

'N ONDERSOEK NA DIE VEREDELING VAN
LAEGRAADSE MANGAANERTS MET BESONDERE VERWYSING
NA DIE REDUSEERBAARHEID

deur

ROBERT DEREK PENTZ

B.Sc. (Industriële Chemie) - P.U. vir C.H.O. - (1966)

'n Verhandeling ingedien by die Potchefstroom Universiteit
vir Christelike Hoër Onderwys as gedeeltelike vereiste
vir die graad M.Sc. (Industriële Chemie)

Potchefstroom

16 Maart 1970

VERKLARING

Ek, die ondergetekende, verklaar hiermee dat hierdie verhandeling my eie werk is en nog nie voorheen aan enige ander universiteit as verhandeling of proefskrif ingedien is nie.

R. D. Pentz.

R. D. PENTZ

BEDANKINGS

Aan die volgende instansies en persone is dank en erkenning verskuldig vir die geleentheid gegun om hierdie werk te kon uitvoer.

- (a) Die Suid-Afrikaanse Yster- en Staal Industriële Korporasie vir die toestemming om die werk in sy navorsingsdepartement te kon doen, van alle nodige dienste en toerusting gebruik te maak en om die resultate in die huidige vorm te publiseer.
- (b) Die Nasionale Instituut vir Metallurgie vir die ondersteuning van die ondersoek deur die toekenning van 'n beurs.
- (c) Dr. P.R. de Villiers van die Navorsingsdepartement van Yskor vir die uitvoering van die mineralogiese ondersoek.
- (d) Dr. T.B. Beeton (Navorsingsdepartement, Yskor) en Prof. S.P. Ligthelm (leier) vir die leiding deur hulle gegee tydens die uitvoering van die werk.

NAAMLYS

Simbole en Notasie

$^{\circ}\text{C}$	Grade Celcius
T	Absolute Temperatuur ($^{\circ}\text{K}$)
R	Universele Gaskonstante ($\text{kal}/^{\circ}\text{C}/\text{mol}$)
$E_a, \Delta F^*, Q$	Aktiveringsenergie (kal/mol of kcal/mol)
k, K	Reaksie (-tempo-) konstante ($\text{M.L}^{-2} \cdot \text{t}^{-x}$) waar $x = 1$ of $\frac{1}{2}$
d_o	Digtheid van oorspronklike erts (g/cm^3)
d_{op}, d_p	Geprojekteerde diameter van stuk erts, op t_o of t (cm)
r_{op}, r_p	Geprojekteerde radius van stuk erts, tyd t_o of t (cm)
w_o, w	Gewig van materiaal by t_o en gereageerd op tyd t (g)
R_f	Graad van reduksie na tyd t
t	Tyd (minuut of sekonde)
A	Oppervlakte (cm^2) of Frekwensiefaktor
f, R_f	Reduksiefaktor
K_{ov}, K_v	Volumekoëffisiënt op t_o, t
S	Oppervlakkoëffisiënt
S_w	Gewigsoortelike oppervlakte (cm^2/g)
$R(T)$	Isotermiese reduseerbaarheid (reduksiekalsineer- baarheid) by temperatuur T $^{\circ}\text{K}$.
m_1, m_2, M_t	Graad van reduksie op tyd t_1, t_2 , d.i. $(1-z)$ of $(1-r_t)$ waar:
z, r_t	Graad van reduksie, omsetting op tyd t

"	duim
≠	Maas (sifopeninge per lineêre duim)
$(-1\frac{1}{2}"+1")$	Ertsfraksie wat deur 'n $1\frac{1}{2}"$ -opening-sif gaan, maar bo-op 'n 1"-sif bly
B.D.F.	Verbrokkelingsfaktor - die toename in die eksterne oppervlakte van die ertsmonster tydens kalsinering/reduksie
R(T)	Isotermiese reduseerbaarheid - die tempo waarteen die erts sal reduseer by 'n bepaalde temperatuur
Reduksie-kalsinering	Term om die gesamentlike prosesse van reduksie van oksiede en kalsinering van karbonate te omskryf
Reduksie-kalsineerbaarheid	Aangepaste term om „reduseerbaarheid” te vervang.
Oplossing van Koolstof	Verbruik van koolstof volgens die reaksie $C + CO_2 = 2CO$
S.G.	Soortelike gewig
S.G.(-4.0+3.8)	Stof swaarder as 3.8 en ligter as 4.0
T.G.A.	Termograwimetriese Analise
D.T.A.	Differensiële Termiese Analise

INHOUDSOPGAWEBls. No.Hoofstuk 1 - Inleiding

1.1	Doel van die Onderzoek	1
1.2	Prosesomskrywing	1
1.3	Kinetika van die Reduksie	3
1.4	Invloed op Hoogoondwerking	4

Hoofstuk 2 - Literatuuroorsig

2.1	Hoofprodusente van Mangaanerts	6
2.2	Vervaardiging van Ferromangaan	19
2.3	Benutting van Laegraadse Erts	29
2.4	Reduksie van Mangaanerts en -oksiede	31
2.5	Nut van die Projek	39

Hoofstuk 3 - Eksperimentele Metode

3.1	Oondontwerp	41
3.2	Reduksiehouer-ontwerp	42
3.3	Elektromeganiese Termobalans	43
3.4	Instrumente	44
3.5	Monstervoorbereiding	45
3.6	Meting van Partikelgrootte en -vorm	46
3.7	Swaarmediumskeiding	47

Hoofstuk 4 - Teorie

4.1	Aktiveringsenergie	49
-----	--------------------	----

4.2	Skynbare Aktiveringsenergie onder Gasdiffusie-beheerde Toestande	52
4.3	Algemene Teorie van Nie-katalitiese Heterogene (Vastestof-fluïdum) Reaksiemodelle	56
4.4	Invloed van verhoogde Druk op Reduksie	61
4.5	Rooster- en Reduksieprosesse	63
4.6	Bespreking van Reaksiemeganismes	65
4.7	Faktore wat die Reduseerbaarheid beïnvloed	73

Hoofstuk 5 - Bespreking van Resultate

5.1	Sif- en Chemiese Analises	79
5.2	Swaarmediumskeiding	82
5.3	Magnetiese Skeiding	89
5.4	Mineralogiese Onderzoek	89
5.5	Kalsinering van die Erts in Stikstof	93
5.6	Reduksiekalsinering van die Erts in Waterstof	96
5.7	Verbrokkeling	115
5.8	Partikelgrootte en Vormfaktor	118
5.9	Reduksiekalsinering van die Erts met Koolmonoksied	119

Hoofstuk 6 - 'n Onderzoek na die Ekonomiese Aspekte

6.1	Algemeen	122
6.2	Eienskappe van Ferrograaderts	122
6.3	Pryse van Mangaanertse en Ferromangaan	123
6.4	Vervoer	126
6.5	Waarde van Mangaan in verskillende Produkte	127
6.6	Uitvoer van S.A. erts volgens Graad	128
6.7	Waterstofkoste vir Reduksie	130

Hoofstuk 7 - Waarnemings uit die Onderzoek

7.1	Literatuuronderzoek	132
7.2	Ertsveredeling	135
7.3	Toepassing op die Hoogoond	136

Hoofstuk 8 - Gevolgtrekkings

8.1	Doelstellings van die Onderzoek	138
8.2	Veredeling van die Erts	139
8.3	Toepassing op die Hoogoond	140

Bylaes

Literatuurverwysings

Bedankings

UITTREKSEL

'n Onderzoek is ingestel na die moontlikheid om laegraadse mangaanerts van Mamatwan te veredel. Die doelstellings was ondermeer om kalk en silika in die erts te verwyder - (hetsy voor of na gedeeltelike reduksie van die erts), die ysterinhoud te verlaag, die verbrokkeling van die erts tydens reduksie en kalsinering te bestudeer, sowel as om die reaksietempo's by verskillende temperature te bepaal.

Die Mamatwan-erts bevat 38 persent mangaan, hoofsaaklik in die vorm van die silikaat (brauniet) en is verteenwoordigend van 'n neerslag in die Kuruman-gebied wat honderde miljoen ton bedra en waarskynlik die grootste mangaanertsliggaam ter wêreld is. Die belangrikste onsuiverheid is kalsiet, wat egter homogeen verspreid is in die erts, sodat veredeling nie vanselfsprekend is nie.

Die vernaamste doelstelling van die ondersoek sou wees om vas te stel in welke mate die erts veredelbaar is deur middel van 'n swaarmediumskeiding, en tweedens of die erts genoegsaam deur kalsinering en/of gedeeltelike reduksie opgegradeer kan word, sodat dit as 'n hoëgraadse uitvoerproduk gebruik sal kan word.

Swaarmediumskeidingstoetse en mineralogiese ondersoeke dui daarop dat min welslae behaal sal word ten opsigte van kalk- en silikaverwydering, wat sowel die natuurlike as die gereduseerde erts aanbetref.

Sover dit die reduksie van die erts deur middel van water-

stof en koolmonoksied aanbetref, is bepaal dat die mangaanerts minder verbrokkel as ystererts. Die reduksietempo vir waterstof is ietwat hoër as vir koolmonoksied.

'n Kinetiese ondersoek na die verloop van die reduksie-reaksies is belemmer deur die feit dat termiese ontbinding van die karbonaatstrukture plaasvind in dieselfde temperatuurgebied waar die mangaansilikaat ontbind en gereduseer word na MnO .

Die toepassing van drie kinetiese wette op die reaksies het die vermoede bevestig dat die reaksiebeheer waarskynlik saamgesteld is en nie deur 'n enkele meganisme oorheers word nie. Ook die mikroskopiese ondersoek lewer bewyse daarvoor.

- - - - -

ABSTRACT

The possibility of upgrading low grade manganese ore from Mamatwan was investigated. The main purpose of the investigation involved the removal of lime and silica from the ore (be it before or after the partial reduction of the ore), decreasing the iron content, studying the breakdown of the ore during reduction and calcination, as well as the reduction rates at various temperatures.

The Mamatwan ore contains 38 per cent manganese, mainly in the form of silicate (braunite) and is representative of a deposit in the Kuruman area which is estimated at several hundreds of millions of tons and is considered the largest manganese ore body in the world. The major gangue constituent is calcite, which is, however, so intergrown into the ore that beneficiation is not readily accomplished.

The main purpose of the investigation was intended to be to determine to what extent the ore can be beneficiated by means of heavy media separation and, secondly, whether the ore can be sufficiently upgraded by calcination and/or partial reduction, to be exported as a high grade product.

Heavy media separation tests and mineralogical investigations indicate that little success will be obtained in removing lime and silica, as regards both the natural and the reduced ore.

As regards the reduction of the ore by hydrogen and carbon monoxide, it was determined that the manganese ore breaks down to

a much lesser extent than iron ore. The reduction rate for hydrogen was higher than for carbon monoxide.

A kinetic investigation in connection with the course of the reduction reactions was impeded by the fact that thermal decomposition of the carbonate structures takes place in the same temperature region as the decomposition and reduction to MnO of manganese silicate.

The application of three kinetic laws to the reactions confirmed the opinion that reaction control is probably mixed and not controlled by a single mechanism. Further proof was found by the petrographic analysis.

- - - - -

HOOFSTUK 1

INLEIDING

1.1 Doel van die Onderzoek

Die doelstelling van die navorsing was om die moontlike veredeling van 'n laegraadse mangaanerts te ondersoek om sodoende die volgende uiteindelijke gebruik daarvoor te vind:

- (a) 'n Hoëgraadse produk met 'n moontlike vrystelling van kalk;
- (b) Die verkryging van 'n stabiele semi-gereduseerde mangaankonsentraat.

Om dié doel te bereik is hoofsaaklik van die volgende prosesse gebruik gemaak:

- (a) Swaarmediumveredeling;
- (b) Kalsinering;
- (c) Reduksie deur middel van gasse.

Dit was verder ook van belang om te let op die invloed van die onsuierhede in die erts (te wete kalk en silika) op:

Die genoemde prosesse van kalsinering en reduksie.

1.2 Prosesomskrywing

1.2.1 Swaarmediumveredeling

Die doel van die proses was om die onsuierhede (veral die

kalk en silika) te verwyder, sonder om oormatig te vergruis, daar dit 'n ondersoek op sigself sou meebring.

Vir die doel van hierdie ondersoek kon nie gebruik gemaak word van flottasie-veredeling nie, aangesien die baie fyn produk wat sodoende verkry sou word, agterna verkorrel moet word ("pelletised"). 'n Magnetiese skeiding sou wel van toepassing wees indien die yster-inhoud van die erts hoog was en dit nodig was om die verhouding van mangaan tot yster te verhoog. Weer eens sou die skeiding moes kon geskied sonder vergruising.

1.2.2 Kalsinering

Hierdie proses is gebruik om die afdryf van koolsuurgas, water en suurstof te bewerkstellig. Daarbenewens kan verwag word dat die meerderheid van minerale in die erts deur die hittebehandeling sou splits. Dit lei natuurlik tot verbrokkeling van die erts waardeur die vrystelling van kalk en silika nie uitgesluit is nie. Indien die produk wat verkry sou word, stabiel sou wees en gepaard gaan met 'n groot gewigsverlies van die erts, kon dit tewens 'n verdere reduksie uitskakel.

1.2.3 Reduksie

Die reduksie van die erts is gedoen deur middel van waterstof en koolmonoksied. Die mikpunt van hierdie proses was om alle mangaan om te skakel na die monoksied. Dit sou beteken dat 'n semi-gereduseerde produk verkry word, wat dalk as uitvoerprodukt of plaaslik in die hoogoond en boogoond gebruik sou kon word.

1.3 Kinetika van die Reduksie

1.3.1 Doel van die Onderzoek

Dit was 'n poging om 'n laboratoriummetode te vind waardeur die reduseerbaarheid van ertse gemeet kan word. Sodoende kan die hoogoondwerking gekorreleer word soos bepaal deur die kooksverbruik en die $\text{CO}:\text{CO}_2$ -verhouding van die uitlaatgas. Die steeds toeneemende strewe na verbeterde hoogoondladings, verleen verdere gesag aan 'n kwantitatiewe bepaling van die reduseerbaarheid.

'n Verdere rede vir die kinetiese ondersoek was om die reduseermeganismes en -modelle te vergelyk met dié wat daargestel is vir suiwer oksiede.

1.3.2 Metode

Die meting van reduseerbaarheid is essensieel die meting van die tempo van 'n heterogene chemiese reaksie tussen 'n vaste stof en 'n gas.

Hierdie soort reaksie-tempo word gewoonlik gemeet deur die vaste stof te verpoeier en dan gedurende verhitting met die gas te laat reageer. 'n Tempokonstante kan dan bereken word deur die reaksie-tempo oor 'n lang tydsverloop te bepaal.

As gevolg van die feit dat sodanige reaksie-tempo gewoonlik afhanklik is van die partikelgrootte van die vaste stof, is besluit om nie die erts te vergruis na stukkies fyner as dié wat in die hoogoond gebruik word nie. Die partikelgrootte vir hierdie ondersoek was gevolglik buitengewoon groot; wat weer groot monsters

genoodsaak het om 'n redelike mate van homogeniteit te kry.

Die reduksie van groot partikelgroottes ($-1\frac{1}{2}'' + \frac{1}{4}''$) gaan gepaard met verdere probleme, wat nie ondervind word vir fyn materiaal nie.

Die grootste probleem is die verbrokkeling van die ertsstukke. Sodanige verbrokkeling bestaan uit die kraking langs swak vlakke in die partikels en vind plaas by die begin van die reduksieproses. Dit lei daartoe dat die eksterne kontakoppervlakte van die vaste stof verander (toeneem) en gevolglik beïnvloed dit, oor ten minste 'n gedeelte van die reduksiekromme, die reaksie-tempo.

In die lig hiervan is 'n "Verbrokkelingsfaktor" geformuleer wat 'n uitdrukking is vir hierdie verskynsel en die invloed daarvan op die reaksie-tempo in ag neem.

Die verbrokkeling van die ertsstukke by die begin van die reaksie beteken dat die tempo wat gemeet word, wisselvallig en onbetroubaar is.

1.4 Invloed op Hoogoondwerking

Die invloed van die reduceerbaarheid op die werking van die hoogoond is aansienlik en is daarin gesetel dat 'n verlaging van die kooksverbruik ook 'n verbetering van die uitlaatgasverhouding ($\text{CO}:\text{CO}_2$) meebring. Die uiteindelijke gevolg is dan ook 'n verhoogde produksiesyfer.

Dit blyk dus dat die reduseerbaarheid van die lading net so 'n belangrike eienskap van die materiaal is as die fisiese grootte, chemiese tipe, ensovoorts.

HOOFSTUK 2

LITERATUURORSIG

2.1 Hoofprodusente van Mangaanerts

2.1.1 Algemeen

Dit is van belang om kortliks die hoofprodusente van mangaanerts, die grade erts gelewer, totale reserwes, produksie en verbruik te bespreek. Daar is betreklik onlangs 'n verslag gepubliseer waarin alle aspekte van die mangaannywerheid ondersoek is. Ortlepp¹ gee daarin 'n opname van besonderhede tot en met 1962 en gee ook 'n aanduiding van die probleme en moontlikhede wat in die toekoms verwag kan word. Verder word ook aanbevelings gedoen oor hoe sekere van die probleme aangepak kan word.

Die verbruik van mangaan het gedurende die afgelope paar dekades geweldig toegeneem in ooreenstemming met die snelle ontwikkeling van die staalnywerheid. Die mangaanertsverbruik is tans nagenoeg 14 miljoen ton jaarliks, waarvan Suid-Afrika 10 persent lewer.

Met die uitsondering van Rusland, het geeneen van die vernameeste staalprodusente aansienlike neerslae van hoëgraadse mangaanerts nie.

Ongeveer 95 persent van die totale opbrengs mangaanerts gaan vir metallurgiese prosesse. Die res word benodig vir droë-sel batterye en die chemiese nywerheid.

2.1.1.1 Klassifikasie van Mangaanertse

Mangaanertse toon 'n wye variasie van samestellings en balans van mangaan- en ysterinhoud. Die mangaaninhoud vorm die basis van die klassifisering.

- (a) Mn: hoër as 35 persent: geskik vir hoë- en laegraadse **ferromangaan**.
- (b) Mn: **tussen** 10 en 35 persent: ysterhoudende mangaanertse (spiegelertse): geskik vir spiegeleisen.
- (c) Mn: 5-10 persent: mangaanhoudende ysterertse: geskik vir mangaanhoudende gietyster.

2.1.1.2 Onsuiwerhede in Mangaanerts

(a) Metalliese onsuiwerhede is onder meer lood, sink, silwer en koper. Met die uitsondering van sink word almal gedurende die smelt van die erts gereduseer en in die metaal opgeneem. Die sink verdamp en benadeel die oondwerking. Yster is teenwoordig as oksied en kan nie maklik verwyder word nie.

(b) Gangsteen vorm die slak in die hoogfond. Basiese gesteentes is kalk, magnesia en bariet, terwyl die suur-gesteentes silika en alumina is. 'n Sekere hoeveelheid is waardevol, maar daar moenie 'n oormaat onsuiwerhede in die erts wees nie, aangesien die mangaan verlore gaan in die slak. Suur-gangsteen benodig die byvoeging van kalk of dolomiet, sodat die totale slak-volume toeneem.

(c) Vlugstowwe word afgedryf in die hoogfond, maar is on-

gewens, omdat 'n oormaat energie benodig word. Die boonste gedeelte moet verkoel word om die afdamping van die mangaan te beperk. Karbonate ontbind - die oormaat CO_2 benadeel die CO/CO_2 -balans en die reduksie van oksiede in die boonste deel van die hoogoond. Voorafkalsinerings word gevolglik op karbonaaterterse uitgevoer.

(d) Fosfor en Swawel is ook ongewenste komponente. Die swawel word in die slak opgeneem en verbind met die kalk. Die fosfor word geheel en al in die allooi aangetref en word dus beperk tot 0.2 persent in **ferrograaderts**. Dit kan nie deur ertsveredelingsmetodes verwyder word nie.

2.1.2 Die belangrikste Mangaanertsprodusente

Rusland, Sjina, Suid-Afrika, Brasilië, Indië en Ghana is die grootste uitvoerders van erts vir gebruik in die vervaardiging van **ferro**-alloeie, waarvoor erts van die graad 35 tot 52 persent mangaan verkieslik is.

'n Skerp styging in die produksie van erts het sedert 1948 plaasgevind.

Tabel 2-1

Wêreldproduksie van Mangaanerts (1,4)

Jaar	Miljoen Kort Ton
1918	2.1
1928	3.0
1938	5.8
1948	4.6
1958	13.0
1968	+20 %

% Raming

Mededingers van Suid-Afrika op die Amerikaanse mark (die grootste vervaardiger van staal en ~~ferro~~-alloorie) is: Brasilië, Indië, Ghana en Gaboen. In Europa en Brittanje is Rusland 'n sterk mededinger.

Tabel 2-2

Ertsproduksie van die vernaamste lande (Bronne: 1,2,3)

Land	1959	1963	1965	1967	
Rusland	5.43	-	-	7.18	(Hoeveelhede in miljoen lang ton)
Indië	1.17	1.04	1.57	1.55	
Sjina	0.98	-	-	-	
Suid-Afrika	0.95	1.31	1.57	2.11	
Brasilië	0.95	-	1.00	-	
Ghana	0.53	0.27	0.59	0.49	
Marokko	0.46	0.27	0.32	0.20	
Japan	-	0.28	0.09	0.34	
Australië	-	0.03	0.10	0.47	
Kongo	-	0.27	0.38	0.41	
Gaboen	-	-	-	1.4	

Tabel 2-3Mangaanstatistiek vir die vernaamste lande (Bron: 2)

Jaar	Land	Binnelandse Handel				Buitelandse Handel			
		Produksie		Verbruik		Invoer		Uitvoer	
		Erts	Ferro-man-gaan	Erts	Ferro-man-gaan	Erts	Ferro-man-gaan	Erts	Ferro-man-gaan
1960	V.S.A.	73	552	5	0	2066	109	5	1
	Frankryk	0	248	548	1	779	7	3	124
	Brittanje	0	183	479	7	531	36	0	2
	Rusland	5878	643	1948	0	0	0	982	51
	Wes Duitsland	0	278	354	10	482	80	5	9
	Japan	-	-	-	-	-	-	-	-
1964	V.S.A.	0	553	19	0	2754	192	14	2
	Frankryk	0	320	630	1	791	10	2	179
	Brittanje	0	154	415	7	535	63	0	10
	Rusland	7100	916	2005	0	0	0	979	60
	Wes Duitsland	0	287	556	5	764	90	7	62
	Japan	280	0	5	0	559	3	0	9
1968 (Drie kwar-tale)	V.S.A.	0	353	-	-	204	157	13	0
	Frankryk	0	234	503	-	590	14	0	98
	Brittanje	0	129	314	-	354	54	0	22
	Rusland	6568	-	-	-	-	-	-	-
	Wes Duitsland	0	242	528	4	690	81	5	52
	Japan	-	-	-	-	1027	0	0	1

Hoeveelhede in hierdie tabel is duisende kort ton.

2.1.3 Bespreking van die Ertsneerslae (1,4)

Rusland: Daar is twee hoofneerslae, te wete Chiatura en Nikopol. Chiatura-erts word uitgevoer, terwyl laasgenoemde plaaslik verbruik word.

Die Chiatura-erts bestaan hoofsaaklik uit psilomelaan, piro-lusiet en manganiet. Die erts is sag en bros en nie geskik vir gebruik in die hoogoond nie, tensy dit gemeng word met 'n ander harde erts. Die erts word gekenmerk deur die lae ysterinhoud en die relatief hoë fosfor- en silika-inhoude. Die mangaan is gewoonlik hoër as 46 persent. Nikopol-erts is hoofsaaklik piro-lusiet en psilomelaan en die mangaaninhoud is in die orde van 30 persent.

'n Raming van ongeveer 400 miljoen ton hoëgraadse erts is waarskynlik realisties. Daarbenewens is daar ook nog etlike honderde miljoen ton laegraadse erts beskikbaar. Tot 1939 was die totale uitvoersyfer meer as een miljoen ton per jaar; maar dit het daarna gedaal tot 300,000 ton jaarliks. Die uitvoer van ~~ferromangaan~~ het egter sedertdien steeds toegeneem.

Brasilië: Reserwes van oor 100 miljoen ton goeie graad erts is bekend. Die ysterinhoud varieer, en die silika en fosfor is laag.

Indië: 100 miljoen ton hoëgraadse en 200 miljoen ton lae-graadse erts is in reserwe. Dit is gewoonlik ryk ~~an~~ fosfor.

Ghana: Die Nsuta-erts (wat aktiewe MnO_2 bevat) is die

enigste groot neerslag van aktiewe MnO_2 vir batterye bekend. Hoëgraadse erts bedra slegs ongeveer 10 miljoen ton, terwyl ekwivalente hoeveelhede laegraadse erts veredel kan word. 'n Lae ysterinhoud is redelik algemeen.

Gaboen: 100 miljoen ton erts met 'n mangaaninhoud van 50 persent is beskikbaar; die mangaan:yster-verhouding is egter laag. 'n Produksiesyfer van $\frac{1}{2}$ miljoen ton per jaar is vanaf 1962 verwag. (In 1967 was dit 1.4 miljoen ton.)

V.S.A.: Laegraadse erts word in 'n hele aantal state aangetref. Die veredeling daarvan is egter onekonomies in vergelyking met die ingevoerde hoëgraadse erts. Veredelingsprosesse word egter ontwikkel om selfvoorsiening in krisistye te vergemaklik.

Suid-Afrika: Daar is drie vernaamste gebiede waar mangaanerts ontgin word, naamlik: Transvaal - Krugersdorp, Kaapland - Postmasburg en Kuruman. Tot 1957 was Postmasburg-erts die belangrikste beide wat plaaslike verbruik en uitvoere betref. Daarna het die produksie in die Kurumangebied egter 'n aanvang geneem en dit het sedertdien sodanig uitgebrei dat dit tans by verre die belangrikste is.

Postmasburg: Die neerslag kom voor as 'n oostelike en 'n westelike streek. Die westelike gebied bestaan uit 'n reserwe van ongeveer 20 miljoen ton erts met 30 persent en hoër mangaan. Die oostelike streek bestaan uit 500,000 ton en is geskik vir die vervaardiging van die beste graad ferromangaan.

Kuruman: Die neerslag lê bedek onder die Kalahari-bedding. Dit bestaan uit 'n boonste en 'n onderste liggaam wat onderskeidelik 20 en 50 voet dik is. Die belangrikste mangaanminerale is brauniet en bixby-iet. Die onderste liggaam is geassosieerd met kalsiet (CaCO_3), wat die hoofgangsteen is. 'n Kenmerk van die erts is die lae ysterinhoud. Die mangaan wissel tussen 30 en 50 persent en die verhouding van mangaan: yster tussen 6:1 en 10:1, terwyl die silika van 4 tot 8 persent uitmaak. Die erts is bros.

Die boonste liggaam bestaan uit erts met 'n mangaaninhoud van 30 tot 50 persent, yster tussen 6 en 20 persent, terwyl die mangaan:yster-verhouding 4:1 is.

Indien erts met 'n mangaaninhoud so laag soos 30 persent ingesluit word, is daar in die Kurumangebied reserwes van 1000 miljoen ton. Daarvan is 50 miljoen ton ekonomies bewerkbaar met 'n mangaaninhoud van bo 38 persent.

S.W.A.: Oor die algemeen is die mangaan bo 46 persent; die erts is kieseldraend en het 'n totale inhoud van 13 persent silika en alumina. Die meeste silika is chemies gebonde aan die mangaan in die mangaandraende minerale.

Tabel 2-4

Plaaslike Verkope en Uitvoere van S.A. erts (5,6)

Graad Erts % Mn	1958		1962		1966		1968	
	Plaaslik Uitvoer		Plaaslik Uitvoer		Plaaslik Uitvoer		Plaaslik Uitvoer	
30-40	347,000	195,000	202,000	602,500	345,800	807,000	320,400	1,213,600
40-45	121,000	86,500	191,000	160,500	143,500	186,100	26,700	41,300
45-48	500	84,000	100,000	160,300	73,700	374,900	70,500	84,300
48+	20	18,500	18,500	6,000	24,700	28,000	88,900	239,600
Totale hoeveel- heid	468,520	384,000	499,000	948,000	591,000	1,420,000	506,500	1,578,800
Totale waarde	2.97	7.10	3.54	10.56	4.32	17.23	3.44	17.01

Hoeveelhede is aangegee in ton (2,000 pond)

Waarde is aangegee as miljoen rand.

2.1.4 Posisie in Suid-Afrika en S.W.A.

Suid-Afrika is hoofsaaklik selfvoorsienend sover dit mangaan aanbetref.

2.1.4.1 Erts wat minder as 40 persent mangaan bevat

Die grootste gedeelte van S.A. se produksie is van lae graad.

Plaaslike Verkope

1957-1960: Die meeste laegraadse erts is aan die uraan-nywerheid voorsien. Sedert 1958 is daar egter 'n egalige afname in hierdie verbruik en dit sal heelwaarskynlik steeds bly daal, as gevolg van die verlaagde uraan-oksied-produksie. Daar bestaan tans geen ander mark vir hierdie laegraadse Transvaalse erts nie.

Sedert 1961: Erts met 'n mangaaninhoud van 38-40 persent word plaaslik in ferromangaanvervaardiging gebruik. Die Kuruman-erts is meer geskik vir ferro-allooie as dié wat van Postmasburg afkomstig is, vanweë die feit dat die chemiese en mineralogiese samestelling baie konstant bly vir die hele gebied waarin erts ontgin word.

Dit is eerder die mangaan : yster-verhouding van 'n erts wat belangrik is by die vervaardiging van ferromangaan en nie soseer die mangaangehalte daarvan nie.

Uitvoer

Dit is tans net die Kuruman- en Postmasburgerts wat uitge-

voer word. Sedert 1960 is daar 'n groot toename in die vraag na erts met mangaan so laag as 38 persent. Dit is waarskynlik die gevolg van die besonder lae yster- en hoë kalkinhoud van veral die Kurumanerts. Beide hierdie eienskappe maak die erts by uitstek geskik vir mangaanallooivervaardiging.

'n Aansienlike gedeelte van die Postmasburgerts vir uitvoer is (ysterhoudende) erts waarvan die mangaan so laag soos 25 tot 30 persent is. Veredeling is in hierdie geval noodsaaklik.

2.1.4.2 Erts met 40-45 persent mangaan

'n Relatief klein hoeveelheid is sedert 1958 uitgevoer. Daar is egter 'n toenemende plaaslike aanvraag.

2.1.4.3 Erts met bo 45 persent mangaan

Hoëgraadse erts word in beperkte hoeveelhede in S.A. geproduseer in Transvaal en ook in die Kuruman- en Postmasburggebiede. Relatief groot hoeveelhede hiervan word uitgevoer.

2.1.4.4 Produksie en Verbruik van Allooie en Metaal

Verskillende grade van ferro-mangaan (70 tot 75 persent en 76 tot 80 persent mangaan) van veral die hoë-koolstof-kwaliteit word in S.A. vervaardig. Sedert 1958 is daar 'n treffende toename in die produksie van ferro-mangaan, as gevolg van die ontginning van die Kuruman-erts. Die produksie en uitvoer van ferro-allooie word verwag om toe te neem in die toekoms. Die grootste deel van plaaslik vervaardigde ferro-allooie en elektrolitiese mangaan word uitgevoer.

2.1.5 S.A. Uitvoer : Erts of geprosesseerde Produkte

Vanuit 'n Suid-Afrikaanse oogpunt gesien, is dit aan te beveel dat mangaanertse voor uitvoer, veredel word.

Praktiese probleme wat sodanige sisteem kortwiek, is:

- (a) Die grootste gedeelte van Suid-Afrikaanse ertse is lae-graads, daarom is die ekonomiese vervaardiging van hoë-graadse produkte nie maklik bereikbaar nie.
- (b) Groot kapitaalbeleggings word benodig vir die oprigting van 'n ferro-allooi-aanleg.
- (c) Daar bestaan onsekerheid oor die grootte (omvang) en stabiliteit van die buitelandse ferro-allooi-mark.

Die beskerming van hoëgraadse plaaslike erts:

In die tydperk omstreeks 1940 was dit bepaal dat (vir die Postmasburg-erts) die verhouding van erts met bo 43 persent mangaan tot dié met mangaan laer as 43 persent, 15:85 moes wees, omdat dit in daardie verhouding ontgin is. Daar is tans egter geen sodanige beperkende regulasie op die uitvoer van mangaan-erts nie. In 1961-62 is daar 600,000 ton erts met 40 persent of minder mangaan uitgevoer.

2.1.6 Toekomsbeplanning (Vergelyk ook hoofstuk 6).

Verwerking van erts met die volgende uitgangspunte:-

- (a) Lae-koste prosesse word benodig om lae-graadse ertse te verbeter; in besonder word 'n verlaging van die ysterinhoud

verlang. (Dit is veral van toepassing in die geval van ysterhoudende erts.)

- (b) Uitvoermarkte vir die laer grade van hoë-koolstof ferro-mangaan moet uitgebrei word.
- (c) Vanweë die strawwe wedywering en die oorproduksie van mangaanerts, moet uitvoer volgehou word, anders kan die markte verval.
- (d) Verlaging van die proseskosse.
- (e) Ontwikkeling van die plaaslike mark om hoëgraadse uitvoererts te absorbeer.
- (f) Aanwending van laegraadse ertse waarvoor tans geen mark bestaan nie. Verskillende grade erts kan besmoontlik vermeng word vir verbruik.

Navorsing (op laegraadse erts):-

- (a) Die Kurumanneerslag (waarvan honderde miljoen ton beskikbaar is) is van primêre belang.
- (b) Die vernaamste onsuiverheid is kalsiumkarbonaat en die herwinning van hierdie ertse hou die moontlikheid van sukses in.
- (c) In die Postmasburggebied is daar 'n groot voorraad ysterhoudende ertse. Die ekonomie van die verwerking van hierdie ertse is egter onseker.

2.2 Vervaardiging van Ferromangaan (7,4)

2.2.1 Slakvorming in die Hoogoond

Een van die basiese faktore wat hoogoondwerking beïnvloed, is die temperatuur waarby primêre slakke begin vorm. Eenvormigheid van die mineralogiese samestelling van die lading is belangrik om hierdie versagtingstemperatuurgebied so nou moontlik te hou. Tydens slakvorming benadeel die viskeuse massa die deurdringbaarheid van die lading.

Daar is 'n aantal faktore wat die versagting van ertse en sinters bepaal, naamlik:

- (a) Die mineralogiese samestelling en die vorming van nuwe minerale.
- (b) Gedeeltelik-gereduseerde ertse het 'n laer versagtingstemperatuur as in die natuurlike staat. (Ertse en sinters wat van 30 tot 60 persent gereduseer is, smelt by 'n temperatuur ongeveer 150°C laer as die natuurlike erts.)
- (c) Die reduseerbaarheid van die erts.

Sover dit die dissosiasie van mangaanoksiede in ertse en die reduseerbaarheid in koolstof en koolmonoksied betref, is die volgende punte van belang:

- (a) Ontbinding begin by 200°C en gaan gepaard met vogverlies.
- (b) Koolmonoksied-reduksie - vir verskillende temperature is die reaksie aanvanklik stadig, maar neem toe in tempo soos wat dit vorder.

- (c) Die reduksie met vaste koolstof is intensief; dit is egter minder effektief by $1000-1100^{\circ}\text{C}$ as by 900°C , as gevolg van die slakvorming by die hoër temperature.

Sekere gevolgtrekkings kan gemaak word aangaande die verskillende sones wat in die hoogoond voorkom.

- (a) Tot by omtrent 800°C vind reaksie in vaste toestand plaas - MnO_2 gaan oor in Mn_3O_4 deur reduksie.
- (b) Erts begin smelt by $800-900^{\circ}\text{C}$.
- (c) 'n Aantal chemiese verbindings wat in vaste toestand gevorm word, is: mangaanferriet ($\text{Mn Fe}_2\text{O}_4$) by 900°C ; CaFe_2O_4 by 600°C ; Ca_2SiO_4 by 600°C en CaSiO_3 by 1000°C .

