een van die Al_2O_3 -uitgangstowwe is deur XSD identifiseer as γ -fase Al_2O_3 . Die produk is ook nie kristallyn nie. Dit is gebruik vir die bereiding van $(NH_4)_3AlF_6$ by kamertemperatuur. Dit is omgeskakel na AlF_3 waarna 'n fluoriedanalises gedoen is. Die resultate word weergegee in Tabel 6.8.

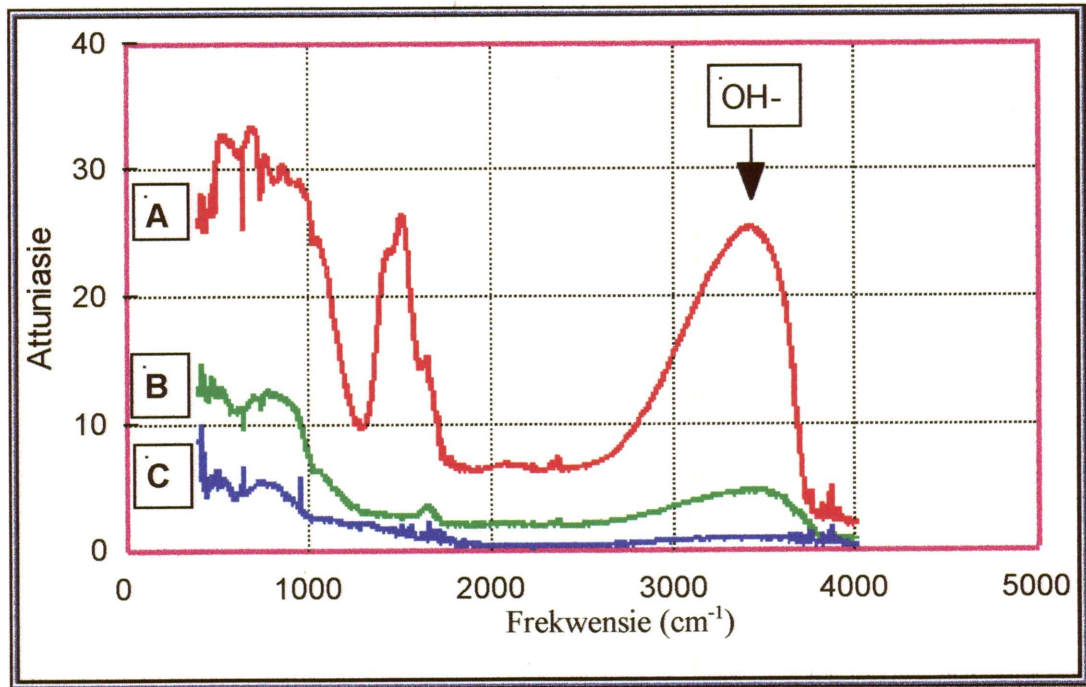
Tabel 6.8. Bereiding van AlF_3 vanaf γ -fase Al_2O_3 .

Tydsduur (ure)	% Fluoried in AlF_3
24	43.3
48	44.7
96	57.0
120	60.8
Teoreties	67.8

'n Reaksietyd van 5 dae is nie ekonomies nie. Die vereiste totale fluoriedkonsentrasie van 60 % (sien Tabel 6.6) is bereik, maar die tydskaal is te lank. Dieselfde uitgangstof is by 1300 °C verhit vir vier ure vir volledige omskakeling na kristallyn korund. Met die gebruik hiervan vir die bereiding van AlF_3 , is fluoriedkonsentrasies in die produk van onder 10 % verkry.

Die gevolgtrekking is dus gemaak dat die bereidingsmetode van die alumina, die reaksietempo vir die bereiding van $(NH_4)_3AlF_6$ bepaal. Op grond hiervan is PAS-IRS (Foto-akoestiese

infrarooispektroskopie) van die onderskeie aangekoopte produkte opgeneem. Die doel is om verskille tussen $Al(OH)_3$ en Al_2O_3 waar te neem. Van die produkte se spektra word gewys in Figuur 6.13.

