

**DIE GEBRUIK VAN BARIUMSULFIED OM
SULFATE UIT SUUR INDUSTRIËLE
UITVLOEISELS TE VERWYDER**



TESIS INGELEWER VIR DIE GRAAD
MAGISTER IN CHEMIESE INGENIEURSWESE AAN DIE
UNIVERSITEIT VAN STELLENBOSH

1984

Where there is much desire to learn,
there of necessity will be much arguing,
much writing, many opinions;
for opinions in good men is but knowledge in the making.

JOHN MILTON

SAMEVATTING

'n Opname is gemaak van die omvang en samestelling van suur industriële uitvloeisels in Suid-Afrika. 'n Prosesvloei-diagram word voorgestel vir die gebruik van bariumsulfied om sulfate uit suur industriële uitvloeisels te verwyder en as bariumsulfaat te presipiteer. Besinking en filtrasie word gebruik om die bariumsulfaat te herwin. Die flukskromme vir die besinking van bariumsulfaat en die filtrasie-eienskappe van bariumsulfaat word gegee. Sulfiede word as H_2S uit die water gestroop. Vergelykings word gegee om die stroping van H_2S , met hersirkulasie, te optimiseer. Die reduksie van bariumsulfaat met koolstof word bespreek aan die hand van 'n kinetiese model. Die invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die reduksieproses is bepaal.

SYNOPSIS

A survey has been carried out of the quantities and compositions of acidic industrial effluents in South Africa. A process flow diagram for the removal of sulphates from acidic industrial effluents using barium sulphide, is given. The sulphates are precipitated as barium sulphate. The barium sulphate is recovered by settling and filtration. The flux curve and filtration properties for barium sulphate was determined. Sulphides present in the water are stripped as H_2S . Equations for stripping H_2S from water utilizing recirculation, can be implemented for the optimization of the stripping process. The reduction of barium sulphate with carbon is discussed by means of a kinetic model. The influence of Fe_2O_3 , SiO_2 and Al_2O_3 on the reduction process has been determined.

BEDANKINGS

Die volgende persone word bedank vir hul bydraes.

Mnr. F.L.D. Cloete (Studieleier)

Dr. L.R.J. van Vuuren (Eksterne Eksaminator)

Mnr. J.P. Maree

Mev. M. Pelser

Die Hoofdirekteur, Nasionale Instituut vir Watervorsing, WNNR,
vir die gebruik van laboratoriumfasiliteite.

'n Spesiale dank aan Irma vir al die geduld en aanmoediging.

Bystand is deur die volgende instansies van die WNNR verleen vir die verkryging van eksperimentele resultate.

X-straaldiffraksies - Nasionale Instituut vir Materiaalnavorsing.

Partikel distribusie - Chemiese Ingenieurswese Navorsingsgroepe.

I N H O U D

1. INLEIDING	1
2. DIE OMVANG EN OORSPRONG VAN SUUR INDUSTRIËLE UITVLOEISELS	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Oorsprong van suur industriële uitvloeisels	3
2.3 Samestelling en hoeveelhede van industriële water	5
2.4 Standaarde vir nywerheidsafvalwater en uitvloeisels	8
3. PROSESBEKRYWING	11
3.1 Inleiding	11
3.2 Bespreking van die voorgestelde prosesvloei-diagram	11
4. SULFAATVERWYDERING DEUR PRESIPITASIE VAN BARIUMSULFAAT EN DIE HERWINNING VAN BARIUMSULFAAT	16
4.1 Inleiding	16
A TEORIE	
4.2 Presipitasie van bariumsulfaat	16
4.3 Herwinning van bariumsulfaat	19
4.3.1 Besinking van bariumsulfaat	19
4.3.2 Filtrasie van bariumsulfaat	20
B EKSPERIMENTEEL	
4.4 Eksperimentele prosedure	22
4.5 Bespreking van eksperimentele resultate	24
4.5.1 Sulfaatverwydering	24
4.5.2 Besinkingseienskappe van bariumsulfaat	24
4.5.3 Filtrasie-eienskappe van bariumsulfaat	30
4.5.4 Bariumverliese	34
5. CHEMIE VAN SWAWELKOMPONENTE EN HUL VERWYDERING UIT WATER	36
5.1 Inleiding	36
A TEORIE	
5.2 Ewewigskemie van swawelkomponente	36
5.3 Fisiese chemie van stroping	44
5.4 Die verwydering van swawelkomponente uit proseswater	46
5.4.1 Chemiese verwydering	46
5.4.2 Fisiese verwydering	47

II

5.5	Stroping van H_2S met hersirkulasie	47
	B EKSPERIMENTEEL	
5.6	Eksperimentele prosedure	55
5.7	Bespreking van resultate	57
6.	TERMODINAMIKA EN KINETIKA VAN DIE REDUKSIE VAN BARIUMSULFAAT	62
6.1	Inleiding	62
	A TEORIE	
6.2	Algemene proses vir die reduksie van bariumsulfaat	62
6.3	Koolstofgassifikasie	64
6.4	Kinetika van bariumsulfaatreduksie	65
6.5	Die invloed van onsuierhede op die reduksie van bariumsulfaat	67
6.5.1	Die sisteem $BaSO_4 - Fe_2O_3 - C$	68
6.5.2	Die sisteem $BaSO_4 - SiO_2 - C$	71
6.5.3	Die sisteem $BaSO_4 - Al_2O_3 - C$	71
	B EKSPERIMENTEEL	
6.6	Eksperimentele prosedure	71
6.6.1	Monstervoorbereiding	71
6.6.2	Termografiese analyses	72
6.7	Bespreking van eksperimentele resultate	75
6.7.1	$BaSO_4 - C$ - sisteem	75
6.7.1.1	Temperatuur afhanklikheid van die reaksie	75
6.7.1.2	Kinetiese model vir die $BaSO_4 - C$ - sisteem	78
6.7.1.3	Reaksiemeganisme vir die $BaSO_4 - C$ - sisteem	87
6.7.2	Die effek van onsuierhede op die reduksie van bariumsulfaat met grafiet	89
6.7.3	Die invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die reduksietempo van bariumsulfaat	90
6.7.4	Invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die persentasie wateroplosbare barium	96
7.	GEVOLGTREKKINGS EN AANBEVELINGS	98
7.1	Gevolgtrekkings	98
7.2	Aanbevelings	99
	VERWYSINGS	100
	SIMBOLE	107
	BYLAE A	109
	BYLAE B	113
	BYLAE C	137

HOOFSTUK 1

INLEIDING

Hoe optimisties kan 'n mens wees teenoor die beskikbaarheid van water in Suid-Afrika?

Die geprojekteerde jaarlikse aanvraag vir industriële en huishoudelike water sal styg van 2600 miljoen kubieke meter (1980) tot 11 600 miljoen kubieke meter (2020). Gedurende dieselfde tydperk sal die aanvraag vir besproeiing styg van 7 500 miljoen kubieke meter tot 16 000 miljoen kubieke meter. Die industrie sal terselfdertyd 60% tot 70% van hul water inname stort in ons watersisteme. (Claasens, 1984). Die grootste probleem waarvoor ons te staan sal kom in die komende dekades, sal wees hoe om groot hoeveelhede industriële, riool en myn uitvloeiels terug te voer as 'n integrale deel van ons land se waterbronne.

Met die daarstelling van die Waterwet in 1956 is die toekomstige watertekorte in Suid-Afrika besef. Dit is allerweë besef dat hergebruik die sleutelwoord sal wees vir die toekoms. Dit word dan ook as sulks in die Waterwet vervat dat dit verpligtend is dat uitvloeiels so behandel sal word dat dit geskik is vir verdere gebruik. Tot en met 1984 het die Waterwet sodanig verander dat geen industrie onverskillig kan staan teenoor uitvloeiels nie.

Die toenemende besef van die waarde van ons waterbronne, bring mee dat daar gedurig oplossings gevind moet word vir die behandeling van industriële uitvloeiels. Groot sukses is al behaal om die kwaliteit van industriële uitvloeiels te verbeter, maar tog is daar sekere tipes uitvloeiels wat uiters moeilik is om te behandel. Hier kan veral die waters genoem word wat hoë konsentrasies sulfate bevat. In die oorgrootte meerderheid van hierdie waters is die sulfate geassosieer met swawelsuur, wat tot gevolg het dat die waters 'n lae pH het. Dit is dan ook die behandeling en herwinning van sulfaatwaters wat as inspirasie gedien het vir hierdie tesis.

Alhoewel verskillende bariumsoute al voorheen voorgestel is vir waterbehandeling, was daar nog min sukses ten opsigte van 'n praktiese toepassing. Deur gebruik te maak van bariumsulfied, het ek besef dat 'n totaal nuwe proses ontwikkel moes word wat 'n nuwe rigting sou inslaan in die behandeling van industriële uitvloeiels. Die idee om bariumsulfied te gebruik, kan dus beskou word as 'n unieke gedagte in die veld van waterbehandeling.

As uitgangspunt het ek derhalwe die stelling gemaak dat bariumsulfied gebruik kan word om sulfate uit suur industriële uitvloeiels te verwyder. Die doel van hierdie tesis was dus om 'n proses te ontwikkel waar bariumsulfied gebruik word om sulfate uit suur industriële uitvloeiels te verwyder. Die bedryf van 'n toetsaanleg is egter nie vervat in die omvang van hierdie tesis nie.

* * *

HOOFSTUK 2

DIE OMVANG EN OORSPRONG VAN SUUR INDUSTRIËLE UITVLOEISELS

2.1 INLEIDING

Suur industriële uitvloeiels is een van Suid-Afrika se grootste potensiële waterbesoedelingsprobleme en kan hoofsaaklik in twee groepe verdeel word, naamlik suur proseswater en suur mynwater. Enkele voorbeelde van suur proseswater is dié afkomstig van uraan- en elektroplate= ringsprosesse, ploffstofnywerheid, suurbehandeling van staal en prosesse waar swawelsuur gebruik word. Die grootste bron van besoedeling is egter suur mynwaters. Suur mynwaters kom voor waar pirietformasies in kontak kom met lug en suur sulfaatwaters tot gevolg het.

2.2 OORSPRONG VAN SUUR INDUSTRIËLE UITVLOEISELS

Industriële water word vir die doel van hierdie bespreking gedefinieer as enige proseswater wat nie verdere toepassings het in 'n proses nie en wat, hetsy verdun of geneutraliseer, uiteindelik as afvalwater gestort word. Sypelwater wat in myne voorkom en afloopwater vanaf mynhope word ook gereken as industriële uitvloeiels vir die doel van hierdie bespreking.

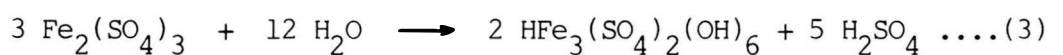
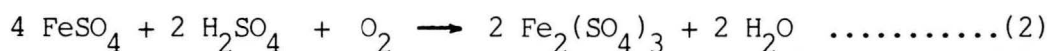
Piriet kom voor in twee van Suid-Afrika se grootste mynbou sektore, naamlik goud en steenkool. Goudmyne is veral aan die Witwatersrand gekonsentreer wat tot gevolg het dat ongeveer 80 km² mynhope hier voorkom. Hierdie gebied is derhalwe verantwoordelik vir die grootste volume suur mynwater in Suid-Afrika.

Steenkoolafsettings kan tot 2,5% piriet bevat wat 'n verdere bron van suur mynwater in veral Oos-Transvaal en Noord-Natal is. Die terrein in Oos-Transvaal is oor die algemeen plat. Groot hoeveelhede van hierdie water kom na die oppervlakte en vind hul weg na strome en riviere. Baie water bly egter

ondergronds, veral waar mynbou-aktiwiteite gestaak is. In Noord-Natal is meeste van die steenkoolafsettings in heuwelagtige gebiede en dagsoom teen die heuwelhange. Daar is dus oor die algemeen meer puntbronne van suur mynwater as in Oos-Transvaal, alhoewel die volumes kleiner is. Dit maak die bekamping van waterbesoedeling soveel moeiliker.

Gouderts wat in Transvaal gemyn word, kan tot soveel as 8% piriet bevat. Met die ontginning van goud en steenkool is piriet dus verantwoordelik vir die vorming van suur mynwaters.

Die oksidasie van piriet kom hoofsaaklik in drie stappe voor, waarvan die eerste twee stappe oksidasie is terwyl die derde stap hidrolise is. (Thompson, 1980). Die drie stappe kan as volg voorgestel word:



Alhoewel reaksie (1) in die afwesigheid van bakterieë kan plaasvind, het bakterieë tog 'n versnellende aksie op die reaksie. Bakterieë soos onder andere *Thiobacillus ferrooxidans* is in staat om yster en swawelkomponente te oksideer vir energiebehoefte. Aerobiese toestande is noodsaaklik vir oksidasiereaksies (1) en (2) terwyl (3) onder anaerobiese toestande kan plaasvind. Dit is ook hierdie reaksie wat die meeste swawelsuur produseer. Onderzoek op 'n uitgewerkte mynhoop het getoon dat tot soveel as 7065 ton suiwer swawelsuur per jaar afkomstig kan wees van so 'n mynhoop. (Kempe, 1982). Hierdie waters is derhalwe uiters korrosief wat op sigself 'n enorme probleem in die nywerheid is.