In die $800-1000^{\circ}\text{C}$ gebied bestaan daar, benewens die plastiese toestand, ook 'n vloeistoffase. By 1100°C is die vloeistoffase oorheersend. Die bestaan van die vloeistoffase word bepaal deur die teenwoordigheid van mangaanmonticelliet ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{ MnO} \cdot \text{SiO}_2$). Sommige komponente is steeds in die plastiese toestand, terwyl kalk die hard as vaste stof bereik.

In die skag van die hoogoond reduceer net die hoër oksiede van mangaan; in eksotermiese reaksies. Die finale ferromanganslak word gekenmerk deur 'n relatief hoë inhoud van MnO ; dit is laer in 'n basiese as in 'n suur slak. Die kalkinhoud van 'n slak mag egter nie te hoog wees nie. Die MnO reageer met die silika van die ganggesteentes en vorm mangaansilikaat, wat smelt en die kalk oplos. Baie min MnO word direk na die metaal gereduseer. (Reduksie van hoër na laer oksiede van mangaan vind plaas

in die vaste toestand; mangaanmetaal vorm hoofsaaklik vanaf die manganosiet (MnO) in die slak.)

Soos die slak uit die laer skaggedeelte kom na die gebied van hoër temperature, los die kalkvloeimiddel op in die slak, sodat die MnO uit die mangaansilikaat verdryf word. 'n Aansienlike deel van die mangaan bly in die slak as die laer oksied opgelos, maar die meeste metaal word deur direkte reduksie in die hoër-temperatuurgebied verkry. Die reduksie stuit by 'n minimum MnO -inhoud wat afhang van die temperatuur en die korrelasies tussen die ander slakkomponente, soos die kalk : silika-verhouding. Die slak moet redelik basies wees ($\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1.5$), aangesien oormatige suur slak 'n nadelige effek op die viskositeit het.

Onder normale produksietoestande word die werking van die oond beïnvloed deur 'n aantal faktore, te wete: temperatuur, blaasvolume, sifverspreiding (sifgrootte) van die lading, kookskwaliteit en hoeveelheid en samestelling van die slakke.

2.2.2 Gebruik van fisiese chemie in ferromangaanhoogond⁽⁸⁾

Volgens die dissosiasie-energieë van MnO_2 en Fe_2O_3 is die energie benodig vir die verkryging van mangaan tot dié vir yster ongeveer 5:4. In die elektriese hoogond word hierdie verhouding wel verkry, maar in die hoogond is dit $2\frac{1}{2}:1$. Die interaksies tussen die reaksieprodukte en die kooks wat voorverhit word vir verbranding het 'n groot effek op die energieverbruik.

Die oormaat koolstof vorm CO gedurende verbranding. Die CO_2 , gevorm deur die oksidasie daarvan, reageer ook met koolstof

om CO te vorm as die temperatuur hoog genoeg is. (Boudourd-reaksie.)

By die temperature wat gewoonlik in die hooggoondskag verkry word, is alle ysteroksiede volledig reduceerbaar na die metaal; dit is egter nie die geval met die gasreduksie van mangaanoksiede nie. As die skagtemperatuur laer as 1200°F (650°C) gehou kan word, kan 50 persent van die koolmonoksied in die oondgas gebruik word om hoër mangaanoksiede na MnO te reduceer. Dit is nie die geval nie, gevolglik word baie meer kooks benodig.

In die ysterhoogoond word 'n temperatuur van 1700°F (900°C) nie bereik voordat die lading 60 persent van die afstand tussen die ladingslyn (-vlak) en die tuyeres gedaal het nie. By hierdie temperatuur is, volgens die ewewigsreaksies, 98 persent van die koolstofgasse CO, sodat alle CO_2 wat ná hierdie punt gevorm word deur die reduksie van metaaloksiede omgesit word na CO.

In die ferromangaanhoogoond bereik die lading 1700°F (900°C) voordat een-vyfde van die afstand afgelê is. Slegs 'n klein hoeveelheid mangaanoksied word gereduseer as die koolstof omgeskakel word na gas. Die MnO wat gevorm word, is slegs reduceerbaar deur vaste koolstof.

Die partiële druk van koolmonoksied vir die chemiese reaksie is gelyk aan dié van die oondgas by ongeveer 2500°F (1350°C). Vanweë die hoë reduksie-temperatuur van MnO word die smeltpunt van MnO. SiO_2 (1260°C) oorskry voordat reduksie voltooid is. Die finale reduksie word bewerkstellig deur die interaksie van koolstof

met die vloeibare slak wat MnO bevat. Die hoeveelheid mangaan gereduseer is afhanklik van die ewewigreaksie tussen MnO en Si . Dit is weer afhanklik van temperatuur en die MnO -aktiwiteit wat bepaal word deur die $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -verhouding. ('n Hoë basissiteit word verlang.)

Baie hoë vlamtemperatuur kan die mangaan laat verdamp (kookpunt 2050°C), sodat dit hoër op weer oksideer en klein partikels Mn_3O_4 vorm.

Die mangaan reduseer uit die vloeibare slak in die vorm van druppels. (Yster reduseer in die vaste toestand, smelt daarna en gaan deur die slak.) Daarom is dit noodsaaklik om goeie fluïditeit van slak te hê, sodat druppels saamvloei en van die slak skei.

2.2.3 Vervaardiging van Mangaan-ferro-allooie en Suiwer Mangaan (4.7)

Mangaan word tot die ysterbad toegevoeg om drie funksies te volvoer:

- (a) Deoksidasie van die staalbad - beter gieteienskappe;
- (b) Ontswaweling - beter roleienskappe;
- (c) Vertraging van kristalgroei - staal met fyn tekstuur (grein).

Die ferro-allooie van mangaan is hoofsaaklik spiegeleisen, silikospiegel en hoë-koolstof of lae-koolstof ferromangaan. Spiegeleisen, bevat 5-20 persent Mn met 3.5-5.5 persent koolstof.

Silikospiegel, bevat 15-20 persent Mn, 10 persent silikon en minder as 5 persent koolstof. Beide hoë- en lae-koolstof ferromangaan bevat ongeveer 80 persent Mn; die koolstof in eersgenoemde is 6-7 persent en in die ander slegs 0.1 persent.

2.2.3.1 Hoë-koolstof ferromangaan - Hoogoondvervaardiging

Hoëgraadse erts word benodig vir ferromangaanvervaardiging. Die mangaaninhoud van die erts behoort nie laer as 40 persent te wees nie. Erts met 'n 50 persent mangaaninhoud gee aanleiding tot verlaagde kooksverbruik en egalige werking van die hoogoond. In die praktyk word verskillende ertse vermeng om aan spesifikasies te voldoen en om die fisiese aard van die lading te verbeter. 'n Korrekte Mn : Fe-verhouding moet gehandhaaf word, aangesien alle yster in die lading, maar slegs 80 persent van die mangaan in die metaal herwin word. Dié verhouding word egter nog verder verlaag deur die reduksie van die ysteroksiede in die as. Om 'n 80 persent mangaan ferromangaan te verkry, moet die lading gevolglik 9-10 keer soveel mangaan as yster bevat.

Tabel 2-5

Spesifikasies vir ferromangaan (4)

GRAAD	GEWIGSPERSENTASIE				
	Mn	C	Si	P	Fe
Hoë Koolstof	78-82	7.5 maks.	1.25	0.4 maks.	Balans
	76-80	"	of	"	"
	70-75	"	0.5 maks.	"	"
	63-68	"		"	"
Medium Koolstof	78-82	2.0	2.0 maks.	0.2 maks.	"
		of 3.0 maks.			
Lae Koolstof	80-85	0.05	2.0 maks.	0.2	"
		tot maks. 1.50		of 0.1 maks.	

Afgesien van die ertssamestelling is suksesvolle hoogoodwerking ook afhanklik van die fisiese aard van die lading en asinhoud van die kooks. 'n Groot gedeelte van die erts moet hard en grof wees om stofverliese uit te skakel.

Die reduksie van MnO deur koolmonoksied is 'n endotermiese reaksie (2290 Bte per pond metalliese Mn) wat vertraag word deur baie lae konsentrasies CO_2 . FeO , daarenteen, reduceer eksotermies (53 Bte per pond metaal) en ook in 'n hoë-koolsuurgas-atmosfeer.

Die smelt van ferromangaan vind feitlik in sy geheel op die herd plaas waar die konsentrasie van koolmonoksied die hoogste is, terwyl yster hoofsaaklik in die oondskag smelt waar die $\text{CO}:\text{CO}_2$ -verhouding groter is as 2:1.

As gevolg van die baie groter kooksverbruik by die vervaardiging van ferromangaan, is die volume hoogoodgas ook heelwat groter; die verhouding tot dié van die ysterhoogood is omtrent 2.5:1. Die uitlaatgas is gevolglik by 'n hoër temperatuur vanweë die verminderde mate van afkoeling deur die oondlading. Daarbenewens lei dit ook tot 'n groter uitlaatsnelheid wat neig om fyn deeltjies uit te dra.

In die ysterhoogood is die verlies aan yster in die slak minder as 1 persent en deur die skag omtrent 5 persent. In die ferromangaanoond word egter ongeveer 8 persent in die slak opgeneem en 'n gelyke hoeveelheid gaan in die uitlaatgas verlore. Die fyn stof in die uitlaat kan ook nie soos in die geval van ystererts herwin en vir sinter gebruik word nie.

Feitlik al die koolstof in die allooie is gebonde as dubbele karbiede van yster en mangaan. Die koolstofinhoud van die metaal is afhanklik van die hoeveelheid silikon wat as 'n mangaanverbinding bestaan.

2.2.3.2 Spiegeleisen

Die vervaardiging van een ton metalliese mangaan in die vorm van spiegeleisen benodig 80 persent meer koolbrandstof as dieselfde hoeveelheid mangaan as ferromangaan. Dit is hoofsaaklik die gevolg van die baie hoë silika-inhoud daarvan.

2.2.3.3 Elektriese hoogoond

Die vervaardiging van ferromangaan uit mangaanarts, kooks (of steenkool) en kalkklip kan baie ekonomies in die elektriese boogoonde gedoen word. Die koolstofverbruik is slegs een-derde van dié in die hoogoond.

Die slaksamestelling is omtrent dieselfde as in die hoogoond. Die slakverlies van mangaan varieer van 10 persent vir hoëgraadse erts tot 30 persent vir kieseldraende („siliceous”) erts. 'n Hoeveelheid stof vorm deur die desintegrasie van die erts en beloop saam met vlugstowwe nagenoeg 5-10 persent van die oorspronklike hoeveelheid mangaan.

2.2.3.4 Laë-koolstof Ferromangaan

Hoë-koolstof-ferromangaan (7 persent koolstof) is nie geskik vir die maak van stale of ander allooie waarin die koolstofinhoud baie laag moet wees nie. Dié produk is gewoonlik rela-

tief goedkoop en die lae-koolstof produk word gevolglik hieruit verkry deur dekarbonisering.

Daar is verskeie moontlike prosesse, waaronder:

- (a) Verplasing van koolstof deur silikon of aluminium.
- (b) Smelt met kalk.
- (c) Reduksie van mangaankarbied met manganosiet (MnO) in 'n elektriese oond.

In moderne prosesse vir die vervaardiging van ferromangaan met minder as 0.1 persent koolstof word mangaanerts in 'n elektriese oond behandel met silikomangaan, sodat reduksie bewerkstellig word sonder die verbruik van koolbrandstof. Die energie word gedeeltelik voorsien deur die eksotermiese aard van die reduksie-reaksie van silikon met die mangaanoksiede en gedeeltelik deur die elektriese energie. Die proses bestaan inderwaarheid uit twee stappe:

- (a) Produksie van silikomangaan.
- (b) Reduksie van die mangaanerts deur die silikomangaan.

2.2.3.5 Silikomangaanproduksie

Daar is twee metodes wat van belang kan wees vir die gebruik van lae-graadse erts:

- (a) Vanaf mangaanertse met lae yster en fosfor, deur reduksie met koolstof in die teenwoordigheid van silika.

- (b) Vanaf laegraadse ertse wat ryk is aan silika, deur reduksie met koolstof.

Die reduksie van mangaanertse deur middel van silikomangaan bestaan uit twee stadia, tewete: die reduksie van die hoër oksiede na MnO en die reduksie van laasgenoemde na mangaanmetaal; volgens die reaksie:



Die silika moet gedeaktiveer word om die reaksie na regs te dryf; dit word gedoen deur die byvoeging van kalk.

2.2.3.6 Mangaanmetaal

Daar bestaan drie prosesse vir die vervaardiging van mangaanmetaal.

- (a) Silikonreduksie,
- (b) Aluminotermiese reduksie,
- (c) Elektrolise.

Slegs die elektrolitiese proses kan toegepas word op lae-
graadse ertse wat hoë yster- en/of silika-inhoude het. Die proses
bestaan uit 'n aantal stadia, die eerste waarvan die omskakeling
van die mangaan na die divalente vorm behels. (Die mangaan is
dan oplosbaar in sure.) 'n Reduksiestap vooraf is dus noodsaak-
lik. Die mangaan moet in die vorm van MnO en yster in die vorm
van Fe_3O_4 wees.

Die vier stappe van die proses is:

- (a) brand („roasting“) van erts,
- (b) logging van gebrande erts,
- (c) suiwering van loogkonsentraat,
- (d) elektrolitiese sel.

2.3 Benutting van Laegraadse Erts (4)

2.3.1 Metodes van Veredeling

Die metodes vir die prosessering van mangaandraende erts kan in vier groepe onderverdeel word, naamlik: ertsveredelings-, chemiese-, elektrochemiese- en pirometallurgiese metodes.

(a) Ertsveredeling: Die opgradering van mangaanerts deur middel van verskillende was- en siftegnieke is gewoonlik voldoende om 'n bemarkbare produk te verkry. Hierdie metodes is goedkoop en 'n inherente deel van die ontginning van mangaanerts. Soda-nige metodes is egter slegs effektief as 'n gedeelte van die mangankomponente en ganggesteentes nie te veel vergroeid is nie.

Indien laegraadse mangaanerts bestaan uit vergroeide mangaan- en gangsteenminerale, moet van meer verfynde metodes gebruik gemaak word. Een van die voorvereistes is die vrystelling van die erts uit ganggesteentes deur middel van breking en vergruising. Daarna kan swaarmediumskeiding (op relatief growwe materiaal), flottasie en magnetiese skeiding na 'n kalsinering-/reduksie-stap toegepas word. Laasgenoemde twee prosesse het die nadeel dat

die eindproduk 'n poeier is en dus ongeskik is vir normale ferro-allooi-produksie. Die konsentraat moet geagglomereer word deur middel van sintering en verkorreling. Dit kan nogtans toegepas word as beginstappe by die vervaardiging van duurder eindprodukte soos elektrolitiese mangaan.

Baie laegraadse ertse, veral die ysterhoudende ertse, is nie veredelbaar deur middel van ertsveredelingsmetodes nie. Suid-Afrikaanse laegraadse ertse val tot 'n groot mate in hierdie erts-groep.

(b) Chemiese Prosesse is daarop gemik om die mangaan uit te loog om relatief suiwer mangaandraende oplossings te verkry, waaruit dan:

- (i) chemiese graad oksied of karbonaat presipiteer;
- (ii) mangaanmetaal of batterygraadoksied deur middel van elektrolise verkry kan word.

Die erts word vooraf in 'n reduserende atmosfeer gerooster, waartydens die volgende reaksies plaasvind:-

- (i) hoër oksiede van Mn $\longrightarrow$ MnO (oplosbaar)
- (ii) hoër oksiede van Fe $\longrightarrow$ Fe₃O₄ (onoplosbaar)

(c) Elektrochemiese Prosesse is gewoonlik die finale stappe in die produksie van elektrolitiese mangaan of batterygraad mangaandioksied uit oplossings.

(d) Pirometallurgiese Prosesse: Daar is twee belangrike smelttegnieke, naamlik: die Duplex- en die Udy-prosesse.

2.4 Reduksie van Mangaanertse en -oksiede

In die vervaardiging van hoë-koolstof-ferromangaan het die eienskappe van die mangaanerts 'n invloed op die werking van die oond. Daar is tot dusver egter baie min werk gedoen in verband met die reduksie-reaksies, omdat mangaanertse baie komplekse mineralogiese samestellings het.

Gepaardgaande met die vergroting en geslote werking van hoë-koolstof-ferromangaanoonde, het die voorafbehandeling van ertse belangrik geword. Daar is reeds voorafreduksie-metodes in werking, tewete die Elkem- en die Strategic-Udy-proses. Belangrike minerale in ferromangaanproduksie is mangaanoksied, gehidreerde mangaanoksied, mangaankarbonaat en -silikaat.

2.4.1 Mineralogiese transformasies tydens Koolmonoksied-reduksie (9)

Tydens verhitting in lug word die volgende veranderinge waargeneem:

Benede 400°C : afgee van geabsorbeerde gas en water en kristalwater, terwyl manganiet (MnO.OH) ontbind.

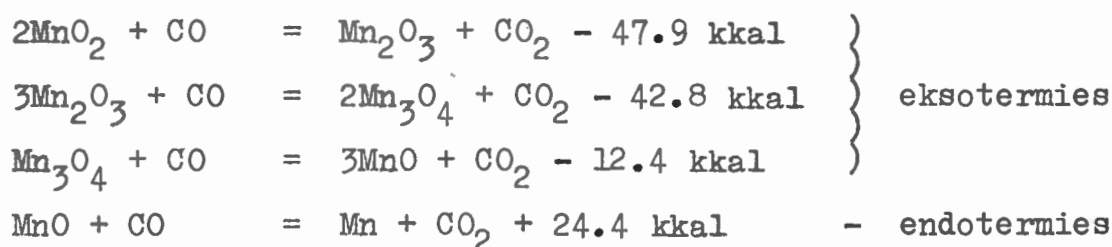
Tussen 500 en 700°C : Deoksidasie vind plaas volgens: $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + 39.4 \text{ kkal}$ (Endotermies).

By ongeveer 1000°C : Verdere endotermiese deoksidasie: $6\text{Mn}_2\text{O}_3 = 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 49.9 \text{ kkal}$.

In lug vind deoksidasie nie verder plaas totdat hausmanniet (Mn_3O_4) en die volgende reaksie nie meer waargeneem word onder 1000°C nie. $2\text{Mn}_3\text{O}_4 = 6\text{MnO} + \text{O}_2 + 110.5 \text{ kkal}$.

(Termodinamiese data van hierdie deoksidasies is geneem uit die tabel van J.P. Coughlin.)

Die volgende reduksie-reaksies vind plaas vir die koolmon-oksied-reduksie van die mangaanoksiede:



Die drie eksotermiese reaksies vind almal plaas onder 1000°C , maar die laaste glad nie. Die reduksie na manganosiet (MnO) is baie maklik, omdat die ewewigsamestelling van die gas baie ryk aan CO_2 is. ($P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} = 2.88 \times 10^4$ vir die derde reaksie hierbo.)

As mangaankarbonaaterts by 'n temperatuur bo 1000°C gebrand word in 'n oksiderende atmosfeer, is die mineraalomsetting na hausmanniet (Mn_3O_4).

Vir reduksie deur middel van CO en CO- CO_2 , is geen veranderinge waargeneem sover dit die reaksies aanbetref nie, hoewel daar 'n verskil in koolstofneerslag was.

Mangaanertse is volgens die reduseerbaarheid in drie groepe verdeel.

Groep 1: mangaandioksiedertse - 'n aansienlike gewigsverlies is waargeneem tussen 150°C - 200°C , die grootste gedeelte van die erts is omgeskakel na hausmanniet by 270°C - 300°C en manganosiet is gevorm by omtrent 400°C - 500°C .

Groep 2: Gekalsineerde mangaankarbonaatertse - 'n skielike gewigsverlies is waargeneem by omtrent 400°C , 'n stadige reaksie by 600°C en MnO is verkry by 800°C .

Groep 3: Brauniet (mangaansilikaat - $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn SiO}_3$) - 'n geleidelike gewigsverlies is waargeneem vanaf 120°C tot die einde van die reaksie by 800°C . Die gereduseerde produk was MnO . Vir mangaandioksied was die reduksie na MnO volledig by 450°C . By laetemperatuurreduksie was die MnO onstabiel in lug na afkoeling in 'n koolmonoksied-atmosfeer. 'n Aansienlike hoeveelheid heroksidasie van MnO (verkry by 500° en 600°C) is waargeneem, terwyl dié wat by 700°C verkry is, redelik stabiel was in lug. 'n Moontlike verklaring daarvoor is dat manganosiet wat onder 600°C vorm, onvolledig kristallyn is en gevolglik maklik heroksideer. Bo 700°C is die MnO -produk dus waarskynlik volledig kristallyn en stabiel.

'n Verklaring vir die feit dat gekalsineerde erts 'n laer reduseerbaarheid het as dioksiedertse is die volgende. As suurstof uit 'n hoër oksied verwyder word, word 'n poreuse intermediaire produk geredelik gevorm. Daarom is die reduseerbaarheid van bixbyiet (Mn_2O_3) en hausmanniet (Mn_3O_4) laer as dié van die dioksied (MnO_2). Aangesien gebrande erts 'n dekomposisie-produk van die karbonaaterts is, word amorf oksied waargeneem soos in die geval van 'n hoë-temperatuur-transformasie in lug. Die reduseerbaarheid van gebrande erts is dus laer as ook die nuwe kristalvorming van die Mn_2O_3 en Mn_3O_4 in aanmerking geneem word.

'n Koolstofneerslag in die ertse wat ryk aan yster is, is waargeneem. Dit is te verwagte, omdat gereduseerde yster 'n katalisator is vir die reaksie : $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$.

2.4.2 Fasetransformasies in Ferromangaanhoogoond (7)

In die temperatuurgebied $200\text{--}300^\circ\text{C}$ vind desintegrasie van die kristalstruktuur van die oorspronklike mangaanminerale plaas. By 400°C kan steeds dieselfde struktuuridentiteit en fasesamstelling as die oorspronklike waargeneem word. Van $400\text{--}800^\circ\text{C}$ vorm hausmanniet as tussenproduk van reduksie van die oorspronklike minerale - „....individualisation and consolidation of hausmannite....". By 900°C bestaan alle mangaan as die twee minerale hausmanniet (Mn_3O_4) en manganosiet (MnO). By 1000°C vind daar 'n toename in die MnO -fase plaas, terwyl die kwarts (SiO_2) begin smelt. Die Mn_3O_4 en MnO is gedeeltelik na metaal gereduseer by 1100°C . Mangaanertse versag („soften") by 1250°C .

Daar is mineralogies geen essensiële verskil tussen ertse in die natuurlike staat en ander wat vooraf gereduseer was by 250 , 300 en 400°C nie. Dit is na lading in 'n hoogoond vir reduksie.

Die reduksie van mangaanoksiede na laer oksiede vind oënskynlik makliker plaas as wat die geval is vir die ooreenstemmende ysteroksiede.

2.4.3 Kinetika van Waterstofreduksie van Mangaandioksied (10)

Een van die vroeë publikasies wat handel oor die reduksie van mangaandioksied is dié van Tatievskaya (1948), wat die waterstofreduksie van MnO_2 (na MnO) vir die temperatuurgebied $300-500^\circ\text{C}$ bespreek. Die reduksietempo is bepaal as eerste orde met betrekking tot waterstofparsiele druk en die skynbare aktiveringsenergie is bepaal as 24 kkal per mol. Cismaru en Vass (1962) stel dat die reduksie van MnO_2 eindig by Mn_3O_4 in die temperatuurgebied $350-490^\circ\text{C}$.

'n Termodinamiese analise van die oksiedfases in ewewig met gasmengsels van waterstof en water. (Barner, 1967) dui aan dat MnO die ewewigsreduksieproduk is vir alle temperature oor die reeks van kamertemperatuur tot 1000°C , solank die verhouding $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ laer is as 1×10^5 . Omsetting van die monoksied na die metaal kan slegs by baie hoë temperature plaasvind. Selfs by 1600°K (dit is bokant die smeltpunt van mangaan) moet die verhouding $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ laer wees as 3×10^{-4} .

Vir temperature van 250°C en laer is gevind (vir fyn materiaal - minus 100 maas) dat die reduksieproses afneem na 70 persent omsetting na MnO bereik is. 'n Aktiveringsenergie van 22 kkal per mol is bereken; dit is kenmerkend van chemiese-reaksie-beheer, volgens Barner.

By die temperatuur van 250°C was heroksidasie ongeveer 3 persent. Die laetemperatuureindproduk is Mn_3O_4 .

Mn_3O_4 vorm vroeg in die reduksieproses en die konsentrasie

neem toe soos die reduksie verder verloop; Mn_2O_3 bly egter steeds teenwoordig. Dit suggereer dat die reduksie topochemies deur die volgorde $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ verloop, met die Mn_2O_3 'n intermediêre fase tussen ongereageerde MnO_2 en gereduseerde Mn_3O_4 .

Die aanvanklike reduksietempo is hoër vir 'n enkele korrel („pellet”) as vir 'n bed van poreuse partikels. Die autokatalitiese effek is egter baie kleiner vir 'n korrel. (Hierdie effek word skynbaar veroorsaak deur geslote porieë in die partikels wat blootgestel word as gevolg van die vorming van meer poreuse laer oksiede. Die feit dat die maksimum tempo telkens bereik is vir dieselfde omsetting, versterk hierdie vermoede.)

Volgens die topochemiese-reaksie-beskouing vind die gas-vaste stof-reduksie slegs op die $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ -grens plaas, terwyl die reduksie van MnO_2 na Mn_2O_3 as 'n vaste-toestandsproses verloop. Die aktiveringsenergie vir die reduksie van korrels is bepaal as 26.8 kkal per mol.

Waterdamp verhinder dat die reduksieproses 'n aanvang neem.

Die reduksietempo verloop lineêr op 'n Arrhenius-grafiek tot 250°C , daarna neem die tempo af. Hierdie gedrag is kenmerkend van 'n drastiese verandering in die kinetika van die reduksieproses. In teenstelling met die tempo's by hoër omsetting, bly die aanvanklike reduksietempo steeds toeneem met toenemende temperatuur.

Geen MnO is waargeneem in die monsters wat by 250°C gereduseer is nie, maar 'n aansienlike hoeveelheid is verkry by 315°C ,

alhoewel die omsetting slegs 45 persent was.

By hoër temperature is Mn_2O_3 en Mn_3O_4 in ondergeskikte hoeveelhede gevind, maar wel vir alle grade van omsetting. Dit suggereer dat die reduksie topochemies verloop in die volgorde: $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{MnO}$, met die twee intermediaire oksiede wat relatief klein lae tussen die dioksied en monoksied vorm.

Die aktiveringsenergie vir die temperatuurgebied $325-400^\circ\text{C}$ is ongeveer konstant vir 35 en 85 persent omsetting, wat daarop dui dat die MnO -reaksie nie teen die teenstroomdiffusie van waterstof en water weerstand gebied het nie. 'n Aktiveringsenergie van 28 tot 30 kkal per mol dui op chemiese-reaksie-beheer.

Die oorgangstadium tussen 250 en 325°C kan beskou word as 'n gebied waarin die Mn_3O_4 -fase geleidelik 'n digter vorm aanneem soos die temperatuur toeneem, waardeur die deurgang van waterstof en water na en van die $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ -vlak beperk word. Bo 325°C word die Mn_3O_4 -laag essensieel nie-poreus en die gas-vaste stof-reaksie kan beskou word as die reduksie van Mn_3O_4 na MnO . Die ander reduksies vind waarskynlik in die vaste toestand plaas.

Een persent vog in die waterstof verlaag die reduksietempo met 45 persent, terwyl 10 persent vog dit met 75 persent verlaag. Die sterk inhiberende effek daarvan is in ooreenstemming met die chemiese-reaksie-beheer, omdat die vertraging skynbaar te wyte is aan die adsorpsie van water op aktiewe reaksieplekke op die gas-vaste stof-reaksie-tussenvlak.

MnO_2 ontbind volledig na Mn_2O_3 by 600°C . Die MnO-reduksie-produk is stabiel wanneer gevorm bo 600°C . Heroksidasie van dié wat by laer temperatuur verkry is, vind plaas.

2.4.4 Ander Navorsers

Ashin en Rostovtsev (1964) bestudeer die reduksie van MnO_2 , Mn_2O_3 en Mn_3O_4 na MnO deur middel van waterstof vir die temperatuurgebied $290-470^\circ\text{C}$. Resultate lei tot die stelling dat die MnO_2 tot Mn verhouding ses stappe behels, sommige waarvan nie-stoichiometries is, as gevolg van die suurstofoplosbaarheid in die oksiedmengsels.

Cismaru en Vass (1962) kry 'n topochemiese wet vir die reduksie van MnO_2 na Mn_3O_4 en bereken 'n aktiveringsenergie van 22.6 kkal/mol .

Kozlov en Vlasov reduceer mangaanoksiede met vaste koolstof. Die CO_2 -inhoud van die uitlaatgas vir die reduksie van MnO_2 en Mn_2O_3 was 100 persent by 400° , wat daal na 50 persent by 550°C . Vir die reduksie van Mn_2O_3 na MnO het dit konstant gebly op 90-100 persent vir die gebied $600-700^\circ\text{C}$. Tydens die reduksie van Mn_3O_4 daal dit van 100 persent by 700°C na 85 persent vir 850°C .

Vir die beginreaksies is die tempo afhanklik van die diffusie en volg dit dus 'n paraboliese wet. Bokant hierdie stadia het die ontstaande mengsels die samestellings van vaste oplossings benader: $\text{MnO}_{1.61} - \text{MnO}_{1.5}$, $\text{MnO}_{1.40} - \text{MnO}_{1.33}$, en $\text{MnO}_{1.15} - \text{MnO}$. Die resultate is hiervoor uitgedruk as 'n eksponensiële wet. Die skynbare aktiveringsenergie het toeneem met die graad van suur-

stofverwydering in enigeen van die individuele oksiede en ook in die orde: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 .

Pavlova-Verevkina en Khomyakov reduceer Mn_2O_3 en Mn_3O_4 (beide sinteties berei) kwantitatief na MnO tussen 375° en 400°C . Albei reduksies is eksotermies en autokatalities.

Pilter (1967) vind dat, volgens die termodinamika van die reduksie, die reduksie van die hoër oksiede van mangaan na MnO met koolmonoksied en waterstof plaasvind by lae temperatuur ($320-400^\circ\text{C}$), maar die volledige reduksie na Mn kan nie verkry word nie.

2.5 Die Nut van die Projek

In die lig van die reeds genoemde doelstellings en die daaropvolgende tabelle en gegewens aangehaal uit die literatuur kan die nut van hierdie projek soos volg saamgevat word.

Die steeds toenemende wêreldaanvraag vir hoëgraadse erts, asook die feit dat daar lank reeds 'n oorproduksie van laegraadse erts bestaan, noodsaak die veredeling van laegraadse ertse. Lande soos die V.S.A. wat net laegraadse ertsneerslae het, het reeds prosesse daargestel waarvolgens inheemse ertse tydens krisistye veredel sal kan word.

Suid-Afrikaanse hoëgraadse ertsneerslae sal binne afsienbare tyd heeltemal uitgeput wees en bestaande uitvoermarkte sal dan verval. Daarbenewens is daar in die Kurumangebied alleenlik genoeg erts vir 'n paar honderd jaar. Alle faktore betreffende die erts is gunstig, behalwe dat die mangaaninhoud te laag is.

Die gedagte ontstaan dus dadelik dat kalsinering of gedeeltelike reduksie van die erts, tesame met die verwydering van 'n gedeelte van die kalk en silika, 'n hoëgraadse uitvoerproduk sal oplewer.

Terselfdertyd kan gepoog word om 'n uitdrukking te vind vir die reduceerbaarheid van die erts. Ook kan ander faktore ondersoek word wat 'n invloed het op die werking van die ferro-mangaanhoogoond.

Alles in ag genome, is daar oënskynlik heelwat gronde wat die huidige werkstuk regverdig.

HOOFSTUK 3

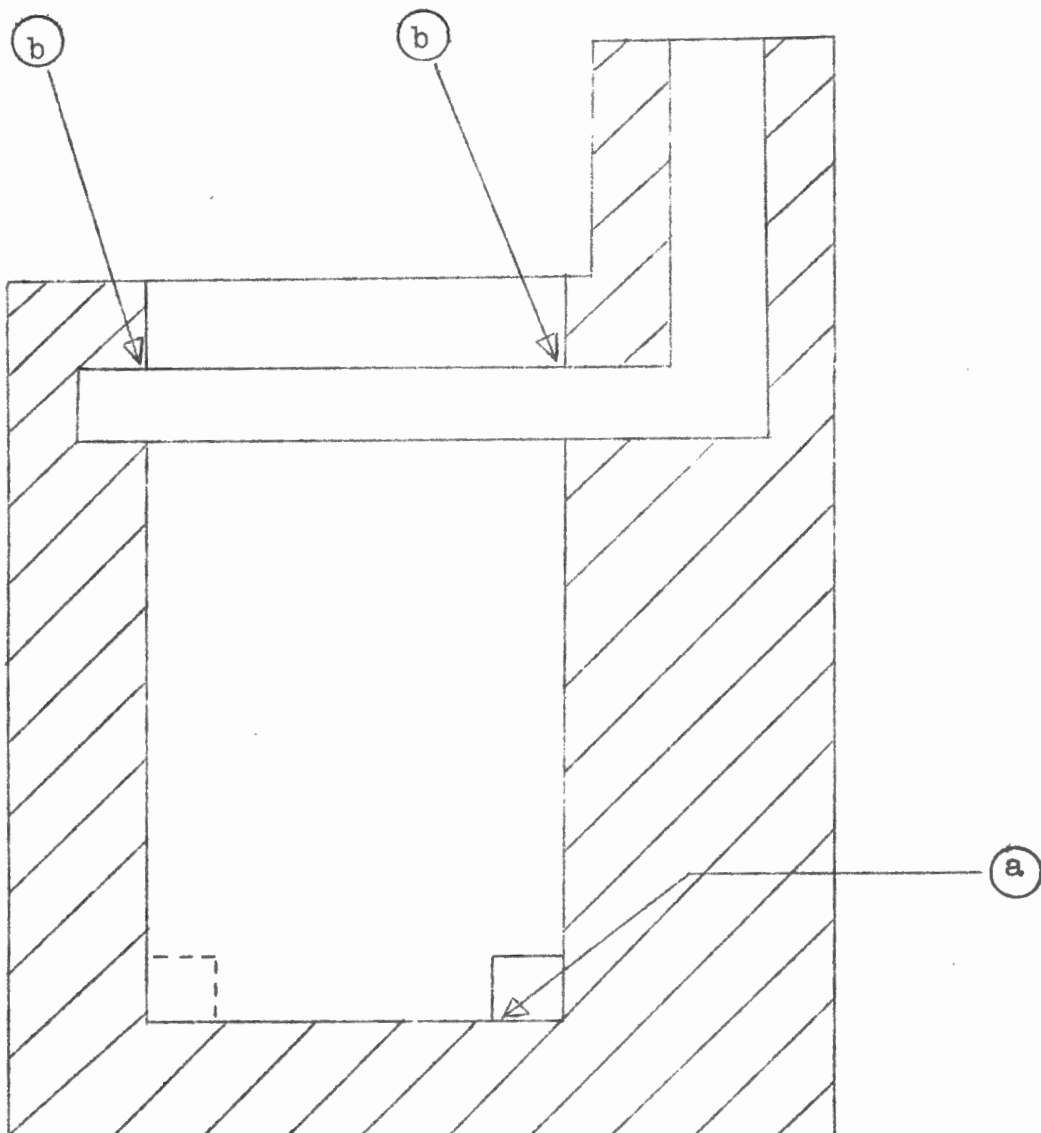
EKSPERIMENTELE METODE

3.1 Oondontwerp

Die monsters wat gebruik word gedurende reduksie, weeg ongeveer 5 kilogram. Dit was gevolglik noodsaaklik om 'n oond met 'n hoë termiese kapasiteit te ontwerp, sodat die hitte wat verlore gaan in die voor-verhitting van die reduceergas vinnig en doeltreffend voorsien kan word. Hierdie faktor speel 'n belangrike rol by die hoër temperature van ondersoek, tewete 700-1000°C, aangesien die eksotermiese effek van die reduksie-reaksie gedeeltelik opgehef word deur die endotermiese ontbinding van die karbonate in die erts wat in hierdie temperatuurgebied plaasvind.