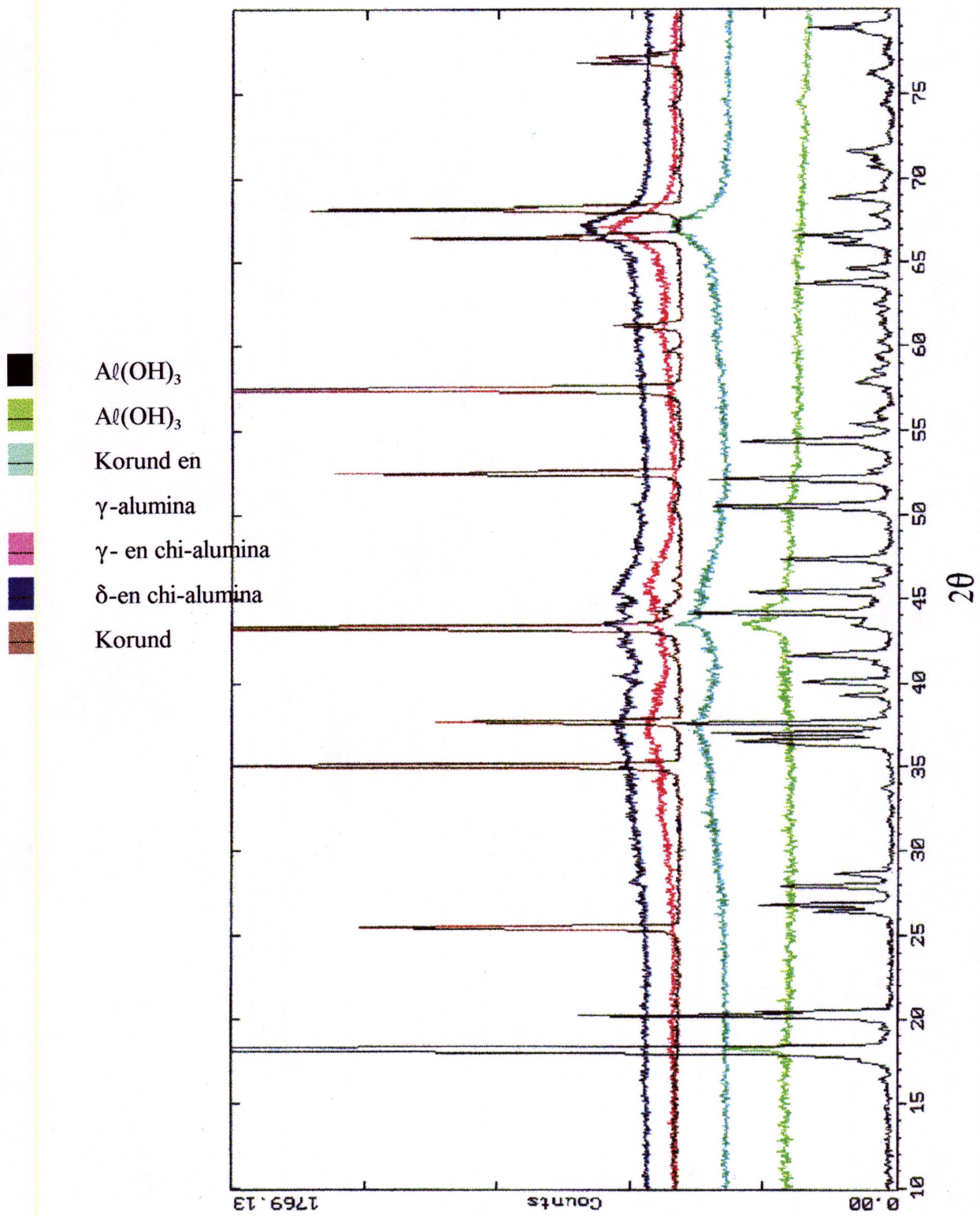


Figuur 6.13. PAS-IR-spektra van verskillende uitgangstowwe.

- waar
- A. Riedel-de Haën $Al(OH)_3$.
 - B. Al_2O_3 60 (kolomchromatografiegraad).
 - C. Al_2O_3 verhit by 1300 °C (korund).