2.3 SAMESTELLING EN HOEEVELHEDE VAN INDUSTRIËLE WATER

Dit is uiters moeilik om 'n oorsig te gee van die samestellings van ongeneutraliseerde industriële water. Analises van sulke waters is nie algemeen beskikbaar nie en die aard en omstandighede vir die ontstaan van industriële water veroorsaak dat wyd uiteenlopende samestellings die resultaat is.

'n Onderzoek na myne (Departement van Omgewingsake), uraanherwinnings- en elektroplateringsprosesse (Ongepubliseerde data, WNNR) en staalnywerhede (Persoonlike skakeling met firmas) toon dat konserwatief 200 Mℓ industriële water per dag afgevoer word na riviere en sliedamme. Die meerderheid van die nywerhede se uitskotwater kom voor in die Vaalriviergebied wat water voorsien aan die Pretoria-Witwatersrand-Vereeniging-Sasolburggebied (PWVS). As gevolg van die groot hoeveelhede opgeloste stowwe in die water, word 'n enorme soutbelading op die omliggende watervoorsieningsaanlegte geplaas.

Tabel 1 gee 'n aanduiding van die samestelling van 'n paar industriële waters. Hieruit kan duidelik gesien word hoe uiteenlopend die samestelling van industriële water kan wees. Die ondersoek het getoon dat sulfaatkonsentrasies kan wissel van 200 tot 26 000 mg/ℓ.

Hier kan veral melding gemaak word van Rössing Uraan. 'n Uitvloei van 10 Mℓ/dag is hier beskikbaar met 'n sulfaatkonsentrasie van 23 000 mg/ℓ. Die behandeling van hierdie water het veral meriete as in ag geneem word dat water wat aangekoop moet word, duur is.

Tabel 2 gee 'n oorsig van myne met sulfaatkonsentrasies groter as 500 mg/ℓ. In al die gevalle is die pH van die water laer as pH 3 (Departement van Omgewingsake).

TABEL 1 Samestellings van 'n paar industriële uitvloeisels

	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	2,7	1,8	2,0	1,7	1,7	2,6	2,5	2,0
Ca	30	470	800	500	290	1	**	75
Mg	10	180	660	620	1 300	1 280	**	244
Na	5	95	27	260	1 200	86	**	986
Fe	250	650	4 600	720	1 420	930	5 000	178
Al	90	100	200	850	880	530	**	270
SO ₄ ²⁻	1 150	4 860	13 390	26 130	23 000	11 010	1 200	2 364
Cl	5	1	**	160	1 000	27	**	191
TOS	1 800	7 600	22 500	**	31 913	**	5 900	19 620

Konsentrasies in mg/l

** - Gegewens nie beskikbaar nie

TOVS - Totale opgeloste vaste stowwe

1,2,3 - Sypelwater in goudmyne (Departement van Omgewingsake)

4,5 - Uraanproseswater (Ongepubliseerde data, WNNR)

6 - Steenkoolmyn (Departement van Omgewingsake)

7 - Staalnywerheid (Persoonlike gesprek)

8 - Plofstofnywerheid (Persoonlike gesprek)

TABEL 2 'n Oorsig van myne met sulfaatkonsentrasies groter as 500 mg/l (Data volgens Departement van Omgewingsake)

MYN	SO ₄ ⁼ (mg/l)	Vloei (ML/d)
Buffelsfontein	500	5
Hartebeesfontein	800	13
Vaalreefs (uraanproses)	26 130	**
President Steyn	1 800	2
Western Holdings	1 800	2
President Brand	1 000	0,5
E R P M	2 000	45
Durban Roodepoort	2 000	11
Randfontein Estates	1 500	14
Western Deep Levels	1 000	2
Blyvooruitzicht	700	**
Rössing Uraan	23 000	10
Natal Anthracite Collieries	800	10
Vryheid Coronation	1 100	1,5
Durban Navigation Collieries	1 500	1,5

** – Gegevens nie beskikbaar nie

2.4 **STANDAARDE VIR NYWERHEIDSAFVALWATER EN UTVLOEISELS**

Die Waterwet van 1956 het die volgende beginsels ten doel –

- (a) beskerming van die waterbronne van Suid-Afrika
- (b) maksimum benutting van hierdie bronne, en
- (c) beskerming van openbare en private waters teen besoedeling.

Artikel 21 van die Waterwet is sekerlik die belangrikste. Dit handel oor die beheer en uitstort van uitvloeisels as gevolg van die gebruik van water vir industriële prosesse. Vereistes wat onder andere gestel word is:

- (a) Behandeling van industriële uitvloeisel sal 'n integrale deel vorm van die proses.
- (b) Enige water, na gebruik vir industriële prosesse, sal behandel word om aan standarde te voldoen soos gepubliseer in die Staatskoerant.
- (c) Enige industriële uitvloeisels wat nie aan die voorgeskrewe standarde voldoen nie, mag gestort word indien die nodige toestemming daarvoor verkry is.

Indien die vereistes van die Waterwet nie nagekom word nie, en dit 'n misdryf is ten opsigte van die regulasies van hierdie Wet, is dit strafbaar.

Opgawes van ontledings en vloeitempo's van ondergrondse water wat na die oppervlakte gepomp word, moet deur die bestuurder van 'n myn of bedryf, twee keer per jaar aan die sekretaris voorgelê word om wintertoestande (einde van September) en somertoestande (einde van Maart) weer te gee. In die geval van uitvloeisels, uitgesonderd riooluitvloeisels, moet opgawes van ontledings en vloeitempo's jaarliks voorgelê word, soos aan die einde van Maart. Opgawes ten opsigte van riooluitvloeisels moet kwartaalliks voorgelê word.

TABEL 3 Algemene standaarde vir industriële uitvloeiels

	Konsentrasie (mg/l)
pH	5,5 – 9,5
Totale opgeloste stowwe	500 bo inlaat
Vastestowwe in suspensie	25
Sianiede as CN	0,5
Arseen as As	0,5
Boor as B	1,0
Seswaardige chroom as Cr	0,05
Totale chroom as Cr	0,5
Koper as Cu	1,0
Fluoriede as F	1,0
Lood as Pb	1,0
Natrium as Na	90 bo inlaat
Sink as Zn	5,0
Sulfiede as S	1,0

Tabel 3 gee 'n oorsig van die algemene standarde van toepassing op industriële uitvloeiels (Staatskoerant, 5 April 1962, Staatskoerant, 28 Mei 1971 en Staatskoerant, 1 Augustus 1980).

Indien die inlaatwater nie openbare water is nie, mag sodanige afvalwater of uitvloeisel nie totale opgeloste vaste stowwe in so 'n mate bevat dat dit as gevolg van die beskikking van die afvalwater of uitvloeisel die totale inhoud aan opgeloste vaste stowwe van enige openbare of private water, insluitende ondergrondse water, so sal verhoog dat dit minder geskik gemaak word vir die doeleindes waarvoor dit gewoonlik gebruik word deur ander persone.

Indien die totale opgeloste stowwe, soos in Tabel 3 aangedui, geneem word as bestaande net uit sulfate (wat onwaarskynlik is) kan gesien word uit Tabelle 1 en 2 dat industriële uitvloeiels 'n probleem kan wees. Daar word baie gebruik gemaak van die metode om industriële water te verdun om aan die voorgeskrewe standarde te voldoen.

* * *

HOOFSTUK 3**PROSESBEKRYWING****3.1 INLEIDING**

As basis vir hierdie navorsingsprojek, is 'n prosesvloei-diagram opgestel wat die verskillende ondersoekgebiede identifiseer. Die doel van hierdie prosesvloei-diagram kan gesien word as 'n eerste stap vir die bedryf van 'n toetsaanleg.

Die resultate vervat in hierdie navorsingsprojek is gebaseer op laboratoriumwerk wat die grondslag lê vir verdere evaluasies, veral ten opsigte van die bedryf van 'n toetsaanleg.

3.2 BESPREKING VAN DIE VOORGESTELDE PROSESVLOEIDIAGRAM

Die voorgestelde prosesvloei-diagram vir die gebruik van bariumsulfied om sulfate uit suur industriële uitvloei-sels te verwyder, word in figuur 1 voorgestel. 'n Kort beskrywing van die belangrikste aspekte van elk van die eenheidsprosesse word gegee wat terselfdertyd dien as orientasie vir die veld van ondersoek wat deur die navorsingsprojek gedek is.

Onbehandelde suur industriële uitvloeisel, wat 'n hoë konsentrasie van sulfate bevat, word toegevoer na 'n mengreaktor. Verder word 'n bariumsulfied oplossing, 24% sterkte gebaseer op 'n massabasis, en bariumsulfaat saadkristalle na die reaktor gevoer. In die teenwoordigheid van die bariumsulfaat saadkristalle, wat nukleasie inhibeer, reageer die barium-ione en die sulfaat-ione om bariumsulfaat te presipiteer.

Bariumsulfied, opgelos in water, hidroliseer volgens die volgende reaksie.



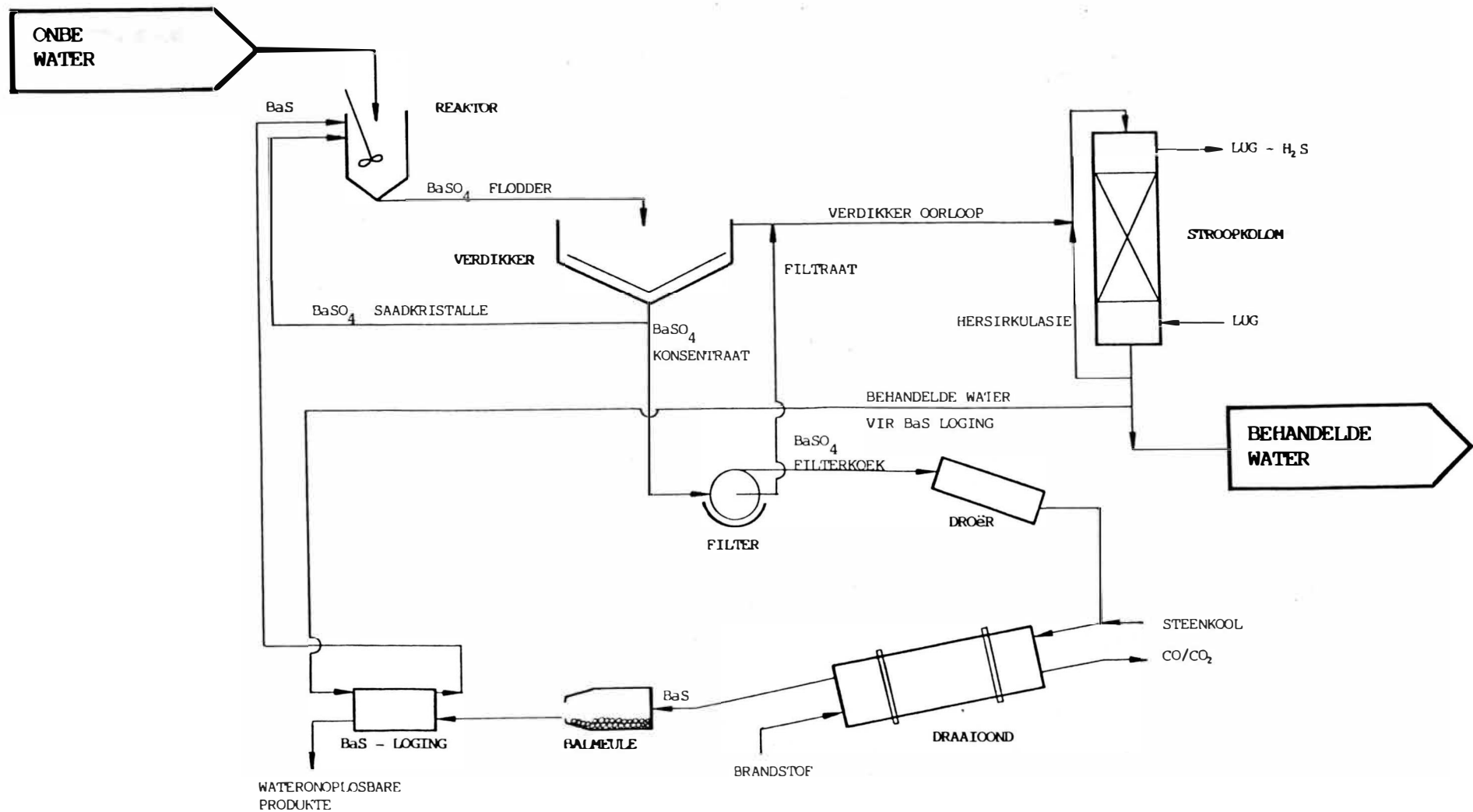
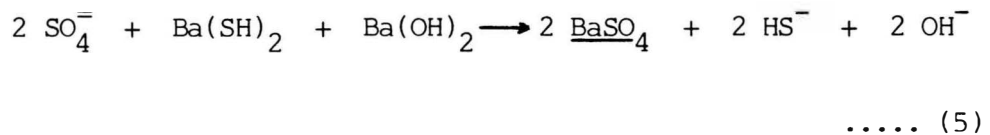


FIG. 1 PROSESVLOEIDIAGRAM VIR DIE BEHANDELING VAN INDUSTRIËLE UITVLOEISEL MET BARIUMSULFIED

Die gedoseerde bariumsulfied oplossing tree dus op as 'n sterk alkaliese reagens wat veroorsaak dat die suur industriële water, wat 'n lae pH waarde besit, se pH sal verhoog. Gepaardgaande hiermee is die presipitasie van bariumsulfaat volgens die volgende reaksie.