Outomatiese temperatuur-beheer van elektries-verhitte oonde is bekombaar. Benaderde berekeninge het egter aangetoon dat die termiese kapasiteit van 'n elektriese oond in hierdie geval onvoldoende mag blyk te wees. Daar is om hierdie rede besluit om die energie te verkry deur van gas gebruik te maak, nietaenstaande die welbekende nadele daaraan verbonde, in vergelyking met 'n elektriese oond.

Die oond het dus bestaan uit 'n silindriese steenstruktuur met 'n binne-diameter van ongeveer 40 cm, wat voorsien is van 'n sirkelvormige brander op die bodem daarvan. Daar is ook voorsiening gemaak vir die neem van temperatuur-lesings met 'n optiese pirometer deur 'n loergat, van die belangrikste gedeelte van die reduksie-houer.



Tekening 1

Deursnit deur Reduksie-oond

- (a) Lugopeninge vir Gasbrander
- (b-b) Horisontale uitlaatsluitpunte met deksel van houer-
opening ongeveer $1/8$ ". Insuleerstene kom bo-op

'n Deursnit van die oond word in tek. 1 getoon.

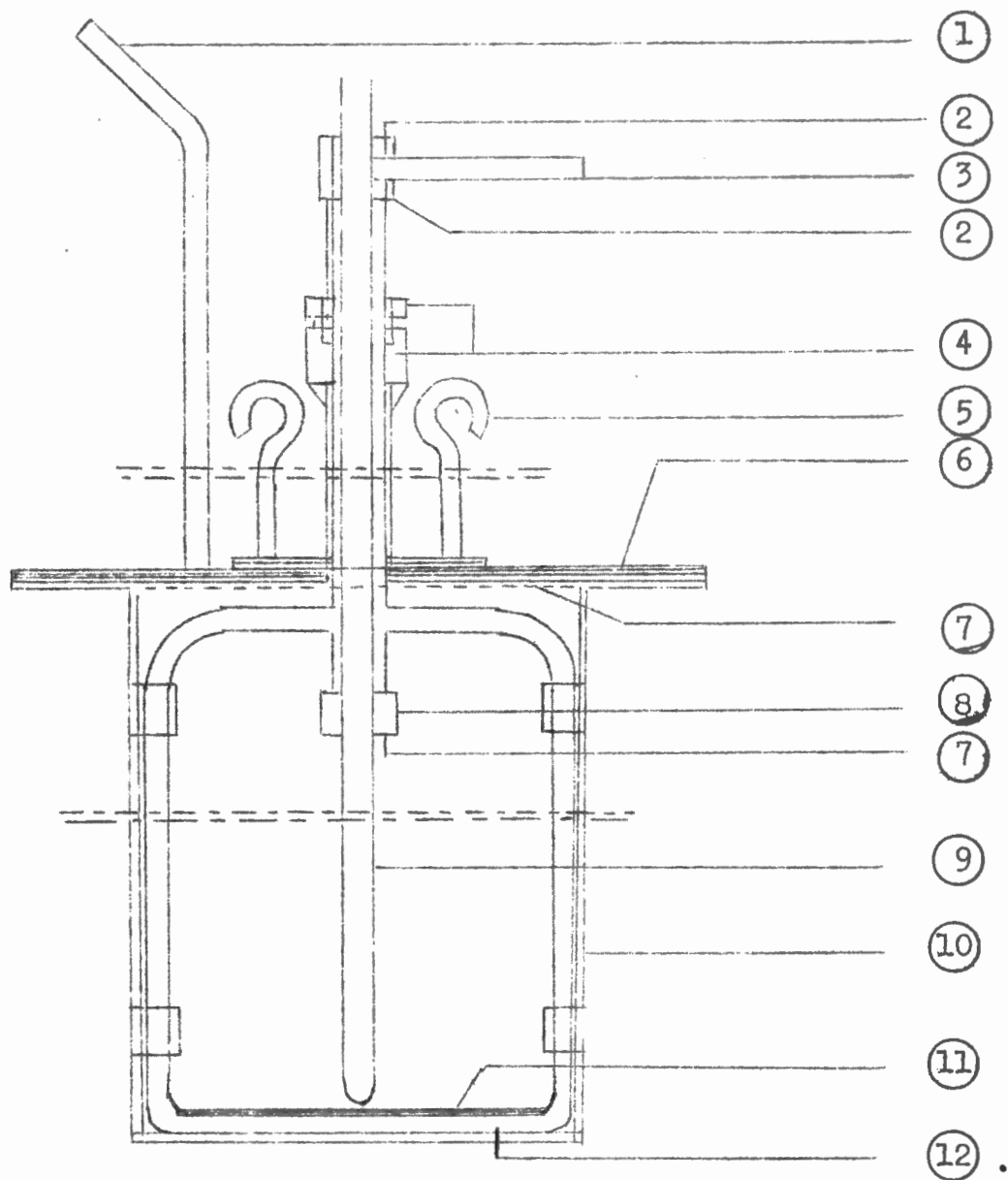
Die verseëling en die uitlaat van die oond, word ook in die skets aangedui. Die verseëling word bewerkstellig deur die horisontale uitlaat-kanaal en die rand van die deksel op die houer. Die opening is so klein as wat prakties moontlik was, gemaak en hierdie konstruksie het besonder doeltreffend geblyk te wees om die verlies aan uitlaat-gas te beperk, wat oorverhitting van die suspensie-meganisme van die houer verhoed het. Insuleerstene is gebruik om die bokant van die oond termies te insuleer. Openinge is ook by hierdie rangskikking sover moontlik beperk om die minimum hitte-oordrag na die balansarm te verseker.

Die brandstof was kooksoondgas wat direk vanaf die kooksoondwerke gevoer is. Daar is tans vier oonde in gebruik.

3.2 Reduksiehouer-ontwerp

Die reduksie-houers(potte) is gemaak van tipe 316 vlekvrystaal, met 'n vry-skalingstemperatuur van 850°C .

Die houers is ontwerp om ongeveer 5 kilogram materiaal in 'n dun laag op 'n vlekvrystaalgaas te hou. 'n Deursnit deur so 'n pot word in tek. 2 weergegee. Die potte is voorsien van 'n sentrale reduceergasinlaat en termokoppel. Die reduceergas is voorverhit deur dit langs die kant en bodem van die pot te gelei, vanwaar die gas uiteindelik in die pot ingeblaas word deur 'n aantal fyn horisontale gaatjies in die verhittingsbuis. So-doende is 'n egalige vloei van gas deur die ertsbed verseker. Hierdie opstelling was doeltreffend oor die totale temperatuurgebied.



Tekening 2

Deursnit deur Reduksiehouer

- | | | | |
|---|-------------------------|---|---------------------------------|
| ① | Uitlaat | ⑦ | Asbespakkings |
| ② | Pakringe | ⑧ | Termokoppelskedehouer |
| ③ | Reduseergasinlaat | ⑨ | Termokoppelskede |
| ④ | Pakringe | ⑩ | Houerwand |
| ⑤ | Hake waaraan houer hang | ⑪ | Inconelgaas |
| ⑥ | Deksel | ⑫ | Verhittingsbuisse vir inlaatgas |

Daar is tans ook 'n paar van die potte wat bestand is teen 'n temperatuur van tot 1000°C .

Data, verkry deur middel van die optiese pirometer, dui daarop dat 'n egalige bedtemperatuur verkry is.

Die lading van die potte geskied deur die deksel van die pot te verwyder maar sonder om die inlaat- en verhittingsbuis te versteur. Die materiaal word versigtig oor die inconelgaas versprei om 'n egalige laag te gee. Na voltooiing van elke lading word die deksel, gaas en buiswerk verwyder, skoongemaak en hersaamgestel. Alle pakringe word telkens vervang om die verlies van reduceergas deur lekkasies te beperk.

3.3 Elektromeganiese Termobalans

Die balansmeganisme is essensieël 'n elektro-meganiese balans.

Die gewig van die houer plus lading is gebalanseer deur middel van gegranuleerde metaal in die houer wat daarvoor aangebring is. Die balanskrag is meganies versterk, in die verhouding 72 tot 1 en op 'n lading-sel geplaas, wat op 'n staaltafel aangebring is. Die rangskikking was sodanig dat die sel maksimum belasting gedra het in die begin; drukkrag is verminder soos wat die gewigsverlies toegeneem het.

Die werksgebied van die sel is slegs gedeeltelik gebruik om maksimum lineariteit van die sel te verkry. Veiligheidsruspunte is aangebring om die moontlike oorbelasting van die sel te voorkom.

Die sisteem, met die termokoppel en die reduceergasinlaat, het 'n sensitiwiteit van lg op 'n totale gewig van 30 kg gehad en die gewigsverandering gedurende reduksie is geregistreer met 'n noukeurigheid van beter as 0.5 persent.

Die ladingssel is gebruik tesame met 'n rolkaart-gewig-registreerder, waarvan die werksgebied volgens spesifikasies gemaak is, sodat persentasie gewigsverlies direk afgelees kan word. Die buigbare geleiers dra egter 'n klein veranderlike belasting, sodat die instrument voor elke toets gekalibreer moet word met behulp van bekende gewigte.

3.4 Instrumente

Die instrumente, afgesien van die weegmeganisme, het uit die volgende bestaan:-

3.4.1 Temperatuurmeting

Dit is gedoen deur middel van 'n platinum-platinum -10 persent rhodium termokoppel in serie geskakel met 'n rolkaart-potensiometriese registreerder.

3.4.2 Reduceergasvloei

Die reduceergasvloei is gemeet met behulp van standaard rotametertipe-vloeimeters. Die paneel waarop die vloeimeters gemonteer is, het bestaan uit twee laedruk-verdelingspype, een vir waterstof of koolmonoksied en een vir stikstof. Die druk op hierdie pype is op nagenoeg 30pd. per vierkante duim gehou met behulp van drukreguleerkleppe.

Beide hierdie verdelingspype was gekoppel aan twee hoëdruk-pype, wat die gas voorsien het uit ses silinders (250vt^3 elk).

Elke produksiepot kon gevolglik voorsien word van òf redu-seergas òf stikstof òf 'n mengsel van die twee soos verlang.

Die geleiding van die gas het geskied deur rubberpype tot by die termokoppelgeleier-staander, waarvandaan dit deur silikonrubberbuisse na die potte gevoer is; die lengte van dié buise is omtrent 2vt.

3.4.3 Verbrandingsgasvloei

Die brandstofgasvloei na die oond is gemeet deur middel van openingsplate ("orifice plates") en differensiële druk-wysers wat 'n differensiële hoof van 0.5 duim statiese waterdruk by maksimum vloei gebruik. Hierdie meters was nie essensieel nie, maar het temperatuurbeheer vergemaklik.

3.5 Monstervoorbereiding

'n Hoofmonster van ongeveer 2 ton van die materiaal is gebruik vir die voorbereiding van die reduksiemonsters. Soos uit die sifanalise blyk, was dit nie nodig om die erts te vergruis nie (sien hoofstuk 5). Die gedeelte wat groter was as $1\frac{1}{2}$ dm., is uitgesif. Die res is uitgesif in die volgende drie fraksies:

- (a) Grof : $(-1\frac{1}{2}'' + 1'')$
- (b) Medium : $(-1'' + \frac{1}{2}'')$
- (c) Fyn : $(-\frac{1}{2}'' + \frac{1}{4}'')$

Aangesien die fyn-fraksie slegs ongeveer die helfte van die hoeveelheid van mediumgrootte ertstukke was, is 'n gedeelte van laasgenoemde, asook die grofste stukke vergruis en die fyn-fraksie uitgesif.

Elke fraksie is deur behoorlike verdeling in 5 kg. monsters verdeel. Hiervan is dan verteenwoordigende monsters verkry vir 'n chemiese analise van elke fraksie. Soos daar verwag kan word, was daar 'n mate van oneweredigheid by veral die growwe fraksie te bespeur. Dit is te wyte aan 'n aantal faktore, naamlik:

- (i) Monsters van 5 kg. is baie klein om in so 'n growwe vorm deur verdeling verkry te word.
- (ii) Die groot verskil in die soortlike gewig (2.8-4.0) gee aanleiding tot segregasie van die stukke, tydens hantering.

Die komplekse samestelling van die erts het egter veroorsaak dat die monsters nie maar net uitgeweeg kon word, volgens die suurstof gehalte daarvan, soos wat met hematiet die geval is nie. Dit het egter geblyk dat bogenoemde metode van monsterbereiding wel 'n redelike goeie mate van herhaalbaarheid gelewer het.

3.6 Meting van partikelgrootte en vorm

Dit is van belang beskou, soos later bespreek, om soveel moontlik inligting te bekom aangaande die vorm en grootte van die partikels wat in hierdie ondersoek betrokke was; veral met betrekking tot die eksterne oppervlakte daarvan.

Hiervoor is die metode van Heywood¹¹ gebruik, daar dit toepaslik beskou is vir hierdie geval. Die metode bestaan daaruit dat relatief groot verteenwoordigende monsters van elke siffraksie geneem en elke afsonderlike stuk gemeet word. Dit lei tot die berekening van die soortlike oppervlaktes vir gewig en volume asook die vormfaktor. 'n Meer volledige bespreking van hierdie aspek word in paragraaf 5.8 gegee.

Die partikel-afmetings is geneem met behulp van 'n drie-dimensionele winkelhaak.

Na elke reduksie is 'n sifanalise op die gereduseerde materiaal gedoen. Dit is gebruik om die Coghill-verhoudings van die eksterne oppervlaktes te bereken.¹² Die sifwerk is gedoen deur middel van 'n stel "Tylab"-siwwe met 'n standaardtydsduur van 5 minute; dit is vasgestel dat die gekose tydsverloop te-same met die heftige beweging van hierdie siwwe voldoende was om alle stukke wat nie volkome gesplits het as gevolg van kraking nie, te laat verbrokkel. Op daardie wyse kon 'n redelik betroubare raming gemaak word van die totale oppervlakte wat uiteinde-lik aan die reduceergas blootgestel was.

3.7 Swaarmediumskeiding

Die hoofdoel met die swaarmediumskeiding was om 'n aanduiding te vind van die mate van veredeling wat sodoende bewerkstellig kon word. Dit word natuurlik bepaal deur die mineralogiese samestelling van die erts wat elders volledig bespreek word. In die onderhawige geval is die skeiding verkry in 'n Erickson-

tipe apparaat met ferrosilikon as medium.

Die erts is in die drie afsonderlike fraksies gesif, tewete:

$$(-1\frac{1}{2}'' + 1''), (-1'' + \frac{1}{2}''), (-\frac{1}{2}'' + 6'').$$

Die S.G.-skeidings is gedoen by:

4.0, 3.8, 3.6, 3.4, 3.2, 3.0. Die keuse van die S.G. was arbitrêr en daarop gemik om 'n aanduiding te gee van die moontlike verwydering van kalk en silika, wat as die vernaamste onsuiverhede beskou is. Die resultate wat verkry is, dui daarop dat die verspreiding van die komponente in al die fraksies redelik homogeen is.

HOOFSTUK 4

TEORIE

4.1 Aktiveringsenergie¹³

Die vrye-energieverandering wat gepaard gaan met 'n chemiese reaksie is negatief; die vrye-energie van die sisteem neem af na nul by ewewigstoestande. Die meeste reaksies verloop teen 'n eindige tempo. Dit is duidelik dat die aanvanklike en finale reaksiefases van mekaar geskei word deur 'n energiewal, anders sou die reaksie spontaan plaasgevind het. 'n Bykomende hoeveelheid energie word benodig om die komponente in staat te stel om hierdie wal te oorkom om die produkte te vorm.

In die betrekking: $k = A \exp(-Q/RT)$ is Q verwant aan die fraksie atome of molekules van die reaktante wat genoegsame energie bevat om die energiewal te oorkom. Q is die aktiveringsenergie, omdat dit die reaktante sogenaamd aktiveer om oor te gaan na die produktoestand. Die meganisme waarvolgens 'n reaktant deur verskillende stappe na die finale staat gaan, is al deur verskeie modelle voorgestel. In die geval van 'n endotermiese reaksie kan die aktiveringsenergie vanselfsprekend nie laer wees as die entalpie van die reaksie nie; vir 'n eksotermiese reaksie (soos wat die geval is met die reduksie van die hoër mangaanoksiede) kan dit egter enige waarde hê. Indien al die moontlike endo- en eksotermiese reaksies van die Mamatwanerts in aanmerking geneem word, word dit 'n baie komplekse probleem om enigsins 'n aanduiding te verkry van die orde van hierdie energiehoeveelheid wat benodig sal word.

Die groot hoeveelheid navorsing op die reduksie, van verskillende vaste stowwe met vele eienskappe, deur middel van gasse (in die besonder die reduksie van yster- en mangaanertse in die verskeie vorme met behulp van waterstof en koolmonoksied) het 'n paar interessante feite aan die lig gebring. Die resultate wat behaal is vir suiwer yster- en mangaanoksiede is ook hierby ingesluit.

Die meeste waardes vir die aktiveringsenergie kan in drie groepe ingedeel word.

Daar is een groep van 0 tot 10 kkal, 'n tweede groep van tussen 10 en 20 (en soms selfs tot 30) kkal en 'n derde groep van tussen 30 en 40 kkal.

Daar bestaan nou reeds 'n redelike algemene ooreenstemming dat die middelste reeks van energiewaardes 'n chemiese-reaksie-beheerde tempo (oppervlakreaksie) voorstel, wat gewoonlik aan die fasegrens plaasvind. Die hoër groep energieë kan vaste toestand-diffusie-energieë wees en dui waarskynlik op 'n vaste toestand-diffusie-beheerde-reaksie.

'n Verduideliking wat redelik algemeen aanvaar word vir die laer gebied is die een voorgestel deur Thiele¹⁴ en ontwikkel deur Wicke en Hedden.¹⁵ Volgens hulle sal 'n skynbare aktiveringsenergie verkry word as die reaksie beheer word deur gasdiffusie deur die porieë van 'n poreuse vaste stof. Hierdie skynbare aktiveringsenergie sal ongeveer die helfte van die ware energie wees. Von Wolff en Copeman het voorgestel dat die laer orde groep inderdaad 'n gasdiffusie-beheerde oppervlak-chemiese-reaksie verteenwoordig. 'n Volledige bespreking van hierdie verskynsel volg in paragraaf 4.2.

Dit skyn redelik te wees om te aanvaar dat in daardie gevalle waar die aktiveringsenergie skielik daal na die helfte van die oorspronklike waarde soos wat die reduksietemperatuur toeneem, die diffusie van waterstof/koolmonoksied na binne en van waterdamp/kooldioksied na buite die hoof-faktore is wat die reaksie beheer. Hierdie verskynsel behoort voor te kom by stowwe met medium deurdringbaarheid en sal die reduceerbaarheid nadelig tref. Dit is afwesig of word minder opmerklik by hoër temperature (bo 700°C) in stowwe met hoër deurdringbaarheid.

Dit is ook moontlik dat gasdiffusie-beheerde reduksie kan plaasvind by baie lae temperature op baie digte stowwe.

Hoe laer die chemiese-reaksie-tempo, hoe laer kan die deurdringbaarheid daal voordat gasdiffusie beherend word. Stowwe wat 'n hoë chemiese-reaksie-tempo toon sal gas- of vastestof-diffusie-beheerd word by lae temperature.

Dit beteken natuurlik dat, waar daar sprake is van gas-vastestof reduksie, hoe hoër die chemiese-reaksietempo van die sisteem, hoe hoër moet die deurdringbaarheid van die materiaal wees ten einde die maksimum moontlike reduksietempo te verkry. Tempo's by meer digte stowwe kan verhoog word deur die partikelgrootte te verlaag. Daar is egter praktiese beperkings en dit is verder ook nie altyd moontlik om die maksimum reduceervermoë van die gasmedium vol te hou nie.

Daar is heelwat voorbeelde in die literatuur van gevalle waar 'n breuk in die reduceerbaarheidskromme voorgekom het, hoewel die aktiveringsenergie self na die breuk dieselfde gebly het. So 'n

breuk kan 'n baie nadelige invloed op die werking van die hooggevoelheid hê. 'n Ander skadelike effek is die geval waar die aktiveringsenergie by 'n sekere temperatuur 'n verandering ondergaan. Dit dui soos vroeër gesuggereer is op 'n verandering in die reaksiemeganisme. Alhoewel die verskillende meganismes wat gewoonlik op die gas-vastestof-sisteme toegepas word in wese dieselfde is, kan daar wel 'n invloed wees op die reaksietempo onder die heersende toestande.

4.2 Skynbare Aktiveringsenergie onder Gasdiffusie-beheerde toestande (14,15)

Die werk van Thiele is 'n matematiese analise van die toestande wat in 'n poreuse vastestof heers, as die oppervlakreaksietempo tussen die vastestof en die fluïdum beheer word deur diffusie van die reaktante deur die porieë. Alhoewel die werk gedoen was in verband met katalitiese aktiwiteit, kan dit toegepas word op enige heterogene reaksie waarby 'n poreuse vastestof betrokke is, soos wat sal blyk uit die matematiese analise van Thiele.

Thiele stel dat as die reaksie van die eerste orde is, die verhouding van die waargenome tempo tot oppervlakbeheerde tempo afhanklik is van die dimensielose modulus $x_s \sqrt{\frac{C}{Dr_1}}$. Deur die simbole te herlei na die wat in hierdie geval gebruik word, word gevind dat die verhouding $\frac{K}{K_0}$ afhanklik is van die waarde van die modulus $\frac{K_0}{Dr_1}$, waar r_1 = hidrouliese radius van porieë.

K = waargenome of werklike reaksietempo.

K_0 = C = oppervlakreaksie-beheerde tempo.

$L = x_s$ = gemiddelde lengte van die porieë.

D = diffusiekoëffisiënt in die gasfase.

Thiele stel verder dat: "If consistent units are used, the transition values of the modulus do not differ greatly from unity".

Dit wil sê, die waarde van $\frac{K}{K_0} = 1$ sal geskied as die modulus

$\frac{K_0}{r_1 D} = 1$. Hy het gevind dat as, vir 'n eerste-orde reaksie waarby sfere betrokke is, die modulus een was, was die verhouding $\frac{K}{K_0} = 0.95$.

Wicke en Hedden het hulle vergelyking soos volg afgelei.

Hulle aanvaar 'n eenheidsmodulus, $\frac{K}{K_0} = 1$. Dan is $K = K_0$ of $K =$

$\sqrt{K_0} \cdot \sqrt{K_0}$. Deur die faktor $\frac{1}{L} \cdot r_1 D$ in te voer, word:

$K = \frac{1}{L} \cdot \sqrt{r_1 D K_0} \cdot L \sqrt{\frac{K_0}{r_1 D}}$ — die tweede faktor is Thiele se modulus wat gelyk aan een is onder die toestande.

Dit laat: $K = \frac{1}{L} \cdot \sqrt{r_1 \cdot D \cdot K_0}$

Die werklike radius van die porieë word nou gesubstitueer vir die gemiddelde hidrouliese radius, wat lei tot:

$K = \frac{1}{L} \cdot \sqrt{\frac{r}{2} \cdot D \cdot K_0}$, waar r = werklike porie-radius (ekwivalente sfeer).

Wicke en Hedden stel dat vir lang porieë en by hoë temperature, sal die modulus nie baie verander van een af nie en dat die vergelyking dus oor 'n redelike groot temperatuurgebied sal geld. Vervolgens word

$K_{\bullet} = A \cdot \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{RT} \right)$ gestel. Dit is gewone aktive-ringsenergievergelyking en hierdie waarde van K_0 word gesubst-tueer in die voorafgaande vergelyking, sodat:

$$K = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{r}{2} \cdot D \cdot A \cdot \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{RT} \right)}$$

Dit moet aanvaar word dat die diffusiekoëffisiënt D , nie veel verander oor die gekose temperatuurgebied nie. Indien dit die geval is, dan is:

$$\frac{1}{L} \sqrt{\frac{r}{2} \cdot D \cdot A} = C, \text{ waar } C \text{ ongeveer 'n konstante is.}$$

Dit volg dan dat: $(r_1 = \text{oppervlakte deursnee van porie per eenheidslengte van die omtrek; dus}$

$$\ln \frac{K}{C} = \frac{1}{2} \left(- \frac{\Delta F^*}{RT} \right) = \frac{r}{2}$$

Hiervolgens is dit duidelik dat 'n grafiek van $\log K$ teen $\frac{1}{T}$ 'n reg-uit lyn sal gee, waarvan die helling gelyk is aan die helfte van die ware aktiveringsenergie van die oppervlakbeheerde reaksie.

Die aanduidings is daar dat, hoewel 'n hele aantal aannames gemaak word, die resultate taamlik akkuraat is.

Indien hierdie verduideliking dus aanvaar word, beteken dit dat in daardie gevalle waar die aktiveringsenergie skielik by sekere temperature gehalveer word, die reaksietempo dan beheer word deur reduceergasdiffusie deur die porieë en nie meer deur die op-pervlakreaksie nie.

Thiele stel dit soos volg: 'n Reagerende fluïdum dring porieë in korrels binne en behou dieselfde samestelling as buite. Verdeling van die korrels het soms nie invloed op die reaksietempo nie. Die korrelgrootte kan egter nie onbepaald vergroot word, sonder dat 'n punt bereik word waarby die reaksieprodukte vinniger gevorm word as wat dit kan wegdiffundeer nie. Die reaksie sal dan neig om tot die buitenste lae beperk te wees, en die reaksietempo is gevolglik eweredig aan die eksterne oppervlakte van die korrels.

Die grootheid wat bepaal moet word, is die verhouding van die reaksietempo van 'n gegewe korrelgrootte tot die tempo wat waargeneem sou word as die samestelling van die fluïdum in die binneste van die korrel dieselfde was as buite die korrel. (Met ander woorde die bepaling van die tempo as 'n fraksie van die tempo vir dieselfde hoeveelheid stof verdeel na oneindig klein deeltjies.) Die skeidingsgebied tussen hierdie twee uiterstes word bepaal (vir eerste-orde reaksies) deur die dimensielose modulus, waarvan die oorgangswaardes ongeveer gelyk aan een is.

Vir waardes van die modulus baie kleiner as een is die relatiewe reaksietempo onveranderd deur veranderinge daarvan - wat die gevolg sal wees van die korrelgrootte-veranderinge. As die modulus baie groter as een is, verlaag die reaksietempo omgekeerd eweredig daarmee en is gevolglik eweredig aan die eksterne oppervlakte.

4.3 Algemene Teorie van Nie-katalitiese Heterogene (vastestof-fluïdum) Reaksiemodelle (16,17)

Die suksesvolle ontwerp van 'n reaktor is grootliks afhanklik van 'n kennis van betroubare reaksietempodata. Dit is belangrik om 'n versigtige studie te maak van die interaksies en om die fisiese effekte van suiwer chemiese prosesse te isoleer. Nie-katalitiese heterogene reaksies sluit in vastestof-fluïdum, vloeistof-vloeistof en vloeistof-gas reaksies. Die reaksiesisteme is van aansienlike industriële belang en word telkens in die chemiese en metallurgiese nywerheid teëgekom.

Heterogene reaksies wat in verskillende reaktortipes plaasvind, is gewoonlik baie kompleks en analyses faal dikwels om die ware meganisme bloot te lê, as gevolg van die groot aantal veranderlikes wat daarby betrokke is. Heterogene-reaksietempo's varieer veelvoudig afhangende van die toestande waaronder die eksperiment uitgevoer word.

Fisiese aspekte soos diffusie en hitte-oordrag kan 'n foutiewe tempo-uitdrukking tot gevolg hê, indien daar nie behoorlik voorsiening daarvoor gemaak word nie. Die reaksie-orde, aktiveeringsenergie en die selektiwiteit wat bepaal is, kan so misleidend wees dat, as dit toegepas word in reaktorontwerp, dit noodlottige aanlegwerking tot gevolg het.

In weerwil van die industriële belangrikheid van vastestof-fluïdum-reaksies is daar weinig studies gedoen op die chemiese kinetika en oordragtempo's van massa en energie in nie-katalitiese heterogene sisteme. Dit kan deels toegeskryf word aan die

ingewikkelde verband tussen die tempo's van chemiese reaksies en van energie- en massa-oordrag.

Selfs vir 'n isotermiese reaksiesisteen word die globale reaksietempo's nie alleen beïnvloed deur die tempo van chemiese reaksies wat in of aan die oppervlak van 'n vastestof plaasvind nie, maar ook deur faktore soos die vastestof-reaktiwiteit, kristalliet-oriëntasie, kristalliet-grootte, oppervlakeienskappe, onsuierhede, ensovoorts. Dit is duidelik dat die vastestof-fluïdum-reaksie wat op die oppervlak plaasvind, afhanklik moet wees van die chemiese adsorpsie van die fluïdum-reaktante daarop.

'n Oppervlakreaksie van vastestof-fluïdum-sisteme kan beskou word as bestaande uit die volgende stappe:

- (i) Diffusie van die fluïdum-reaktante deur die film wat die vastestof bedek.
- (ii) Diffusie van die fluïdum-reaktante deur 'n poreuse vastestof-laag.
- (iii) Adsorpsie van die fluïdum-reaktante aan die vastestof-reaktant-oppervlak.
- (iv) Chemiese reaksie met die soliede oppervlak.
- (v) Desorpsie van die fluïdum-produkte van die vastestof-reaksie-oppervlak.
- (vi) Diffusie van die produk weg van die reaksie-oppervlak deur die poreuse vastestof-media en deur die fluïdum-film wat die vastestof bedek.

Aangesien hierdie stappe agtereenvolgend plaasvind, word enigeen daarvan, indien dit baie stadiger as die ander geskied, tempobepalend. Enkel stap-tempo-bepalende prosesse is egter uiterste gevalle; die meeste vastestof-fluïdum-reaksies word gelyktydig deur meer as een stap beïnvloed - saamgestelde reaksiebeheer.

Daarbenewens bestaan 'n groot aantal moeilike probleme in die praktyk, soos byvoorbeeld die veranderende grootte en vorm van die vastestof gedurende reaksie en die vorming van 'n produk rondom die vastestof wat kan kraak en afskilfer. Die komplekse snelheidsprofiel van die omgewende fluïdum veroorsaak dat die probleme van massa- en energie-oordrag na die vastestof moeiliker geanaliseer word.

Dit is voordelig om die verskillende nie-katalitiese vastestof-fluïdum-reaksies fenomenologies/verskynselgewys te klassifiseer volgens 'n paar tipiese gevalle met die oog op die formulering van 'n algemene model wat toepasbaar sal wees op 'n verskeidenheid moontlikhede. Dan kan begripsmodelle voorgestel word om hierdie tipiese gevalle te verteenwoordig vir analise en ontwerp.

4.3.1 Klassifisering van Vastestof-Fluïdum-Reaksies

Alhoewel daar 'n aantal diverse vastestof-fluïdum-reaksiesisteme is, is dit moontlik om hulle fenomenologies op twee wyses te groepeer:

- (1) Die groepering is gegrond op die fase-kombinasie van die reaktant en die produk, en

(ii) Die wyse waarop die reaksie verloop.

4.3.2 Klassifisering volgens fases

Nie-katalitiese vastestof-fluïdum-reaksies kan verteenwoordig word deur een van die volgende skemas:

Vastestof reaktant — fluïdum produkte	(A)
Vastestof reaktante — fluïdum en vastestof produkte	(B)
Fluïdum en vastestof reaktante — fluïdum produkte	(C)
— vastestof produkte	(D)
— fluïdum en vastestof produkte	(E)

Groep (A): Onder sekere toestande ontbind die vastestof-reaktant geleidelik vanaf die buitenste oppervlak na die kern, terwyl fluïdum-produkte afgegee word. By temperature baie hoër as die ontbindingstemperatuur, kan die reaksie sowel op die oppervlak as binne-in die vastestof plaasvind.

Groep (E) is 'n meer algemene vorm van heterogene nie-katalitiese fluïdum-vastestof-reaksies waarin die reaktant- en produkkomponente in sowel die fluïdum- as die vaste fases bestaan.

(Kalsinering van verbindings, reduksie van metaaloksiede.)

4.3.3 Klassifisering volgens Verloop van Reaksie

Hierdie klassifisering is afhanklik van die toestande van die sisteme, soos byvoorbeeld die interne struktuur van die vastestof, die relatiewe snelhede van die chemiese reaksies en die diffusie van die reaktante en produkte, sowel as die geometrie van die vastestof.

Let op die volgende gevalle:

- (i) Heterogene reaksies: As die porositeit van die onge-reageerde vastestof baie laag is, of as die chemiese-reaksietempo baie hoog is en die diffusie stadig genoeg is, dan is die reaksiesone beperk tot die tussenvlak van die ongereageerde vastestofreaktant en die produk. (Onge-reageerde kern krimpende model van Yagi en Kunii.)
- (ii) Homogene reaksies: Dit kan dikwels aanvaar word dat die vastestof genoegsame porieë bevat, sodat die fluïdum-reaktant en -produk vryelik kan deurbeweeg, en dat die vastestofreaktante homogeen deur die vaste fase verspreid is. Die model vir homogene reaksies kan dan toegepas word.
- (iii) Reaksies wat gepaard gaan met fase-veranderinge van die vastestof-komponente of vrystelling van vlugstowwe: Soms vind daar voor die chemiese reaksies 'n faseverandering van die vastestofkomponent plaas as gevolg van swak hittegeleiding in 'n eksotermiese-reaksie-sisteem. Vastestofreaktante smelt of sublimeer voordat dit in aanraking kom met die fluïdum-reaktante. 'n Homogene dampfasereaksie vorm rondom die buitekant van die vastestof of in die vastestofproduklaag rondom die ongereageerde vastestof.
- (iv) Gevalle intermediêr tussen bogenoemde drie: Vastestofreaktante kan beskou word as 'n samevoeging van klein stuk-kies reaktant wat dwarsdeur die vaste fase verspreid is. Die globale reaksietempo is afhanklik van die verspreiding van die klein stukkies vaste reaktant in die vaste fase,

die struktuur van die vastestof, die intrinsieke reaksiesnelhede, en die oordrageienskappe van die fluïdumreaktante in die vastestowwe.

By die analise van die heterogene nie-katalitiese fluïdum-vastestof-reaksie, word 'n voorstelling gekies wat 'n redelike illustrasie van die fenomenologiese resultate is. 'n Groep vergelykings wat op die gekose model gebaseer is, word dan opgestel om 'n kwantitatiewe verband tussen die onderskeie veranderlikes van die sisteem te verkry. Afhangende van meganisme, is meer as twee konstantes (tot sewe) betrokke by die vergelykings.

As gevolg van die intrinsieke verspreiding van die eksperimentele data kan daar dikwels min waarde geheg word aan die grootte van die adsorpsie-ewewigskonstantes, frekwensiefaktor, skynbare aktiveringsenergie, ensovoorts, wat bepaal word deur die data aan te pas by multikonstantvergelings.

Die korrekte meganisme sal ekstrapolering na toestande wat nie werklik ondersoek is nie, moontlik maak.

4.4 Invloed van Verhoogde druk op Reduksie (18,19,20)

Vanuit 'n fisies-chemiese oogpunt gesien, skyn dit logies te wees dat drukverhoging die reduksietempo van die erts sal verhoog. Werk van Diepschlag dui daarop dat die verhoging tot 3 atmosfere baie meer effektief is as enige verdere verhogings. Volgens Avery is daar 'n paar faktore betrokke by die verhoging van druk in die hoogoond:

- (a) Die erts reduseer vinniger en op 'n hoër vlak.
- (b) Oplossing van koolstof neem af, omdat die hoeveelheid CO_2 wat gevorm word in die hoë-temperatuur-sones verminder.
- (c) Die hoeveelheid koolstof verbruik per ton metaal verminder.
- (d) 'n Laer blaastempo word benodig vir 'n bepaalde produksietempo wat lei tot: minder kanalisering („channeling“), minder stof, laer drukval en beter gas-vastestof-kontak.