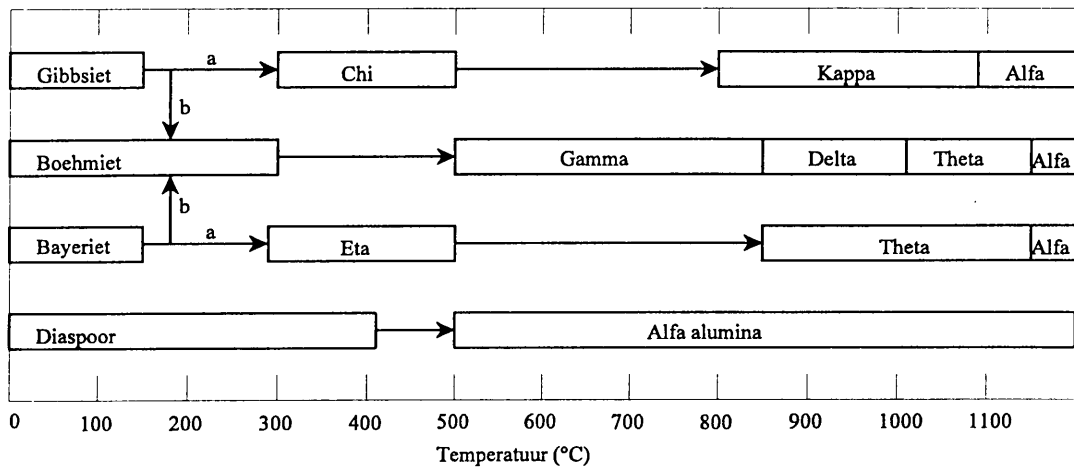
Die grootste verskil by al die produkte is die verkleining van die (OH^-) -frekwensie by 3500 cm^{-1} . Die korund, wat 'n baie stadige reaksietempo gehad het, vertoon byna geen piek nie. Die drogingstemperatuur, na die bereiding van die Al_2O_3 , wat die (OH^-) -konsentrasie bepaal, bepaal dus die reaktiwiteit met NH_4HF_2 .

Die verskillende fases is deur XSD identifiseer. Sien Figuur 6.14. Slegs die korund en een van die $Al(OH)_3$ -produkte was kristallyn. Die ander is amorf en mengsels van verskillende fases. Al die alumina wat in die spektra gewys word, het die korrekte partikelgrootteverspreiding. $Al(OH)_3$ is ook saam gedoen.



Figuur 6.14. XSD-spektra van verskillende uitgangstowwe.

Dit wil dus voorkom asof die hidroksiedkonsentrasie in die alumina verhoog moet word om die reaksietempo te verhoog. Gitzen⁸ beskryf die fases wat vorm indien alumina in lug gedroog word. Sy skema word skematies voorgestel in Figuur 6.15.



Figuur 6.15. Fases van $Al(OH)_3$ met droging.

- Die gebied binne die blokkie dui die stabiele fase in die spesifieke temperatuurgebied aan.
- Roete (b) word bevoordeel in die teenwoordigheid van vog, alkaliniteit en deur groot partikels ($100 \mu m$).
- Roete (a) word bevoordeel vir klein partikels ($< 10 \mu m$).

Vir die gebruik van die korrekte fase alumina met die regte partikelgrootte, sal daar in baie meer detail na die bereidingsmetode van alumina gekyk moet word. Dit val buite die bestek van hierdie studie. Indien die regte fase egter berei, of verkry kan word, sal anhidriese AlF_3 met die regte fisiese eienskappe volgens hierdie metode berei kan word.

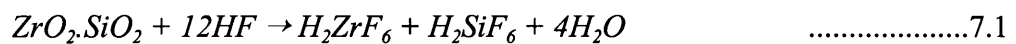
6.4. Verwysings.