Die effek van die sterk alkaliese aksie van die gedoseerde bariumsulfied oplossing kom duidelik na vore. Vir suur industriële uitvloeiels, waar die sulfate oorwegend geassosieer is met H^+ ione, sal H_2S en water as produkte gevorm word.

Die reaksietemperatuur in die reaktor word geneem as omgewings-temperatuur. Temperatuur het geen praktiese invloed op die presipitasie-eienskappe van bariumsulfaat nie. Die kinetika vir die presipitasie is oppervlaktebeherend en diffusie lewer nie 'n bydrae tot die kinetika nie. Roerspoed het dus geen invloed op die presipitasie-eienskappe van bariumsulfaat nie. Roering in die reaktor word dus uitsluitlik aangewend om 'n uniforme suspensie in die reaktor te handhaaf.

Die bariumsulfaat suspensie verlaat die reaktor en word gevoer na 'n verdikker waar die water verhelder word. Bariumsulfaat het baie swak koagulasie-eienskappe, derhalwe word uitsluitlik gebruik gemaak van die natuurlike eienskappe van bariumsulfaat om dit te besink. Die konsentrasie van die bariumsulfaat wat onder uit die verdikker onttrek word, word bepaal met behulp van die flukskromme vir die besinking van bariumsulfaat. Hierdie konsentrasie is op sigself 'n funksie van die grootte van die verdikker en die inkomende konsentrasie.

Die bariumsulfaatkonsentraat, wat onder uit die verdikker onttrek word, word gefiltreer om van die water ontslae te raak.

Bariumsulfaat besit uitstekende filtrasie-eienskappe en lewer 'n filterkoek met 'n 35% residuele waterinhoud. Die filtraat word gesirkuleer na die oorloop van die verdikker waar dit by die verhelderde water aansluit. Die bariumsulfaat filterkoek word verder gedroog tot 10% residuele waterinhoud.

Die bariumsulfaat word met 'n reduseermiddel vermeng ter voorbereiding vir die reduksieproses. Steenkool, kooks of grafiet kan as reduseermiddel gebruik word en word vermeng in die verhouding van vyf dele bariumsulfaat tot een deel steenkool. Die bariumsulfaat/steenkool mengsel word na 'n reduksie oond gevoer, in die geval 'n draai-oond, waar die bariumsulfaat gereduseer word na bariumsulfied. Die reduksie temperatuur is 1010 °C met 'n reduksietyd van 60 minute. Die verteenwoordigende reaksie gedurende die reduksie is



Onsuiwerhede wat geïdentifiseer is as synde die reduksie proses nadelig te beïnvloed, is Fe_2O_3 , Al_2O_3 en SiO_2 . Hierdie komponente vorm ook die makrokomponente van die as van steenkool en dit kan dus verwag word dat hulle teenwoordig sal wees in die reduksie proses. Hierdie komponente vorm wateronoplosbare verbindings met barium, onder andere $\text{BaC.Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO.Al}_2\text{O}_3$ en BaO.SiO_2 .

Soos blyk uit die gegewens in Hoofstuk 2, is yster normaalweg geassosieer met suur industriële uitvloeisels, veral mynwater. Die teenwoordigheid van ystersulfiede het geen wesenlike invloed op die reduksie proses nie. Die reduksie proses word uitgevoer in 'n suurstof-arm atmosfeer. Die ystersulfiede kan dus nie geoksideer word na Fe_2O_3 , wat wel 'n invloed op die reduksie proses het nie.

Die bariumsulfied, wat die reduksie-oond verlaat, word in 'n balmeule gemaal. Die gemaalde produk word na 'n loogsisteen gevoer waar die bariumsulfied in die water oplos volgens ver-

gelyking (4) tot 'n 24% (m/m) sterkte. Die wateronoplosbare produkte word gestort.

As gevolg van die dosering van bariumsulfied, sal die bo-loop van die verhelderaar 'n hoë konsentrasie sulfiede bevat. Hierdie sulfiede word as H_2S in die strooptoring verwyder. Die pH van die water bepaal hoeveel van die sulfiedes as H_2S teenwoordig sal wees. 'n Nuwe benadering word hier gevolg ten opsigte van stroping. Van die produkwater word gesirkuleer terug na die toevoer. Dit het tot gevolg dat die effektiwiteit van stroping aansienlik verbeter kan word, veral vir pH-waardes groter as 6,0. As 'n finale stap kan die produkwater na die strooptoring gechlorineer word om die laaste spore van sulfiede te verwyder.

Die voorgestelde proses het die volgende voordele:

1. Die totale opgeloste stowwe van die oorspronklike suur industriële uitvloeisel word aansienlik verminder.
2. Die oorspronklike suur industriële uitvloeisel word ge-neutraliseer.
3. Die reagens, bariumsulfied, word geregenereer.
4. Die sulfate word uiteindelik herwin as H_2S wat verdere toepassingsmoontlikhede het, onder andere die produksie van swawel.
5. Die hoeveelheid afvalprodukte van die proses is klein in vergelyking met ander behandelingsprosesse.

Met die proses kan 'n nuwe **dimensie** in industriële uitvloeisel-beheer betree word. Die toepassingsmoontlikheid daarvan is baie gunstig.

* * *

HOOFSTUK 4

SULFAATVERWYDERING DEUR PRESIPITASIE VAN BARIUMSULFAAT EN DIE HERWINNING VAN BARIUMSULFAAT

4.1

INLEIDING

Al hoe meer aandag word deesdae gegee aan die kwaliteit van industriële uitvloeiels. Vir suur industriële uitvloeiels met hoë sulfaatkonsentrasies, word gebruik gemaak van neutralisasie en CaSO_4 presipitasie om die kwaliteit van die uitvloeisel te verbeter. Hierdie metode het egter die groot nadeel dat sulfate verwyder kan word tot ongeveer 2 000 mg/l tot 2 500 mg/l vanweë die oplosbaarheid van kalsiumsulfaat. Oorversadiging van sulke uitvloeiels het tot gevolg dat na-presipitasie voorkom wat ernstige probleme skep ten opsigte van skaalvorming in pype en toerusting.

Die presipitasie van bariumsulfaat leen homself tot 'n proses waar aanvaarbare resultate vir sulfaatverwydering verkry kan word met geen na-effekte van skaalvorming nie. In hierdie ondersoek is gekyk na die effektiwiteit van sulfaatverwydering, die besinkingseienskappe en filtrasie-eienskappe van bariumsulfaat.

A TEORIE

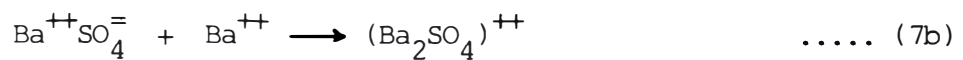
4.2

PRESIPITASIE VAN BARIUMSULFAAT

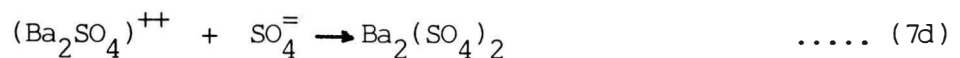
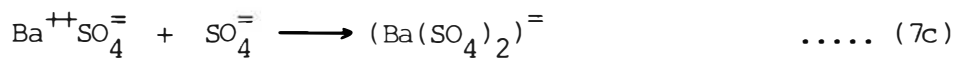
Die meganisme vir die presipitasie van bariumsulfaat is van groot belang, veral as in ag geneem word die belangrikheid van hierdie reaksie in analitiese chemie. Bariumsulfaatpresipitate is by verre een van die min oplosbare soute wat die meeste bestudeer is. Verskeie werkers op hierdie gebied het na vore gekom met beter en meer gesofistikeerde metodes om die kinetika van bariumsulfaatpresipitasie te

beskryf en te bevestig.

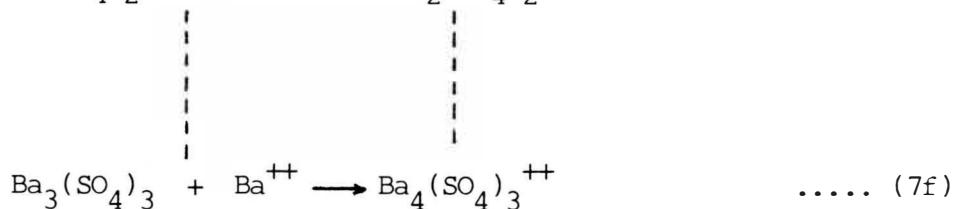
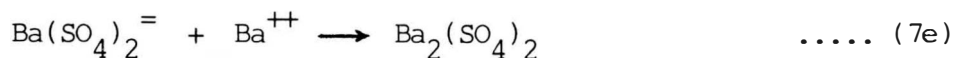
Verskeie studies ten opsigte van nukleasie van barium-sulfaat is onderneem. (Turnbull (1953), La Mer (1952), Bovington Et al., (1970)). In die limiet beskou kan twee ione van teenoorgestelde ladings (Ba^{++} en $\text{SO}_4^{=}$) 'n ioonpaar vorm ($\text{Ba}^{++}\text{SO}_4^{=}$) wat op 'n nukleus gedeponeer kan word. Barium-sulfaat is 'n sterk elektroliet wat, vir alle praktiese oorewegings, ten volle gedissosieer is as barium- en sulfaatione. Na vorming van 'n oorversadigde toestand sal assosiasie van ione plaasvind met gevolglike vorming van groepe.



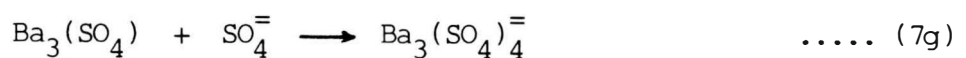
of



of



of



'n Nukleus is 'n ioniese groep wat 'n sekere grootte bereik het wat ooreen kan stem met 'n eenheidsel en word nie meer beskou as deel van die vloeistoffase nie. La Mer (1952) het bepaal dat die nukleus van bariumsulfaat bestaan uit sewe tot agt ione.

Aan die einde van die induksieperiode is die groei van nuklei tot groter kristalle so vinnig dat geen nuwe nuklei gevorm word nie en dat die verloop van die reaksie totaal toegeskryf kan word aan kristalgroei. Alhoewel verskeie teorieë in die literatuur geopper word oor die kinetika van bariumsulfaatpresipitasie, is daar eenstemmigheid dat dit 'n tweede orde oppervlakte reaksie is wat geskryf kan word as -

$$-\frac{dC}{dt} = k(C-C^*)^2 \quad \dots (8)$$

met k = snelheidskonstante

C = geometriese gemiddelde konsentrasie

C^* = ewewigskonsentrasie

Aangesien dit 'n oppervlakte beheerde reaksie is, is dit te wagte dat roerspoed nie 'n invloed sal hê op die kinetika van bariumsulfaatpresipitasie nie. Nancollas et al. (1962) het vasgestel dat dit inderdaad die geval is en dat diffusie geensins beheerend is nie. Die groeitemp word beheer deur 'n proses waar gehidrateerde Ba^{2+} en SO_4^{2-} ione 'n geadsorbeerde oppervlaktelaag vorm. Alhoewel spontane nukleasie nog altyd 'n twispunt was as synde 'n groot invloed te hê op die kinetika van bariumsulfaatpresipitasie, het Walton et al. (1963) aangetoon, deur nukleasie te inhibeer deur gebruik te maak van saadkristalle, dat die tweede orde oppervlaktereaksie (vergelyking 8) wel aanvaar kan word vir bariumsulfaatpresipitasie.

Die presipitasie van bariumsulfaat is vir alle praktiese oorewegings onafhanklik van temperatuur. Kolthoff et al., (1938) het getoon dat hoër temperature, vir bariumsulfaatpresipitasie, nie die kristalgrootte of groei beïnvloed nie.

4.3 HERWINNING VAN BARIUMSULFAAT

4.3.1 Besinking van bariumsulfaat

Vir die behandeling van sulfaatwaters met barium, is dit wenslik om so effektief as moontlik bariumsulfaat te herwin. Bogan et al., (1942) het aangetoon dat negatiefgelaaide bariumsulfaat (sulfaat in oormaat in die oplossing) byna geen koagulasie-eienskappe besit om 'n beter skeiding te verkry nie. Liu et al., (1975) het aangetoon dat meeste koagulante (poliëktroliete en fosfonaatafgeleides) inderwaarheid optree as inhibeerders vir bariumsulfaatpresipitasie. Derhalwe moet van die natuurlike eienskappe van bariumsulfaat gebruik gemaak word om dit te herwin. Met in agneming van bariumsulfaat se digtheid ($4\,500\text{ kg/m}^3$), kan besinking beskou word as 'n suksesvolle metode om skeiding te bewerkstellig.