In reaksies waarin 'n vastestof met 'n gas reageer, bepaal twee verwante faktore die tempo waarteen die proses verloop:

- (a) Tempo waarteen die reaksie vorder in die gebied van verandering.
- (b) Diffusie-tempo van gasse na en van die reagerende tussenvlakke.

Rol van druk: die reaksietempo is primêr afhanklik van die reduseergas- (H_2 of CO)-konsentrasie in die geadsorbeerde film - dus van die druk. 'n Gedeelte van die $\text{H}_2(\text{CO})$ -molekules reageer om $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)$ te vorm wat die oppervlak bedek, sodat die produk gas se partiële druk verhoog en die reduksietempo dus verlaag word.

Die oordrag van gas na en van die tussenvlakke is 'n diffusieproses met die diffusietempo eweredig aan (molekulêre gewig)^{-1/2} en die konsentrasiegradiënt van die gas. Diffusietempo van $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)$ is omgekeerd eweredig aan die atmosferedruk, volgens Kuenen.

4.5 Rooster- en Reduksie-prosesse²¹

Die grootte van die vrye energie vir 'n reaksie as 'n geheel gee nie op enige stadium 'n aanduiding van die tempo waarteen dit plaasvind onder sekere toestande nie, alhoewel die reaksiesnelheid na nul moet nader as die sisteem die ewewigstadium bereik.

Onder die toestande waarby die meeste pirometallurgiese prosesse plaasvind, skyn dit asof die intrinsieke tempo van 'n heterogene reaksie baie laag sal moet wees, indien die diffusie nie die beherende faktor moet bly nie.

By 'n bepaling van die meriete van nuwe ekstraksie-skemas, dien termodinamiese data as 'n aanvanklike gids, veral om die onmoontlike uit te skakel.

Daar kan drie stadia in die reduksieproses van 'n metalliese oksied na metaalfase onderskei word:

- (a) Oppervlakproses - chemiesorpsie van die reduceergas.
- (b) Migreer van kristaldefekte vanaf oppervlak - 'n hoë diffusie-koëffisiënt is belangrik.
- (c) Versadiging van kristallatwerk met defekte - verskyning van 'n nuwe fase (metaal of laer oksied).

Wanneer faktore soos die invloed van partikelgrootte en gas-snelheid of van veranderinge van reaksiesnelheid met graad van reduksie behandel word; en as diffusie-beheer aanvaar word, is

die gedrag nie slegs 'n funksie van die sisteem oksied-reduceer-gas nie, maar ook van die besonderhede van die eksperimentele sisteem wat gebruik word.

Oor die wye gebied van reduceerbaarheid wat in die praktyk van belang is, is die eksperimentele reduksie van 'n ertsbed 'n baie ongevoelige indeks van prosesse in die individuele partikels.

Diffusie deur 'n gas-ge vulde porie-sisteem moet afhanklik wees van die fraksionele volume en die geometrie van hierdie porieë, maar nie van die skaal (gemiddelde diameter) van die sisteem nie; terwyl die deurdringbaarheid wel afhanklik is van porie-diameter.

Die metode van die reduksie van ertsblokkies gee wel geldige informasie in verband met die reduksie-eienskappe van die erts.

Gedurende die eerste stadia van reduksie, wanneer diffusie oënskynlik die tempo-beherende faktor is, reduceer waterstof die erts of oksied heelwat vinniger as koolmonoksied, maar later geld die omgekeerde, sodat die uiteindelijke reduksietyd langer is vir H_2 as vir CO . Gevolglik skyn daar 'n ander faktor te wees wat tempobeherend is vir die finale stadia van die proses.

Deur gebruikmaking van 'n gasstroom met hoë vloeisnelheid word die oppervlakfilm relatief onbelangrik. (Vergelyk bepaling van die kritiese vloeisnelheid.)

4.6 Bespreking van die Reaksiemeganismes

4.6.1 Eksponensiële Wet

Die eerste orde wet word in metallurgie meestal aangetref in homogene reaksies. Daar is egter ook vasgestel dat dit geld vir sekere heterogene reaksies waarin vaste stowwe betrokke is. As gevolg van die feit dat die meganisme nie noukeurig omskryf kan word deur konsentrasies soos in die klassieke eerste orde wet nie, word dit verkieslik 'n eksponensiële wet genoem.

Die reduksie van (yster-) oksiede of -ertse gehoorsaam onder sekere omstandighede die eksponensiële wet waar die reaksietempo uitgedruk word deur middel van die suurstofbeskikbaarheid M . Op tydstip $t=0$ is dit M_0 en op tydstip t_1 , is dit M_1 , vir t_2 is dit M_2 , sodat dan volg:

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (1)$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{M_0}{M_t}$$

Hierdie wet geld gewoonlik nie vir die volle reduksiegebied nie.

4.6.2 Paraboliese Wet

Die paraboliese wet volg direk uit Fick se eerste diffusiewet en is geldig vir 'n aantal diffusie-verskynsels, soos byvoorbeeld die roes van metale en reduksie van (yster-) ertse en hoog-oond korrels („pellets”). Na gelang van die geval word dit dan

ook die paraboliese oksidasie-/reduksie-wet genoem. Die afleiding is soos volg:

$$\frac{dw}{dt} = D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}, \text{ waar } \frac{dw}{dt} = \text{die massa-oordrag, dit is die ge-}$$

wigstoename of -afname per eenheidsoppervlakte.

Indien aangeneem word dat die reaksietempo beheer word deur die diffusie van die gasfase in die vaste stof, sal hierdie tempo afhanklik wees van die dikte van die materiaal waardeur die gas moet beweeg. As die dikte x is, is die tempo omgekeerd-eweredig aan x .

Indien verder aanvaar word dat die gaskonsentrasie buite die vaste stof konstant bly op C_1 en die konsentrasie op die fase-grens is konstant op 'n ewewigswaarde C_0 , dan is:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{C_1 - C_0}{x}; \text{ sodat dan volg dat}$$

$$\frac{dw}{dt} = D \cdot \left(\frac{C_1 - C_0}{x} \right) \text{ of } dw = D \left(\frac{C_1 - C_0}{x} \right) dt$$

Die gewigsverandering (toe- of afname) van die vaste stof moet 'n funksie wees van die dikte x ; stel $x = f.w.$

Dan is:

$dw \cdot fw = D (C_1 - C_0) dt$, wat geïntegreer kan word:

$$\int (fw) dw = D(C_1 - C_0)t \dots\dots\dots (1)$$

In die eenvoudigste geval is x direk eweredig aan die hoeveelheid gewigsverandering, sodat

$$x = k \cdot w$$

Uit vgl.(1) volg dus dat

$$\int w \cdot dw = D (C_1 - C_0) t \quad \text{of} \quad w = \sqrt{2D(C_1 - C_0)} \cdot \sqrt{t}$$

$$\text{of } m_t = k \sqrt{t} \dots\dots\dots(2)$$

'n Grafiek van W vs. $\sqrt{t}$ is dus 'n reguitlyn met die helling gelyk aan k . Dit is dan die paraboliese diffusie-wet en geld vir baie reaksies.

'n Meer algemene vorm van die wet is:

$$W^u = kt, \text{ waar } u \text{ groter is as } 1.$$

Die paraboliese wet regeer alle oordragbeheerde verskynsels en is dus inderwaarheid 'n oordragbeheerde-tempo-wet. Dit sal geldig wees vir alle gevalle waar die oordrag van reaktante of produkte na die fasegrens die reaksietempo bepaal.

Die konsentrasie van die reaktante op die fasegrens en buite die vaste stof moet deurentyd konstant bly gedurende die reaksie. Sou dit nie die geval wees nie, sal die reaksie-tempo-konstante k ook 'n funksie van tyd wees, want $k = \sqrt{2D(C_1 - C_0)}$. Die waarde van k is dus eweredig aan $(C_1 - C_0)^{\frac{1}{2}}$, sodat veranderinge van die konsentrasies met tyd ook k sal beïnvloed.

4.6.3 Fasegrens-tempo beheerde Reaksies - Sferiese Stukke

As die reaksietempo op die fasegrens stadig genoeg is, of die diffusie-tempo deur die x-laag hoog genoeg, dan sal die reaksietempo beheer word deur die grootte (omvang) van die grensoppervlak. Daarom geld:

$$\frac{dw}{dt} = k.A \quad , \text{ waar } A = \text{ oppervlakte van die fasegrens.}$$

In hierdie geval sal die reaktantkonsentrasie by die grensoppervlak geen invloed hê op die reaksietempo nie, maar die tempo sal bepaal word deur die topochemiese reaksie wat daar plaasvind. Hierdie reaksie kan beheer word deur adsorpsie of chemisorpsie van die gas op die oppervlak, gevolg deur die dissosiasie van die gasmolekules na atome en reaksie van die vastestofatome naaste aan die gasatoom. Indien die produk 'n gas is, word hierdie stap gevolg deur 'n herrangskikking van die vastestofatome en die assosiasie van die produkgasatome om molekules te vorm, met die gevolglike desorpsie daarvan.

Enigeen van die genoemde stappe kan die reaksietempo op die grens beheer. Die ander moontlikheid is dat die reaksie kan voortgaan as gevolg van geaktiveerde plekke („sites”) op die fasegrens. In so 'n geval sal die reaksietempo afhanklik wees van die aantal geaktiveerde plekke teenwoordig.

$$\text{Stel vervolgens: } \frac{dw}{A} = k.dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

Integrasie van die vergelyking sal moontlik wees indien 'n verband tussen W en A gevind kan word.

Vir die geval van 'n sferiese stuk materiaal word soos volg te werk gegaan:

stel W = gewig van die gereageerde materiaal (erts)

W_0 = oorspronklike gewig daarvan

d_0 = digtheid van die oorspronklike stuk erts

r_0 = oorspronklike radius

r = radius van die ongereageerde kern na tyd t .

R_f = fraksionele (graad van) reduksie/oksidasie na tyd t .

Definieer $f = \frac{r_0 - r}{r_0}$ (1) as die reduksiefaktor.

Verder is: $A = 4\pi r^2$ = oppervlakte
 $= 4\pi(r_0 - f \cdot r_0)^2$

$$\begin{aligned} W &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot d_0 \\ &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 - \frac{4}{3} \pi (r_0 - r_0 \cdot f)^3 \cdot d_0 \\ &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 [1 - (1-f)] \text{ (2)} \\ &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 d_0 \left(1 - \frac{r^3}{r_0^3}\right) \end{aligned}$$

Differensieer met betrekking tot r :

$$\frac{dw}{dr} = -4\pi d_0 r^2 \text{ (3)}$$

Druk dr uit in terme van df , dan is:

$$\begin{aligned} dw &= -4\pi d_0 r^2 (-r_0 \cdot df) = 4\pi \cdot r_0 \cdot d_0 \cdot r^2 \cdot df \\ &= 4\pi r_0 d_0 (r_0 - f \cdot r_0)^2 \cdot df \text{ (4)} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{dw}{dt} = 4\pi r_0 d_0 (r_0 - f \cdot r_0)^2 \cdot \frac{df}{dt} \text{ (5)}$$

Maar $\frac{dw}{dt} = kA = k \cdot 4\pi(r_o - f \cdot r_o)^2$; substitueer in (5):

dus $r_o \cdot d_o \cdot df = k \cdot dt$; na integrasie is dit

$$r_o \cdot d_o \cdot f = kt \dots\dots\dots (6)$$

Nou is:

$$R_f = \frac{W}{W_o} = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot r_o^3 d_o - \frac{4}{3}\pi (r_o - f \cdot r_o)^3 \cdot d_o}{\frac{4}{3}\pi r_o^3 \cdot d_o} = 1 - (1-f)^3$$

$$\therefore R_f = 1 - (1-f)^3; \quad f = 1 - \sqrt[3]{1-R_f}$$

Vervang hierdie waarde van f in (6):

$$r_o \cdot d_o (1 - \sqrt[3]{1-R_f}) = kt \dots\dots\dots (7)$$

In die geval van indirekte reduksie van (yster-) ertse is dus:

$$r_o d_o (1 - \sqrt[3]{1-m_t}) = k \cdot t$$

k is die tempokonstante met dimensies: $M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$
(of: gram/cm²/sek.)

Reduksie vir oneweredige vorme

By die ontwikkeling van 'n uitdrukking van oneweredig-gevormde stukke word die volgende simbole gedefinieer:

d_{op} = oorspronklike gemiddelde geprojekteerde diameter

r_{op} = oorspronklike gemiddelde geprojekteerde radius
= $\frac{1}{2} d_{op}$

d_p = op tydstip t die gemiddelde geprojekteerde diameter

$$\begin{aligned} r_p &= \text{tydstip } t \text{ die gemiddelde geprojekteerde radius} \\ &= \frac{1}{2} d_p \end{aligned}$$

$$K_{ov} = \text{oorspronklike volume-koëffisiënt}$$

$$K_v = \text{volume-koëffisiënt op tydstip } t.$$

$$S = \text{oppervlak-koëffisiënt op tydstip } t.$$

$$\text{Soos tevore is: } \frac{dw}{dt} = K.A, \text{ waar } A = S.d_p^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$= 4S.r_p^2 \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{Volume van oorspronklike partikel} = K_{ov}.d_{op}^3 \dots\dots\dots (3)$$

$$= 8K_{ov}.r_{op}^3 \dots\dots\dots (4)$$

$$W = 8K_{ov}.r_{op}^3.d_o - 8K_v.r_p^3.d_o = 8d_o(K_{ov}.r_{op}^3 - K_v.r_p^3)$$

Indien aangeneem word dat die reaksie topochemies is, bly die vorm van die fasegrens onveranderd vir die grootste deel van die reduksie. Dan geld die volgende:

$$K_{ov} = K_v$$

$$\therefore \frac{dw}{d(r_p)} = -24 K_v.r_p^2.d_o$$

$$\therefore -24K_v.r_p^2.d_o.d(r_p) = K.4S.r_p^2.dt$$

$$\therefore -6K_v.d_o \int_{r_{op}}^{r_p} d(r_p) = K.S \int_0^t dt$$

$$\therefore 6K_v \cdot d_o (r_{op} - r_p) = K \cdot S \cdot t$$

$$\text{of } 6K_v \cdot r_{op} \cdot d_o \left(1 - \frac{r_p}{r_{op}}\right) = K \cdot S \cdot t$$

$$\text{Maar } R_f = \frac{W}{W_o} = \frac{r_{op}^3 - r_p^3}{r_{op}^3} = 1 - \left(\frac{r_p}{r_{op}}\right)^3$$

$$\therefore \frac{r_p}{r_{op}} = \sqrt[3]{1 - R_f}$$

$$\therefore 6K_v \cdot r_{op} \cdot d_o \left(1 - \sqrt[3]{1 - R_f}\right) = K \cdot S \cdot t \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{of: } \frac{3K_v \cdot d_{op} \cdot d_o}{S} \left(1 - \sqrt[3]{M_t}\right) = K \cdot t \quad \dots\dots\dots (6)$$

Dit is duidelik dat as die vormfaktor verander gedurende reduksie, 'n tempokonstante nie verkry kan word nie, tensy die verandering van K_v en S met tyd bekend is.

Dit kan aangeneem word dat vir klein reduksiegebiede sal K_v en S nie veel verander nie. Vir hierdie reduksiegrese kan die tempokonstante dan bereken word.

In die onderhawige geval vind daar egter verbrokkeling van die erts plaas tydens reduksie en gevolglik verander d_{op} en K_{ov} .

'n Verdere aanname is dat verbrokkeling slegs geskied tot die laagste gebruiksgraad van reduksie (sê 20%) en dat die grootte en vormfaktor van die finale gereduseerde materiaal uitgedruk kan word deur middel van simbole K_{ov} en d_{op} .

Dit is opvallend dat die faktor: $\frac{K_v \cdot d_{op} \cdot d_o}{S}$ eintlik die omgekeerde is van die oorspronklike soortelike oppervlakte van die

partikel as aangeneem word dat die vormfaktor $\frac{S}{K_{ov}}$ nie verander oor 'n redelike groot reduksiegebied nie. Dit is duidelik dat dit nie die geval kan wees na aan die einde van reduksie nie. Die moontlikheid dat die vormfaktor sal verander aan die begin van die reduksie is groter as vir die middelgebied.

Indien die vormfaktor vir die temperatuurgebied as konstant beskou word (dit verander baie min vir ystererts) kan die hele faktor : $\frac{3K_v \cdot d_{op} \cdot d_o}{S}$ by K ingesluit word. Streng gesproke is dit dan nie meer 'n tempokonstante nie en is daarom die reaksie (-tempo-) konstante k genoem.

4.7 Faktore wat die Reduseerbaarheid beïnvloed²²

(a) Effek van Temperatuur

Enige oksiede, waarvan die suurstofpotensiaal bo die minimum potensiaal is wat in die hoogoond behaal word, word na die elementale vorm gereduseer. Reaksietye neem eksponensieel toe met verlaging in temperatuur en die reduksietempo is slegs betekenisvol bo 400°C. Endo- en eksotermiese reaksies word verskillend deur temperatuur beïnvloed.

(b) Effek van Suurstofdiffusie

Die tempo van gasreduksie word beheer deur die tempo waarteen die suurstofstome in die erts met koolmonoksied reageer; dié is weer afhanklik van die gemak waarmee die suurstofatome in aanraking kan kom met die koolstofmonoksied, asook van die snelheid waarteen die CO₂ wat gevorm word, verwyder word, sodat die

reaksie kan voortgaan. Aanvanklik word die suurstofatome vanaf die partikeloppervlak verwyder. Die reduksietempo is dus afhanklik van die tempo waarteen suurstofatome vanaf die middel van die ertsstuk die gas-vastestof-intervlak bereik om met die gasmengsel te reageer. In die eerste stadium laat die verwydering van suurstofione vanaf die oppervlak vakante plekke in die latwerk waardeur suurstofanione migreer vanaf die ongereduseerde kern. Verwydering van suurstof op latere stadia vorm 'n digte metalliese laag wat die suurstof-gas-kontak belemmer.

(c) Effek van Volumeverandering

Enkelstapreaksies gaan gepaard met 'n groot volumeverandering. Voordat die lading begin smelt, het die erts 'n verwaarloosbare volumeverandering; die krimpings veroorsaak dat die partikels kraking ondergaan waardeur die oppervlakte per eenheidsvolume toeneem en die reduksie aangehelp word.

(d) Effek van Vog in die Lugblaas

Vog reageer met koolstof om waterstof en koolmonoksied te vorm volgens reaksie: $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{H}_2 + \text{CO}$; H_2 en CO is dan beskikbaar vir reduksie (indirek) van die erts. Tot by 800°C is die reduksie deur middel van waterstof vinniger, terwyl die graad van reduksie by ewewig laer is vir waterstof as vir koolmonoksied. Dit lei tot die gevolgtrekking dat die tempobeherende stap wel die diffusie van reduceergas deur die porieë in die erts-partikels is. ($D_{\text{H}_2} \doteq 4 \times D_{\text{CO}}$.)

By hoër temperature is die reduksietyd korter vir koolmonoksied as vir waterstof; dit kan die gevolg wees van 'n ver-

andering in die meganisme van koolstofreduksie.

Dit is voorgestel dat die CO by hoë temperature dissosieer op die gas-vastestof-oppervlak en koolstofatome deur die kompakte metaallaag diffundeer. Dié atome reageer dan met die oksiede in die kern van die deeltjie en koolmonoksied word hervorm. Die druk bou op en die deeltjies verbreek om sodoende die oksiedkern bloot te lê. (Vergelyk reduksie van erts met koolmonoksied.)

(e) Effek van Porositeit en Partikelgrootte in die Erts

Die reduceerbaarheid van 'n erts neem toe soos die porositeit verhoog en die partikelgrootte verlaag, maar die vorm is slegs belangrik met deeltjies kleiner as 0.01 duim. Die tyd benodig vir volledige reduksie van 'n ertsdeeltjie is afhanklik van die langste pad wat 'n suurstofatoom moet beweeg om die gas-vastestof-tussenvlak te bereik. Die maksimum partikelgrootte wat volledig kan reduceer voordat die erts die herdvlak bereik, word bepaal deur die chemiese samestelling en porositeit van die erts.

(f) Effek van Slakvorming

Gasreduksie word vertraag by hoër temperature deur die begin van slakvorming. Aanvanklike viskose slak bedek die partikels met 'n relatief ondeurdringbare laag wat toegang van die reduceergas na die ertsoppervlak verhoed. Die smeltpunt is afhanklik van die chemiese samestelling van die lading.

(g) Effek van vaste Koolstof

Kooks kan nie die porieë in die ertsdeeltjies binnedring nie. Suurstofatome word uit die erts verwyder vanaf die kontakpunte van die erts en kooks en daarna is die reaksie afhanklik van die toevoer van suurstofatome vanuit die kerngedeelte van die partikels. Daarom is die vaste-toestandreduksie deur kooks verwaarloosbaar in vergelyking met gasreduksie in die bo-deel van die oond, dit is wel betekenisvol bo 1000°C wanneer die gasreduksie belemmer word deur slakvorming. Elementale koolstof kan 'n groot bydrae lewer tot die mate van reduksie in die lae-temperatuurgebied; die stabiliteit van koolmonoksied neem af benede 700°C . Die reaksie wat plaasvind is: $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$.

Hierdie fyn koolstof vorm op die lading en ook in die ertsporieë. Die erts is gevolglik baie nou geassosieerd met die koolstof en die reduksie neem 'n redelike tempo aan by heelwat laer temperature as vir kooks. Die CO_2 wat in die porieë gevorm word, moet verplaas word vir verdere reaksie. Koolstof reageer in situ in die porieë: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, om voortdurend die gas aan te val. Dit speel 'n sekondêre rol in die gasreduksie.

(h) Effek van die Aarsteenkomponente („Gangue“)

In baie ertse is die oksiede teenwoordig as verbindings met gangsteen: silikate, aluminate, chromate, karbonate en hidrate. Die teenwoordigheid van dié verbindings in erts beïnvloed die reduksietempo aanmerklik. Karbonate en hidrate gee CO_2 en H_2O af by lae temperature. Die volgende effekte word waarneembaar:

- (i) Endotermiese reaksies: die temperatuur in die skag daal op hierdie vlak, sodat addisionele kooks bygevoeg moet word om vir die verhoogde energieverbruik te kompenseer.
- (ii) Koolsuurgas en/of waterdamp verlaag die reduksiepotensiaal van die gas, gevolglik word reduksie verhinder deur die verdunning van oondgas by ertspartikels aan die oppervlak.
- (iii) Dissosiasie van verbindings lei tot 'n groot afname in volume, diep krake in die erts en verhoogde oppervlakkblootstelling. In die uiterste geval verval die erts na poeier wat die vrye vloei van gas verhoed.

Gasreduksie word beperk na verhouding van 'n verandering in die CO/CO_2 -verhouding en die temperatuur, terwyl dit aangehelp word by hoër temperature deur verhoogde reduksieoppervlakte.

Onsuiwer oksiede se aktiwiteite is laer as een en by enige temperatuur is die ewewigsuurstofpotensiale laer as vir suiwer oksiede. (Vergelyk ook bespreking in Biswas, bron 23.)

(i) Gebruik van Sinter in die Lading

Fyn ertsstof is 'n ongewenste bestanddeel van die oondlading, omdat dit die opwaartse vloei van gas beperk en nie-uniforme reduksietempo's veroorsaak. In die uiterste geval kan die ongereduseerde erts tot byna op die slakvlak strek. Die essensiële stap van die sinterproses is die vinnige verhitting van erts na 'n temperatuur waarby 'n klein hoeveelheid vloeistof vorm. 'n Skuim word gevorm deur die lugblaas en klein ertsdeeltjies word in die poreuse aggregraat opgeneem.

Vir 'n arm erts is daar genoegsame bindstof om hoë sterkte te verseker. Die partikels is egter bedek en die reduceerbaarheid gevolglik laag. Sinter maak 'n steeds toenemende deel van die lading uit.

HOOFSTUK 5BESPREKING VAN RESULTATE5.1 Sif- en Chemiese Analises

Onderstaande Tabel 5-1 bevat die sif- en chemiese analises van die hoofmonster. Verder word ook die chemiese analises van die siffraksies en die komponentverspreiding aangedui.

Tabel 5-1(a) Sifanalise van Hoofmonster

Fraksie	Gewigspersentasie	Kumulatiewe totaal (%)
-2" + 1½"	1.3	1.3
-1½" + 1"	23.8	25.1
-1" + ½"	50.4	75.5
-½" + ¼"	16.9	92.4
-¼" + 6#	2.7	95.1
-6#	4.7	99.8

(b) Chemiese analise van Hoofmonster

Komponent	Gewigspersentasie
Mn	39.0
Fe	4.2
SiO ₂ + Onopl.	5.1
Al ₂ O ₃	0.2
CaO	12.4
MgO	3.2
P ₂ O ₅	0.05
Gloeiverlies (by 800°C)	17.3

(c) Chemiese Analises van Siffraksies

Komponent	-2"+1½"	-1½"+1"	-1"+½"	-½"+¼"	-¼"+6#	-6#
Mn	38.9	38.5	38.9	38.6	38.2	36.1
Fe	3.6	4.2	4.2	4.2	4.2	4.5
SiO ₂ +Onopl.	5.1	5.0	4.9	5.1	5.2	6.6
Al ₂ O ₃	0.19	0.15	0.18	0.17	0.20	0.25
CaO	11.6	12.3	12.3	11.6	12.1	12.1
MgO	3.15	3.15	3.13	3.13	3.22	3.03
P ₂ O ₅	0.052	0.047	0.061	0.057	0.053	0.053

Uit hierdie tabelle blyk die volgende:

- (a) Daar is baie min materiaal fyner as ¼".
- (b) Slegs in die fyn fraksie erts (-6#) is die mangaaninhoud laer en die silika merkbaar hoër.

(d) Persentasie Verspreiding van Komponente in Siffraksies

Komponent		-2"+1½"	-1½"+1"	-1"+½"	-½"+¼"	-¼"+6#	-6#
Mn	Gewigs-%	0.5	9.2	19.6	6.5	1.0	1.7
	Kum. %	1.3	25.1	75.9	92.8	95.5	100.0
Fe	Gewigs-%	0.05	1.0	2.1	0.7	0.1	0.2
	Kum. %	1.1	24.9	75.3	92.2	94.9	100.0
SiO ₂ +Onopl.	Gewigs-%	0.07	1.2	2.5	0.9	0.1	0.3
	Kum. %	1.3	24.9	73.9	91.0	93.8	100.0
CaO	Gewigs-%	0.2	2.9	6.2	2.0	0.3	0.6
	Kum. %	1.2	25.4	76.4	92.6	95.3	100.0

Nota: Gewigspersentasie beteken die gedeelte van die betrokke komponent wat in 'n bepaalde fraksie voorkom. Die totaal van elke ry stem dus ooreen met die chemiese analise van die hoofmonster.

Kumulatiewe persentasie dui die kumulatiewe totaal aan wat tot by 'n bepaalde siffraksie herwin sou word vir die komponente.

Byvoorbeeld: Ry 1, kolom 1:

Gewigs-% Mn = $\frac{1.3 \times 38.9}{100} = 0.5$, waar 1.3 en 38.9 die ooreenstemmende waardes uit tabelle 5-1 (a) en (c) is.

Ry 2, kolom 1:

%-verspreiding van Mn = $\frac{0.5}{38.5} \times 100 = 1.3\%$, waar 0.5 die waarde hierbo bereken is en 38.5 die totaal is van die mangaan in alle fraksies; soos bereken uit tabelle 5-1(a) en 5-1(c).

Die persentasie-verspreiding van die komponente (waarvan net die kumulatiewe totaal in tabel (d) aangedui word, is vir alle komponente (behalwe die kalk en silika) identies met die oorspronklike sifanalise. Dit dui daarop dat daar slegs suiwering ten opsigte van die twee komponente moontlik is. (Die suiwering is egter ook tot 'n lae graad.) Die ander komponente MgO , Al_2O_3 en P_2O_5 gee dieselfde verspreiding as die yster en is dus nie getoon nie.

'n Minimum van 90 persent van 'n komponent kan herwin word, as slegs die $(-2\frac{1}{4})$ -gedeelte gebruik word.

Verdere opmerkings oor tabel 5-1 is:

- (i) Die aansienlike gloeiverlies wys dat kalsinering (of reduksie) 'n redelike verhoging van die mangaaninhoud sal teweegbring.

- (ii) Die verhoging van die silika en alumina in die fyn fraksie bewys die teenwoordigheid van 'n kleimineraal.

5.2 Swaarmediumskeiding

Tabel 5-2

(a) Sifanalise van monster vir Erickson-skeiding

Fraksie	Gewigspersentasie	Kum. %
$-1\frac{1}{2}" + 1"$	27.4	27.4
$-1" + \frac{1}{2}"$	48.9	76.3
$-\frac{1}{2}" + 6\#$	19.2	95.5
$-6\#$	4.5	100.0

Volgens die bogenoemde sifanalise is besluit om die swaar-mediumskeiding uit te voer op die fraksies ($-1\frac{1}{2}" + 1"$), ($-1" + \frac{1}{2}"$) en ($-\frac{1}{2}" + 6\#$). Die soortlike gewig van die medium is vanaf 4.0 verlaag na 3.0 in stappe van 0.2. Die skeidings is gedoen met behulp van 'n Erickson-tipe toerusting met ferrosilikon as medium. Die waardes in Tabel 5-2 dui op die S.G.-intervalle, byvoorbeeld ($-3.8 + 3.6$) is swaarder as 3.6 en ligter as 3.8.

Tabel 5-2(b) Skeiding van die Ertsfraksies volgens S.G.

Konsentraat	$-1\frac{1}{2}" + 1"$	$-1" + \frac{1}{2}"$	$-\frac{1}{2}" + 6\#$
Soortelike Gewig	Gewigspersentasie in fraksie		
$-4.0 + 3.8$	17.1	22.1	27.7
$-3.8 + 3.6$	42.3	38.8	28.5
$-3.6 + 3.4$	23.1	22.9	23.0
$-3.4 + 3.2$	7.9	8.0	10.1
$-3.2 + 3.0$	8.1	5.4	6.0
Uitskot -3.0	1.4	2.7	4.6
Totaal	99.9	99.9	99.9

Tabel 5-2

(c) Gewigsverspreiding van die Erts volgens
Fraksies en Soortelike Gewig

Soortelike Gewig	Kumulatiewe Persentasie (Gewig)			
Konsentraat	$-1\frac{1}{2}''+1''$	$-1''+\frac{1}{2}''$	$-\frac{1}{2}''+6\frac{1}{2}''$	Totaal $-1\frac{1}{2}''+6\frac{1}{2}''$
-4.0+3.8	4.7	10.8	5.3	20.8
-3.8+3.6	16.3	29.8	10.8	56.9
-3.6+3.4	22.6	41.0	15.2	78.8
-3.4+3.2	24.8	44.9	17.1	86.8
-3.2+3.0	27.0	47.5	18.2	92.7
Uitskot -3.0	27.4	48.8	19.1	95.3*

(* $-6\frac{1}{2}''$ -materiaal was 4.5%)

Vir kolom 1, ry 1 word bereken: $\frac{27.4}{100} \times 17.1 = 4.7\%$, want, 27.4% van die erts is in fraksie ($-1\frac{1}{2}''+1''$) en daarvan val 17.1% in die S.G.-interval (-4.0+3.8); d.w.s. 4.7% van die erts is in die fraksie. Die tabel toon slegs die kumulatiewe totale by die verskillende S.G.-waardes. Die laaste kolom gee die totale hoeveelheid erts wat by 'n bepaalde S.G. as konsentraat verkry sal word.

'n S.G.-skeiding by 'n waarde van 3.4 sal dus 'n 80% herwinning van die erts gee.

Tabel 5-2

(d) Chemiese Analises van die Fraksies na die Erickson-skeiding

Fraksie	Komponent	Soortelike Gewig					Uitskot
		Konsentraat					
		-4.0+3.8	-3.8+3.6	-3.6+3.4	-3.4+3.2	-3.2+3.0	
-1½"+1"	Mn	44.8	39.0	34.3	34.1	30.8	26.2
	Fe	3.8	4.0	4.1	4.4	3.8	3.4
	SiO ₂ +Onopl.	5.3	5.1	4.1	3.7	3.3	6.2
	CaO	8.4	11.1	15.2	15.5	18.5	21.2
	MgO	2.64	3.24	3.40	3.38	3.01	2.64
	Al ₂ O ₃	0.18	0.23	0.15	0.14	0.15	0.33
	P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06
-1"+½"	Mn	44.3	39.9	35.3	33.3	30.4	26.6
	Fe	3.8	4.1	4.1	4.1	4.7	4.4
	SiO ₂ +Onopl.	5.4	5.1	4.3	3.6	4.3	10.9
	CaO	8.4	11.1	14.5	16.5	17.7	17.7
	MgO	2.68	3.20	3.36	3.26	3.09	2.50
	Al ₂ O ₃	0.20	0.18	0.16	0.15	0.17	0.38
	P ₂ O ₅	0.050	0.040	0.040	0.040	0.050	0.090
-½"+6"	Mn	44.0	39.3	35.9	32.6	30.4	23.3
	Fe	3.8	4.1	4.4	4.2	4.7	3.8
	SiO ₂ +Onopl.	5.8	5.2	4.4	3.6	3.6	11.6
	CaO	8.4	10.9	13.5	16.4	18.0	18.8
	MgO	2.64	3.24	3.50	3.38	3.60	2.80
	Al ₂ O ₃	0.18	0.16	0.17	0.15	0.17	0.70
	P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.06

Die relatief hoë silika- en alumina-inhoude in die uitskot sterk die vermoede dat 'n kleimineraal aanwesig is. Die mangaan- en silika-inhoude neem af met verminderde S.G., die kalk neem toe, terwyl die yster, magnesia, alumina en fosfor nagenoeg konstant bly.

Tabel 5-2

(e) Komponentverspreiding van Mangaan in die
verskillende Fraksies (Kolomme is Kumulatief)

Soortelike Gewig	$-1\frac{1}{2}''+1''$		$-1''+\frac{1}{2}''$	
	Hoeveelheid per S.G.	Herwinning	Hoeveelheid per S.G.	Herwinning
Konsentraat				
-4.0+3.8	2.1	20.4	4.8	25.5
-3.8+3.6	6.6	64.2	12.4	65.8
-3.6+3.4	8.8	85.2	16.4	86.8
-3.4+3.2	9.5	92.3	17.7	93.8
-3.2+3.0	10.2	98.9	18.5	98.1
Uitskot				
-3.0	10.3	100.0	18.8	100.0

Soortelike Gewig	$-\frac{1}{2}''+6\frac{1}{2}''$		$-1\frac{1}{2}''+6\frac{1}{2}''$	
	Hoeveelheid per S.G.	Herwinning	Hoeveelheid per S.G.	Herwinning
Konsentraat				
-4.0+3.8	2.4	32.2	9.3	25.4
-3.8+3.6	4.6	61.8	23.6	64.6
-3.6+3.4	6.2	83.7	31.4	85.8
-3.4+3.2	6.8	92.4	34.0	93.2
-3.2+3.0	7.1	97.2	35.8	98.2
Uitskot				
-3.0	7.3	100.0	36.4	100.0

Onder die hoof „Hoeveelheid per S.G.” word die volgende waardes aangegee (as persentasies):

Ry 1, kolom 1: $4.7 \times \frac{44.8}{100} = 2.1\%$ Mn (uit tabelle (c) en (d)).

Die 2.1% Mn is 'n gedeelte (20.4%) van die totale hoeveelheid mangaan in die $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ -fraksie, nl. 10.3% van die erts. Die totale mangaan vir alle fraksies in die tabel is dus 36.4% wat in die laaste ry van die tweede laaste

kolom gegee word. Die totale is slegs kumulatief aangedui. Die verskil tussen die totaal van die mangaan en dié van die hoofmonster, is die hoeveelheid wat verlore gaan in die -6% -fraksie.

Die „Kumulatiewe herwinning" is die persentasie wat die mangaan in die besondere sif- en S.G.-fraksie van die totaal vir die siffraksie is, byvoorbeeld:

$$\frac{2.1}{10.3} \times 100 = 20.4\%.$$

(Vir die $(-1\frac{1}{2}"+1")$ -fraksie vir die S.G.-interval $(-4.0+3.8)$).