1. Mullinder B., *Production of precipitated silica rubber fillers from Fluosilicic acid.*, Mintek Communication C2663, (1998).
2. Cunningham G. L., *Production of silica free hydrogen fluoride.*, US Pat. 3 101 254, (1963).
3. Nelwamondo S. N., Mondelingse meedeling, (1998).
4. Blake H. E., Stickney W. A., *Utilization of by-product Fluosilicic acid.*, Paper in the Proceedings of the third minerals waste utilization symposium, March (1972) 179 - 183.
5. Worthington R. E., O'Neil P. S., Hackett P. F. X., *Production of Hydrogen Fluoride.*, US Pat. 4 144 315, (1979).
6. Blake H. E., Stickney W. A., *Utilization of by-product Fluosilicic Acid.*, Paper in the Proceedings of the third minerals waste utilization symposium, March (1972), 179 - 183.
7. Weast R. C., Astle M. J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics.*, CRC Press, Inc., Florida, 60 uitgawe (1981) B-56.
8. Gitzen W. H., *Alumina as a Ceramic Material.*, Alcoa Research Laboratories East St. Louis, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, (1970) 17.

Hoofstuk 7

Opsomming en gevolgtrekking.

Die Atoomenergiekorporasie van Suid Afrika besit die tegnologie om sirkoon, wat chemies inert is, deur middel van 'n gelykstroomplasma om te skakel na 'n chemies reaktiewe spesie, bekend as Plasma Gedissosieerde Sirkoon. Hierdie produk word opgelos in hidrofloorsuur volgens die reaksie:



Distillasie van die H_2ZrF_6 -, H_2SiF_6 -moederloog lewer sirkoniumfluoriedkristalle en fluoorsilikonsuur as produkte. Die suiwerheid van die sirkoniumfluoriedkristalle kan effektief beheer word met verskillende indampingskonsentrasies van die moederloog. Baie suiwerder kristalle t.o.v. alle spoorelemente word verkry indien die oplossing ongeveer 30 % ingedamp word waarna die suiwer sirkoniumfluoriedkristalle kristalliseer met afkoeling. Hierdie kristalle kan d.m.v. stoompirohidrolise omgeskakel word na ZrO_2 .

Tydens distillasie kristalliseer die kristalle na 'n gelagtige struktuur wat m.b.v. Ramanspektroskopie identifiseer is as moontlike Zr_2F_{12} -polimeergroepe. Hierdie polimeergroepe kan nie filtreer of gedroog word nie. Afkoeling van die ingedampte moederloog moet stadig geskied wat veroorsaak dat die polimeersisteem breek en individuele kristallyne kristalle vorm wat maklik filtreer en gedroog kan word. Hierdie gevormde sirkoniumfluoriedkristalle is wateroplosbaar indien dit lugdroog gemaak word. Blootstelling aan lae temperature maak dit onoplosbaar in water.

Fluorosirkonaatchemikalieë kan berei word deur die kristalle op te los in water. 'n Geskikte kation word in die oplossing gevoeg wat kristallisering van die verwagde fluorosirkonaat tot gevolg het. K_2ZrF_6 en $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ is so berei. Suiwering van hierdie chemikalieë is verkry deur middel van herkristallisering in water.

Sirkonium vorm 'n baie stabiele kompleks met fluoried. Om hierdie rede kan ander sirkoniumchemikalieë nie direk vanaf die wateroplosbare sirkoniumfluoriedkristalle berei word nie. Sirkoniumhidroksied word presipiteer met ammoniakgas waarna die gevormde ammoniumfluoried filtreer is. Die gepresipiteerde hidroksied vanaf sirkoniumfluoried besit ionuitruileienskappe wat veroorsaak dat alle fluoried nie vanuit die filterkoek gewas kan word nie. Die presipitaat word gedroog waarna dit weer in 'n KOH-oplossing suspendeer word. Na filtrasie van die oplossing is die $Zr(OH)_4$ fluoriedvry.

Die fluoriedvryepresipitaat word onder reflux opgelos in H_2SO_4 . Die gevormde sirkoniumsulfaat word met die regte hoeveelheid water opgelos waarna suursirkoniumsulfaat presipiteer tydens afkoeling. Kaliumkonsentrasies in hierdie SSS is aanvaarbaar laag.