In diskrete sonebesinking bereik die partikels baie gou terminale valsnelheid wat dan gedurende die besinking konstant bly. Faktore wat besinking beïnvloed is die grootte en vorm van die partikel, die digtheid van die partikel, die konsentrasie van partikels in die vloeistof en die viskositeit van die vloeistof. 'n Empiriese benadering is deur Vesilind (1968) voorgestel om diskrete sonebesinking te beskryf. Die vergelyking wat die besinking snelheid (v) en die konsentrasie (C) as veranderlikes bevat, kan gegee word as -

$$v = v_0 e^{kC} \quad \text{..... (9)}$$

Die konstantes v_0 en k kan verkry word deur die resultate van besinkingstoetse te plot ($\ln v$ teenoor C). Die helling van so 'n plot gee k en die afsnit gee $\ln v_0$. Die fluks (G) word gedefinieer as die produk van die besinking snelheid (v) en die konsentrasie (C), dus

$$G = Cv \quad \text{..... (10)}$$

4.3.2 Filtrasie van bariumsulfaat

Waar besinking hoofsaaklik gebruik word om bariumsulfaat te konsentreer, word filtrasie gebruik om soveel as moontlik van die orige water te verwyder.

As gevolg van 'n drukverskil wat bestaan tussen die konsentraatinlaat en die filtraatuitlaat, word die filtraat deur die filtrasietoerusting geforseer. Gedurende filtrasie word die partikels in die filter teruggehou en vorm hulle 'n bed van partikels waardeur die filtraat moet vloei. Die filtraat ondervind drie weerstande, naamlik weerstand van die vloei-kanale, weerstand van die filterkoek en weerstand van die filtermedium. In 'n goed ontwerpte filter is die bydrae van die weerstand ten opsigte van die vloei-kanale klein in vergelyking met die ander twee weerstande.

Ten eerste kan die weerstand van die filterkoek beskou word. Beskou 'n laag van filterkoek van dikte dL in die filterkoek met 'n druk p by hierdie punt. Die laag bestaan uit soliede partikels waardeur die filtraat vloei. In die filterkoek is die vloeisnelheid laag genoeg om laminêre stroming te verseker. Vir die drukval deur die filterkoek kan die Kozeny-Carman vergelyking gebruik word.

$$\frac{dp}{dL} = \frac{k \mu u (1-E)^2 (sp/v_p)^2}{E^3} \quad \dots (11)$$

waar dp = drukval deur die laag dL

μ = viskositeit van die vloeistof

u = liniêre snelheid van die filtraat

sp = oppervlakte van 'n partikel

v_p = volume van 'n partikel

E = porositeit van die filterkoek

k = konstante (vir willekeurige pakking is $k = 5$).

Die liniêre snelheid van die filtraat word gegee as

$$u = \frac{dV/d\theta}{A} \quad \text{..... (12)}$$

Die massa soliedes in die laag word gegee as -

$$dm = \rho_p (1-E) A dL \quad \text{..... (13)}$$

Van vergelyking (11) en vergelyking (13) volg dat

$$dp = \frac{k \mu u (s_p/v_p)^2 (1-E)}{\rho_p A E^3} dm \quad \text{..... (14)}$$

Vir nie-samedrukbare filterkoeke is alle faktore aan die regterkant onafhanklik van L behalwe dm en dus kan die vergelyking geïntegreer word waar m_c die totale massa filterkoek is.

$$-\Delta p_c = \frac{k \mu u (s_p/v_p)^2 (1-E) m_c}{\rho_p A E^3}$$

$$-\Delta p_c = \frac{\alpha \mu u m_c}{A} \quad \text{..... (15)}$$

$$\text{waar } \alpha = \frac{k (s_p/v_p)^2 (1-E)}{\rho_p E^3}, \text{ die spesifieke}$$

filterkoekweerstand is.

Die filtermediumweerstand (R_m) kan gegee word as

$$-\Delta p_m = R_m \mu u. \quad \text{..... (16)}$$

Vanaf vergelyking (15) en vergelyking (16) volg dus dat -

$$\begin{aligned}
 -\Delta p &= -\Delta p_c - \Delta p_m = \mu u \left(\frac{\alpha^m c}{A} + R_m \right) \\
 &= \frac{\mu}{A} \frac{dV}{d\theta} \left(\frac{\alpha^{CV}}{A} + R_m \right) \\
 \text{dus } \frac{d\theta}{dV} &= \frac{\mu}{A(-\Delta p)} \left(\frac{\alpha^{CV}}{A} + R_m \right) \quad \dots\dots (17)
 \end{aligned}$$

Vir konstante druk filtrasie is Δp konstant en die enigste veranderlikes in vergelyking (17) is V en θ , dus kan vergelyking (17) geïntegreer word.

$$\theta = \frac{\mu}{-\Delta p} \left[\frac{C\alpha}{2} \left(\frac{V}{A} \right)^2 + R_m \left(\frac{V}{A} \right) \right] \quad \dots\dots (18)$$

B EKSPERIMENTEEL

4.4

EKSPERIMENTELE PROSEDURE

Vir alle eksperimentele werk is gebruik gemaak van sintetiese uitvloeielsels wat opgemaak is met gedistilleerde water en swawelsuur. Verskillende sulfaatkonsentrasies is gebruik om die bariumaanvraag te bepaal vir sulfaatverwydering. Dienooreenkomstige pH-waardes is waargeneem.

Vir die konsentrasiegebiede waarmee hier gewerk word, is toetse uitgevoer om die retensietyd te bepaal wat nodig is vir die presipitasie van bariumsulfaat. Hierdie reaksietyd is waargeneem met geleiding en daar is gevind dat die presipitasie van bariumsulfaat binne drie minute plaasgevind het. Na drie minute was daar 'n variasie van 2 m mho waarneembaar, wat as 'n volledige reaksie aanvaar is.

Vir die bepaling van sulfaatverwydering en dienoreenkomstige pH-waardes, is gebruik gemaak van bekertoetse. 500 mL Monsters van die sintetiese uitvloeisel is gebruik waarby afgeweege hoeveelhede bariumhidroksied gevoeg is.

'n Roerspoed van 50 r/min. is gehandhaaf. Dit het ooreen= gestem met 'n gemiddelde snelheidsgradiënt (G) van 226 s^{-1} waar G gegee word as (Nordell, 1961)

$$G = \sqrt{\frac{52,3 K \rho n^3 \sum r^3 A}{V \mu}}$$

G = Gemiddelde snelheidsgradiënt (s^{-1})

r = Radius van roerder (m)

A = Area van roerder (m^2)

n = r/s

ρ = Digtheid (kg/m^3)

K = 1,19

V = Volume (m^3)

μ = Dinamiese viskositeit (kg m/s)

Na drie minute is die monsters gefiltreer en die residuele sulfate in die filtraat is bepaal volgens die turbiditeits= metode wat aangegee word in Standard Methods (1965).

Sodoende kan die sulfaatverwydering bepaal word vir ver= skillende hoeveelhede barium gedoseer.

Om die besinkingseienskappe van bariumsulfaat te onder= soek, is gebruik gemaak van 'n deursigtige silinder (binnedeursnit van 100 mm) met 'n volume van vier liter. Die bariumsulfaatsuspensie is van onder toegevoer. Dit gee aanleiding dat die bariumsulfaat in suspensie gehou word gedurende die opvulproses. Die silinder is sodoende met drie liter bariumsulfaatsuspensie gevul. Die silinder is toegerus met 'n roerder wat teen 1 r/min roteer. Die silinder is gekalibreer om die hoogte van die besinkingsone waar te neem. Die nulpunt van die hoogtekalkibrasie stem ooreen met die 3 l-merk van die silinder.

Sodra die silinder korrek opgevul was, is die hoogte van die besinkingsone aangeteken met verloop van tyd. Verdunnings van die oorspronklike bariumsulfaatsuspensie is gebruik om verskillende konsentrasies te evalueer.

Die filtrasietoetse is uitgevoer met 'n Buchner trechter wat op 'n maatsilinder gemonteer is wat onder vakuum geplaas kan word. No 40 Whattman filtreerpapier is gebruik. 200 ml Bariumsulfaatsuspensie is gebruik met 'n konsentrasie van 50 g/l BaSO_4 . Die pH van die monsters was 6,4. Sodra die monster in die Buchner trechter geplaas is, is die volume filtraat aangeteken met verloop van tyd. Verskillende drukke is ook gebruik.

Die bepaling vir die residuele water inhoud van die filterkoek is as volg bepaal. Voor die filtrasietoetse is die filtreerpapier geweeg. Die filterkoek na die filtrasietoetse is geweeg en dan in 'n oond (110°C) vir drie ure gedroog. Die gedroogde filterkoek is weer geweeg. Die verskil in massa is die residuele water inhoud.

4.5 **BESPREKING VAN EKSPERIMENTELE RESULTATE**

4.5.1 **Sulfaatverwydering**

Deur gebruik te maak van sintetiese uitvloeiels wat onderskeidelik 10 000 mg/l, 5 000 mg/l en 2 500 mg/l sulfat bevat, kan die pH afhanklikheid teenoor sulfaatkonsentrasie vasgestel word. Die residuele sulfaatkonsentrasies en pH is waargeneem na dosering van $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Hierdie resultate word in figuur 2 voorgestel. Die bariumaanvraag vir sulfaatverwydering was deurgaans volgens stoigiometriese verhoudings. Hierdie resultaat word voorgestel in figuur 3.

4.5.2 **Besinkingseienskappe van bariumsulfaat**

Nadat bariumsulfaat gepresipiteer is, is dit wenslik om die bariumsulfaat so effektief as moontlik te herwin. Dit is ongewens om direk filtrasie toe te pas omrede groot volumes gehanteer moet word. Die logiese stap is om die bariumsulfaat te konsentreer deur middel van besinking.

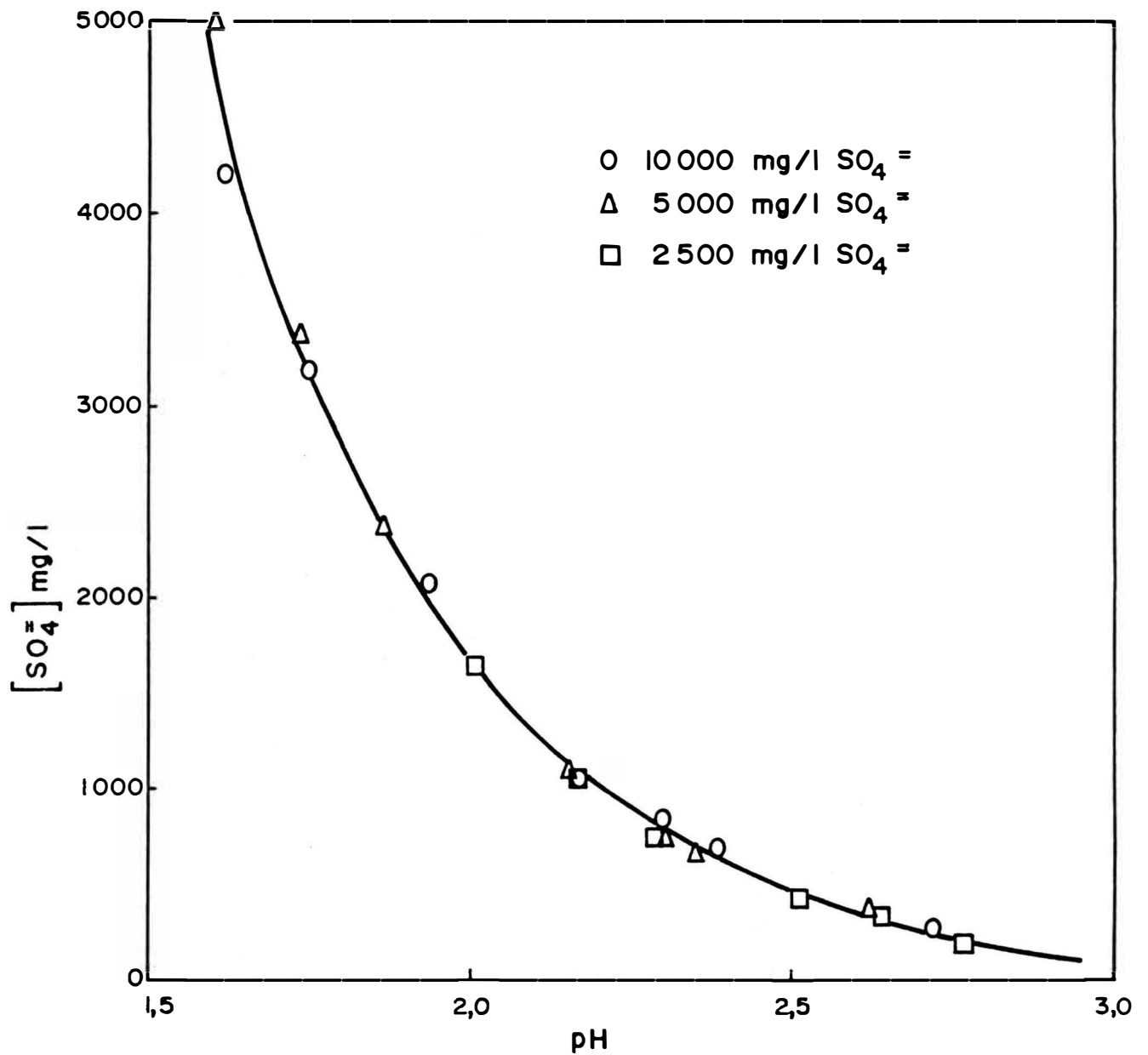


FIG.2 *Verandering in sulfaatkonsentrasie en pH met presipitasie van Bariumsulfaat*