Die heel laaste kolom dui gevolglik die kumulatiewe totale aan van aldrie fraksies by die reeks S.G.-waardes, byvoorbeeld:

$$\frac{9.3}{36.4} \times 100 = 25.4\%.$$

(Vir die totale hoeveelheid $-1\frac{1}{2}"+6\%$ -materiaal.)

Die herwinning vir die totale erts is egter laer as dié syfers met 'n faktor: $\frac{100}{95.5}$ (-6% -fraksie is 4.5%).

Die geval van die mangaan is as voorbeeld geplaas. Die ander komponente (behalwe kalk) toon naastenby dieselfde waardes. Daar is by die kalk 'n effense verskuiwing na die ligter fraksies.

Tabel 5-2(f) Herwinning van die Komponente deur Swaarmediumskeiding

Mn				Fe		
S.G.	Gewig % Konsen- traat	Graad	% Herwin- ning	S.G.	Graad	% Herwin- ning
bo 3.8	21.0	44.0	24.25	bo 3.8	3.80	19.41
3.6	57.0	40.8	61.65	3.6	4.00	55.66
3.4	79.0	39.2	81.92	3.4	4.02	778.18
3.2	87.0	38.6	88.97	3.2	4.04	86.50
3.0	93.0	38.1	93.80	3.0	4.05	92.96
-3.0	2.5	26.0	1.71	-3.0	4.20	2.54
-6#ver- lies	4.5	39.0	4.50	-6#ver- lies	4.20	4.50
Totaal	100.0	38.0	100.00	Totaal	4.08	100.00

CaO				SiO ₂		
S.G.	Gewig % Konsen- traat	Graad	% Herwin- ning	S.G.	Graad	% Herwin- ning
bo 3.8	21.0	8.4	14.18	bo 3.8	5.4	23.10
3.6	57.0	10.1	46.50	3.6	5.2	60.62
3.4	79.0	11.3	72.30	3.0	5.0	79.57
3.2	87.0	11.8	82.85	3.2	4.8	85.47
3.0	93.0	12.2	91.64	3.0	4.75	90.08
-3.0	2.5	19.0	3.86	-3.0	10.0	5.42
-6#ver- lies	4.5	12.4	4.50	-6#ver- lies	5.1	4.50
Totaal	100.0	12.35	100.00	Totaal	4.95	100.00

(a) Die basis vir die berekening van die herwinning van elke komponent was: (d.i. die gemiddelde graad)

Mn - 38.01%, Fe - 4.08%, CaO - 12.35% en SiO₂ - 4.95%.

(Bereken uit 5-2 (d)).

- (b) Die gewigspersentasies van die konsentraat is die hoeveelheid erts wat verkry is met 'n S.G. hoër as die gegewe. (Bereken uit 5-2 (c)).
- (c) Die graad dui die gewigspersentasie aan van 'n komponent in die ertsfraksie wat swaarder as die betrokke S.G.-waarde is. (Bereken uit 5-2 (c) en (d)).

$$\% \text{ Herwinning} = \frac{\% \text{ Konsentraat} \times \text{Graad}}{\text{Gemid. Graad}}$$

Die verkorte tabel gee 'n aanduiding van die mate van veredeling wat verwag kan word by S.G.-waardes van 3.0 tot 3.8 vir die vier vernaamste komponente in die erts.

Wat opvallend is van die resultate in tabel 5-2 (f) is dat die herwinning van die vier komponente by die verskillende waardes van die soortelike gewig byna identies is. Dit lei tot die gevolgtrekking dat 'n swaarmediumveredeling volgens hierdie metode nie geskik is nie.

Tydens reduksiekalsinering en kalsinering word daar wel kalk- en silikaryke fases vrygestel, maar dit is te betwyfel of dit enigsins die resultaat soos hier weergegee, merkbaar sal beïnvloed. In die monsters wat na die verhitting in waterstof mikroskopies ondersoek is, was hierdie fases baie fyn gedissemineerd en deur die totale massa van die ertsstukke verspreid.

Die erts sal dus baie fyn vergruis moet word om 'n mate van kalk- (en silika-)-vrystelling te verkry en dan sal 'n ander metode van veredeling gevind moet word, omdat die huidige metode nie geskik is vir baie fyn materiaal nie.

Daar mag wel die moontlikheid bestaan dat die kalk deur logging in water of 'n baie verdunde suuroplossing verwyder kan word. Dit bly egter 'n ope vraag.

5.3 Magnetiese Skeiding

Tydens die mineralogiese ondersoek is die teenwoordigheid van magnetiese komponente waargeneem. (Baie klein hoeveelheid (omtrent 1 persent) yster- en mangaanoksiede.) Dit kon slegs verwyder word uit 'n poeier van -200#.

Die moontlikheid van 'n magnetiese skeiding (wat eintlik nie noodsaaklik is nie) is dus uitgesluit, alhoewel dit waarskynlik meer lonend sal wees op die gereduseerde/gekalsineerde erts.

5.4 Mineralogiese Onderzoek

Die mineralogiese samestelling is nagegaan met behulp van X-straal-diffraksie- en mikroskopiese waarnemings.

5.4.1 Natuurlike Erts

Volgens X-straal-diffraksie-opnames bestaan die monster uit: brauniet [$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$] met ondergeskikte ankeriet [$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$] en kalsiet [CaCO_3], asook klein hoeveelhede hematiet [Fe_2O_3], hausmanniet [Mn_3O_4] en manganiet [$\text{MnO} \cdot \text{OH}$]. Pirolusiet [MnO_2] en kriptomelaan [MnO_2] is waargeneem met die optiese mikroskoop, beide kom slegs in geïsoleerde kolle voor.

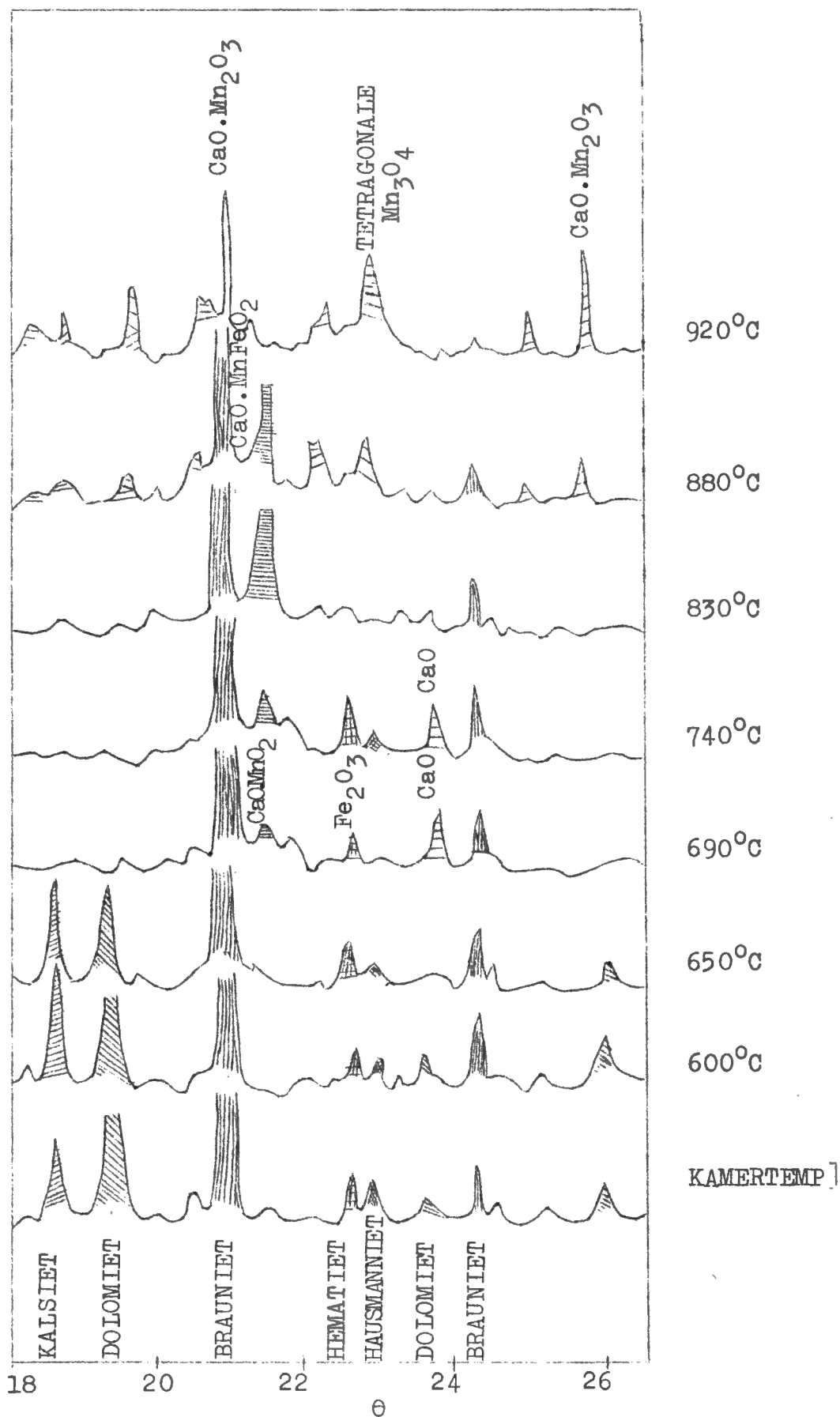


Fig. 1 KALSINERING IN LUG. X-STRAALDIFFRAKTOGRAMME

5.4.2 Verhitting in Lug

Tydens die verhitting van ertspoeier onder dinamiese toestande teen 10°C per minuut het die termogravimetriese analise (TGA) die volgende punte laat blyk. Daar was 'n geleidelike gewigsverlies tot ongeveer 690°C wat moeilik verklaarbaar is, maar waarskynlik toe te skryf is aan die gesamentlike afdistillasie van vog en suurstof. Die karbonate het ontbind tussen die temperature 690°C en 900°C . Volgens die differensiële termiese analise (DTA) vind drie prominente endotermiese reaksies tussen hierdie twee temperature plaas. 'n Klein endotermiese piek is ook waargeneem tussen 1050°C en 1060°C . Die gewigsverlies by 690°C en 900°C was onderskeidelik 3 persent en 17 persent. (Figuur 3(a)).

Monsters van poeier is in lug verhit by temperature tussen 500°C en 960°C . Verhitting is telkens volgehou vir 60 minute, waarna die monsters in lug afgekoel is.

Opmerklik van die resultate (wat in figuur 1 voorgestel word) was die afbreek van die struktuur van die karbonate tussen 650°C en 690°C en die vorming van $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ en CaO . Tussen 730°C en 840°C het die CaO , hematiet en hausmanniet verdwyn en verdere $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ (+Fe) het hieruit gevorm. Brauniet het stabiel gebly tot by 880°C . Bokant 880°C het twee mangaanryke fases gevorm (kalsinering was tot 960°C), die een met kalsium in die struktuur en die ander vermoedelik met silika. Hierdie silika kom vermoedelik uit die struktuur van die brauniet. Die rede waarom die CaO gedurende afkoeling in lug bewaar gebly het en nie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gevorm het nie, mag wees omdat die CaO vermoedelik bedek was met 'n beskermende lagie van óf yster óf mangaan.

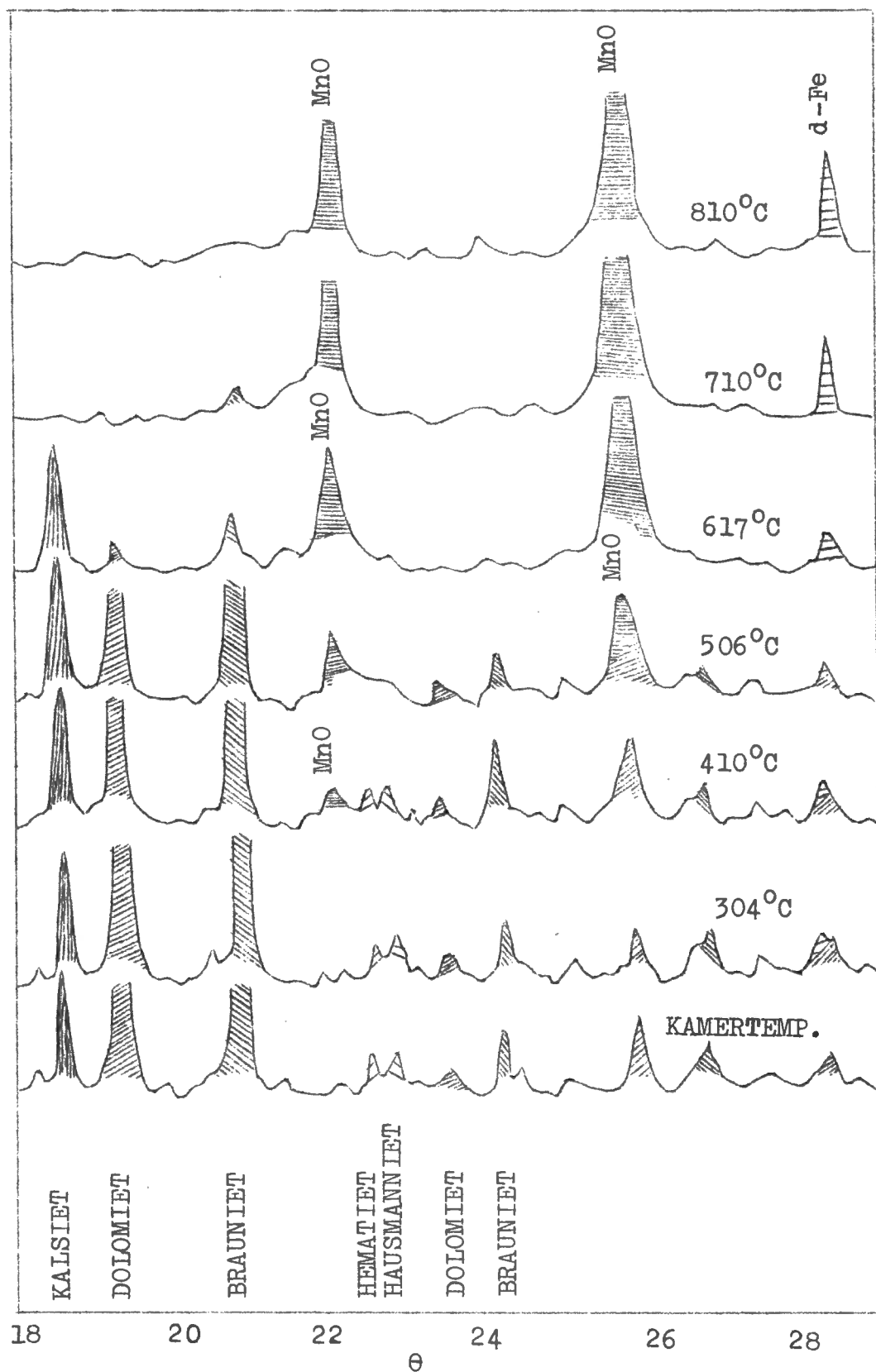


Fig. 2. KALSINERING IN WATERSTOF. X-STRAALDIFFRAKTOGRAMME

5.4.3 Verhitting in Waterstof (Reduksiekalsinering)

Die TGA is uitgevoer onder ewewigstoestande op 'n poeiermonster teen 'n verhittingstempo van 10°C per minuut. Die waterstofvloeiensnelheid was 2.5 liter per minuut.

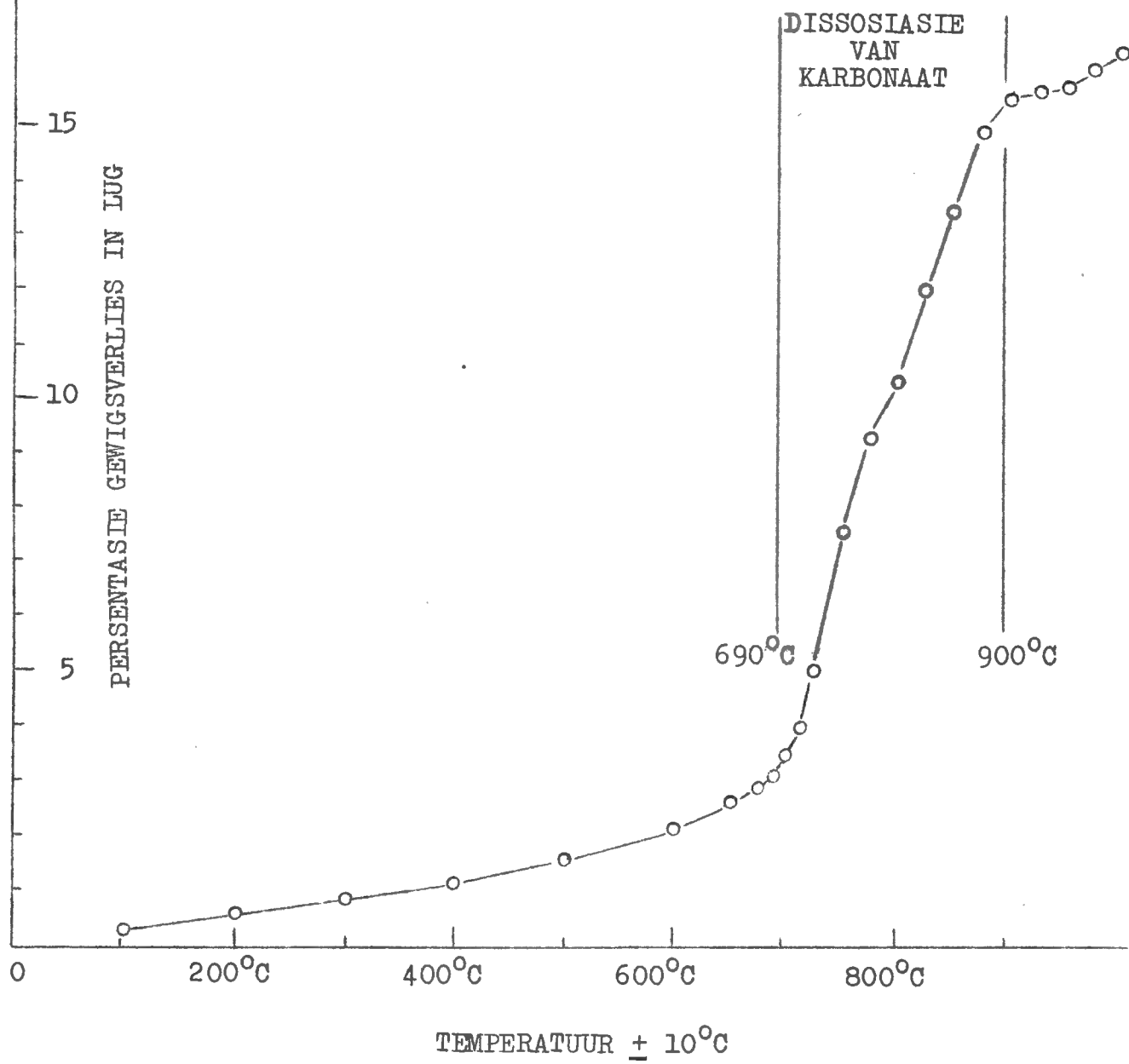
Teen 450°C was die aanvanklike gewigsverlies van 3 persent reeds oorskry. Daarvandaan was daar 'n snelle gewigsverlies tot by omtrent 700°C , waarna die gewig ongeveer konstant gebly het. Die gewigsverlies by 670°C was 23 persent en 23.5 persent by 900°C . Volgens die meegaande DTA het net een uitstaande endotermiese reaksie plaasgevind vanaf 500°C , wat voltooid was by 670°C . Daarna was daar geen verdere reaksies nie. (Sien figuur 3(b)).

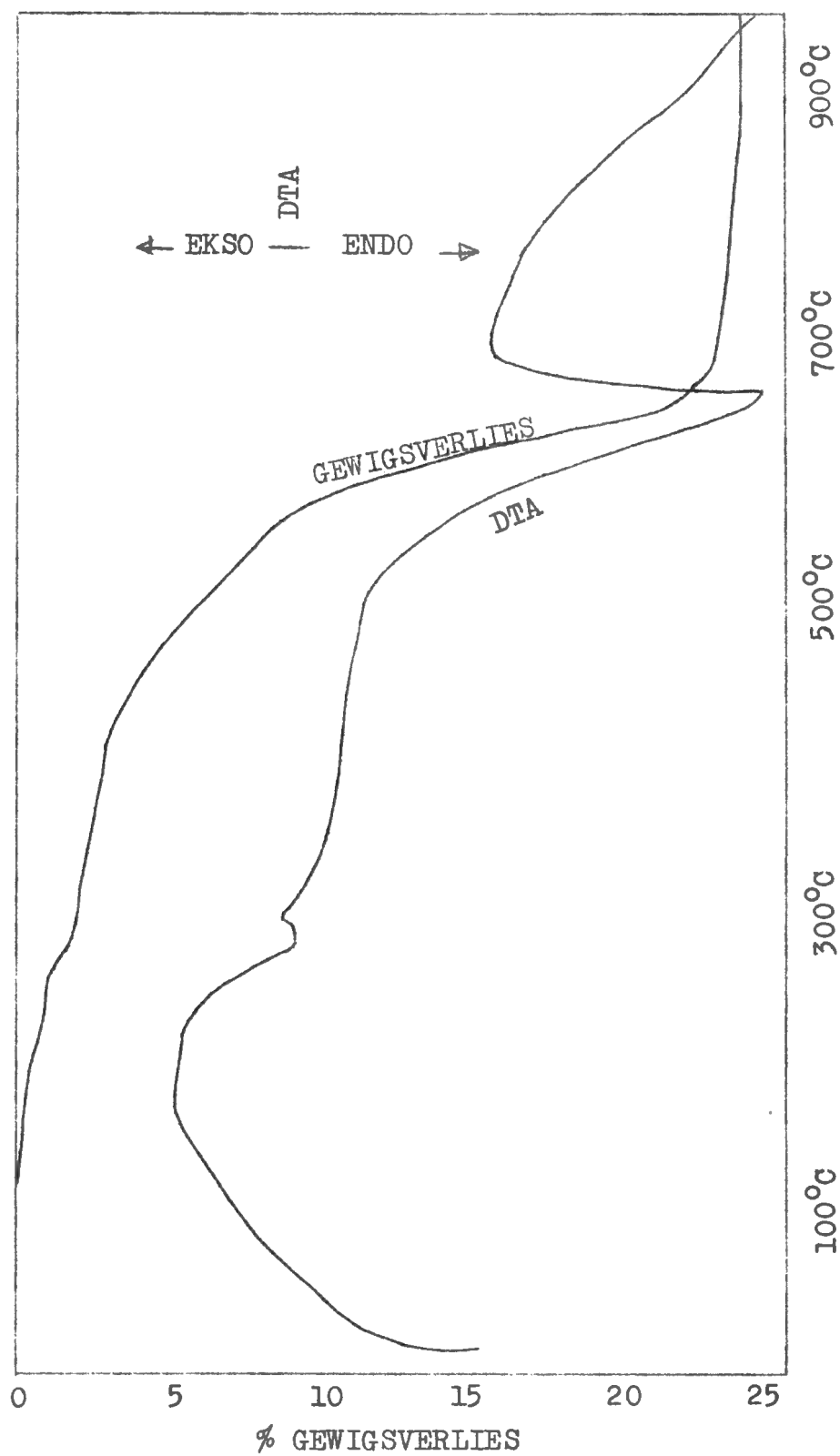
Monsters van die $(-\frac{1}{2}"+\frac{1}{4}"$)-fraksie is gereduseer-kalsineer by temperature wat gewissel het van 230°C tot by 995°C . Afkoeling was in stikstof. Uit die mineralogiese resultate (figuur 2) was dit weer eens die opbreek van die struktuur van die karbonaat en brauniet tussen 506°C en 710°C wat opmerklik was.

MnO is alreeds by 410°C waargeneem, maar het nog sterker na vore gekom na die opbreek van hierdie strukture. Verhitting is uitgevoer tot 995°C , maar bokant 710°C het geen noemenswaardige verandering ingetree nie.

Volgens die mikroskopiese ondersoek het die teksturele verhoudings van die minerale dieselfde gebly gedurende verhitting. Vir die beginstadium van die MnO -vorming was daar ook 'n kalkryke fase teenwoordig. Hierdie fase was amorf ten opsigte van X-strale maar die samestelling daarvan was vermoedelik swak kristallyne $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

FIGUUR 3(a)





Figuur 3(b) TGA IN WATERSTOF

Alhoewel α -Fe alreeds by 304°C gevorm het, kon dit mikroskopies eers waargeneem word in monsters wat behandel is by 506°C . Die aanwesigheid van α -Fe in die „oolite" was waarskynlik as gevolg van die reduksie van Fe uit die karbonaat en in die omliggende dele. Die wyse waarop die sponsyster gevorm het, is onseker; moontlik deur die reduksie van hematiet (Fe_2O_3). Mikroskopies mag hierdie sponsyster wüstiet (FeO) bevat; dit kon egter nie deur X-straal-diffraksie bevestig word nie, aangesien die monster te klein was. Die fyn gedissemineerde α -Fe mag gevorm het deur reduksie van hematiet in die brauniet. Die fyn gedissemineerde „silikaat" was vermoedelik 'n resprodukt van die silika wat aanwesig was in die struktuur van die brauniet. Growwer stukke het geneig om onvolledig te reduseer.

Tabel 5-2

(g) Chemiese Analise van $(-1''+\frac{1}{2}'')$ -fraksie na Reduksiekalsinerings in Waterstof

Temperatuur (°C)	Sifanalise	Mn	Fe	Mn:Fe	SiO ₂ +Onopl.	CaO	MgO	
600	-1" + ½"	53.9	40.1	4.7	8.5	5.6	13.5	3.4
	-½" + ¼"	29.8	45.1	4.6	8.3	5.2	13.0	3.4
	-¼" + 6#	9.9	40.0	4.4	9.1	5.8	12.6	3.4
	-6# + 10#	2.4	43.8	5.0	8.7	5.2	14.1	3.7
	-10#	4.0	44.5	5.0	8.9	4.5	15.4	3.6
800	-1" + ½"	27.7	50.5	5.6	9.0	6.3	12.3	3.9
	-½" + ¼"	36.8	48.9	5.8	8.4	5.8	14.5	4.0
	-¼" + 6	15.1	45.4	5.0	9.1	5.3	13.0	3.8
	-6# + 10#	5.7	44.0	5.8	7.6	5.9	17.8	4.2
	-10#	14.6	38.4	5.3	7.2	5.3	21.7	4.3
1000	-1" + ½"	58.4	50.4	5.3	9.5	6.3	15.0	4.1
	-½" + ¼"	26.0	49.6	5.0	9.9	5.9	15.8	4.1
	-¼" + 6	5.8	44.6	5.3	8.4	7.6	19.1	4.5
	-6# + 10#	2.3	42.5	5.6	6.4	7.2	20.6	4.5
	-10#	7.6	38.6	5.0	7.7	7.0	24.9	4.5
Rou Erts		39.4	4.6	8.5		4.8	12.1	3.0

Alle hoeveelhede is gewigspersentasies van die gereduseerde monster.

Die monster wat by 800°C gereduseer is, het die meeste fyn stof gevorm gedurende die siftoets.

Indien die 20 persent $-6\frac{1}{2}$ -fraksie verwyder word, sal dit 'n veredeling van 25% ten opsigte van die kalk meebring; wat redelik is. Die growwe fraksie ($-1\frac{1}{2}"+1"$) erts sal heelwaarskynlik ietwat beter resultate gee. Die fyn fraksie ($-\frac{1}{2}"+\frac{1}{4}"$) het haas geen suiwering ten opsigte van die kalkinhoud gebied nie.

5.5 Kalsinering van die Erts in Stikstof

Die chemiese analise van Tabel 5-1 (c) dui aan dat die erts 'n gloeiverlies van ongeveer een-vyfde het. Dit bestaan uit kool-suurgas, suurstof en water. Deur reduksie van die erts met waterstof is slegs 'n verdere 7 persent gewigsverlies bewerkstellig. In die lig hiervan is dit nodig geag om die kalsinering (in stikstof) van die erts meer volledig te ondersoek.

Toe die kalsinering van ertspoeier in lug nagegaan is, is bepaal dat die struktuur van die karbonate en die brauniet, wat die hoofmineraal is, wel opgebreek het. Indien daar dus vrystelling van kalk en silika sou wees gedurende reduksiekalsinering, behoort dit ook verkry te kan word deur die kalsinering.

Die faktor wat waarskynlik die beste aanduiding sal gee, is die verbrokkeling van die erts. As die erts tot dieselfde mate verbrokkel as tydens reduksiekalsinering kan aangeneem word dat die mineraalvrystelling van dieselfde orde sal wees. Aan die ander kant is dit moontlik dat die verwydering van suurstof uit die struktuur aansienlik meer verbrokkeling (van veral die groter ertsstukke) tot gevolg sal hê.

Die kalsinering van die drie fraksies ($-1\frac{1}{2}''+1''$), ($-1''+\frac{1}{2}''$) en ($-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}''$) is uitgevoer vir die temperature 400°C , 500°C , ----, 1000°C . Daar is hoofsaaklik aandag gegee aan die verbrokkelingsaspek en die gewigsverlies wat verkry is. Die verbrokkeling by die verskillende temperature is onderling vergelyk en ook met dié vir die reduksiekalsinering.

In Tabel 5-3 word die sifanalises en die verbrokkelingsfaktore vir die gekalsineerde monsters aangegee. (Die berekening van die verbrokkelingsfaktor (BDF) word in die paragraaf oor verbrokkeling gedoen.)

Tabel 5-3

(a) Sifanalises van gekalsineerde monsters

Monster	Tempe- ratuur $^{\circ}\text{C}$	BDF	$-1\frac{1}{2}''+1''$	$-1''+\frac{1}{2}''$	$-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}''$	$-\frac{1}{4}''+\frac{1}{8}''$	$(-6+10)''$	$-10''$
$-1\frac{1}{2}''+1''$	400	1.49	66.0	27.8	4.4	0.7	0.2	0.8
	500	1.53	69.1	24.1	4.5	1.2	0.4	0.8
	600	1.83	50.9	35.6	10.0	1.7	0.5	1.2
	700	2.12	45.9	40.5	10.0	0.6	0.9	2.1
	800	6.28	19.73	33.2	19.1	11.1	4.3	12.6
	900	8.15	23.4	22.9	19.3	10.6	5.5	18.3
	1000	7.15	18.0	33.8	18.3	9.3	5.6	15.1
$-1''+\frac{1}{2}''$	400	1.18	-	83.8	13.9	1.0	0.4	0.9
	500	1.20	-	31.4	15.7	1.6	0.4	0.9
	600	1.21	-	82.6	14.4	1.6	0.3	1.0
	700	1.42	-	79.1	15.0	2.9	0.8	2.2
	800	2.80	-	44.9	27.2	10.9	4.7	12.3
	900	3.48	-	35.5	27.4	13.1	6.1	17.9
	1000	2.98	-	42.2	27.0	12.0	5.1	13.7
$-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}''$	400	1.06	-	-	91.7	7.5	0.3	0.5
	500	1.07	-	-	90.5	8.6	0.3	0.6
	600	1.11	-	-	87.9	10.2	0.8	1.1
	700	1.13	-	-	86.7	11.0	0.8	1.5
	800	1.43	-	-	70.6	19.9	3.3	6.2
	900	1.48	-	-	70.8	18.9	3.0	7.3
	1000	1.43	-	-	72.0	18.7	3.1	6.2

Opmerklik van die resultate in hierdie tabel is die volgende: (Sien Tabel 5-3(b) vir 'n opsomming.)

- (a) In elke geval vind die grootste verbrokkeling plaas by 'n temperatuur van 800°C of hoër.
- (b) Dit kan waarskynlik toegeskryf word daaraan dat die CO_2 vanaf 700°C afgedryf word.
- (c) Vir die fraksie ($-\frac{1}{2}'' + \frac{1}{4}''$) vind feitlik geen verbrokkeling plaas nie. Vir temperature tot 700°C bestaan 90 persent van die oorspronklike fraksie nog na kalsinering.

Tabel 5-3

(b) Verbrokkelingsfaktore van Gekalsineerde Monsters

Tempe- ratuur ($^{\circ}\text{C}$)	$-1\frac{1}{2}'' + 1''$		$-1'' + \frac{1}{2}''$		$-\frac{1}{2}'' + \frac{1}{4}''$	
	BDF	Gewigs- verlies %	BDF	Gewigs- verlies %	BDF	Gewigs- verlies %
400	1.49	1.15	1.18	0.96	1.06	1.51
500	1.53	3.08	1.20	2.56	1.07	2.41
600	1.83	6.35	1.21	5.68	1.11	7.67
700	2.12	10.26	1.42	9.34	1.13	10.15
800	6.28	14.20	2.80	15.56	1.43	15.95
900	8.15	16.14	3.48	16.35	1.48	17.60
1000	7.15	15.38	2.98	17.12	1.43	16.83

Nota: (Kalsinering was in stikstof.) Die gewigsverlies is vir elke afsonderlike fraksie in ooreenstemming met die BDF by 'n bepaalde temperatuur. Daarbenewens stem die verskillende fraksies se gewigsverlies vir 'n sekere temperatuur ook goed ooreen.

Die algemene neiging wat gevolg word, skyn dus daarop te dui dat die termiese verbrokkeling nie 'n bepalende faktor word vir die hoër temperature nie. Indien dit die geval was, sou die verbrokkeling waarskynlik ook nie so gou 'n maksimum bereik het nie, maar steeds bly toeneem het van 800°C na 1000°C .

5.6 Reduksiekalsinering van die Erts in Waterstof

Die reduksiekalsinering van die erts is gedoen met behulp van waterstof en koolmonoksied. Die reduksie is weer eens uitgevoer op die gewone drie materiaalfraksies, naamlik $(-1\frac{1}{2}''+1'')$, $(-1''+\frac{1}{2}'')$ en $(-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}'')$.

Daar was twee aspekte waaraan aandag gegee moes word vir die reduksiekalsinering, naamlik die reduksiekalsineerbaarheid en die verbrokkeling van die erts. Die ondersoek na die verbrokkeling het op dieselfde wyse verloop as dié vir kalsinering. Wat die reduksiekalsinering as sodanig betref, was die manier waarop dit aangepak moes word nie so voor die hand liggend nie.

5.6.1 Reduseerbaarheid

Die reduseerbaarheid van 'n suiwer oksied (waarteen 'n natuurlike erts gemeet kan word) is die tempo waarteen dit sal reduseer (suurstof verloor) om 'n laer oksied van die besondere metaal te vorm, onder bepaalde toestande. Die basis van die metode wat deurgaans in hierdie geval gebruik is, is om die reduseerbaarheid by sekere temperature te bepaal. Om hierdie rede is die isotermiese reduseerbaarheid geformuleer as die reduksietempo by 'n bepaalde temperatuur.

In die onderhawige geval is die ondersoek ingestel op 'n baie kompleks-saamgestelde erts, soos uit die mineralogiese ondersoek geblyk het. In plaas daarvan dat daar 'n oksied is wat suurstof verloor gedurende reduksie, soos wat inderdaad die geval is met sekere ysterertse, is daar 'n hele reeks reaksies wat in gedagte gehou moet word. Die reduksie van oksiede maak 'n baie klein gedeelte van die totale proses van hittebehandeling in 'n reduserende atmosfeer uit. Ongeveer een kwart van die totale moontlike gewigsverlies vir reduksie by 1000°C is aan suurstof toe te skryf terwyl die res feitlik geheel en al uit koolsuurgas bestaan; wat afkomstig is van die karbonate in die erts. Hierdie feit het daartoe gelei dat die terme reduksiekalsinering en reduksiekalsineerbaarheid geformuleer is om by die besondere geval aan te pas. Die reduserende atmosfeer het wel 'n invloed op die ontbindingstemperatuur van die karbonate.

Verder het die verhittingstempo 'n sekondêre effek op die gewigsverlies tydens reduksie. Tabel 5-4 dui die orde aan van die gewigsverlies tydens verhitting na 1000°C teen die verhittingstempo wat deurgaans vir beide die kalsinering en die reduksie gebruik is.