Vir die bereiding van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ word die SSS opgelos in water en ook gepresipiteer met ammoniakgas. Die $Zr(OH)_4$ -presipitaat word opgelos in soutsuur waarna sirkoniumoksichloried kristalliseer met indamping. Hierdie produk voldoen aan die spesifikasies van 'n baie suiwer sirkoniumchemikalie.

Die HF wat tydens die oplosproses verbruik word, moet herwin word om die bedryf van die proses ekonomies te maak. Silika is met ammoniakgas vanuit die fluorsilikonsuur presipiteer. Indien 5 % oplossings tydens neutralisering gebruik word, word silika met 'n SOA van $180 \text{ m}^2/\text{g}$, wat as 'n rubbervuller gebruik kan word, berei. Hierdie proses veroorsaak lae NH_4F -oplossingskonsentrasies wat herwinning van fluoried energie-intensief maak.

'n Alternatiewe proses is deur hoër H_2SiF_6 -konsentrasies te neutraliseer. Die gevormde silika word weer opgelos in NaOH vir die bereiding van $(Na_2O)(SiO_2)_x$. Stadige neutralisering hiervan met H_2SO_4 by temperature van $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, lewer gepresipiteerde silika wat voldoen aan die vereistes van 'n rubbervullergraad.

Die ammoniumfluoriedoplossings is gebruik vir die bereiding van anhidriese AlF_3 . Die bereiding vanaf $Al(OH)_3$ as uitgangstof, lewer baie goeie resultate. Die partikelgrootte voldoen egter nie aan vereistes gestel deur verbruikers nie. Al_2O_3 is as uitgangstof gebruik

wat die regte partikelgrootte produk lewer. Die fase van die alumina speel egter 'n groot rol in die reaksietempo met NH_4F en NH_4HF_2 .

'n Proses is dus daar gestel vir die totale veredeling van Plasma Gedissosieerde Sirkoon. Sirkoniumchemikalieë van baie hoë suiwerheid kan berei word deur middel van eenvoudige prosesse met die vorming van die minimum afvalstowwe. Gepresipiteerde silika, wat voldoen aan die vereistes van 'n rubbervullergraad, word berei d.m.v. die fluoriedherwinningsproses. Anhidriese AlF_3 word berei wat, behalwe t.o.v. partikelgrootte, voldoen aan kommersiële vereistes. Die prosesse bestaan uit eenvoudige reaksies wat sonder moeite na 'n groot aanleg opgeskaal kan word.

Lys van Figure.

Hoofstuk 2.

Figuur 2.1	Tipiese oploskurwe van PDS in HF.20
Figuur 2.2	Pirohidrolise van ZrF_4 na ZrO_215
Figuur 2.3	Oploskurwe van SSS in waterige swaelsuur.31
Figuur 2.4	Die bereiding van sirkoniumchemikalieë.23
Figuur 2.5	Oplosbaarheid van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ by kamertemperatuur.35
Figuur 2.6	Toename van oplosbaarheid van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ met temperatuur.35
Figuur 2.7	Verbruik gedurende 1991.34
Figuur 2.8	Verbruik gedurende 1995.35
Figuur 2.9	Japan.41
Figuur 2.10	Kanada.41
Figuur 2.11	VSA.41
Figuur 2.12	Wes Europa.41

Hoofstuk 3.

Figuur 3.1	Aksiale plasmakonfigurasie.58
Figuur 3.2	Eenheidsel.62

Hoofstuk 4.

Figuur 4.1	Skematiese voorstelling van die AEK-sirkoonveredelingsproses.	...61
Figuur 4.2	Vermindering van onopgeloste produk met 'n verhoging in HF-konsentrasie.70
Figuur 4.3	Potensiometriese titrasiekurwe van 'n H_2ZrF_6 , H_2SiF_6 en HF mengsel.75
Figuur 4.4	Toename in soortlike gewig met afdampingskonsentrasie.77
Figuur 4.5	Distillasiekonsentrasie van HF, water en H_2SiF_679
Figuur 4.6	Minder as 10 % vry HF.82
Figuur 4.7	Meer as 10 % vry HF.82