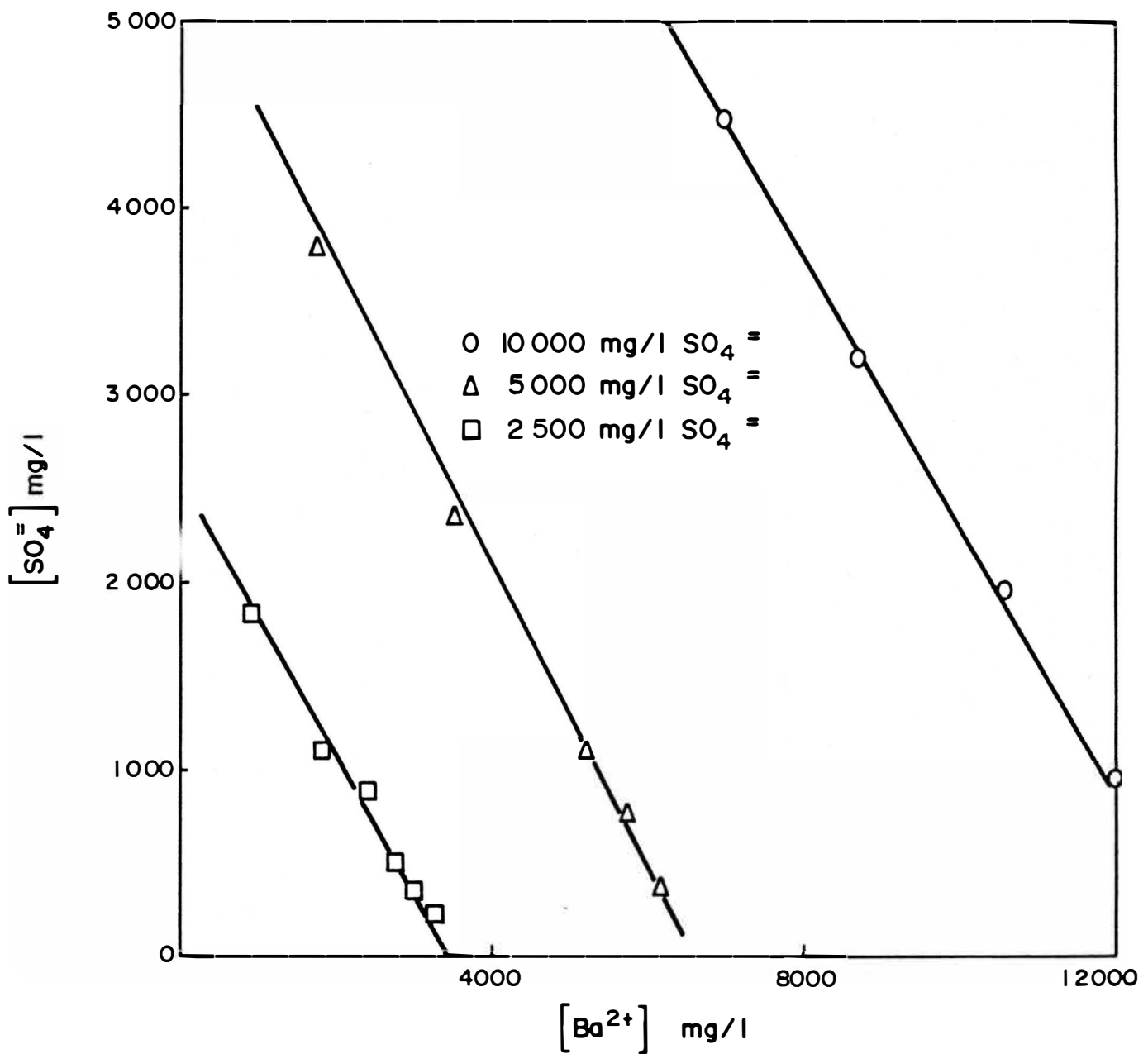


FIG.3 *Barium aanvraag vir effektiewe sulfaatverwydering as Baruimsulfaat*

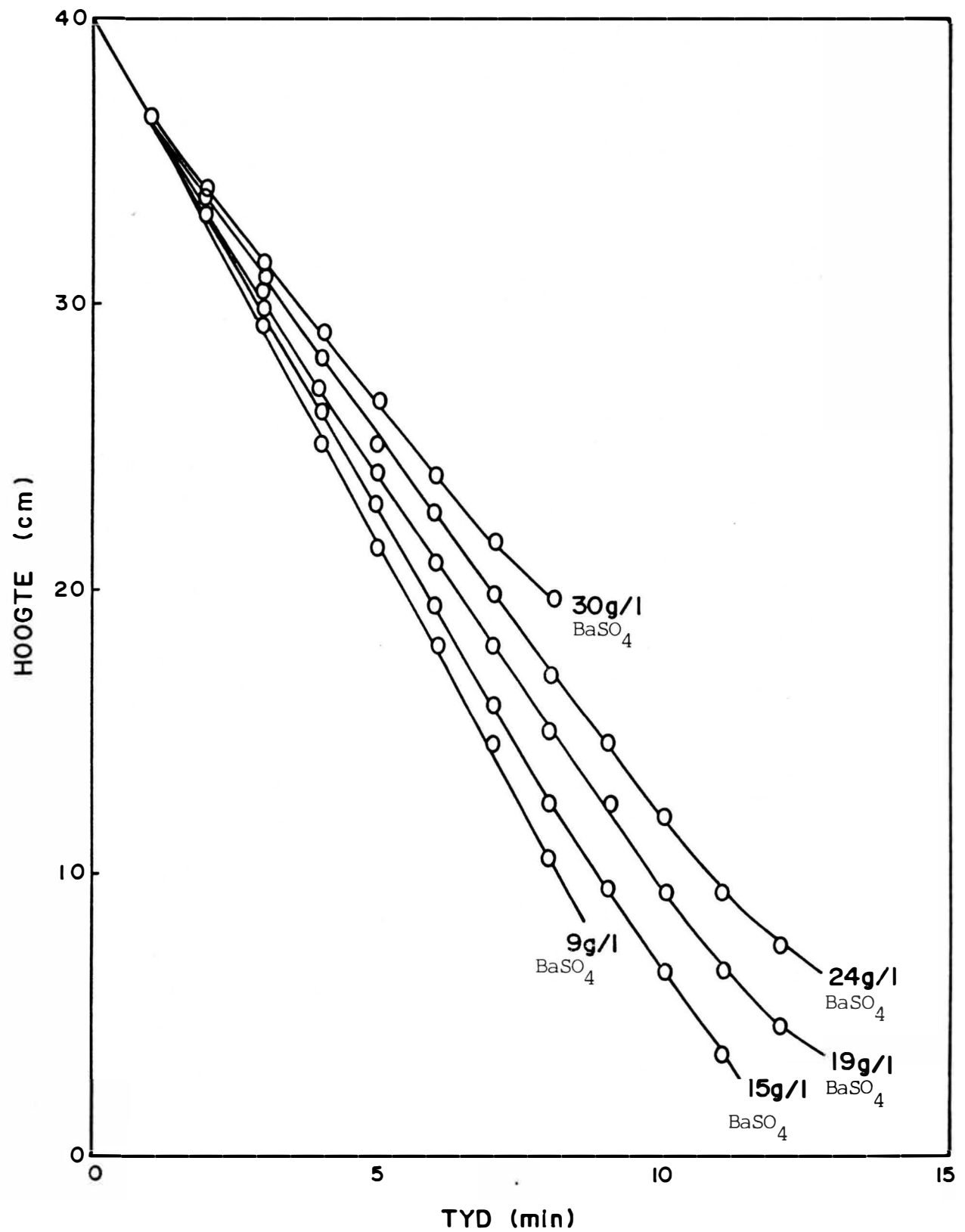


FIG.4 Die effek van konsentrasie op die besinking van BaSO_4

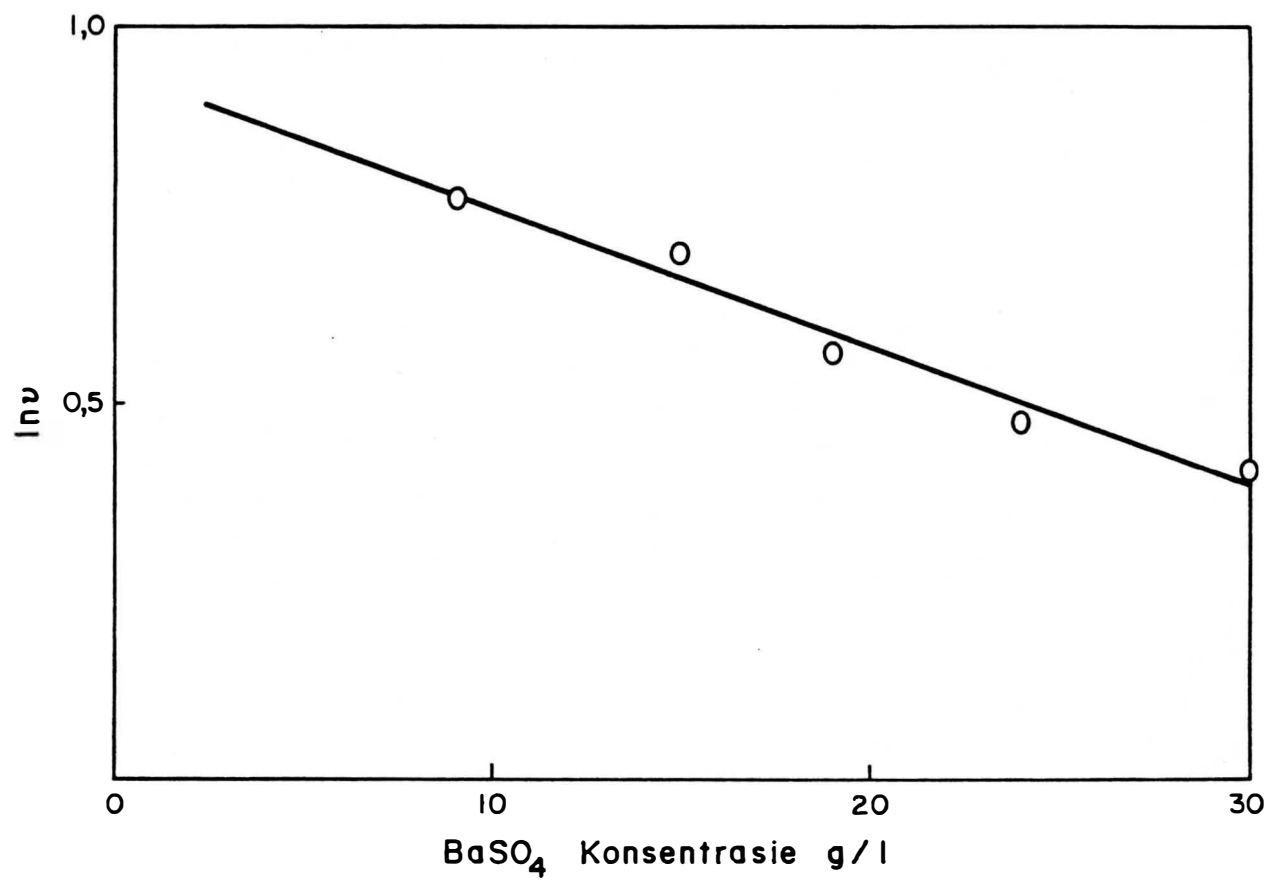


FIG.5 *Beslnksnelheid van Bariumsulfaat teen konsentrasie*

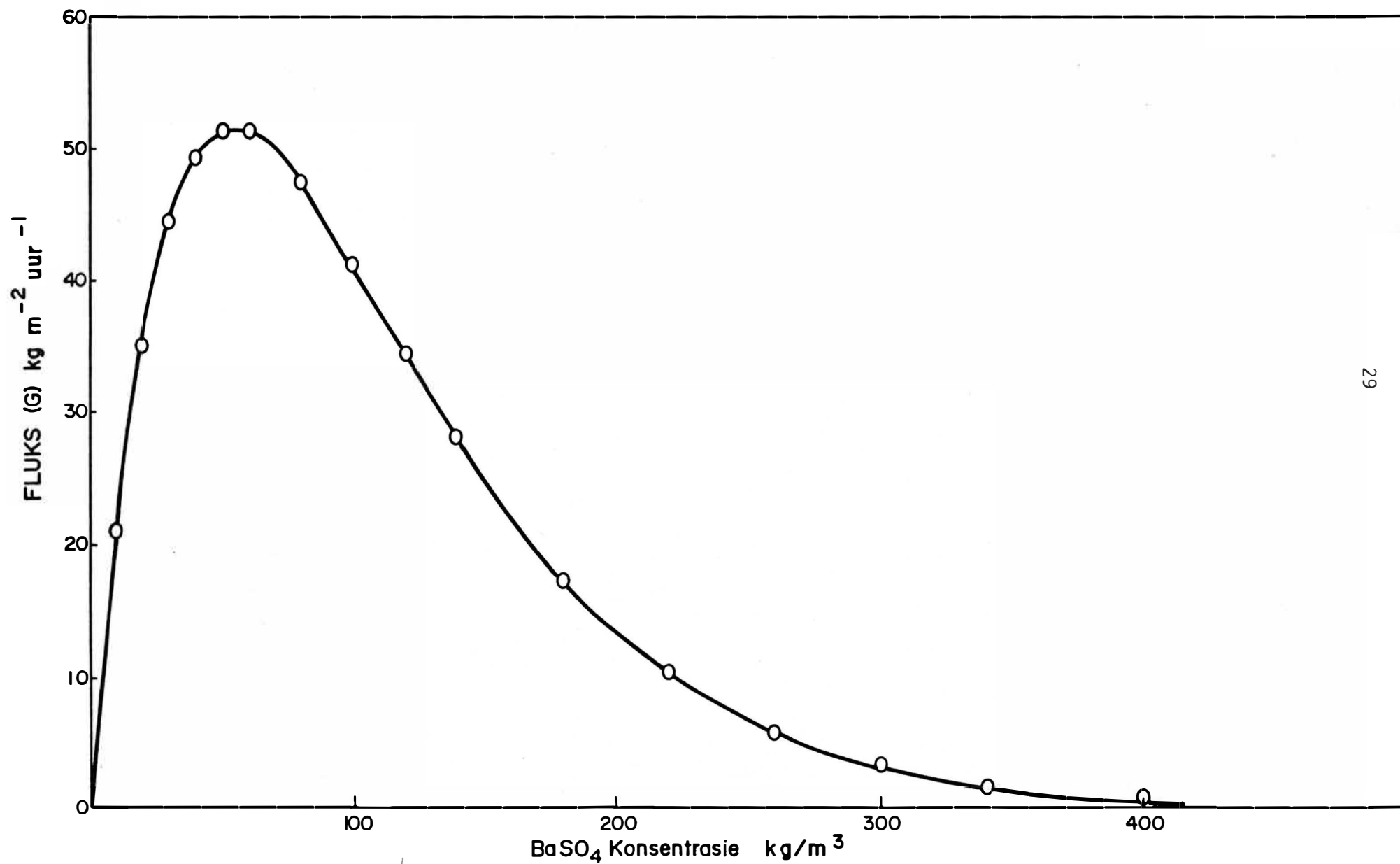


FIG.6 *Flukskromme vir die besinking van Bariumsulfat*

Verskillende konsentrasies bariumsulfaatsuspensies is gebruik vir die besinkingstoetse. Die daling van die sonebesinkings=tussenvlak as 'n funksie van tyd word gebruik om die besink=tydkromme vir elke konsentrasie bariumsulfaat te bepaal, soos voorgestel in Figuur 4. Die resultate word in Tabel A1 in bylae A gegee. Die helling van die liniêre gedeeltes van die besinktydkrommes word gebruik om die besinktempo (v) te bepaal. 'n Plot van $\ln v$ teenoor konsentrasie word in Figuur 5 aangetoon. Volgens vergelyking (9) kan die besink=tempo (m/uur) van bariumsulfaat gegee word as

$$v = 2,56e^{-0,0185C} \quad \text{..... (19)}$$

Met behulp van vergelyking (10) is die flukskromme vir bariumsulfaat opgestel en voorgestel in Figuur 6.