In die resultate van die TGA vir waterstofreduksiekalsinering is aangedui dat die gewigsverlies by 700°C (vir 'n verhittingstempo van $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) 23.0 persent was. Die totale gewigsverlies by 700°C van die $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ -fraksie was gemiddeld 16.2 persent. Teen die tyd dat die monster hierdie temperatuur bereik het (in stikstofatmosfeer) was die gewigsverlies 4.5 persent.

Tabel 5-4

(a) Gewigsverlies (in Stikstofatmosfeer) tydens verhitting
na 1000°C van (-1½"+1")-materiaal

Tyd (min.)	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	66	72
Temperatuur (°C)	150	300	400	500	600	700	750	800	850	900	950	1000
Gewigsverlies (%)	1.50	2.10	2.60	2.90	3.30	3.60	5.80	8.75	11.40	13.50	15.50	17.30

Die monster is by die temperatuur gehou totdat geen verdere noemenswaardige gewigsverlies waargeneem kon word in waterstof nie, nadat die bepaalde temperatuur bereik was.

Die metode in sy geheel het dus soos volg verloop: die monster is in 'n stikstofatmosfeer (teen 'n vloeisnelheid van omtrent 50 kubieke voet per uur) verhit volgens bogenoemde verhittingstempo tot by die bepaalde temperatuur. Die stikstoftoevoer is afgesny en waterstof ingelaat, terwyl die temperatuur konstant gehou is, met 'n gasvloeï van bo die kritiese vloeï vir die spesifieke temperatuur. Die temperatuur is beheer deur die vloeï van verbrandingsgas te reguleer. Die reduksiekalsinering is volgehou totdat geen verdere gewigsverlies waarneembaar was nie, wat gewoonlik na ongeveer een uur was.

By die vasstelling van hierdie metode moes 'n hele paar faktore in berekening gebring word, te wete: die verhittingstempo, die stadium waarop reduksiekalsinering 'n aanvang behoort te neem en hoe lank dit dan volgehou moes word.

Daar is op die gegewe verhittingstempo besluit op grond van hoofsaaklik twee redes. In die ferromangaanhoogte vind die gasreduksie van die erts oor 'n baie klein gedeelte van die totale hoogte daarvan plaas. Die lading bereik in dié gedeelte 'n temperatuur van bo 1000°C . Die gevolg is dus dat daar nie voldoende tyd is vir die ontbinding van oksiede en karbonate, asook die reduksie van oksiede om enigsins 'n gevorderde stadium te bereik nie. In die nabootsing daarvan, is die toestande in die algemeen so ideaal as moontlik gehou, ten einde die prosedure

herhaalbaar te kon uitvoer. Nogtans moes dit as belangrik beskou word dat die monsters so gou as moontlik die gevraagde temperatuur bereik. Nie alleen is die ontbinding van die chemiese verbinding sodoende beperk nie, maar ook was die graad van verbrekkeling van die erts baie laer as wat dit andersins sou wees op die tydstip dat waterstof ingevoer is. Die tweede rede was dat die toestand wat geskep is, geredelik herhaalbaar moes wees, anders kon dit nie as 'n standaardtoets beskou word nie.

'n Ander aspek wat probleme opgelewer het, was die stadium waarop die reduksiekalsinering 'n aanvang moes neem. Dit wil sê of die waterstof deurgestuur moes word sodra die temperatuur bereik is en of die monster eers op 'n konstante temperatuur gehou moes word totdat 'n konstante gewig bereik was. Laasgenoemde was oënskynlik die meer korrekte metode, aangesien die karbonaatontbinding dan voltooid sou wees. Op dié wyse sou 'n redelik betroubare uitdrukking verkry kon word vir die reduceerbaarheid van die gekalsineerde erts.

Die voorafkalsinering van die erts by ongeveer 800°C sal tot gevolg hê dat die karbonate volledig ontbind is en dus geen invloed op die tempo van die reduksiereaksie het nie. Dit kan verder ook moontlik voordelig wees vir die reduceerbaarheid van die hooggoondlading; die karbonaatdissosiasie is endotermies; CO_2 kom vry wat koolstofoplossing kan verhoog (veral omdat die temperatuur laag genoeg is); die mangaan behoort deur gasreduksie volledig na MnO gereduseerd te wees.

In die lig van die moontlike gebruik van gekalsineerde erts vir die vervaardiging van ferromangaan in die hoogoond of boogoond, sou dit gevolglik die meer praktiese metode wees.

Vir die temperature bo 600°C , 800°C en 1000°C is vasgestel dat die gewigsverlies wat uiteindelik verkry is, dieselfde was vir die twee metodes. Daarbenewens was die tydsverloop van eersgenoemde metode baie korter en die reaksietempo dus ook aansienlik hoër as vir die geval waar die monster eers tot konstante gewig gekalsineer is.

Die begrip reduseerbaarheid het in die onderhawige geval dus ingewikkeld en misleidend geword. Die reduksie wat by sekere temperature verkry is, het inderwaarheid 'n heeltemal kleiner effek gehad as die termiese ontbinding van die karbonaatstrukture. Om hierdie rede was dit noodsaaklik dat 'n metode gevind moes word waarvolgens die sogenaamde reduksie-kalsineerbaarheid en ook die reaksiekonstantes bereken kon word.

Die verwydering van CO_2 en O_2 uit die struktuur van die karbonate en oksiede kan teoreties gesien word as ooreenstemmende prosesse. Die termodinamiese funksies wat afgelei kan word vir die reaksies sal van dieselfde vorm wees en deur dieselfde faktore beïnvloed word. Daar was dus oënskynlik geen rede waarom die twee prosesse nie saamgegroepeer kon word om 'n enkele uitdrukking te verkry, soos hierbo genoem is nie. Die berekeninge is gevolglik gedoen op hierdie basis. In plaas daarvan dat van die term „reduksie” gebruik gemaak is, is die mate van reduksie aangedui as die graad van omsetting van die erts. Die drie wette wat vooraf

genoem is, is op hierdie wyse aangewend en die resultate wat verkry is, was taamlik bevredigend, alhoewel nie altyd betroubaar nie.

5.6.2 Bepaling van Kritiese Vloeisnelheid van Reduseergas

Die kritiese vloeisnelheid is deur Edström²⁴ gedefinieer as die reduseergasvloei wat die maksimum reaksietempo tot gevolg het. Die rede waarom bokant hierdie vloei gewerk moes word, was om te verseker dat die toevoer van reduseergas nie die beherende stap in die reduksieproses sou wees nie. Met die gastoevoer en temperatuur vasgepen, het dit die studie van die reduksiestappe moontlik gemaak.

Die wyse waarop die kritiese vloeisnelheid bepaal is, was om by 'n paar gekose temperature (600°C , 800°C en 1000°C) 'n aantal monsters van 'n bepaalde fraksie te reduseer, terwyl 'n reeks reduseergasvloeisnelhede gebruik is vir die onderskeie temperature. Die reaksie-(-tempo)- konstantes is vir alle gevalle bereken volgens die drie kinetiese wette.

(Vergelyk Tabel 5-4(1).)

Tabel 5-4

(a) Verbrokkeling van Mangaanerts in die
verskillende Atmosfere teen Temperatuur

Fraksie	Temperatuur (°C)	Mangaanerts		
		Waterstof	Koolmonoksied	Stikstof
-1½"+1"	600	3.2	2.6	1.8
	700	4.6	-	2.2
	800	5.2	6.8	6.3
	900	5.6	-	8.2
	1000	3.9	8.2	7.2
-1"+½"	600	1.7	2.0	1.2
	700	2.1	3.4	1.4
	800	2.6	3.4	2.8
	900	1.5	-	3.5
	1000	1.7	4.4	3.0
-½"+¼"	600	1.3	1.8	1.10
	700	1.6	-	1.13
	800	1.6	2.9	1.4
	900	1.4	-	1.5
	1000	1.2	2.0	1.4

Die koolmonoksied het telkens die meeste verbrokkeling gegee. Dit kan toe te skryf wees aan die vorming van koolstof in die porieë by lae temperature. By hoë temperature kan dit moontlik die verhoging van die CO₂-parsiële druk wees.

Die gasvloei wat die maksimum tempo gegee het, is beskou as die kritiese en die vloei wat aangewend is om meer punte by meer temperature te verkry, was ongeveer 50 vt^3 per uur meer as dié waarde. (Sien die voorbeeld in Bylaag 2.)

Die resultate wat op dié wyse verkry is, was soos volg:

- (a) Die kritiese vloeisnelheid van die reduseergas het eweredig toegeneem met die temperatuur en was omgekeerd eweredig aan die grootte van die ertsstukke.
- (b) In elke geval was daar 'n gebied in die waterstofvloeireeks waarby die maksimum reaksietempo verkry is, waarna dit weer begin afneem het. Hierdie verskynsel is waarskynlik toe te skryf aan die baie kort reaksietyd wat veroorsaak dat die reaksie nie volledig kan plaasvind nie. Daar is steeds gepoog om 'n vloeisnelheid te kies wat in die oorgangstadium geval het.

Dit sou heelwaarskynlik die eenvoudigste gewees het om die kritiese vloeisnelheid te bepaal vir die geval waar die fynste fraksie by die hoogste temperatuur gereduseer is en die resultaat dan deurgaans toe te pas. Soos hierbo uiteengesit is, was dit egter onwenslik om 'n te hoë gasvloei te gebruik as gevolg van die verlaagde reaksietempo. Daarbenewens is waterstof duur en sou dit dus ook onnodige hoë koste meebring.

(In die onderhawige geval kon 'n maksimum tempo wel verwag word vir die $(-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}'')$ -fraksie, maar nie vir 1000°C nie, want by dié temperatuur was die CO_2 alreeds volledig afgedryf en sou die tempo noodwendig laer moes wees. Dit blyk inderdaad uit die resultate.)

Vanweë die nie-homogeniteit van veral die growwer twee fraksies, kon dit verwag word dat fluktuasies sou voorkom. Die proses is gevolglik herhaal vir 'n aantal punte om 'n aanduiding van die herhaalbaarheid te verkry. (Tabel 5-4 (b) gee die resultate aan.)

Tabel 5-4

(b) Bepaling van Kritiese Vloeisnelheid van Reduseergas Reaksie-(-tempo-)-konstantes teen Gasvloei by 1000°C

(-1" + ½")-materiaalfraksie							
Temperatuur (°C)	Gasvloei (vt ³ /uur)	Eksponensiële		Paraboliese		Topochemiese	
		k _{H₂}	k _{CO}	k _{H₂}	k _{CO}	k _{H₂}	k _{CO}
1000	50	4.65	3.2	22.9	19.3	2.40	1.4
	100	8.24	2.3	28.8	15.1	3.81	1.0
	150	8.70	2.9	30.9	17.8	4.80	1.3
	200	10.02	-	32.8	-	4.92	-
	250	10.10	2.0	27.6	15.3	4.76	0.9
	300	9.22	5.3	24.2	18.5	4.29	2.0

Die Gasvloei dui op waterstof of koolstofmonoksied.

k_{H₂}, k_{CO} is die tempokonstantes vir reduksie deur middel van waterstof, koolmonoksied.

Waardes van (kx10²) word in die tabel aangegee.

5.6.3 Reduksiekrommes

Die waarneming van die verloop van die reduksie van die erts is bemoeilik deur die verskillende termiese reaksies wat oor 'n

wye reeks temperature plaasgevind het. Splitsing van verskeie strukture het plaasgevind vanaf 'n temperatuur van 400°C .

Drie stadia kon in die reduksiekalsineringsproses afgebaken word, naamlik:

(a) Temperature 400°C tot 600°C :

(Dit is voordat die dissosiasie van die karbonate plaasgevind het.) Die gewigsverlies was baie laag (ongeveer 3.20 persent) vir die verhittingstadium. Dit kan aanvaar word dat slegs die reduksie van yster- en mangaanoksiede plaasgevind het. Dit word gestaaf deur die feit dat die maksimum gewigsverlies by 600°C ongeveer 9.20 persent was.

(b) Temperature 600°C tot 800°C :

Die vernietiging van die karbonaatstruktuur het plaasgevind. Aangesien dit 'n termiese reaksie is, behoort daar 'n baie groot toename in die tempo van gewigsverlies te wees. 'n Baie kort tydsbestek het gevolglik 'n groot invloed op die gewigsverlies tydens voorverhitting, die reaksietempo en die gewigsverlies as gevolg van die reduksiekalsinering.

(c) Temperature 800°C tot 1000°C :

Die karbonaatonbinding was voltooid en vir hierdie gebied is dus weer (soos in die eerste) net die tempo van reduksie gemeet. Die tempo was deurgaans laer as vir die middelste gebied.

By hierdie bespreking is slegs die twee prosesse (tewete reduksie en kalsinering) in ag geneem. Dit is egter nie vasgestel of daar nie nog ander tempo's is wat die totale reaksietempo kan beïnvloed nie, soos byvoorbeeld faseveranderinge en onderlinge reaksies van die komponente.

Die drie gebiede kan maklik waargeneem word op 'n grafiek van $\log k$ teen $\frac{1}{T}$. In stede van een lyn kan gevolglik drie reguit lyne getrek word, daar die begin- en eindtemperature se waardes afwyk van die gedeelte gevorm deur die tussenstadium. (Vergelyk die Figure in Bylaag 2.)

5.6.4 Berekening van Resultate

Vooraf is reeds 'n aanduiding gegee van die wyse waarop die berekening van die reaksie-(-tempo-)-konstantes en die reduksiekalsineerbaarheid gedoen is. (In Bylaag 1 word 'n uitgewerkte voorbeeld gegee.)

5.6.4.1 Reaksiëkonstantes

Tabel 5-4 (c) vergelyk die waardes van mangaan- en ysterertse.

Tabel 5-4(c) Vergelyking van die Tempokonstantes van Mangaan- en Ystererts

$k \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ (k uit eksponensiële wet bereken)				
Temperatuur (°C)	Ertsfraksie	Mamatwan Mangaan	Thabazimbi* Hematiet	B.S.K.* Maghemiet
600	$-1\frac{1}{2}''+1''$	5.32	6.42	3.66
700		18.73	11.40	5.25
800		63.35	11.76	7.50
600	$-1''+\frac{1}{2}''$	8.40	7.24	2.82
700		32.90	12.84	6.78
800		59.05	13.50	10.26
600	$-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}''$	9.47	14.28	5.34
700		40.64	20.46	11.76
800		70.58	31.86	19.68

Hierdie waardes gee die tempokonstantes vir die reduksie in waterstof aan. Die waardes vir die ysterertse volg uit die werk van *Beeton (26) B.S.K. Maghemiet = Bosveld-stollings-kompleks Maghemiet.)

Die drie kinetiese wette wat toegepas is om die resultate te bereken, was soos volg:

Eksponensiële wet : $M_t = \exp (-kt)$

Paraboliese diffusiewet : $1-M_t = kt^{\frac{1}{2}}$

Topochemiese reaksiewet : $1-M_t^{\frac{1}{3}} = kt$

Die betekenis van die simbole is:

$M_t = 1 - r_t$ = graad van beskikbaarheid van suurstof op tydstip t .

r_t = graad van reduksie op tydstip t .

k = reaksie-(-tempo-)-konstante.

Die grafiek wat sodoende verkry is, het aangetoon dat die drie wette se reaksie-(-tempo-)-konstantes ooreenstemmende resultate gegee het. Een van die redes daarvoor was klaarblyklik dat die matematiese uitdrukkings vir beide die eksponensiële- en oppervlakreaksie-wette as reekse uitgebrei kan word. Vir klein koëffisiënte van x nader albei hierdie reekse 'n kwadratiese funksie; vir die onderhawige geval is dit inderdaad van toepassing.

Die ware meganisme wat die reduksietempo in die erts beheer, bestaan waarskynlik uit 'n kombinasie van aldie die bogenoemde meganismes.⁽²⁵⁾ Die reaksie sal, in die geval van groter meer digte stukke neig om 'n paraboliese wet te volg; vir medium-groottes met medium-porositeit 'n oppervlakreaksie-beheerde wet; vir die medium tot klein groottes met hoër porositeite 'n eksponensiële wet en in die geval van kleinste partikels van die orde van 60-maas 'n zero-orde wet oor die grootste gedeelte van die reaksie.

5.6.4.2 Isotermiese Reduseerbaarheid⁽²⁶⁾

Soos reeds vermeld, is die isotermiese reduseerbaarheid van 'n erts die tempo waarteen dit by 'n bepaalde temperatuur sal reduseer. Om hierdie tempo as 'n bruikbare maatstaf te kan gebruik, moet die faktore wat dit sal beïnvloed so ver moontlik saamgevoeg word. Die belangrikste tempobepalende faktore vir 'n geval soos

die is: reaksiesnelheid, reaksieoppervlakte, reaktantkonsentrasies en temperatuur.

Die reaksiesnelheid word gewoonlik uitgedruk in terme van die gewigsverandering van 'n bepaalde komponent met die verloop van tyd. In hierdie geval is 'n reduksiefaktor gedefinieer as die gemiddelde reduksietempo van die erts oor 'n bepaalde reduksiegebied of gedurende 'n bepaalde tydsbestek. Dit kan dus soos volg voorgestel word:

$$R.F. = \frac{1}{t_2 - t_1}$$

R.F. = reduksiefaktor

t_1, t_2 = tydstip waarop 'n gewigsfraksie m_1, m_2 van die erts nog ongereduseerd/reduceerbaar is.

Vir elk van die drie reaksiewette kan dus 'n uitdrukking vir die reduceerbaarheid verkry word, deur slegs die ooreenstemmende waardes van die faktor $(t_1 - t_2)$ in bogenoemde vergelyking te vervang. Die uitdrukkings wat sodoende verkry word, is dan soos volg:

Eksponensiële wet

$$\log (1-z) = kt = \log m$$

of: $\log m_1/m_2 = k(t_1 - t_2)$, $1-z = m$ en m_1, m_2 is reduceergraad op tyd t_1, t_2 .

$$\text{Dit volg dat: } (t_2 - t_1) = \frac{-1}{k} \cdot \log \frac{m_1}{m_2}$$

Die isothermiese reduseerbaarheid is gedefinieer as die gemiddelde reduksietempo per eenheid eksterne oppervlakte van die materiaal by 'n konstante temperatuur, waar die reduseergasvloei-snelheid geen beherende invloed het op die reaksietempo nie.

Die metode van berekening kan met behulp van die volgende hipotetiese voorbeeld geïllustreer word:

Gewig van monster in reduksiepot = 5000 g

Totale moontlike reduksiegewigsverlies = 1200 g

Oorspronklike soortelike oppervlakte van die monster = $1.2 \text{ cm}^2/\text{g}$

Vanaf die reduksiekromme gegee deur die termobalans,

op tydstip t_1 , is moontlike gewigsverlies $0.8 \times 1200 = 960 \text{ g}$

op tydstip t_2 , is moontlike gewigsverlies $0.5 \times 1200 = 600 \text{ g}$

$\therefore$ Gewigsverlies tussen t_1 en $t_2 = 360 \text{ g}$

t_1, t_2 is die tydsbestek vir 20%, 50% reduksie.

$t_2 - t_1 = 10 \text{ minute}$.

Die gemiddelde tempo van reduksie is $\frac{360}{10} = 3.6 \text{ g/min}$.

Die verbrokkelingsfaktor vir die geval was 2.0. Dit beteken dat die totale eksterne oppervlakte gedurende reduksie tussen 20% en 50%, $1.2 \times 5000 \times 2.0 = 12,000 \text{ cm}^2$ was.

Die gemiddelde reduksietempo kan dus uitgedruk word as $\frac{3.6}{12,000}$ of

$0.003 \text{ g/cm}^2/\text{min}$.

Ten einde hierdie voorbeeld te veralgemeen, is die volgende simbole gebruik:

k = soortelike reaksiekonstante.

m_1, m_2 = graad van die reduksie op tydstip t_1, t_2 in minute

S_w = oorspronklike soortelike gewigsoppervlakte (cm^2/g)

B.D.F. = verbrokkelingsfaktor (toename in relatiewe soortelike oppervlakte)

W_s = gewig van monster in gram

W_o = totale moontlike reduksiegewigsverlies in gram

$R(T)$ = isotermiese reduseerbaarheid by temperatuur T °K.

Vir die eksponensiële wet word die reaksie-(-tempo-)-konstante gegee deur:

$$k = \frac{2.303 \log \frac{m_1}{m_2}}{t_2 - t_1}$$

Die reduseerbaarheid kan soos volg aangedui word:

$$R(T) = \frac{k (m_1 - m_2) W_o}{S_w (\text{B.D.F.}) W_s \ln \frac{m_1}{m_2}} \quad \text{g/cm}^2/\text{min}$$

$W\% = \frac{W_o}{W_s} \times 100 = \text{moontlike reduksiegewigsverlies van die oorspronklike materiaal.}$

Dan word $R(T)$ gegee deur:

$$R(T) = \frac{k (m_1 - m_2) W\%}{230.3 S_w (B.D.F.) \log \frac{m_1}{m_2}} \dots\dots\dots(1)$$

Terug na die numeriese voorbeeld kan k nou bereken word as:

$$k = \frac{2.303 \log m_1/m_2}{t_2 - t_1} = \frac{2.303 \log 1.6}{10} = 0.0007835 \times 60 \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

Dus is die volgende data bekend:

$$k = 60 \times 0.0007835 \text{ min}^{-1}$$

$$m_1 - m_2 = 0.30$$

$$S_w = 1.2 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$B.D.F. = 2.0$$

$$\log m_1/m_2 = 0.20412$$

Die persentasie moontlike gewigsverlies in die oorspronklike erts is $\frac{1200}{5000} \times 100 = 24\%$.

$$\text{Sodoende word } R(T) = \frac{0.0007835 \times 60 \times 0.3 \times 24}{230.3 \times 1.2 \times 2.0 \times 0.2041} = 0.003 \text{ g/cm}^2/\text{min.},$$

wat dieselfde is as wat hierbo bereken is.

Hierdie uitdrukking kan dus geredelik gebruik word om 'n konkrete waarde vir $R(T)$ te bereken, in terme van die (eksponensiële) reaksiekonstante, die chemiese analise en die eksterne soortelike oppervlakte van die materiaal wat die toets deurgaen.

Ooreenstemmende uitdrukkings vir $R(T)$ kan afgelei word vir die ander twee wette. Volgens die definisie van reduceer-(kalsineer-)-baarheid is die betrokke wet nie van belang nie, solank die ooreenstemmende tempokonstante en uitdrukking net gebruik word.

Vir die metode om van praktiese nut te wees, is dit beter om die formule in sy mees algemene vorm toe te pas, waar geeneen van die wette in ag geneem word nie. Dit is:

$$R(T) = \frac{(m_1 - m_2) W\%}{100 S_w (B.D.F.) (t_2 - t_1)}$$

Met $W\%$ en S_w bekend vir 'n bepaalde fraksie van die erts, word die B.D.F. bepaal en (m_1, m_2) en (t_1, t_2) van die kaart afgelees. Op die wyse kan die reduceerbaarhede dan vergelyk word vir verskillende stowwe, by verskillende temperature, of wat die geval mag wees.

Die isotermiese reduceerbaarheid is afhanklik van die moontlike reduksiegewigsverlies van die materiaal. Die reduksietempo op sigself word nie hierdeur beïnvloed nie. As twee stowwe dieselfde reduceerbaarheid het, maar een het net die helfte van die moontlike reduksiegewigsverlies van die ander, dan moet dit teen dubbel die tempo van die ander reduceer, om uiteindelik dieselfde gewigsverlies te hê.

Uit die resultate volg dit dat die isotermiese reduksiekalsineerbaarheid omgekeerd eweredig is aan die grootte van die erts, wat logies is, want enige reaksietempo word bepaal deur die grootte van die reaktantstukke. (In Bylaag 1 is 'n paar tipiese waardes getabuleer.)

5.7 Verbrokkeling van die Erts

Uit die teorie van die kinetika van heterogene reaksies is dit bekend dat die kontakoppervlakte tussen die vastestof en die fluïdum 'n groot invloed op die reaksiesnelheid het. Hoe groter die oppervlakte, hoe hoër die reaksietempo.* Gevolglik sal die verbrokkeling van die erts tydens verhitting ook die reaksiesnelheid beïnvloed. Om vir dié effek te kompenseer, is 'n oppervlakkorreksie aangebring wat beskryf is as die verbrokkelingsfaktor. Dit is die verhouding tussen die totale ertsoppervlaktes na en voor reduksie. (* Vergelyk Thiele se bespreking.)

Tabel 5-5

(a) Verbrokkelingsfaktore van Gereduseerde Monsters
van aldrie Fraksies teen Temperatuur

Temperatuur (°C)	$-1\frac{1}{2}''+1''$		$-1''+\frac{1}{2}''$		$-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}''$	
	B.D.F.	W%	B.D.F.	W%	B.D.F.	W%
400	2.9	2.3	-	-	1.2	2.8
500	2.4	4.4	1.4	6.5	1.2	4.9
600	3.2	8.4	1.7	10.3	1.3	13.7
700	4.6	15.7	2.1	19.7	1.6	21.4
800	5.2	21.6	2.6	21.9	1.6	22.2
900	5.6	22.7	1.5	22.9	1.4	22.9
1000	3.9	23.1	1.7	23.2	1.2	22.8

B.D.F. = verbrokkelingsfaktor.

W% = totale gewigsverlies van verhitting en reduksiekalsinering.

(Die reduksiekalsinering was in waterstof.)

Daar is twee gevolgtrekkings wat uit hierdie tabel gemaak kan word, naamlik:

- (a) Die maksimum verbrokkeling word telkens verkry by nagenoeg 800°C. Dit stem ooreen met die feit dat die reaksietempo ook by hierdie temperatuur 'n maksimum is, as gevolg van die karbonaatontbinding.
- (b) Die verloop van die totale gewigsverlies tydens reduksiekalsinering stem ooreen met die verandering van die verbrokkelingsfaktor.

Tabel 5-5

(b) Verbrokkelingsfaktore van Gedeeltelik-gereduseerde monsters (-1" + $\frac{1}{2}$ ")-fraksie

Temperatuur (°C)	Graad van Omsetting	B.D.F.
500	0*	1.20
	0.05	1.41
	0.09	1.29
600	0	1.20
	0.08	1.30
	0.15	1.42
	0.20	1.50
700	0	1.40
	0.14	1.46
	0.23	1.53
	0.37	1.77
800	0	2.80
	0.21	2.00
	0.30	2.48
	0.40	2.58
900	0	3.50
	0.32	2.90
	0.53	2.86
	0.69	2.52
1000	0	3.00
	0.28	2.95
	0.43	2.52
	0.49	2.38

* Graad van omsetting gelyk ^{aan} nul is kalsinering in stikstof.

- (a) Tot 700°C was omsetting te laag om te bepaal tot watter graad van omsetting die verbrokkeling plaasvind.
- (b) Vanaf 800°C het B.D.F. konstante waardes bereik. Die B.D.F. vir kalsinering was hiervandaan ook hoër as vir die reduksiekalsinering.
- (c) Die waardes vir die verskillende temperature kan nie vergelyk word nie, behalwe waar die omsetting redelik hoog was. Die gewigsverlies tydens die voorverhitting sal ook in ag geneem moet word, want sodoende kan die totale gewigsverlies moontlik gebruik word as 'n aanduiding van die graad van omsetting van die erts.

Die ander fraksies toon soortgelyke resultate.

Tabel 5-5

(c) Vergelyking van die Verbrokkelingsfaktore van Mangaan- en Ystererts in Waterstof

Ertsfraksie	Temperatuur (°C)	Mamatwan Mangaan	Thabazimbi* Hematiet	B.S.K.* Maghemiet
-1½"+1"	600	3.2	12.0	26.8
	700	4.6	10.8	24.1
	800	5.2	8.1	18.5
-1"+½"	600	2.4	6.2	14.9
	700	3.1	7.2	16.1
	800	4.1	4.2	10.9
-½"+¼"	600	1.7	4.0	8.6
	700	2.3	4.0	8.7
	800	2.3	3.0	6.0

* (B.S.K. Maghemiet = Bosveld-stollings-kompleks Maghemiet.) Re-sultate vir Ystererts uit Beeton (26.)

5.7.1 Berekening van die Verbrokkelingsfaktor (B.D.F.)

Die berekening van die B.D.F. is volgens die metode van Coghill om die gemiddelde oppervlakte van 'n bepaalde siffraksie te bereken. Dit is gebaseer op die konstante geometriese verhouding wat tussen verskillende sifopeninge bestaan, soos byvoorbeeld die geval is met die Tyler-reeks siwwe.

Voorbeeld van die berekening

	Siffraksie	Gewigs-% (W)	Oppervlakte- faktor (S)	W x S
Voor Reduksie	$-1\frac{1}{2}" + 1"$	100.00	0.86	86.00
	$-1\frac{1}{2}" + 1"$	10.73	0.86	9.22
	$-1" + \frac{1}{2}"$	32.00	1.41	45.12
	$-\frac{1}{2}" + \frac{1}{4}"$	29.00	2.82	81.20
Na Reduksie	$-\frac{1}{4}" + 6\%$	16.92	5.70	96.44
	$-6\% + 10\%$	4.56	11.30	51.53
	-10%	6.78	32.0	216.96
Totaal		100.00		500.47

$$\text{B.D.F.} = \frac{\text{Oppervlakte na Reduksie}}{\text{Oppervlakte voor Reduksie}} = \frac{500.47}{86} = 5.82$$

5.8 Partikelgrootte en Vormfaktor

Partikelvormanalise is uitgevoer op die drie fraksies ertsstukke in die rou toestand. Soortgelyke werk kan egter nog aangepak word vir die gekalsineerde en gereduseerde monsters. Laasgenoemde proses is egter baie meer langdradig aangesien alle groottes wat ontstaan as gevolg van die verbrokkeling van die erts tydens die hittebehandeling gemeet moet word.

Die doel van hierdie ondersoek is om die verandering van partikelvorm na te gaan met die verandering in die grootte daarvan. Dit speel eerstens 'n rol by die bepaling van die totale reduksieoppervlakte van 'n bepaalde ertsmonster, wat benodig word vir die berekening van die reaksietempo's.

'n Verdere toepassing is by die ontwerp van 'n oond of die samestelling van die ertslading. Uit praktiese ondervinding en ook ander oorwegings is dit bekend dat die lading 'n spesifieke sifanalise moet hê vir optimumwerking van die hoogoond. Vir 'n bepaalde lading en met die vormfaktor bekend, kan 'n noukeurige raming gemaak word van die porie-volume en die totale beskikbare kontakoppervlakte.

Vir die bepaling van die vormfaktore is gebruik gemaak van die metode van Haywood. Die metode en die resultate reeds behaal sal egter nie verder hier bespreek word nie, aangesien die deel van die werk nog verreweg nie afgehandel is nie. Dit is egter 'n veld wat wel ondersoek kan word.

5.9 Reduksiekalsinerings in Koolmonoksied

Gesien in die lig van die feit dat daar in die praktyk (meer spesifiek die ferromangaanhoogoond) steeds met gasse te doen gekry word wat hoofsaaklik koolmonoksied bevat (kooksoondgas is wel ryk aan waterstof), skyn dit van meer waarde te wees om die werk soos uiteengesit hierbo vir waterstof eerder met koolmonoksied te doen.

Die werk gedoen met waterstof kan egter nie sonder meer verworp word nie, aangesien die hoofaktore wat ondersoek is (met betrekking tot hoogoondgebruik van die erts) algemeen deur dergelyke standaardmetodes gemeet word.

Die werk met koolmonoksied is nie so uitgebreid uitgevoer soos dié met waterstof nie. Tydens die verwerking van die resultate wat verkry is met waterstof het dit geblyk dat dit vir die huidige ondersoek nie van nut sou wees om dit te herhaal nie, maar te konsentreer op die faktore wat wel van toepassing kan wees. Hieronder word die volgende groothede ingesluit:

- (a) Die verbrokkeling van die erts by 'n paar gekose temperature.
- (b) Die bepaling van die kritiese vloeisnelheid van die redu-seergas.
- (c) 'n Raming van die reaksietempo's by verskillende temperature.
- (d) Die mate („extent") van reduksie (of gewigsverlies) wat verkry word.

Om fisiese (of praktiese) betekenis aan hierdie resultate te verleen, is dit sover moontlik vergelyk met dié vir waterstof.

Punt (a) is reeds ingesluit by die bespreking van die verbrokkeling van die erts met waterstof as reduseermiddel.

Gedurende die bepaling van die kritiese vloeisnelheid, wat die eerste stap was, het 'n paar interessante feite aan die lig gekom. Eerstens is die kritiese vloeisnelheid van koolmonoksied feitlik deurgaans hoër as vir waterstof. Ten tweede vind die neerslag van vaste koolstof plaas volgens die reaksie: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ by alle temperature benede 700°C . Die reaksietempo's, veral by die laer temperature, is laer as wat die geval is vir waterstof-

reduksie. 'n Gevolg hiervan kan dus wees dat die mate van reduksie (of uiteindelijke gewigsverlies) ook laer sal wees.

Die koolstofneerslag het veroorsaak dat die herhaalbaarheid van die resultate nie baie goed was nie. In sommige gevalle (by temperature van 500°C en 600°C) is selfs 'n gewigstoename geregistreer nadat reduksie gedeeltelik normaal verloop het.

Die vorming van vaste koolstof kan 'n invloed hê op die verloop van die reaksies en sodoende ook die verbrokkeling van die erts beïnvloed. Die resultate van die verbrokkeling skyn ook op so 'n verskynsel te dui.

Reduksie van mangaanoksiede deur middel van koolmonoksied is minder eksotermies as met waterstof. Die vorming van vaste koolstof uit die bogenoemde reaksie het 'n aktiveringsenergie in die orde van 30 tot 40 kkal per mol. Hierdie feite, tesame met die hoër gasvloei moet gevolglik daartoe lei dat heelwat energie verlore gaan.

(In tabel 5-4 (b) kan waardes van die reaksie-(-tempo)-konstante vergelyk word met dié wat vir waterstofreduksie verkry is.)

HOOFSTUK 6

'N ONDERSOEK NA DIE EKONOMIESE ASPEKTE VAN MANGAANERTSVEREDELING

6.1 Algemeen

Vanweë die oorproduksie van laegraadse mangaanerts dwarsoor die wêreld, bestaan daar groot wedywing om die markte. Dit is gevolglik te begrype dat pryse steeds baie konstant sal bly en nie maklik verhoog sal word nie, tensy daar aan besondere spesifikasies voldoen word. Aangesien merendeel van die laegraadse erts gewoonlik baie hoë silika-inhoude het of ysterhoudend („ferruginous”) is, sal dit baie moeilik wees om veel veredeling te bewerkstellig, sonder dat die proses onekonomies word. Dit is dus duidelik waarom die Kuruman-erts steeds groter aftrek geniet. Afgesien van die lae mangaaninhoud en relatief hoë kalk, kan die erts maklik geklassifiseer word as 'n hoëgraadse erts.

Dit is dus in belang van Suid-Afrika dat alle moontlike veredeling hier plaaslik onderneem moet word, sodat die erts, indien enigsins moontlik, as 'n hoëgraadse uitvoerproduk verkoop word.

6.2 Eienskappe van Mangaanertse

Tabel 6-1

Eienskappe van Ferrograaderts (1,4)

Gewigs-% Mn	Mn:Fe	Gewigs-% SiO ₂ +Al ₂ O ₃	Gewigs-% P	Fisiese eienskappe
+46	8:1 of hoër	14 of laer	0.1 of laer	Harde stukke tot op 4" in deursnee

Tabel 6-2Eienskappe van Mamatwan-mangaanerts

Mn	P	Mn:Fe	SiO ₂ Al ₂ O ₃	CaO+MgO	Basisiteit	Fisies	Staat
39	0.05	9:1	5.3	15.6	2.94	Hard tot 4"	Natuurlik
50	0.06	8.5:1	6.5	19.3	2.97	Hard -2"	Gereduseerd

Uit die twee tabelle volg dit dat daar twee moontlike nadele aan die gereduseerde erts verbonde is, naamlik: die baie hoë (CaO+MgO)-inhoud en die feit dat die ertsstukke waarskynlik nie groter as 2 duim deursnee sal wees nie. Laasgenoemde feit kom egter ooreen met die moderne opvatting aangaande die sifgrootte van die hoogoonlading. Basiese slakke word benodig om die MnO op te los (die verhouding (CaO+MgO) tot (SiO₂+Al₂O₃) moet groter wees as 1.5), maar in hierdie geval is die totale basisiteit miskien te hoog. Dit benadeel die viskositeit van die slak.