Figuur 4.8	XSD-spektra van die gevormde $ZrF_4 \cdot xH_2O$	84
Figuur 4.9	Ramanspektra van onderskeidelik H_2ZrF_6 - en H_2SiF_6 -oplossings. ...	85
Figuur 4.10	$ZrF_4 \cdot H_2O$ berei vanaf $(NH_4)_2ZrF_6$	86
Figuur 4.11	Ramanspektra van $Zr(O,F)_2$ berei vanaf sirkoniumfluoriedkristalle.	86
Figuur 4.12	Ramanspektra van twee tipes kristalle wat vorm met distillasie van die moederloog-oplossing.	88
Figuur 4.13	ZrO_2 berei volgens die AEK-proses.	90
Figuur 4.14	Identifisering van produk na oplos van PDS in NH_4F en H_2SO_4	93

Hoofstuk 5.

Figuur 5.1	Infrarooispektra van K_2ZrF_6 berei d.m.v. die AEK-proses.	100
Figuur 5.2	Infrarooispektra van <i>Riedel-de Haën</i> K_2ZrF_6	100
Figuur 5.3	Mengsel van $KZrF_5$, K_2ZrF_6 en K_3ZrF_7	101
Figuur 5.4	Oplosbaarheid van K_2ZrF_6 in water.	104
Figuur 5.5	Termogravimetriese analise van K_2ZrF_6	107
Figuur 5.6	Fluoriedverwydering vanaf sirkoniumfluoriedkristalle m.b.v. H_2SO_4	111
Figuur 5.7	Kompleksing van fluoried m.b.v. boorsuur.	112
Figuur 5.8	Oplosbaarheid van vars bereide $Zr(OH)_4$	113
Figuur 5.9	Opgeloste sirkonium- en fluoriedkonsentrasie d.m.v. pH-verstelling van $Zr(OH)_4$	113
Figuur 5.10	Termogravimetriese analise van sirkoniumhidroksied.	115
Figuur 5.11	Afname in NH_4F -konsentrasie met 'n toename in KOH -konsentrasie.	116
Figuur 5.12	XSD-Spektrum van bereide SSS.	119
Figuur 5.13	Termogravimetriese analise van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	123

Hoofstuk 6.

Figuur 6.1	Treksterktebepaling met silika as rubbervuller.	134
Figuur 6.2	Bereiding van HF vanaf NH_4F as uitgangstof.	135

Figuur 6.3	Termogravimetriese analise van NaHF_2	136
Figuur 6.4	Ontbinding van $\text{NaF}\cdot\text{HF}$ volgens 'n TG-MS analise.	137
Figuur 6.5	Termogram van KHF_2	138
Figuur 6.6	Oplosbaarheid van NaHF_2 in water.	140
Figuur 6.7	Ontbinding van NaHF_2 in 'n Inconelreaksiehouer.	140
Figuur 6.8	Afname in HF-herwinning met hersirkulering van NaF	141
Figuur 6.9	Termiese ontbinding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	145
Figuur 6.10	TG-MS spektrum van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ tot $400\text{ }^\circ\text{C}$	145
Figuur 6.11	Bereiding van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ deur die byvoeging van H_2SO_4 by 'n NH_4F -oplossing.	147
Figuur 6.12	Oplosbaarheid van $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ in water.	148
Figuur 6.13	PAS-IR-spektra van verskillende uitgangstowwe.	150
Figuur 6.14	XSD-spektra van verskillende uitgangstowwe.	151
Figuur 6.15	Fases van $\text{Al}(\text{OH})_3$ met droging.	152

Lys van Tabelle.

Hoofstuk 2.

Tabel 2.1	Sirkoon.10
Tabel 2.2	Fisiese eienskappe van sirkonia.12
Tabel 2.3	Suiwerheidsverskille in sirkonia d.m.v. bereidingsmetode.13
Tabel 2.4	Vraag en aanbod van sirkonia gedurende 1997.14
Tabel 2.5	Smeltoond sirkoniaverskaffers.15
Tabel 2.6	Gebruike van sirkonia en baddeleyiet.37
Tabel 2.7	Tipiese industriële gebruike van sirkoniumchemikalieë.39
Tabel 2.8	Verbruik van natriumsilikaat gedurende 1992.43

Hoofstuk 3.