Die toepassing van flukskrommes in die evaluasie en ontwerp van besinktenks is baie belangrik. Deur vasstelling van die inkomende- en ondervloei-konsentrasie, kan die besink=tempo en area van die besinktenk bepaal word vir 'n gegewe vloeitempo.

4.5.3 Filtrasie-eienskappe van bariumsulfaat

Nadat die bariumsulfaat in die besinktenk gekonsentreer is, is dit nodig om die res van die water te verwyder. Konstante druk filtrasiestoetse is uitgevoer om die filtrasi-eienskappe van bariumsulfaat te ondersoek. Vergelyking (17) kan as volg geskryf word.

$$\frac{d\theta}{dV} = KV + B \quad \text{..... (20)}$$

$$\text{waar } K = \frac{\alpha \mu C}{A^2 (-\Delta p)} \quad \text{..... (21)}$$

$$B = \frac{\mu R_m}{A(-\Delta p)} \quad \text{..... (22)}$$

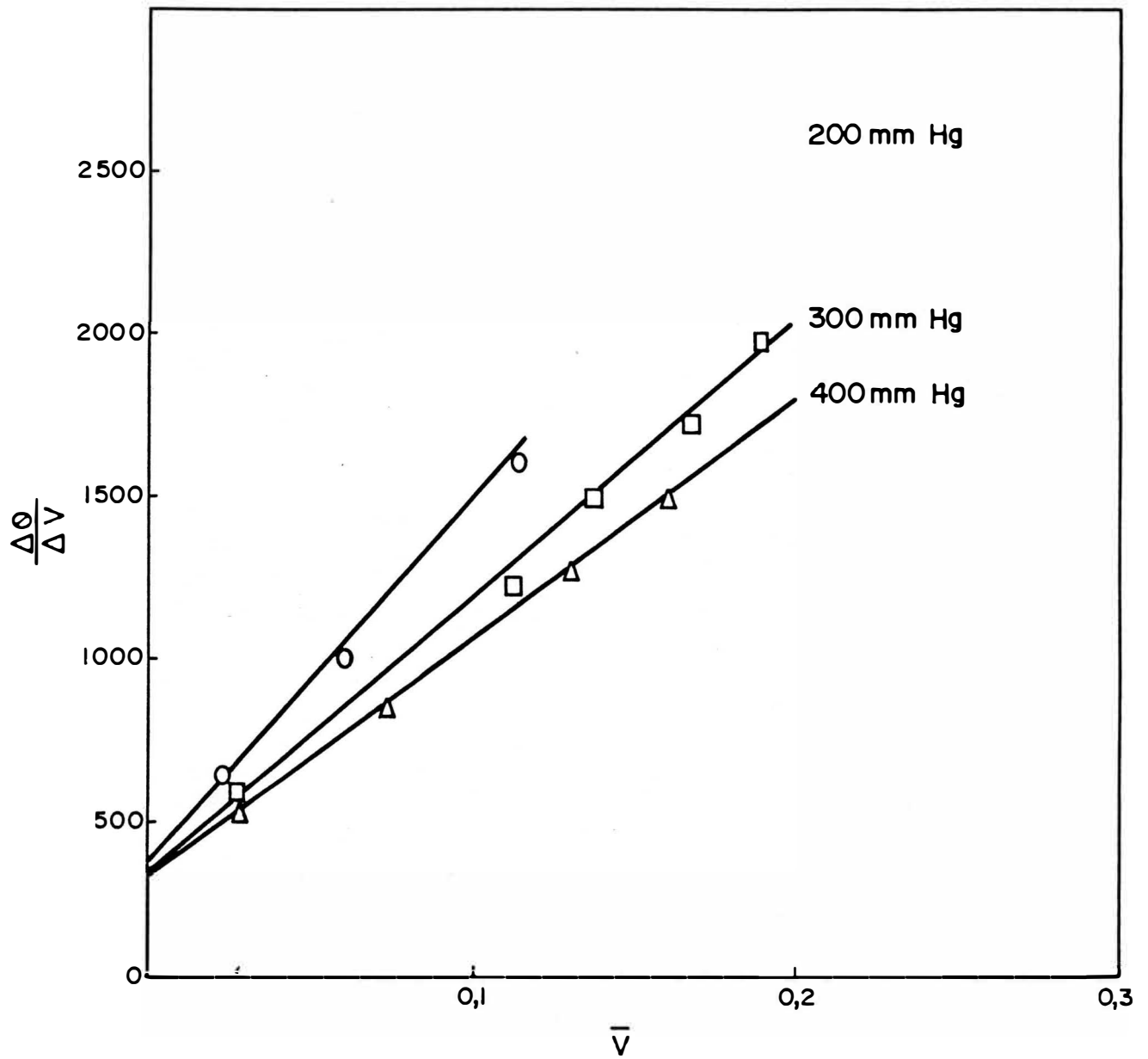


FIG. 7 Filtrasiekurwes vir Bariumsulfaat

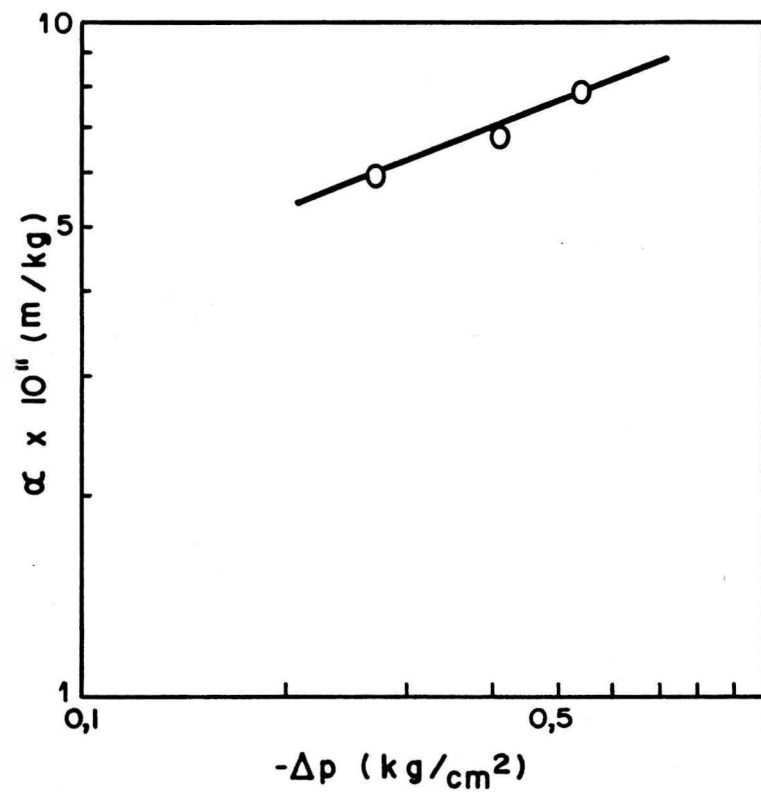


FIG.8 *Verandering van filterkoekweerstand met druk*

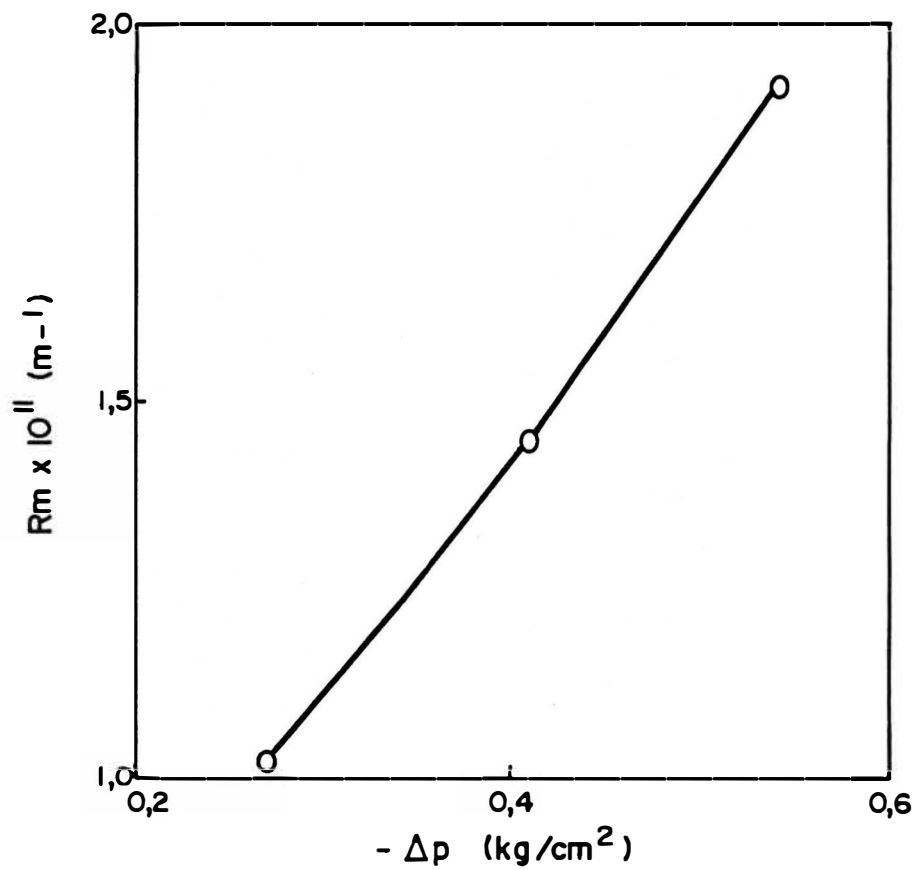


FIG. 9 *Verandering van filtermediumweerstand met druk*

Die filtrasieresultate is volgens bogenoemde vergelyking verwerk en word in Figuur 7 aangetoon. (Sien Tabel A2 en Tabel A3 in bylae A).