6.3 Pryse van Mangaanertse en Ferromangaan

Mangaanertspryse word deur onderhandelings vasgestel en is gevolglik veranderlik, afhangende van die vraag en aanbod. As gevolg van die heersende toedrag van sake was die pryse oor die algemeen laer in 1961 as in 1958. Pryse is gebaseer op toneenhede mangaan in die erts. (As 'n 45%-Mn-erts se prys byvoorbeeld 50 sent per toneelheid is, dan kos een ton erts: $R(\frac{45 \times 50}{100}) = R22.50$).

Tabel 6-3Pryse (1961) van S.A.-erts en Hoë-koolstof Ferromangaan (1,4)

Mn-inhoud (%)	Rand per kort ton	Produk	Rand per kort ton
43	16	76-80% Mn hoë koolstof ferromangaan	90
48	21	70-75 Mn hoë C ferromangaan	80

Die waarde van mangaanertsverbruik word hieronder in tabel 6-4 aangegee. (Hoeveelhede is in duisende ton aangedui.)

Tabel 6-4Mangaanertsverbruik (1958 tot 1968) (5,6)

Jaar	Plaaslik Totaal	Uitvoer Totaal
1958	468.7	384.1
1962	498.8	948.2
1966	591.3	1,420.3
1968	506.6	1,578.9

Die waarde van die erts (vir plaaslike en oorsese verkope) kan in tabel 6-5 gesien word.

Tabel 6-5Totale en Gemiddelde Waarde van Ertsverkope 1957-1968 (1,5,6)

Jaar	Plaaslike Verkope		Uitvoer	
	Totale waarde (miljoen rand)	Gemid. per ton (rand)	Totale waarde (miljoen rand)	Gemid. per ton (rand)
1957	2.45	6.7	8.56	18.7
1958	2.97	6.3	7.45	19.5
1959	3.06	5.8	5.80	12.8
1960	3.59	6.0	10.53	11.8
1961	3.90	6.7	9.42	11.3
1958	2.97	6.3	7.07	18.4
1962	3.54	7.09	10.56	11.1
1966	4.32	7.31	17.23	12.1
1968	3.43	6.78	17.01	10.8

Opmerklik uit die tabel is die afname van die gemiddelde waarde per ton erts op die uitvoermarkte. Dit kan daaraan toegeskryf word dat die totale uitvoer van laegraadse (Postmasburgse- en Kuruman-) erts geweldig toegeneem het, terwyl die verkope van die hoër grade of redelik konstant gebly het, of gedaal het. Die gevolg was dus dat, alhoewel die totale uitvoersyfer verhoog het, die gemiddelde inkomste per ton erts baie verminder het. Die gemiddelde waarde in 1961 was ongeveer 40% laer as in 1958, terwyl die totale verkoopwaarde 10% hoër was.

Gedurende dieselfde tydperk (1958-1961) het die produksie en uitvoer van ferromangaan toegeneem van 40,000 en 20,000 kort ton tot 200,000 en 150,000 kort ton onderskeidelik.

In 1968 was die totale waarde van die ertsuitvoere 140% meer as in 1958, terwyl die gemiddelde prys per ton erts met 40%

afgeneem het. Dit is nie 'n baie bevredigende toedrag van sake nie.

Die uitvoer van Suid-Afrikaanse mangaanerts en ferromangaan volgens die lande van bestemming is soos volg (in die orde van belangrikheid) vir 1961:

Tabel 6-6

Uitvoere van Erts en Ferromangaan volgens bestemming (1961) (1)

Mangaanerts			Ferromangaan		
Land	Hoeveelheid (Duisende kort ton)	Waarde (miljoen rand)	Land	Hoeveelheid (Duisende kort ton)	Waarde (miljoen rand)
V.S.A.	224.7	2.80	Australië	42.22	3.20
Frankryk	163.9	2.06	Brittanje	30.17	2.61
Duitsland	124.0	1.16	V.S.A.	28.85	2.42
Brittanje	109.7	1.32	Italië	11.27	0.79
Holland	50.5	0.49	Kanada	9.63	0.81

6.4 Vervoer

Die vervoertariewe in 1961 was van die orde:

- (i) R3 per kort ton erts vanaf Postmasburg na Port Elizabeth (600 myl).
- (ii) R6 per kort ton ferromangaan vanaf Vereeniging na Lourenco Marques (400 myl).

Die vervoerkoste van die gereduseerde/gekalsineerde erts kan hoër wees as die van die natuurlike produk, omrede:

- (i) Dit 'n semi-geprosesseerde produk is.
- (ii) Dit heel moontlik nie by die myn gereduseer/gekalsineer sal kan word nie en gevolglik eers na 'n geskikte plek vervoer sal moet word.

6.5 Waarde van Mangaan in Verskillende Produkte

Dit is uiters belangrik dat hierdie aspek van die mangaan-nywerheid baie goed bestudeer word, aangesien dit die riglyne lê vir toekomstige beplanning oor wat die aard en mate van prosesering moet wees waaraan die erts onderwerp sal word.

Tabel 6-7

Mangaan in Verskillende Produkte (1960) (1)

Produk	Waarde per pond mangaan (sent)
Erts met: 40% Mn	1.0
40-48% Mn	1.7
bo 48% Mn	2.2
Ferromangaan: 70-75% Mn, 7.5% C	5.6
80-85% Mn, 2.0% C	9.5

Die koste verbonde aan die lewering van een ton ferromangaan aan verbruikers in Brittanje was R26, in vergelyking met R10 per ton erts.

Tabel 6-8Waarde van Mangaan in Erts (1958-1968) (5)

Graad % Mn	Gemid. vir graad % Mn	Waarde van die Mangaan (sent per pond)			
		1958	1962	1966	1968
30-40	35	1.91	1.31	1.30	1.34
40-45	42.5	2.28	1.43	1.78	1.31
45-48	46.5	2.91	1.78	1.73	1.56
bo 48	50	2.81	1.78	1.93	1.65

Vanaf 1958-1968 was daar 'n groot verlaging in die prys van die erts, soos reeds vooraf bemerk is. Volgens die tabel, skyn dit asof die mees lonende veredeling sal wees vanaf die laaggraadse kwaliteit (30-40% Mn) na die mediumgraad (45-48%). In die huidige ondersoek is dit omtrent die orde van graad wat behaal is deur reduksie van die erts.

6.6 Uitvoer van S.A. erts volgens graad (5)

Wat opmerklik is van veral die syfers vir 1968 is dat totale hoeveelheid erts wat uitgevoer is, asook die waarde ongeveer dieselfde is as vir 1966, terwyl die gemiddelde waarde heelwat laer is. Dit is die gevolg van die groot toename in die uitvoer van die laaggraadse erts. Verder is dit net die prys van die laaggraadse erts wat konstant gebly het. Die ander drie grade het heelwat goedkoper geword; terselfdertyd het die uitvoer van mediumgraadse erts baie afgeneem.

Tabel 6-9Uitvoersyfers en waarde van S.A. erts

Graad % Mn	1958			1962		
	Hoeveel- heid (Duisende ton)	Waarde (miljoen rand)	Gemid. (rand per ton)	Hoeveel- heid (Duisende ton)	Waarde miljoen rand)	Gemid. (rand per ton)
30-40	194.7	2.60	13.3	602.5	5.52	9.2
40-45	86.6	1.68	19.4	160.6	1.95	12.1
45-48	84.3	2.28	27.0	160.3	2.65	16.5
bo 48	18.5	0.52	28.0	24.7	0.44	17.8
Totaal	384.1	7.07	18.41	948.2	10.56	11.14

1966			1968			
30-40	807.1	7.36	9.1	1,213.7	11.37	9.4
40-45	186.1	2.82	15.1	41.4	0.46	11.1
45-48	374.9	6.03	16.1	84.3	1.22	14.1
bo 48	52.1	1.02	19.5	239.6	3.96	16.5
Totaal	1,420.2	17.23	12.13	1,578.9	17.01	10.77

6.7 Waterstofkoste vir Reduksie

Uit tabel 6-9 volg dat: 35% Mn-erts kos : R 9.4 per ton.

50% Mn-erts kos : R16.5 per ton.

Verskil = R 7.1 per ton.

Die gewigsverlies is nagenoeg 25%, sodat die waarde van 1 ton oorspronklike erts na reduksie : $R16.5 \times \frac{3}{4} = R12.4$ is.

Dit is dus omtrent R3 meer werd.

Suurstofgewigsverlies is ongeveer 7%, d.i. $\frac{140}{32}$ mol.

Waterstofkoste is R0.85 per 100 vt³, dus om die erts te reduceer kos: $R\frac{140}{32} \times \frac{360}{100} \times 0.85 = R14$ aan waterstof.

Die vermeerdering in waarde van die erts is dus slegs 'n kwart van die waterstofkoste om 1 ton te reduceer na 'n 50%-graad produk. In die praktyk sal waterstof egter baie goedkoper wees, sodat die koste moontlik die waardevermeerdering sal balanseer. Daar bestaan ook nog die moontlikheid dat kooksoond- of hoogondgas as reduceermiddel gebruik kan word.

Dit is egter nie duidelik of die koste wel geregverdig sal word nie.

Verdere veredeling op fyn materiaal sal aansienlike koste aan vergruising veroorsaak. Flottasie is 'n duur proses en mag dalk moontlik nie maklik toepasbaar wees nie. Die poeierkonsentraat sal dan weer verkorrel moet word of as sodanig gebruik moet word.

Dis nie moontlik om aan die hand van die beskikbare gegewens 'n besluit te neem oor die ekonomie van die veredeling van die mangaanerts nie. Dit is egter duidelik dat alleen laekoste veredelingsprosesse toepaslik sal wees.

HOOFSTUK 7

WAARNEMINGS UIT DIE ONDERSOEK

Na aanleiding van die besprekings van die literatuur en eksperimentele resultate, kan die waarnemings wat daaruit voortgevloei het, soos volg onder drie verskillende hoofde geklassifiseer word.

- (i) Waarnemings uit die literatuuronderzoek.
- (ii) Waarnemings ten opsigte van die ertsveredelingsonderzoek.
- (iii) Waarnemings in verband met die toepassing op die hoogood.

7.1 Literatuuronderzoek

7.1.1 Posisie in S.A. en die wêreld

7.1.1.1 In 1958 het S.A. ongeveer 10 persent van die wêreldproduksie van mangaanerts gelewer. Dit kan verwag word dat hierdie syfer steeds sal toeneem in die toekoms.

7.1.1.2 Die laegraadse ertsliggaam waarvan die Mamatwan-erts 'n verteenwoordigende deel is, is waarskynlik die grootste neerslag bekend. Die reserwes behoort genoeg te wees vir ten minste 200 jaar.

7.1.1.3 Daar is 'n steeds toenemende aanvraag vir hoëgraadse mangaanerts, dit is erts met 'n mangaaninhoud van bo 45 persent.

7.1.1.4 Sedert 1960 is daar 'n toename in die uitvoer van die Kuruman-erts. Dit is waarskynlik die gevolg van die hoë kalk- en lae ysterinhoud en die baie goeie verhouding van mangaan tot yster in die erts.

7.1.1.5 Suid-Afrika moet sy erts so ver moontlik verwerk voor uitvoer. Die wedywing is reeds straf en dit sal steeds strawwer word, veral gesien in die lig van groter handels-ooreenkomste tussen die Ooste en die Weste.

7.1.2 Benutting van Laegraadse Ertse

7.1.2.1 Dwarsoor die wêreld het reserwes tot 'n groot mate die stadium bereik waar laegraadse ertse veredel moet word om in die vraag na hoëgraadse erts te voorsien.

7.1.2.2 Die grootste gedeelte van Suid-Afrikaanse erts is laegraads, met 'n mangaaninhoud van tussen 30 en 40 persent. 'n Redelike groot deel is ook ysterhoudend („ferruginous”) en hou dus 'n groot probleem in sover dit die veredeling betref.

7.1.2.3 Die Kuruman-neerslae is van primêre belang en veredeling hou ook die moontlikheid van sukses in, aangesien die vernaamste onsuïwerheid kalsiumkarbonaat is.

7.1.3 Hoogoondvervaardiging van Ferromangaan

7.1.3.1 Eenvormigheid van mineralogiese samestelling is belangrik vir die goeie werking van die hoogoond. Dit is 'n uitstaande kenmerk van Mamatwanerts.

7.1.3.2 Gedeeltelik-gereduseerde erts het 'n laer versagtingstemperatuur („softening temperature”) as die natuurlike erts.

7.1.3.3 Die finale slak word gekenmerk deur die hoë MnO-inhoud; dit is laer in 'n basiese as 'n suur slak.

7.1.3.4 Belangrike faktore in die werking van die hoogoond is: grootte-verspreiding van die lading en die hoeveelheid en samestelling van die slakke.

7.1.3.5 Volgens die dissosiasie-energieë van MnO_2 en Fe_2O_3 is die energie benodig vir die verkryging van mangaan tot die van yster ongeveer 5:4. In die hoogoond word egter 'n verhouding van 5:2 tussen die kooksverbruik vir mangaan en yster verkry.

7.1.3.6 By die temperatuur wat gewoonlik in die hoogoondskag verkry word, is alle ysteroksiede volledig reduseerbaar na metaal. Mangaanoksiede reduseer egter net tot MnO. Reduksie vind daar nog plaas deur middel van die hoogoondgasse.

7.1.3.7 In die ysterhoogoond word 'n temperatuur van 1000°C bereik as drie-vyfdes van die totale hoogte afgelê is deur die lading. In die ferromangaanhoogoond word hierdie temperatuur reeds behaal na slegs een-vyfde van die hoogte. Daar is dus 'n baie kort tydsbestek waarin die indirekte reduksie plaasvind.

7.2 Ertsveredeling

7.2.1 Mineralogiese Onderzoek

7.2.1.1 Deur die uitsif van die materiaal fyner as 6-maas (van die rou erts) word vry silika en kalk verwyder. Die totale hoeveelheid is egter maar 5 persent van die totale kalk-inhoud (wat 12% van erts is).

7.2.1.2 Die mineralogiese ondersoek het bewys dat daar baie min vry kalk (as kalsiet) en silika (as kwarts) in die erts voorkom. Die verskillende komponente is baie nou vergroeid en die feit dat die kalk as 'n fyn gedissomineerde fase voorkom, het aanleiding gegee tot die resultaat dat veredeling nie moontlik was deur middel van swaarmediumskeiding nie.

7.2.1.3 Die mangaan:yster-, mangaan:fosfor-, kalk:silika- en (kalk plus magnesia) : (silika plus alumina)-verhoudings is almal uitstekend sover dit die spesifikasies vir 'n hoëgraadse erts betref. Indien die gloeiverlies in berekening gebring word, sal kalsinering van die erts tot ongeveer 800°C 'n hoëgraadse erts oplewer.

7.2.2 Kalsinering en Reduksie

7.2.2.1 Die kalk- en silikauitskot in die fyn fraksie (-10 ϕ) wat uitgesif is na kalsinering of reduksiekalsinering was 'n relatief klein gedeelte van die totale onsuierhede. Die totale -6-maas-fraksie het 25% van die kalk (20%) bevat na reduksiekalsinering van die (-1"+ $\frac{1}{2}$ ")-fraksie - dit is dus wel lonend.

7.2.2.2 Die mikroskopiese ondersoek het aangetoon dat, alhoewel die mangaan- en kalkmineraalstrukture vernietig is, is die onsuierhede steeds nie in so 'n vorm dat dit deur swaarmediumskeiding verwyder sal kan word nie.

7.2.2.3 Benewens die kalk en silika wat moontlik te hoog is, was die erts verder van goeie kwaliteit en behoort dit geskik te wees vir die vervaardiging van hoë kwaliteit ferromangaan.

7.2.2.4 Alle mangaan was in die vorm van MnO na reduksiekalsinering in waterstof by 'n temperatuur van 800°C . Kalsinering in lug het meegebring dat die brauniet- en dolomietstrukture vernietig was teen die tyd dat 'n temperatuur van 900°C bereik was. Die mangaan was tot 'n groot mate as MnO teenwoordig, alhoewel deoksidasie gewoonlik net tot Mn_3O_4 verloop.

7.3 Toepassing op die Hoogoond

7.3.1 Verbrokkeling

7.3.1.1 Die verbrokkeling van die onderskeie fraksies mangaanerts was heelwat laer as wat dit was vir verskillende ysterertse.

7.3.1.2 Die verbrokkeling van die erts was afhanklik van die temperatuur van reduksie/kalsinering.

7.3.1.3 Gedurende verbrokkeling het min swelling van die erts plaasgevind en het daar ook relatief min fyn stof gevorm.

7.3.1.4 Die graad van verbrokkeling in stikstof, waterstof en koolmonoksied was van dieselfde orde. Die gereduseerde/gekalsineerde ertsstukke het, alhoewel dit nie totaal verbrokkel het tydens die daaropvolgende siftoets nie, nog heelwat krake gehad.

7.3.2 Reduseerbaarheid

7.3.2.1 Soos volledig bespreek tydens die berekening van die reduseerbaarheid soos van toepassing op hierdie geval, is dit nie volkome korrek om van die term gebruik te maak nie, aangesien die reaksieproses wat ondervind is, nie slegs reduksie nie, maar ook gelyktydige kalsinering ingesluit het.

7.3.2.2 Daar is vasgestel dat die sogenaamde reduksiekalsineerbaarheid eweredig toegeneem het met temperatuur en omgekeerd eweredig was aan die grootte van die ertsstukke.

HOOFSTUK 8

GEVOLGTREKKINGS

Die werkstuk is as 'n geheel uitgevoer met twee gedagtes op die voorgrond, naamlik:

- (a) Die veredeling van die erts.
- (b) Die toepassing van resultate op hoogoodwerking.

Dit sou dus slegs logies wees om alle gevolgtrekkings ook op hierdie uitgangspunte te baseer.

Voordat die gevolgtrekkings gemaak word, is dit miskien wenslik om net weer 'n lys van die doelstellings te maak.

8.1 Doelstellings

8.1.1 Veredeling van die erts ten opsigte van kalk, silika en yster (moontlik ook magnesia en alumina).

8.1.2 Die gedeeltelike reduksie van die erts na MnO deur middel van waterstof en koolmonoksied.

8.1.3 Bepaling van die stabiliteit van die MnO en ander komponente in lug na die reduksieproses.

8.1.4 Die veredeling van die erts na reduksie of kalsinering, ten opsigte van die bogenoemde onsuierhede.

8.1.5 Die bepaling van die verbrokkeling van die erts tydens reduksie en/of kalsinering en die sterkte van die gereduseerde/gekalsineerde produk daarna.

8.1.6 Bepaling van die reduseerbaarheid van die erts deur middel van waterstof en koolmonoksied.

8.1.7 'n Onderzoek na die kinetiese aspekte wat in verband staan met die reduksiereaksies van die erts.

8.2 Veredeling/opgradering van die Erts

8.2.1 Dit blyk uit die resultate wat met die swaarmedium-skeiding behaal is, dat feitlik geen veredeling van die erts verkry is nie. Dit is toe te skryf daaraan dat die kalk (in die vorm van kalsiet en dolomiet) in 'n fyn gedissemineerde vorm deur die erts voorkom. Die silika maak weer deel uit van die brauniet-struktuur. Die klein hoeveelhede van die twee komponente wat wel verwyderbaar is, bestaan as kalsiet en kwarts in die beddingvlakke van die erts.

8.2.2 Gedurende die reduksiekalsinering of kalsinering van die erts word die brauniet- en karbonaatstrukture vernietig, maar die onsuierhede bly steeds in 'n baie fyn vorm deur die massa verspreid, sodat die moontlikheid van 'n fisiese skeiding uitgeskakel is, tensy die produk baie fyn vergruis word. Die waarde van so 'n proses is egter nie oombliklik duidelik nie en skyn op die oog af nie ekonomies te wees nie.

8.2.3 Die yster wat vanaf die oksiede na die metaal gereduseer is, sal waarskynlik magneties verwyderbaar wees, maar dan alleenlik ook na aansienlike vergruising van die reduksieproduk.

8.3 Toepassing op die Hoogoond

8.3.1 Die reduseerbaarheid is afhanklik van die beskikbare suurstofinhoud. Om hierdie rede sal die teenwoordigheid van laer oksiede (soos MnO en FeO) of inerte onsuierhede soos CaO , SiO_2 , MgO en Al_2O_3 die reduseerbaarheid nadelig tref.

8.3.2 Die hoogste reduseerbaarhede word verkry as die chemiese reaksie ongehinderd kan plaasvind. Laer reduseerbaarhede is dus die gevolg wanneer die chemiese reaksie vertraag word deur gasdiffusie deur die porieë in die erts, asook diffusie in die vaste toestand by laer temperature.

8.3.3 Reduseerbaarheid is afhanklik van beide die fisiese en chemiese toestand van die materiaal. Stowwe met 'n lae mikroporositeit sal neig om diffusie-beheerd te wees, veral by hoë temperature. Die verandering van die reduseerbaarheid met die sifgrootte is afhanklik van die gasdeurdringbaarheid van die erts.

8.3.4 Die verbrokkelingsfaktor het vir aldie fraksies dieselfde patroon gevolg sover dit die verband met temperatuur aanbetref. Min fyn materiaal is gevorm en daar was telkens 'n afname van die verbrokkelingsfaktor by $900^{\circ}C$ en $1000^{\circ}C$ te bespeur; behalwe by die koolmonoksiedreduksie.

8.3.5 Die mate van verbrokkeling is afhanklik van die tipe materiaal en word oënskynlik bepaal deur beide die grootte van die partikels en die natuurlike sisteem van beddingvlakke en krimpingskrake in die natuurlike ertse.

8.3.6 Uitsluitel kan nie met sekerheid gegee word oor die invloed van die atmosfeer waarin die erts verhit is nie. Die waardes van die verbrokkelingsfaktor was deurgaans taamlik laag en neigings gevolglik vaag. Vir die growwe fraksie ($-1\frac{1}{2}''+1''$) het koolmonoksied steeds stygende waardes gegee.

8.3.7 Al die bogenoemde faktore speel 'n rol in die ferro-mangaanhoogoond, aangesien die werking van die oond beïnvloed en bepaal word deur die veranderinge wat hierdie faktore ondergaan.

Die grootte-verspreiding van die ertslading is baie belangrik. 'n Kennis van die verbrokkeling van die erts is dus noodsaaklik by die vasstelling van die oondlading. Daar moet gewaak word teen die moontlikheid dat te veel stof kan ontstaan. As die stof hoog in mangaan is, kan tot 10 persent van die totale mangaan in die uitlaatgasse verlore gaan. Daarom is dit dus ook gebruiklik om, waar nodig, verskillende soorte erts te meng om te kompenseer vir die nadelige eienskappe van 'n besondere erts.

Afgesien van die nadelige uitwerking op die reduceerbaarheid van die erts bepaal die onsuierhede (kalk, silika, magnesia, alumina en fosfor) ook die hoeveelheid en basisiteit van die slak. Daardeur verander die smeltpunt van die slak, die hoeveelheid MnO wat opgelos word in die slak en die hoogte van die sone waarin die hoë temperatuurreaksies plaasvind.

Die rede waarom die onsuierhede uit die erts verwyder moet word is dus velerlei en nie slegs om 'n hoë mangaaninhoud te bewerkstellig nie.

8.3.8 Daar bestaan die moontlikheid dat die kalk deur loging in water (of 'n baie verdunde suuroplossing) verwyder kan word. Selfs dan sal dit egter heelwaarskynlik nodig wees om die reduksiekalsineringsproduk te vergruis na stukkies kleiner as 6-maas.

8.3.9 MnO word verkry vanaf 400°C tot ongeveer 800°C . Die MnO is oënskynlik stabiel in lug - die gewigstoename wat bemerk is, is waarskynlik toe te skryf aan die absorpsie van waterdamp en koolsuurgas deur die CaO .

BYLAAG 1BEREKENING VAN REAKSIEKONSTANTE EN ISOTHERMIESE REDUSEERBAARHEID

Die volledige berekening van die reaksie-(-tempo-)-konstante en die daaropvolgende berekening van die isothermiese reduceerbaarheid word aan die hand van 'n werklike voorbeeld verduidelik.

Tabel B1-1Besonderhede van Reduksiekalsinering by 800°C

Fraksie	Temperatuur (°C)	Waterstofvloeivt ³ /uur)	* Gewigsverlies tydens verhitting	Gewigsverlies tydens reduksie	Totale moontlike gewigsverlies	Totale moontlike reduksie gewigsverlies	Gewigskorreksiefaktor
-1½"+1"	800	200	10.00%	13.20%	23.70%	13.70%	1.038

Die materiaalfraksie (-1½"+1") is na 800°C (1073°K) verhit in 'n stikstofatmosfeer volgens die gegewe verhittingstempo. Die *verlies aan gewig (as persentasie van die oorspronklike gewig van die monster) is die verhittingsverlies. Vanaf die tydstop dat 'n temperatuur van 800°C bereik is, is waterstof deurgestuur teen 'n vloeisnelheid van 200 kubieke voet per uur. Die waterstofvloeisnelheid is volgehou, terwyl die temperatuur konstant gehou is, totdat die gewig vir 'n tydsbestek van 15 minute omtrent konstant was. 'n Verdere verloop van tyd sou weinig verskil aan die gewig gemaak het en sou die proses onnodig langdradig maak. Die gewigsverlies tydens reduksie (oftewel reduksiekalsinering - omdat die splitsing

van die karbonate gelyktydig geskied) is sodoende bepaal met tydsintervalle van 2 minute. Die totale gewigsverlies na die sowat 'n uur van reduksiekalsinering is onder die betrokke hoof aangegee in die voorafgaande tabel. Die hele reeks lesings verskyn in die tabel hieronder in die kolom „x” (d.i. Tabel Bl-1 en Bl-2).

Die totale moontlike gewigsverlies soos hierbo aangegee, is die verhittings- plus reduksiekalsineringsgewigsverlies wat verkry is tydens die herhaling van die proses by 1000°C . Hierdie waarde, minus die verhittingsgewigsverlies by 800°C , is dus die totale moontlike gewigsverlies wat die erts behoort te kan ondergaan by 800°C gedurende die reduksiekalsineringproses.

Tabel Bl-2

Berekening van die Reaksie-(-tempo-)-konstante

Tyd (t) (min.)	$\sqrt{t}$	Omset- ting Y	Gewigs- verlies X	Omset- ting Z	Reduseerbaarheid op tydstip (t)		
					(1-Z)	$1-(1-Z)^{\frac{1}{2}}$	$\log (1-Z)$
2	1.41	0.186	13	0.179	0.821	0.048	-0.086
4	2.00	0.314	22	0.303	0.697	0.086	-0.156
6	2.45	0.414	29	0.400	0.600	0.120	-0.221
8	2.83	0.500	35	0.482	0.518	0.152	-0.285
10	3.16	0.557	39	0.537	0.463	0.175	-0.334
12	3.46	0.614	43	0.592	0.408	0.200	-0.388
14	3.74	0.657	46	0.633	0.367	0.222	-0.435
16	4.00	0.700	49	0.674	0.326	0.245	-0.487
18	4.24	0.743	52	0.716	0.284	0.270	-0.546
20	4.47	0.772	54	0.744	0.256	0.288	-0.591
22	4.69	0.800	56	0.771	0.229	0.308	-0.640
24	4.90	0.828	58	0.798	0.202	0.329	-0.694
26	5.10	0.858	60	0.827	0.173	0.355	-0.761
28	5.30	0.886	62	0.854	0.146	0.381	-0.834
30	5.48	0.896	63	0.863	0.137	0.392	-0.684
32	5.66	0.905 x	..	0.872	0.128	0.402	-0.892
34	5.83		..				
36	6.00		..				
38	6.16		..				
40	6.33	0.942	66				
..			..				
..			..				
..			..				
60		1.0	70 x				

Die gewigsverlies in kolom „X" is die syfers soos dit van die registreerder-rolkaart afgelees word. Die gewigskorreksie vir die volskaaluitwyking (om dit om te reken na werklike persentasie van die oorspronklike gewig van die monster) was vir hierdie geval 0.188, (d.i. dus 'n gewigskalibrasiefaktor).

Die korreksie faktor is die verhouding tussen hierdie moontlike gewigsverlies en die werklike gewigsverlies wat bereik is by 800°C na 1 uur, (dus: $13.7 \div 13.2 = 1.038$).

Kolom „Y" in tabel 2 dui die graad van omsetting op elke tydstip aan as 'n fraksie van die finale gewigsverlies (tydens reduksie).

Na verloop van tyd van 2 minute was die omsetting 0.19 en na 32 minute was dit 0.90, sodat die grense vir 20 en 90 persent[⌘] omsetting volgens die oorspronklike lesings $t=2$ en $t=32$ is. Slegs waardes tussen hierdie twee eindpunte is dus gebruik vir die bepaling van die reaksiekonstantes volgens elk van die drie wette.

Kolom „Z" is die gekorrigeerde omsetting soos dit bereken is met behulp van die korreksiefaktor (1.038).

Die bepaling van die k-waardes het nou verder geskied volgens die Bravias-Pearson-metode van reguitlynaanpassing en was vir die drie wette die volgende:

Eksponensiële wet: $\log (1-Z)$ teen t ($k=0.06202 \text{ min}^{-1}$)

Paraboliese wet: $1-Z$ teen $\sqrt{t}$ ($k=0.16225 \text{ min}^{-\frac{1}{2}}$)

Topochemiese reaksie-wet: $1-(1-Z)^{\frac{1}{3}}$ teen t ($k=0.01164 \text{ min}^{-1}$)

⌘ Sien Nota op volgende bladsy.

Die volledige resultate vir die drie gevalle was soos volg:

Tabel B1-3

Resultate van die Berekening van k-waardes

Wet	b	a	c
Eksponensiële	-0.02693	-0.055	0.9988
Paraboliese	+0.16225	0.0026	0.9921
Topochemiese	+0.01164	0.050	0.9953

b = helling van die reguitlyn $\equiv k$ (vir die eksponensiële wet x 2.303 vir gewone logs.)

a = afsnit op die y-as

c = korrelasiekoëffisiënt

Nota

Die grense van 20 en 90 persent omsetting is arbitrêr vasgestel om 'n goeie korrelasiesyfer te verkry, aangesien die insluiting van alle waardes in die berekening heeltemal van die verkrygte reguitlyn afwyk. Die grense moet vasgestel word op die oorspronklike omsetting, dit wil sê, voordat die gewigskorreksie in aanmerking geneem word. Die grense van korreksie is dan die ooreenstemmende tye, onafhanklik van die waardes van die omsetting na korreksie.

Vir Tabel B1-2:

* Dui aan: vir Y - gekose eindomsetting
vir X - waar proses gestaak is

** Gewigsverlies X is persentasies van die volskaaluitwyking soos dit van die rolkaart afgelees word

*** Omsetting Z is die gekorrigeerde omsetting

Berekening van die Isotermiese ReduseerbaarheidTabel Bl-4Besonderhede vir Berekening van R(T)

$\frac{10^3}{T}$	W%	k	B.D.F.	S_w	$\log \frac{m_1}{m_2}$	$t_2 - t_1$	$R(T) \times 10^3$
0.927	13.70	0.062	3.00	0.7390	0.8067	30	1.429

Die isotermiese reduseerbaarheid is bereken volgens die formule:

$$R(T) = \frac{(m_1 - m_2) \text{ W\%}}{100 S_w (\text{B.D.F.}) (t_2 - t_1)}$$

$$= \frac{0.6927 \times 13.70}{100 \times 0.9390 \times 3.00 \times 30} \quad 1.5 \times 10^3 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}} \right)$$

Die waarde van $(t_2 - t_1)$ kan ook met die ooreenstemmende waarde van enige van die drie wette vervang word, sodat, vir die eksponensiële wet, die volgende vergelyking geld:

$$R(T) = \frac{k (m_1 - m_2) \text{ W\%}}{2.303 S_w (\text{B.D.F.}) \log \left(\frac{m_1}{m_2} \right)}$$

Die waarde van R(T) volgens hierdie uitdrukking word in die tabel aangedui.