Tabel 3.1	X-Straalfluoresensiespektrometriese analitiese kondisies.57
Tabel 3.2	Sewe kristalstrukture.62

Hoofstuk 4.

Tabel 4.1	Tipiese elementkonsentrasies in PDS wat deur AEK gebruik word as uitgangstof.66
Tabel 4.2	Entalpiewaardes van die oplosreaksie by verskillende HF-konsentrasies.69
Tabel 4.3	Hoeveelheid onopgeloste produk met onderskeidelik 12 mol en 15 mol HF. Die eksperimente is uitgevoer by 70 °C.70
Tabel 4.4	Suiwering d.m.v. die onopgeloste produk.72
Tabel 4.5	Samestelling van die onopgeloste produk, genoem die witfraksie.73
Tabel 4.6	Afname in suiwerheid van die sirkoniumfluoriedkristalle met 'n toename in indampingskonsentrasie.78
Tabel 4.7	H ₂ SiF ₆ , HF en H ₂ O-konsentrasies in die distillaat.80
Tabel 4.8	Ramanfrekwensies soos deur Dean <i>et al</i> weergegee	

	vir ZrF_6^{2-} en SiF_6^{2-}	87
Tabel 4.9	Eksperimenteel bepaalde ZrF_6^{2-} en SiF_6^{2-} frekwensies.	87
Tabel 4.10	Elementanalises van ZrO_2 , wat berei is m.b.v. PDS, NH_4F en H_2SO_4 -oplosreaksie.	91
Tabel 4.11	Verskillende verhoudings nadat PDS opgelos is in NH_4F en H_2SO_4	92
 Hoofstuk 5.		
Tabel 5.1	Oplosbaarheid van vars bereide sirkoniumfluoriedkristalle.	97
Tabel 5.2	Tipiese suiwerheid van bereide K_2ZrF_6	99
Tabel 5.3	Spoorelementkonsentrasies in <i>Riedel-de Haën</i> K_2ZrF_6	99
Tabel 5.4	Kontaminante in aanleg gebruikte KHF_2	102
Tabel 5.5	Suiwering van K_2ZrF_6 d.m.v. herkristallisering in water.	103
Tabel 5.6	Natchemiese analises na skeiding tussen K_2ZrF_6 en K_2SiF_6	105
Tabel 5.7	ZrO_2 berei na herkristallisering van $(NH_4)_2ZrF_6$	108
Tabel 5.8	Presipiteringsopbrengs van $Zr(OH)_4$ tydens neutralisering met $NH_3(g)$	109
Tabel 5.9	Fluoriedverwydering na suspensering van $Zr(OH)_4$ in 'n 10 % KOH-oplossing.	116
Tabel 5.10	Suiwerheid van SSS berei vanaf fluoriedverwyderde $Zr(OH)_4$	120
Tabel 5.11	Bereiding van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vanuit fluoriedgekontameneerde oplossings.	121
Tabel 5.12	Oplosbaarheid van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in soutsuur.	122
Tabel 5.13	Suiwerheid van gekristalliseerde $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ vanaf fluoriedverwyderde $Zr(OH)_4$	123
Tabel 5.14	Teoretiese massaverlies van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ met verhitting.	124
Tabel 5.15	Massaverlies van $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tot 100 °C.	124
 Hoofstuk 6.		
Tabel 6.1	SOA van gepresipiteerde silika vanuit verskillende H_2SiF_6 -oplossingskonsentrasies.	129

Tabel 6.2	Bereidingskondisies van gepresipiteerde SiO_2 volgens die AEK-proses.	132
Tabel 6.3	Produkinligting van PERKASIL KS 408 gepresipiteerde silika.	135
Tabel 6.4	Reaksietempo vir die bereiding van NaHF_2	139
Tabel 6.5	Effektiwiteit van hersirkuleerde NaF vir HF-herwinning.	141
Tabel 6.6	Kontaminante in hersirkuleerde NaF.	142
Tabel 6.7	Spesifikasies van AlF_3 soos verlang deur ALUSAF.	144
Tabel 6.8	Bereiding van AlF_3 vanaf γ -fase Al_2O_3	149