Vanaf die hellings van elk van die reguit lyne kan α bepaal word vir elke druk terwyl R_m verkry kan word vanaf die afsnitte van die reguitlyne. Die verandering van α met $(-\Delta p)$ word in Figuur 8 aangetoon. Die afsnit van die reguitlyn verteenwoordig α_0 terwyl die helling van die lyn die samedrukbaarheidsfaktor (s) gee.

'n Empiriese vergelyking vir die filterkoekweerstand word gegee as

$$\alpha = \alpha_0 (-\Delta p)^s \quad \text{..... (23)}$$

Dus vir bariumsulfaat is

$$\alpha = 9,33 \times 10^{11} (-\Delta p)^{0,34} \quad \text{..... (24)}$$

met $(-\Delta p)$ in kg/cm^2 . Die verandering van filtermedium=weerstand met $(-\Delta p)$ word in Figuur 9 aangetoon.

Residuele waterinhoudbepalings van die filterkoek het getoon dat, op 'n nat massabasis, 35% water in die filterkoek teenwoordig is.

4.5.4

Bariumverliese

Bariumsulfaat het 'n baie lae oplosbaarheid in water, naamlik $2,5 \text{ mg/l}$. Verdere bariumverliese kon geïdentifiseer word met die besinkingsproses.

Alhoewel Figuur 4 impliseer dat, hoe laer die konsentrasie, hoe beter is die besinkingseienskappe, is dit slegs gedeeltelik waar. Eksperimenteel is gevind dat hoe hoër die konsentrasie, hoe helderder was die bo-water na besinking.

Onderstaande waardes is verkry vanaf turbiditeitsmetings na 10 min besinking.

C (g/l)	(Ba^{2+}) (mg/l)
30	15
24	18
19	25
15	34
9	50

Met in agneming van die oplosbaarheid van bariumsulfaat en bogenoemde waardes, is die bariumverliese vir 30 g/l en 15 g/l onderskeidelik 28,9 en 44,2 mg/l as BaSO_4 . Volgens die eksperimentele prosedure in hierdie hoofstuk is dit die enigste bariumverliese wat geïdentifiseer kon word. Bariumverliese as gevolg van die reduksieproses word in hoofstuk 6 bespreek.

* * *

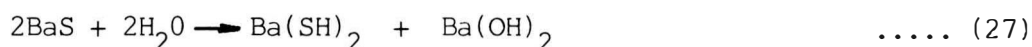
HOOFSTUK 5

**CHEMIE VAN SWAWELKOMPONENTE EN HUL
VERWYDERING UIT WATER**

5.1 INLEIDING

Verskeie van die termodinamiese stabiele swawelkomponente word beskou as omgewingsbescedelaars. Hieronder klassifiseer sulfiede, sulfate en tot 'n sekere mate swawel. Afgesien van die besoedelingsaspek, kan sekere van die swawelkomponente aanleiding gee tot ernstige korrosie. Vir industriële waterbehandeling met bariumsulfied is die studie van die chemie van swawelkomponente en hul verwydering uit water 'n belangrike vakgebied. Sulfiede sal hier van nader beskou word vanweë hul afstootlike reuk, toksiditeit en korrosiewe eienskappe.

Wanneer bariumsulfied in water opgelos word, is die verteenwoordigende spesies bariumhidrosulfied en bariumhidrosulfied.



Vir die verwydering van sulfate sal bogenoemde oplossing dus gedoseer word met gevolglike presipitasie van bariumsulfaat en hidrosulfied wat in oplossing bly. Na aanleiding van reeds genoemde eienskappe van sulfiede, is dit belangrik dat sulfiede uit water verwyder word.

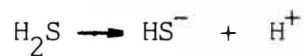
A TEORIE

5.2 EWEIGSCHEMIE VAN SWAWELKOMPONENTE

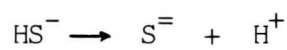
Van die ongeveer dertig ioniese en molekulêre swawelkomponente wat kan bestaan, is slegs ses termodinamies stabiel in waterige oplossing by kamertemperatuur en atmosfereise druk.

Hierdie ses termodinamiese stabiele komponente is HSO_4^- , $\text{SO}_4^{=}$, H_2S , $\text{S}^=$, HS^- en S^0 . Ander komponente soos tiosulfate, polisulfate en politionate word beskou as termodinamies onstabiel alhoewel hulle wel in 'n natuurlike omgewing kan voorkom.

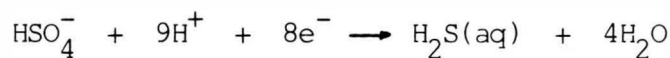
Vir die bestudering en bespreking van swawelkomponente in waterige oplossings, is dit handig om gebruik te maak van Pourbaix- en konsentrasie-ewewigdiagramme. Vir die opstelling van 'n Pourbaix-ewewigdiagram, kan die volgende reaksie-ewewigte beskou word. (Stumm et al, 1970).



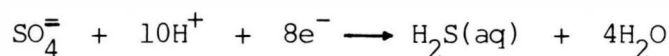
$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \dots\dots (28a)$$



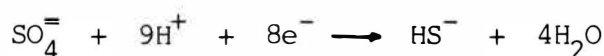
$$K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^=]}{[\text{HS}^-]} \quad \dots\dots (29a)$$



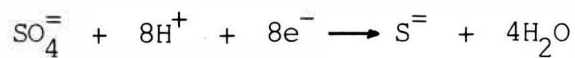
$$K_{\text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{HSO}_4^-][\text{H}^+]^9} \quad \dots\dots (30a)$$



$$K_{\text{SO}_4^{=}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{SO}_4^{=}] [\text{H}^+]^{10}} \quad \dots\dots (31a)$$



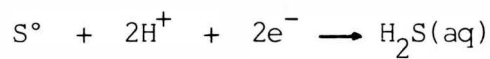
$$K_{SO_4} = \frac{[HS^-] [H_2O]^4}{[SO_4^{=}] [H^+]^9} \quad \dots\dots (32a)$$



$$K_{SO_4} = \frac{[S^{=}] [H_2O]^4}{[SO_4^{=}] [H^+]^8} \quad \dots\dots (33a)$$



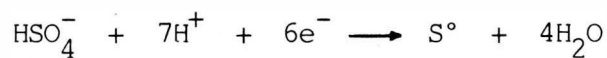
$$K_{HSO_4^-} = \frac{[SO_4^{=}] [H^+]}{[HSO_4^-]} \quad \dots\dots (34a)$$



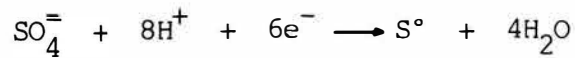
$$K_S = \frac{[H_2S]}{[S^{\circ}] [H^+]^2} \quad \dots\dots (35a)$$



$$K_S = \frac{[HS^-]}{[S^{\circ}] [H^+]} \quad \dots\dots (36a)$$



$$K_{SO_4} = \frac{[S^{\circ}] [H_2O]^4}{[HSO_4^-] [H^+]^7} \quad \dots\dots (37a)$$



$$K_{\text{SO}_4^{=}} = \frac{[\text{S}^\circ] [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{SO}_4^{=}] [\text{H}^+]^8} \quad \dots\dots (38a)$$

waar $[]$ - konsentrasie in mol/l is.

Met behulp van standaardpotensiale en die Nernst vergelyking

($E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$) kan die vergelykings vir die ewewigslyne (28b tot 38b) van die Pourbaixdiagram verkry word vanaf vergelykings 28a tot 38a, met inagneming van die volgende aannames:

a) $a_{\text{S}^\circ} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ waar a die aktiwiteit is

b) die ewewigskonsentrasie van H_2S in waterige oplossing is 0,1 M.

Die volgende ewewigskonstantes geld ook : (Garrels, 1965).

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7}$$

$$K_{\text{HS}^-} = 10^{-14}$$

$$K_{\text{HSO}_4^-} = 10^{-1,9}$$

Figuur 10 is die opstelling van die Pourbaixdiagram met die volgende vergelykings vir die ewewigslyne by 0,1 M S_T .

$$\text{pH} = 7 \quad \dots\dots (28b)$$

$$\text{pH} = 14 \quad \dots\dots (29b)$$

$$E = 0,290 - 0,067 \text{ pH} \quad \dots\dots (30b)$$

$$E = 0,303 - 0,074 \text{ pH} \quad \dots\dots (31b)$$

$$E = 0,252 - 0,067 \text{ pH} \quad \dots\dots (32b)$$

$$E = 0,148 - 0,0592 \text{ pH} \quad \dots\dots (33b)$$

$$\text{pH} = 1,9 \quad \dots\dots (34b)$$

$$E = 0,171 - 0,0592 \text{ pH} \quad \dots\dots (35b)$$

$$E = 0,065 - 0,030 \text{ pH} \quad \dots\dots (36b)$$

$$E = 0,339 - 0,069 \text{ pH} + 0,010 \log [\text{HSO}_4^-] \quad \dots\dots (37b)$$

$$E = 0,357 - 0,079 \text{ pH} + 0,010 \log [\text{SO}_4^{2-}] \quad \dots\dots (38b)$$

Met verwysing na figuur 10 kan gesien word dat sulfate stabiel is vir pH 1,9. Waterstofsulfied daarenteen is slegs stabiel in suur toestande. Hierdie stabiliteit van waterstofsulfied by lae pH sal later in die hoofstuk meer aandag geniet.

Wanneer die pH van 'n sulfiedoplossing verlaag word verkry die oplossing 'n blou-melkerige kleur. Dit is as gevolg van hidrosulfiede wat geoksideer word na elementêre swawel wat in 'n kolloïdale suspensie verkeer. Die effek word merkbaar vir pH laer as 8. Dit is egter 'n ongewenste toestand aangesien die kolloïdale suspensie van swawel nie gefiltreer kan word nie. Die maksimum partikelgrootte wat sodoende gevorm word, is 0,5 μm (Rubin, 1974).

In 'n neutrale of alkaliese medium is swael onstabiel en vorm sulfiede en tiosulfate. Dit is 'n ongewenste tendens aangesien sulke waters korrosief word. Elementêre swawel moet dus verwyder word. Hierdie elementêre swawel word met bariumsulfaat geko-presipiteer en sodoende uit die sisteem verwyder. 'n Alternatiewe metode is om die suurstof chemies uit die water te verwyder.