Tabel B1-5

Isotermiese Reduseerbaarhede vir die
drie fraksies in Waterstof

Temperatuur	R(T) x 10 ³		(g/cm ² .min)
(°C)	-1½"+1"	-1"+½"	-½"+¼"
500	0.470	0.490	0.358
600	0.525	0.685	0.600
700	0.992	1.087	0.992
800	1.358	1.222	1.671
900	1.419	2.438	1.913
1000	1.110	2.168	1.324

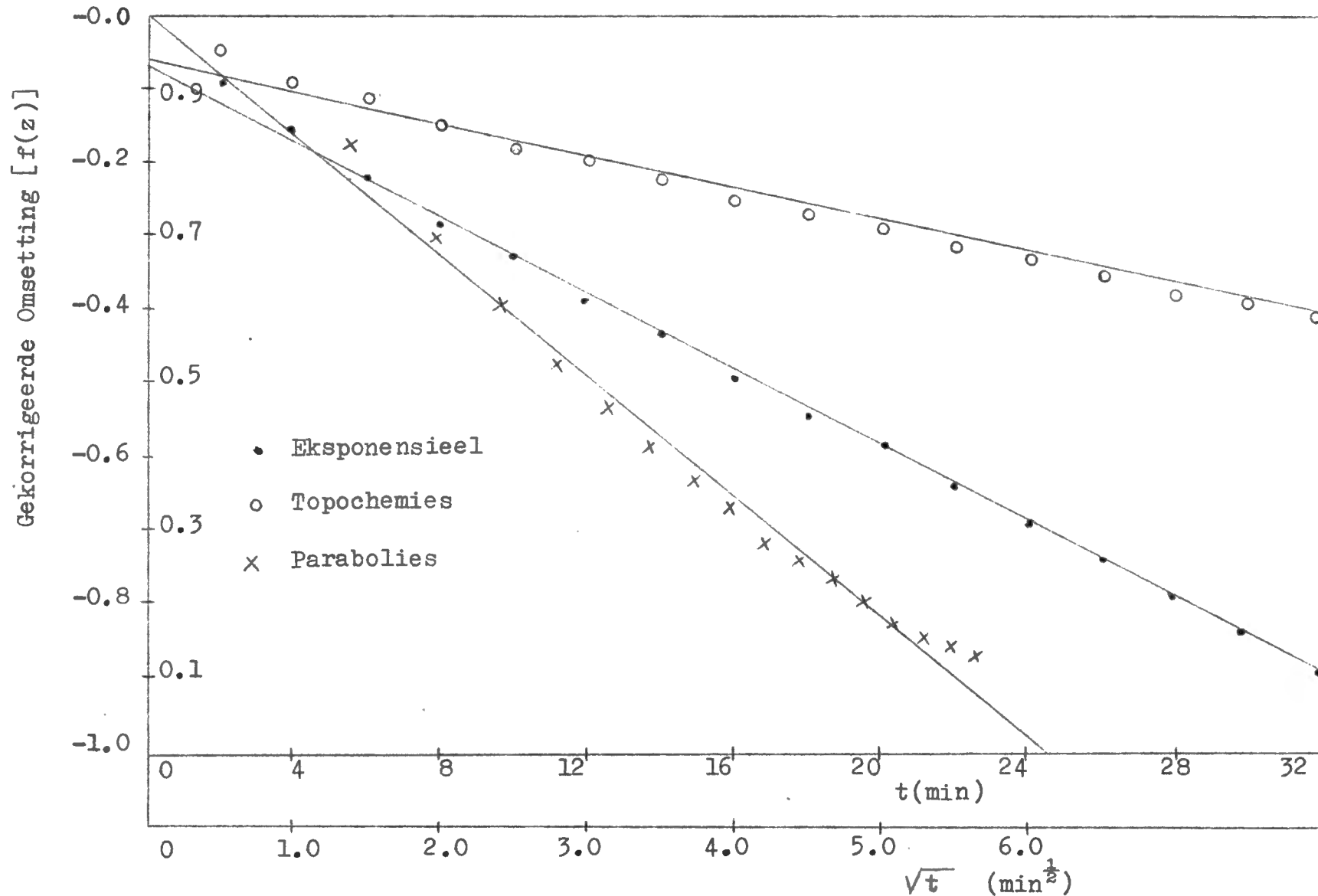
BYLAAG 2TABELLE VIR DIE GRAFIEKETabel B2-1

Omsetting teen Tyd vir die Fraksie $(-1\frac{1}{2}"+1")$ by 800°C

Tyd (min.) t	$\sqrt{t}$	$(1-Z)$	$1-(1-Z)^{\frac{1}{3}}$	$\log (1-Z)$	$(1-Z)^{\frac{1}{3}}$
2	1.41	0.821	0.048	-0.086	0.952
4	2.00	0.697	0.086	-0.156	0.914
6	2.45	0.600	0.120	-0.221	0.880
8	2.83	0.518	0.152	-0.285	0.848
10	3.16	0.463	0.175	-0.334	0.825
12	3.46	0.408	0.200	-0.388	0.800
14	3.74	0.367	0.222	-0.435	0.778
16	4.00	0.326	0.245	-0.487	0.755
18	4.24	0.284	0.270	-0.546	0.730
20	4.47	0.256	0.288	-0.591	0.712
22	4.69	0.229	0.308	-0.640	0.692
24	4.90	0.202	0.329	-0.694	0.761
26	5.10	0.173	0.355	-0.761	0.645
28	5.30	0.146	0.381	-0.834	0.619
30	5.48	0.137	0.392	-0.864	0.608
32	5.66	0.128	0.402	-0.892	0.598

Figuur B2-1

Waterstofreduksie — $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ — 800°C
 Bepaling van Reaksie(-tempo-)konstantes
 Omsetting teen Tyd



Tabel B2-2

Reaksie-(-tempo-)-konstantes teen Temperatuur

Drie fraksies materiaal in Waterstof

(a) $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ -fraksie

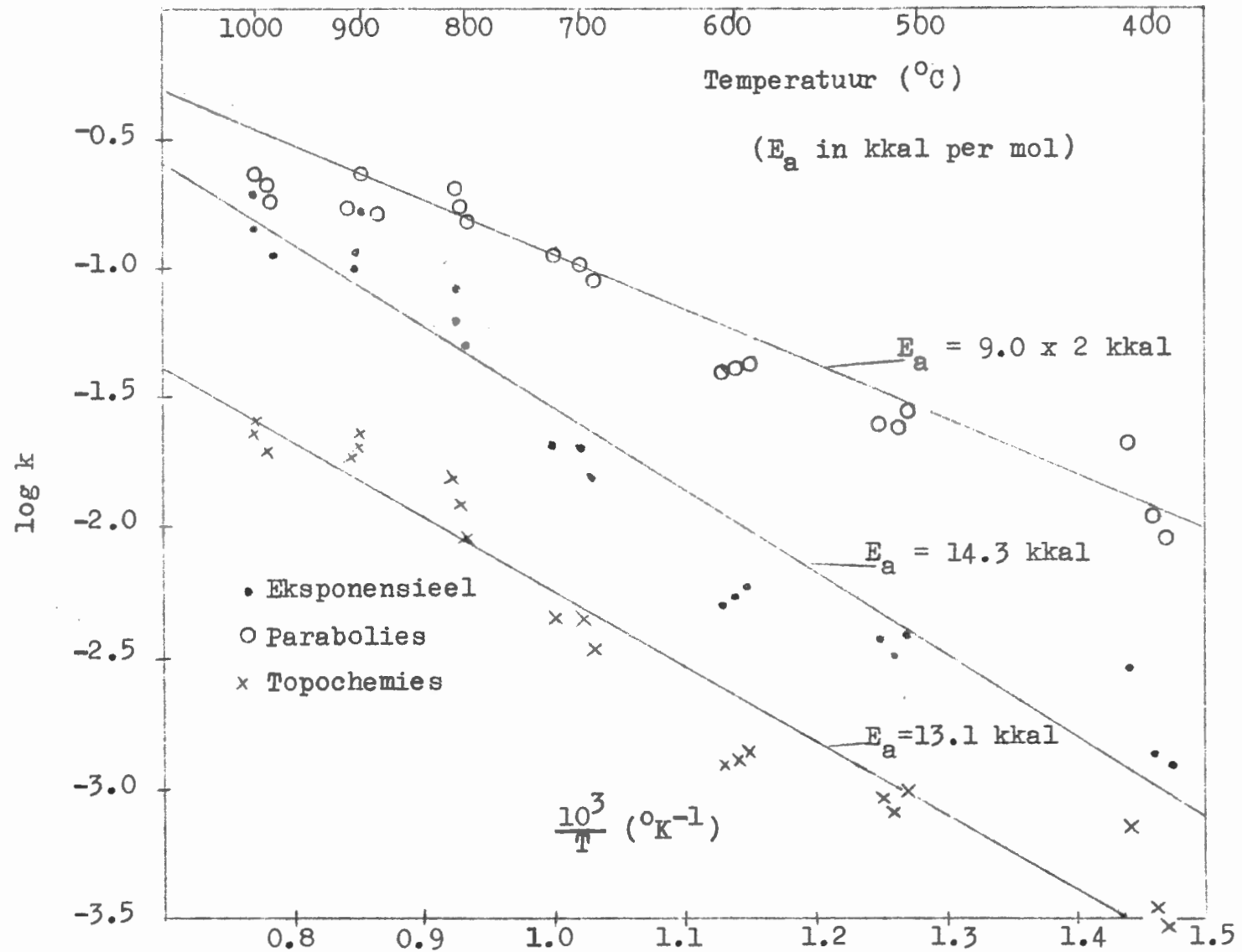
Wet	Temp. (°C)	$\frac{10^3}{T(°K-1)}$	$k \times 10^2$	log k	$k \times 10^2$	log k	$k \times 10^2$	log k
Ekspo- nensiële (min ⁻¹)	500	1.261	0.352	-2.412	0.316	-2.500	0.387	-2.453
	600	1.140	0.502	-2.272	0.534	-2.299	0.560	-2.252
	700	1.033	2.086	-1.681	1.524	-1.699	2.010	-1.817
	800	0.928	6.202	-1.330	4.682	-1.207	8.231	-1.084
	900	0.849	11.62	-0.946	11.32	-0.935	9.86	-1.006
	1000	0.773	13.84	-0.859	14.97	-0.825	10.72	-0.970
Para- boliese (min ^{-1/2})	500	1.261	2.472	-1.548	2.431	-1.614	2.829	-1.607
	600	1.140	3.915	-1.406	3.924	-1.407	4.040	-1.394
	700	1.033	10.618	-0.974	8.663	-0.988	10.274	-1.062
	800	0.928	16.22	-0.827	14.88	-0.790	19.68	-0.706
	900	0.849	21.00	-0.654	22.16	-0.678	20.36	-0.691
	1000	0.773	19.98	-0.699	21.75	-0.662	17.36	-0.760
Topo- chemiese (min ⁻¹)	500	1.261	0.085	-3.027	0.076	-3.119	0.094	-3.066
	600	1.140	0.119	-2.893	0.128	-2.925	0.133	-2.876
	700	1.033	0.450	-2.347	0.341	-2.362	0.435	-2.467
	800	0.928	1.164	-2.035	0.922	-1.934	1.532	-1.815
	900	0.849	2.111	-1.683	2.074	-1.675	1.812	-1.742
	1000	0.773	2.392	-1.621	2.504	-1.601	1.911	-1.719

Nota Vir die paraboliese wet moet eintlik $\log(k^2)$ vs $\frac{1}{T}$ geplaas word, om die eenhede van k (min⁻¹) dieselfde te hou vir die drie gevalle. Vermenigvuldiging van die helling met 2 (soos verkry uit tabelle B2-2) gee dieselfde waarde vir E_a . Dit is in hierdie geval gedoen. Tabel B2-3 gee dus die gekorrigeerde E_a -waardes aan.

Figuur B2-2(a)

Bepaling van E_a — $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ — Waterstof

$\log k$ teen $\frac{1}{T}$

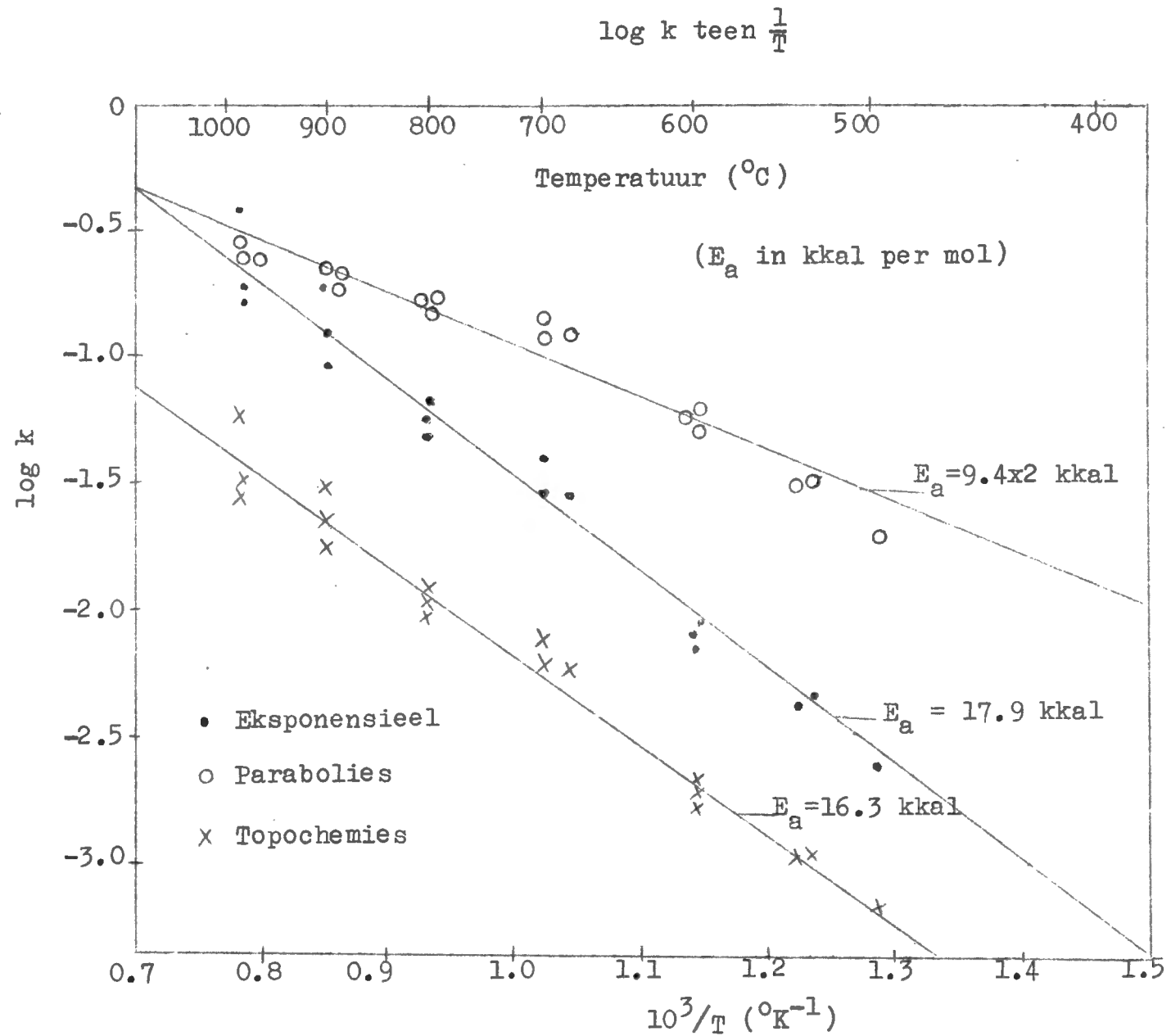


(b) $(-1'' + \frac{1}{2}'')$ -fraksie

Wet	Temp. (°C)	$\frac{10^3}{T(^{\circ}\text{K}-1)}$	$k \times 10^2$	$\log k$	$k \times 10^2$	$\log k$	$k \times 10^2$	$\log k$
Ekspo- nensiële (min ⁻¹)	500	1.232	0.442	-2.249	0.564	-2.613	0.449	-2.348
	600	1.143	0.845	-2.036	0.751	-2.073	0.921	-2.124
	700	1.030	2.962	-1.528	2.791	-1.554	4.115	-1.386
	800	0.928	6.335	-1.284	6.181	-1.209	5.198	-1.198
	900	0.851	9.382	-0.727	18.76	-0.921	12.00	-1.028
	1000	0.784	37.50	-0.744	17.15	-0.426	18.03	-0.766
Para- boliese (min ^{-1/2})	500	1.232	3.217	-1.378	4.185	-1.698	3.215	-1.493
	600	1.143	5.868	-1.204	5.260	-1.232	6.252	-1.279
	700	1.030	12.15	-0.916	12.27	-0.911	13.98	-0.854
	800	0.928	16.02	-0.807	16.20	-0.791	15.61	-0.795
	900	0.851	19.28	-0.670	21.38	-0.684	20.69	-0.715
	1000	0.784	29.06	-0.621	24.02	-0.537	23.92	-0.619
Topo- chemiese (min ⁻¹)	500	1.232	0.104	-2.870	0.135	-3.222	0.107	-2.971
	600	1.143	0.197	-2.672	0.175	-2.706	0.213	-2.757
	700	1.030	0.614	-2.212	0.593	-2.227	0.809	-2.092
	800	0.928	1.188	-1.989	1.150	-1.939	1.025	-1.925
	900	0.851	1.762	-1.524	2.99	-1.655	2.22	-1.754
	1000	0.784	5.89	-1.503	3.02	-1.230	3.14	-1.520

Figuur B2-2(b)

Bepaling van E_a — $(-1'' + \frac{1}{2}'')$ — Waterstof

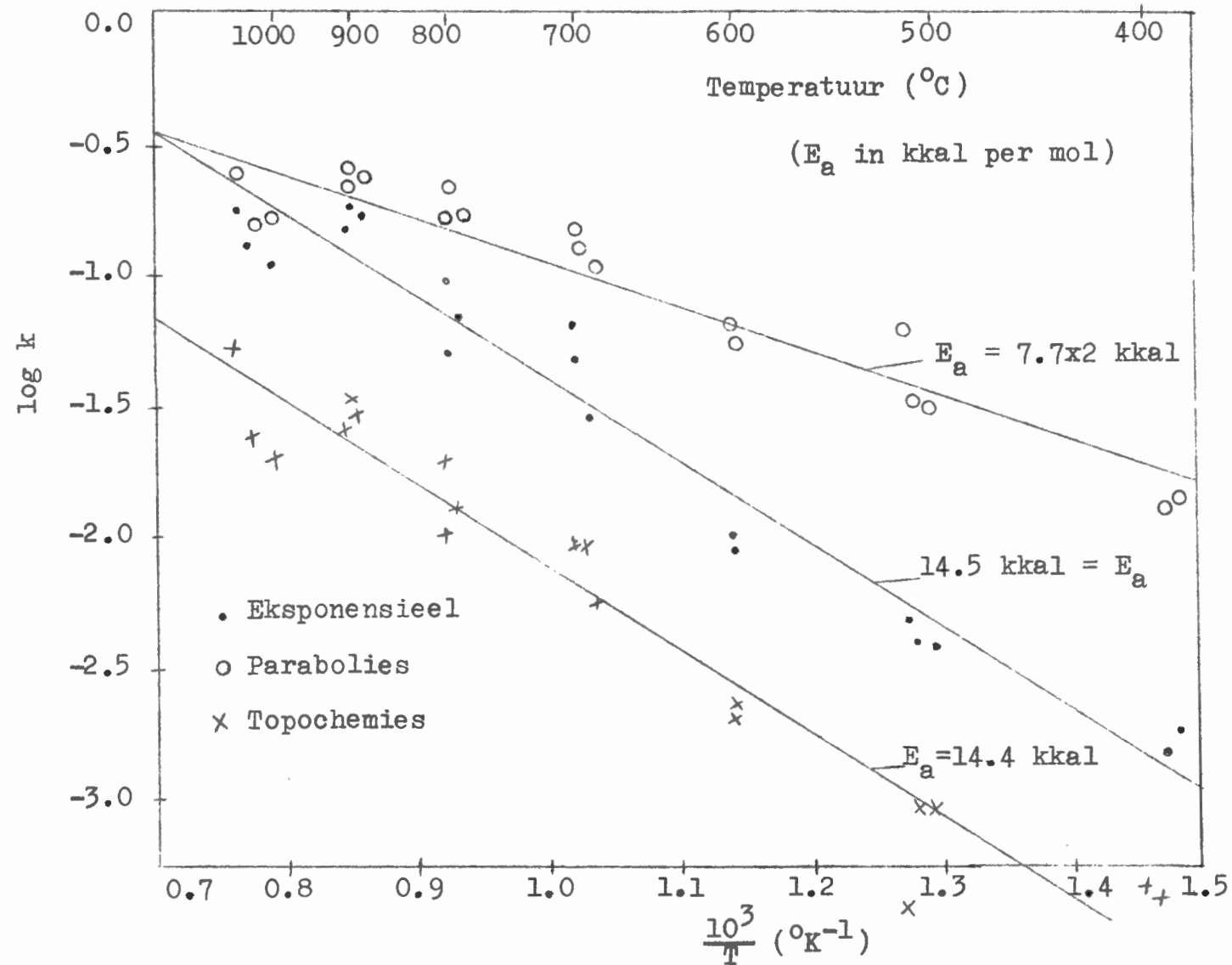


(c) $(-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}'')$ -fraksie

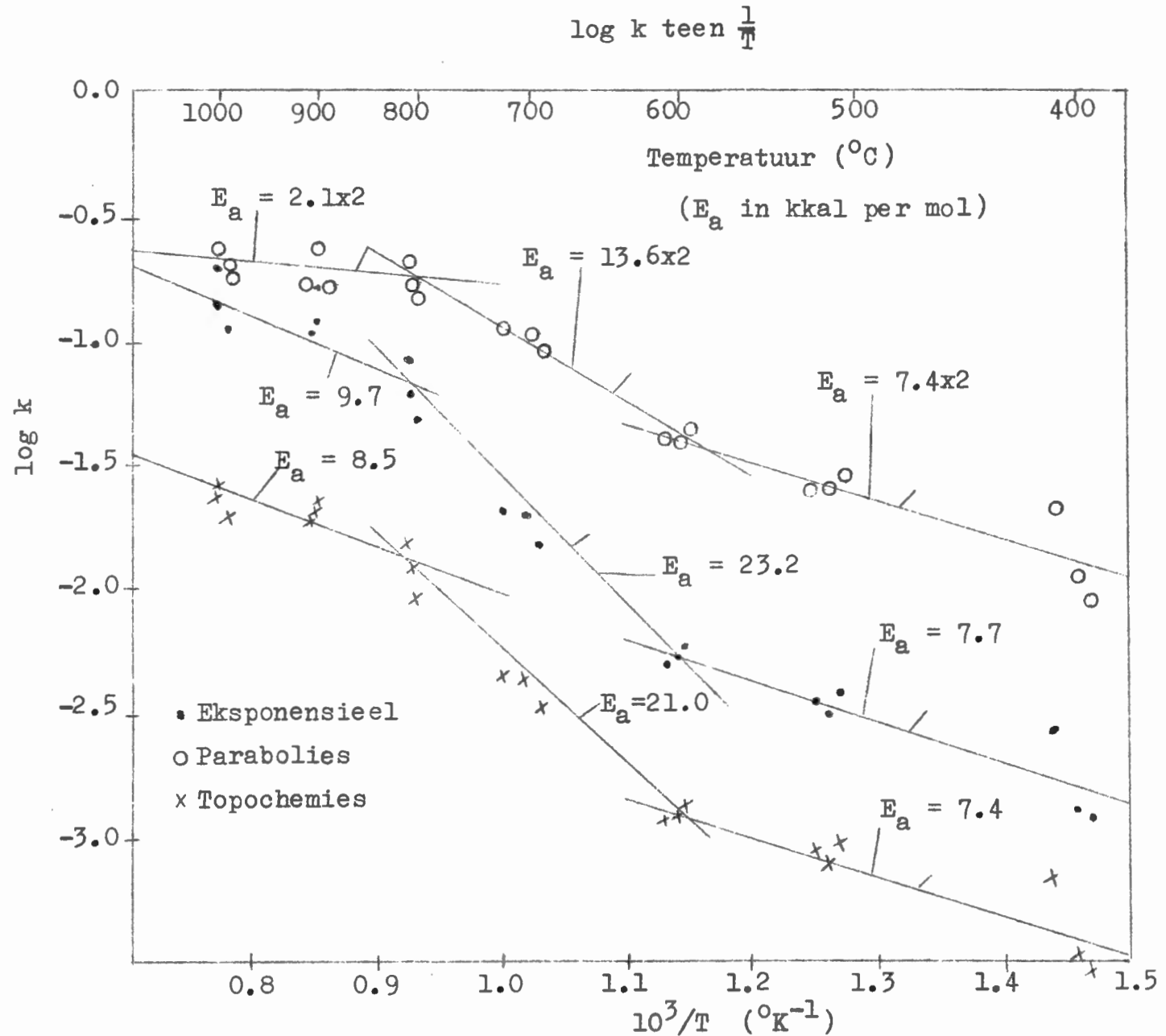
Wet	Temp. (°C)	$\frac{10^3}{T(^{\circ}\text{K}-1)}$	$k \times 10^2$	log k	$k \times 10^2$	log k	$k \times 10^2$	log k
Ekspo- nensiële (min ⁻¹)	500	1.282	0.470	-2.328	0.382	-2.418	0.392	-2.407
	600	1.141	0.988	-2.005	0.905	-2.043		
	700	1.024	4.705	-1.328	4.800	-1.319	2.692	-1.570
	800	0.926	9.585	-1.019	6.667	-1.176	4.922	-1.308
	900	0.851	14.60	-0.836	18.98	-0.700	16.72	-0.777
	1000	0.777	11.12	-0.955	14.46	-0.839	35.65	-0.449
Para- boliese (min ^{-½})	500	1.282	3.063	-1.514	3.366	-1.473	3.112	-1.507
	600	1.141	6.285	-1.202	5.863	-1.232		
	700	1.024	14.08	-0.851	13.63	-0.866	10.46	-0.981
	800	0.926	15.47	-0.810	17.13	-0.766	21.62	-0.665
	900	0.851	23.69	-0.625	21.02	-0.677	24.57	-0.610
	1000	0.777	16.19	-0.791	15.06	-0.822	24.54	-0.610
Topo- chemiese (min ⁻¹)	500	1.282	0.095	-3.022	0.112	-2.951	0.092	-3.036
	600	1.141	0.227	-2.644	0.208	-2.682		
	700	1.024	0.921	-2.036	0.924	-2.034	0.545	-2.264
	800	0.926	0.981	-2.008	1.283	-1.892	1.905	-1.720
	900	0.851	2.916	-1.535	2.600	-1.585	3.280	-1.484
	1000	0.777	1.990	-1.701	2.372	-1.625	5.210	-1.283

Figuur B2-2(c) Bepaling van $E_a - (-\frac{1}{2}'' + \frac{1}{4}'')$ - Waterstof

log k teen $\frac{1}{T}$



Figuur B2-2(a) Bepaling van E_a - $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ - Waterstof



Tabel B2-3

Besonderhede van die Regressielyne $(-1\frac{1}{2}''+1'')$ -ertsfraksie

Wet	Temp.-gebied ($^{\circ}\text{C}$)	b	a	c	Ea $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
Eksponensiële	400 - 1000	-3.11	+1.55	-0.97	14.25
	400 - 600	-1.68	-0.35	-0.92	7.66
	600 - 800	-5.06	+3.50	-0.99	23.17
	800 - 1000	-2.13	+0.79	-0.87	9.74
Paraboliese	400 - 1000	-1.97	+0.95	-0.97	18.08
	400 - 600	-1.61	+0.43	-0.93	14.70
	600 - 800	-2.98	+2.02	-0.98	27.26
	800 - 1000	-0.46	-0.33	-0.51	4.18
Topochemiese	400 - 1000	-2.86	+0.61	-0.97	13.10
	400 - 600	-1.62	-1.04	-0.92	7.43
	600 - 800	-4.60	+2.35	-0.99	21.04
	800 - 1000	-1.86	-0.18	-0.86	8.49

 $(-1''+\frac{1}{2}'')$ -fraksie

Eksponensiële	500 - 1000	-3.92	+2.44	-0.988	17.93
Paraboliese	500 - 1000	-2.05	+1.08	-0.974	18.78
Topochemiese	500 - 1000	-3.56	+1.39	0.989	16.32

 $(-\frac{1}{2}''+\frac{1}{4}'')$ -fraksie

Eksponensiële	400 - 1000	-3.16	+1.75	-0.97	14.46
Paraboliese	400 - 1000	-1.68	+0.73	-0.938	15.42
Topochemiese	400 - 1000	-3.15	+1.03	-0.97	14.41

b = helling

a = afsnit

c = korrelasiekoëffisiënt

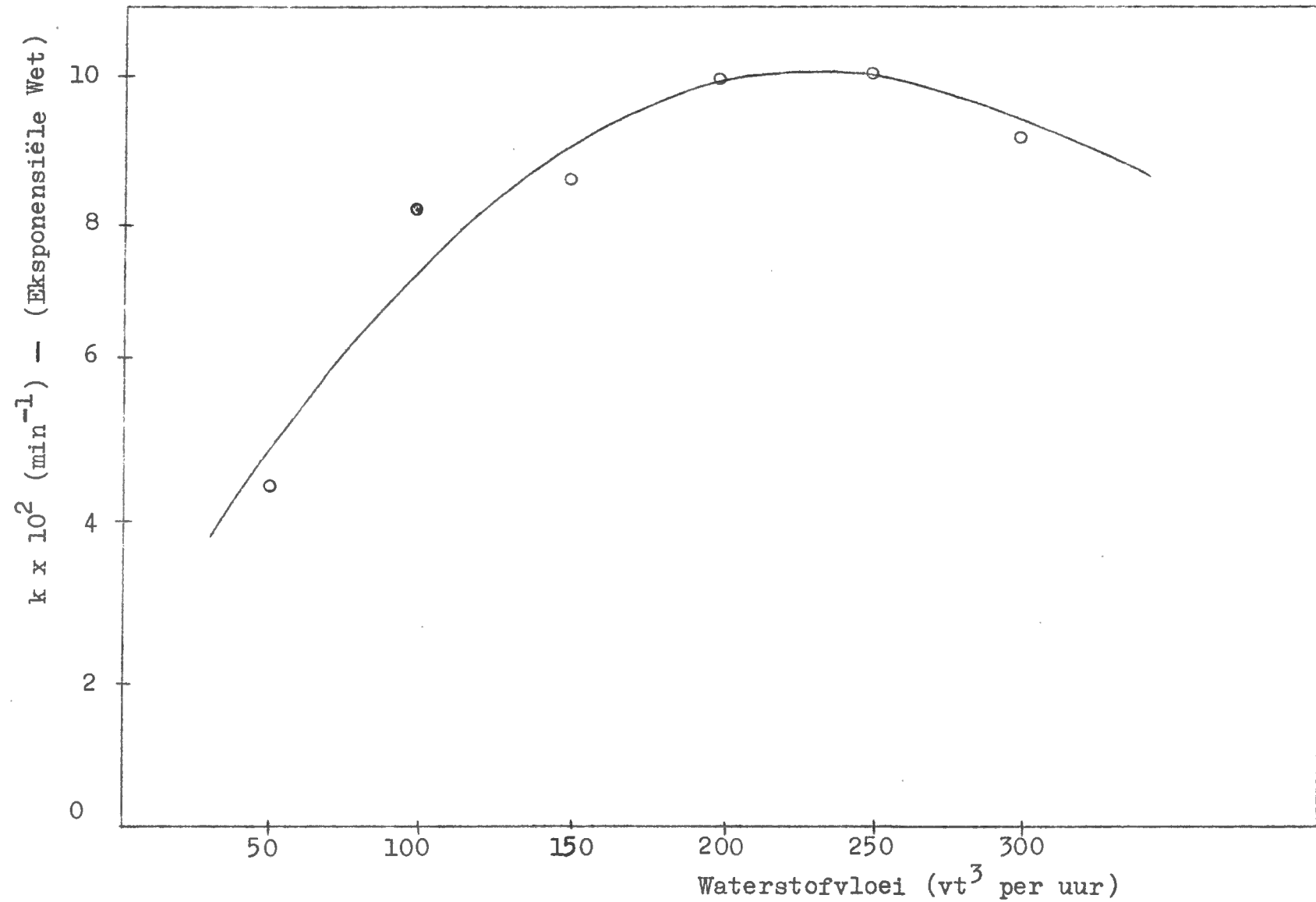
Ea = aktiveringsenergie

LITERATUURVERWYSINGS

1. ORTLEPP, R.J. - Verslag aan die Natuurlike Bronne Ontwikkelingsraad - 'n Oorsig in: Min. Ind. Rev., 107 (6), (1963), p.19.
2. „Quarterly Bulletin of Steel Statistics for Europe" - (1958-68) - Uitgegee deur die V.V.O.
3. „World Mining - Catalog, Survey & Directory No." - (1960-68).
4. SULLY, A.H. - „Metallurgy of the Rarer Metals - 3, Manganese" - Butterworths Scientific Publications, London, (1955), 305p.
5. „Minerale van S.A." - Driemaandelikse Verslag van Dept. Mynbou (1958-68).
6. „Coal, Gold and Base Minerals of S.A.", (1958-68).
7. TSYLEV, L.M. (red.) - „The Smelting of Ferro-alloys in the Blast Furnace using Oxygen-enriched Blast" - Pergamon Press, (1963). (Uit Russies vertaal deur C.M. Burnell.)
8. STEPHENSON, R.L. - J. Metals, 21, (1969), 49p.
9. YAGIHASHI, T., en ASADA, K. et. al. - Tetsu-to-Hagané Overseas, 4, (1969), 11p.
10. BARNER, H.E. en MANTELL, C.L. - Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 7, (1968), p. 285.
11. HEYWOOD, H. - Supp. to Inst. Chem. Eng. Trans., (1947), 25, p. 14.
12. COGHILL, W.H. - in „Textbook of Ore Dressing" - Richards en Locke, Derde Uitgawe, (1940), p. 475 - New York en London, McGraw-Hill,
13. KINGERY, W.D. (red.) - in „Kinetics of High Temperature Processes", p.1 - Technology Press of M.I.T. en John Wiley and Sons, New York, (1959), 326p.

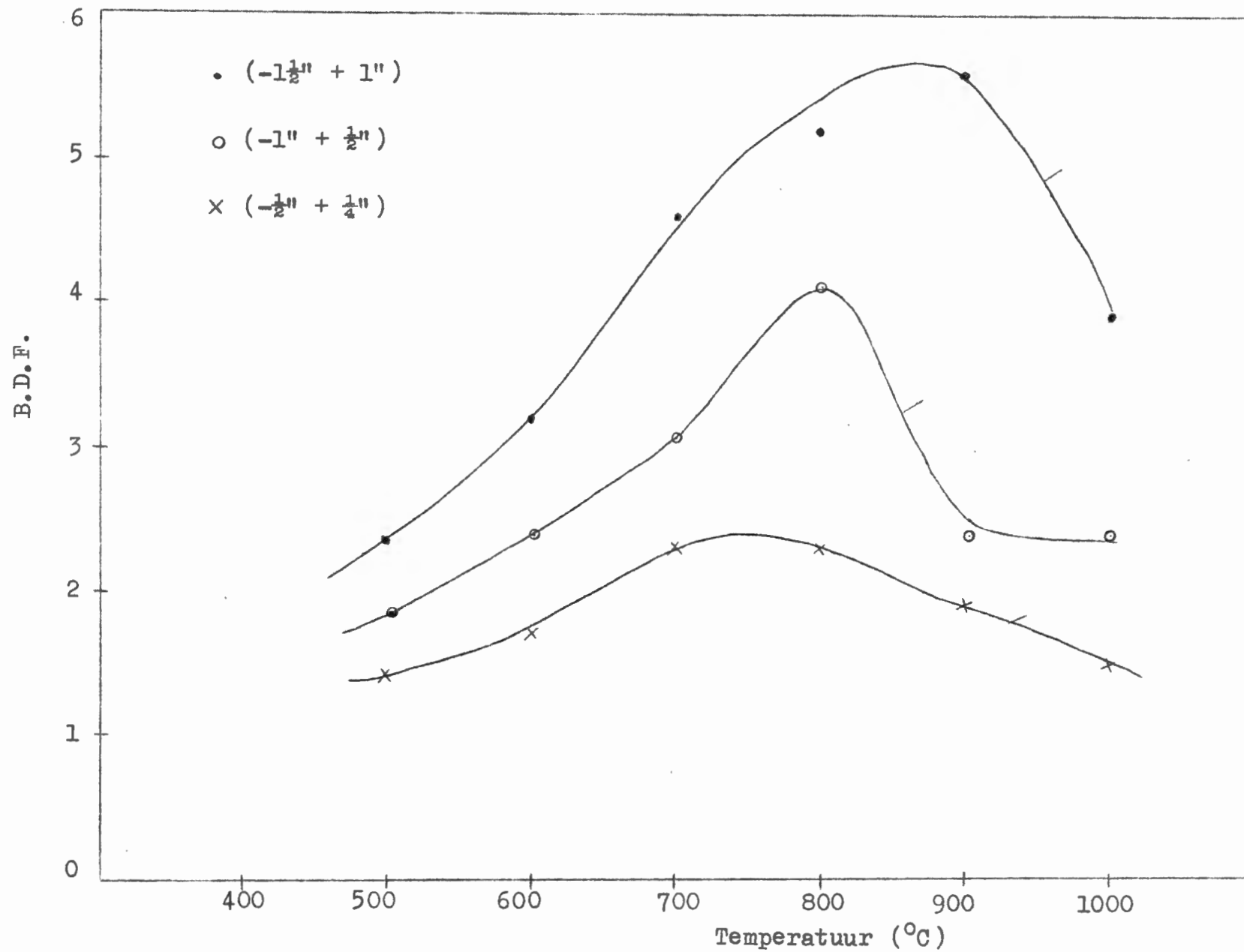
14. THIELE, E.W. - Ind. Eng. Chem., 31, (1939), p. 916.
15. WICKE, E. en HEDDEN, K. - Zeitschr für Electrochemie, (1953),
vol. 57, p. 636.
16. WEN, C.Y. - Ind. & Eng. Chem., 60 (9), (1968), p. 34.
17. LEVENSPIEL, O. - "Chemical Reaction Engineering", (1962),
John Wiley, New York, hfst. 12, 501p.
18. TENENBAUM, M., en JOSEPH, T.L. - Trans. A.I.M.E. - Iron and
Steel Division, 135, (1939), p. 59.
19. Diepschlag - Archiv. Eisenhüttenwesen, (Nov. 1936), p. 179.
20. Avery - Trans. A.I.M.E., (1938) v. 131, p. 102.
21. "Physical Chemistry of Process Metallurgy" - Discussions of
the Faraday Society, no. 4 (1948) - Deel II - "Roasting and
Reduction Processes", 344p.
22. BODSWORTH, C. - "Physical Chemistry of Iron and Steel Manu-
facture", 1963, Longmans, Great Britain, 497p.
23. BISWAS, A.K. en BASHFORTH, G.R. - "The Physical Chemistry of
Metall. Processes", London, Chapman-Hall, (1962) - hfst.
XVIII.
24. EDSTRÖM, J.O. - Jernkontorets Annalen, (1958), vol. 142, p.
401.
25. SETH, B.B.L. - J.I.S.I., 207, (Aug. 1969), p. 1104.
26. BEETON, T.B. - Ph.D.-thesis (1962), - Witwatersrandse Univer-
siteit, S.A. - "The Measurement of Reducibility of Iron Ores
and Sinter and the Correlation of these Values with Blast
Furnace Performance".

Figuur B2-3 Bepaling van Kritiese Vloeisnelheid
Tabel 5-4(b) vir $(-1'' + \frac{1}{2}'')$ -fraksie



Figuur B2-4
Tabel 5-5(a)

Verbrokkelingsfaktor teen Temperatuur
(Waterstof)



Figuur B2-5
Tabel 5-5(a)

Totale Gewigsverlies teen Reduksietemperatuur
(Waterstof)