'n Ander verskynsel wat kan voorkom is dat die sulfiedoplossing se kleur verander van kleurloos na groenerig met verloop van tyd. Polisulfiedes gee aanleiding tot die groenerige kleur. Daar is twee reaksies wat verantwoordelik

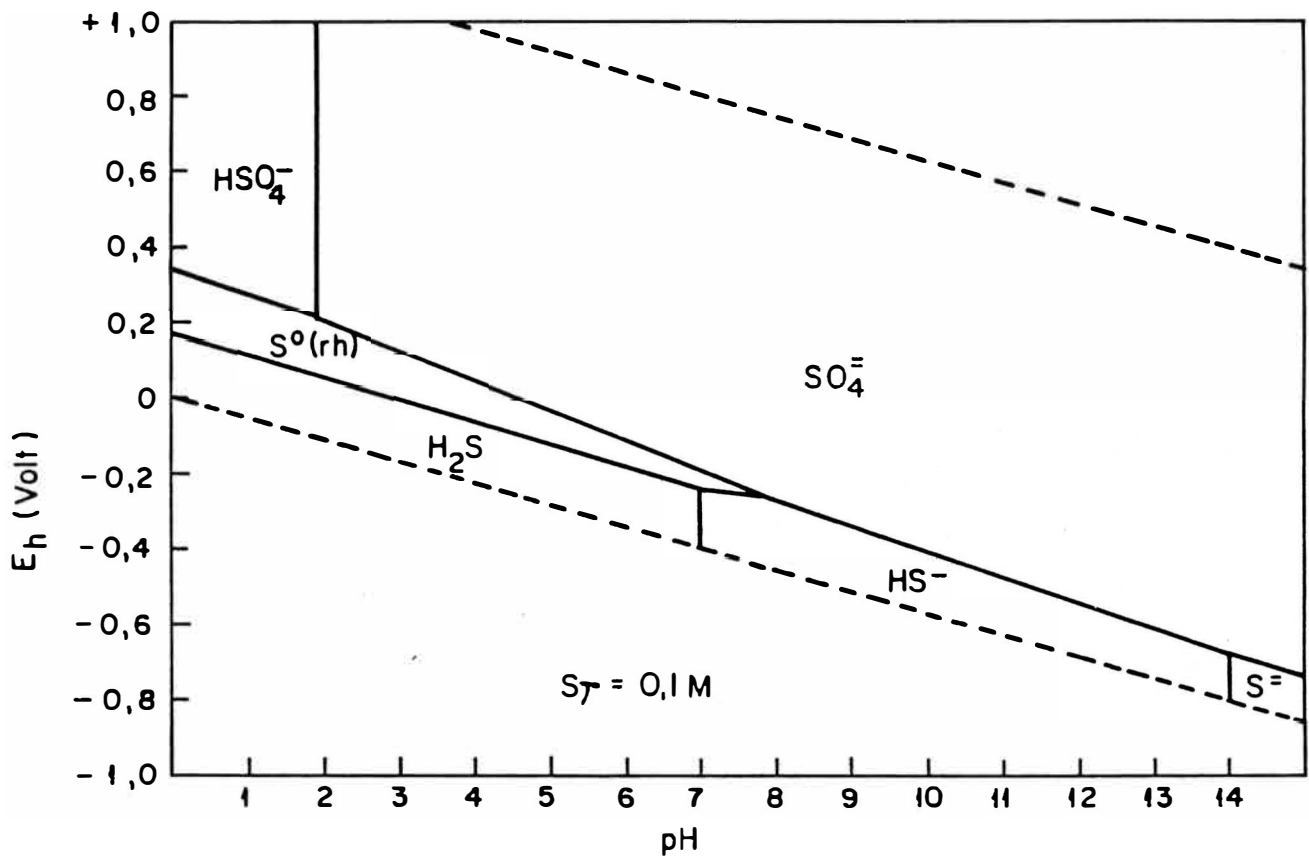
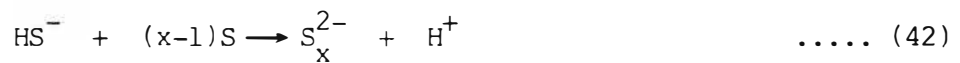


Fig.10 E_h -pH diagram vir die S-H₂O sisteem. (25°C)

is vir die kleurverandering. Die opgeloste suurstof in die water gee aanleiding tot die vorming van swawel vanaf sulfiede en hidrosulfiede. Rubin (1974) het die volgende reaksiemeganisme voorgestel.



Die tweede reaksie wat hier van belang is, is die sulfied-swawel interaksie wat as volg is.



Die waarde van die swawelaktiwiteit is nog onbekend maar kan as een aanvaar word. (Rubin 1974). Vir pH 6 en hoër is S_4^{2-} en S_5^{2-} die oorheersende spesies. Indien die oplossing se pH verlaag word, word H_2S , S en klein hoeveelhede H_2S_4 en H_2S_5 gevorm. Swawel kan nie by pH-waardes groter as 9 bestaan nie.

Die gevolgtrekking is dus dat, wanneer bariumsulfied in oplossing gebring word, die oplossing stabiel sal bly met verloop van tyd ten opsigte van die sulfiede wat as H_2S beskikbaar kan wees.

'n Belangrike aspek wat nog nie bespreek is nie, is die distribusie van swawelkomponente by verskillende pH waardes. Dit is belangrik om insig op hierdie gebied te kry aangesien dit 'n aanduiding kan gee van die hoeveelheid swawelkomponent wat uit die water verwyder kan word en in watter toestand die swawelkomponente is. Vir die doel word gebruik gemaak van 'n konsentrasie-ewewigsdigram. Die opstel van 'n konsentrasie-ewewigsdigram, soos in figuur 11, kan as volg benader word met $\text{S} = 0,02 \text{ M}$.

Die ewewigsreaksies van sulfiede in waterige oplossings is



$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \dots\dots (44)$$



$$K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{=2-}]}{[\text{HS}^-]} \quad \dots\dots (46)$$

$$S_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{=2-}] \quad \dots\dots (47)$$

Vanaf vergelykings (44) en (46) volg dat

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{=2-}]}{K_{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{HS}^-}} \quad \dots\dots (48)$$

Vanaf vergelykings (46) en (47) volg dat

$$[\text{S}^{=2-}] = \frac{S_{\text{T}} - [\text{H}_2\text{S}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HS}^-}}} \quad \dots\dots (49)$$

Stel vergelyking (49) in vergelyking (48)

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{S_{\text{T}}}{\frac{K_{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{HS}^-}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]} + 1} \quad \dots\dots (50)$$

Vanaf vergelyking (50) en vergelyking (44) volg

$$[\text{HS}^-] = \frac{S_T}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{S}}} + \frac{K_{\text{HS}^-}}{[\text{H}^+]} + 1} \quad \dots\dots (51)$$

Vanaf vergelyking (44) en vergelyking (46) volg

$$[\text{S}^{=}] = K_{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{HS}^-} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \quad \dots\dots (52)$$

Stel vergelyking (50) in vergelyking (52) in

$$[\text{S}^{=}] = \frac{S_T}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{HS}^-}} + \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HS}^-}} + 1} \quad \dots\dots (53)$$

Met behulp van vergelykings (51), (53) en (50) is die konsentrasie-ewewigdiagram van figuur 11 opgestel met $S_T = 0,02 \text{ M}$.

Figuur 11 gee dus 'n kwantitatiewe aanduiding van die hoeveelheid swawelkomponent wat as H_2S beskikbaar is by verskillende pH waardes. Deur dus die pH van die oplossing te verander, kan willekeurig bepaal word hoeveel H_2S beskikbaar is vir verwydering uit water.

5.3 FISIESE CHEMIE VAN STROPING

Die kinetiese teorie van gasse stippuleer dat molekules van opgeloste gasse vrylik kan beweeg tussen die gasfase en die vloeistoffase. Indien water 'n vlugtige kontaminant

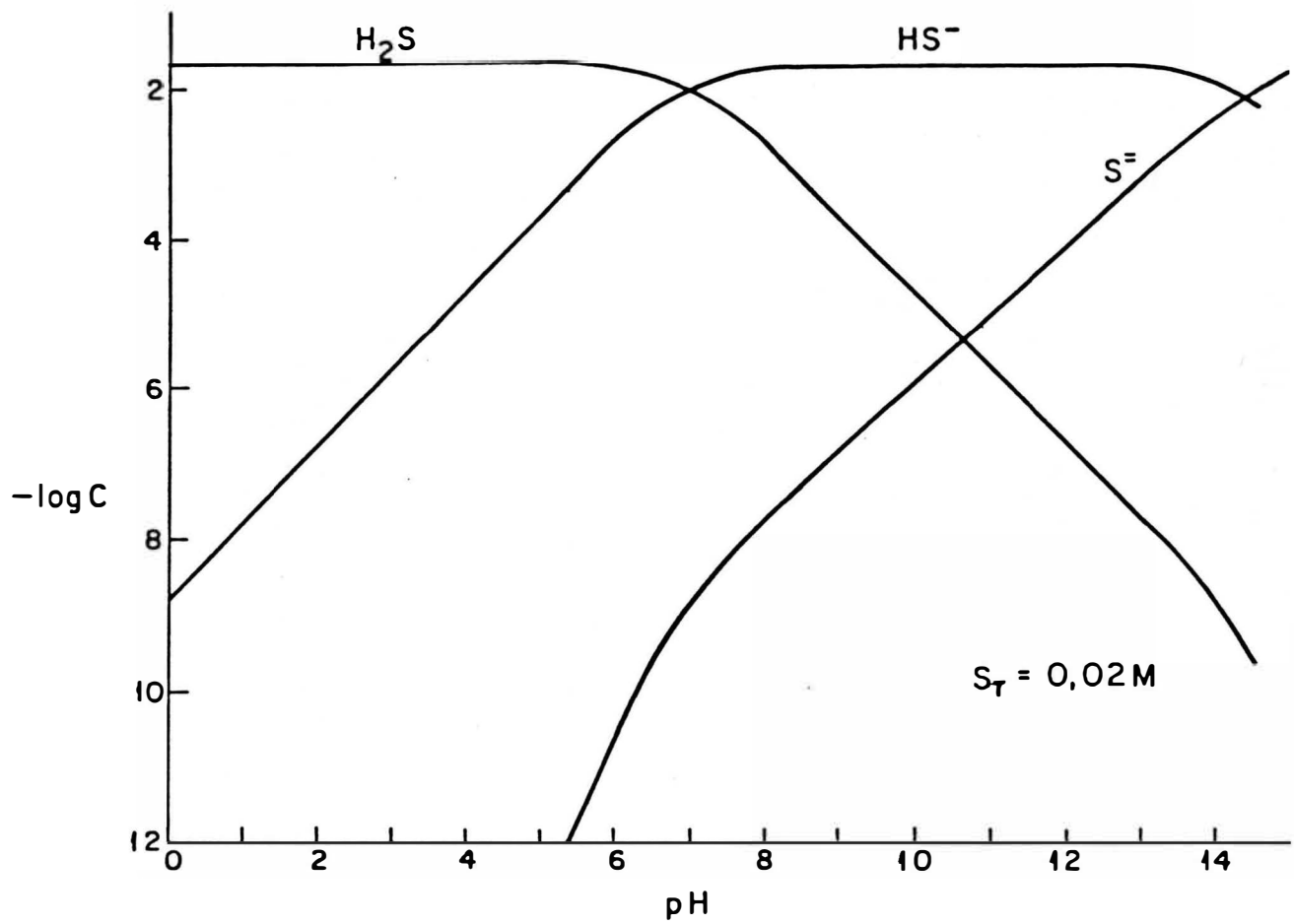


Fig. 11 Ewewigskonsentrasiedigram: pH tenoor $-\log C$ vir sulfiedsisteem. (25°C)

bevat, dan sal die vlugtige kontaminant vanaf die vloeistoffase (water) beweeg na die gasfase (lug) totdat ewewig bereik word. Indien die lug, wat in kontak met die water is, kontinu vervang word met vars lug, dan sal meeste van die vlugtige kontaminant uiteindelik uit die water verwyder word.

Die dryfkragte vir massa - oordrag is die afwyking vanaf die ewewigstoestande. H_2S gehoorsaam Henry se Wet in verdunde oplossings en dit kan wiskundig as volg voorgestel word.

$$p = H_A X^* \quad \text{..... (54)}$$

Volgens Dalton se Wet is

$$Y = X^* \frac{H_A}{P_t} \quad \text{..... (55)}$$

Soos meeste ewewigskonstantes is dit te wagte dat Henry se konstantes beïnvloed sal word deur temperatuur. Hierdie verwantskap kan voorgestel word deur 'n Van't Hoff tipe model (Kavanaugh, 1980).

$$\log H = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + K \quad \text{..... (56)}$$

Vir H_2S is $\Delta H^\circ = 1,90 \times 10^3$ Kcal/Kmol en $K = 5,96$.

5.4 DIE VERWYDERING VAN SWAWELKOMPONENTE UIT PROSESWATER

Die verwydering van swawelkomponente uit water kan hoofsaaklik in twee kategorieë ingedeel word, naamlik, chemiese en fisiese verwydering.

5.4.1 Chemiese verwydering

Die mees algemene oksideermiddels wat hedendaags gebruik word vir die verwydering van sulfiede uit water is suur=

stof, chloor, hipochloried, chloordioksied, osoon en kaliumpermangenaat. Die oksideermiddels is oor die algemeen effektief vir die verwydering van smaak en reuk wat geassosieer word met sulfiedes.

Die behandelingsmetode is egter ekonomies nie geregverdigbaar indien die sulfiedkonsentrasie hoog is nie. Bo en behalwe die ekonomiese oorwegings, is 'n verdere nadeel van chemiese behandeling dat die sulfied na swawel en sulfate geoksideer word. Waar dit hier juis gaan om sulfate te verwyder, word dus met chemiese behandeling geen vordering gemaak met die vermindering van sulfate nie.

'n Ander alternatief is die dosering van FeCl_3 . Hierdeur word dus ystersulfiedes gevorm wat maklik besink of gefiltreer kan word. Die nadeel hieraan verbonde is egter dat groot hoeveelhede chloriedes in die water gedoseer word wat weereens ongewens is.

5.4.2 Fisiese verwydering

Die mees algemene metode van H_2S verwydering is deur belugting. Vakuumstroping, CO_2 -stroping en basiese lugstroping word algemeen uitgevoer. Vakuumstroping (Foxworthy, 1958) en CO_2 -stroping het reeds goeie resultate in die verlede opgelewer. Die prosesse is egter nog nie toegepas op konsentrasies van groter as 30 mg/l H_2S nie. Vir die doel van hierdie ondersoek is daar in meer detail na basiese lugstroping gekyk en wel na wat die invloed van hersirkulasie is op die verwydering van H_2S .

5.5 STROPING VAN H_2S MET HERSIRKULASIE

Die verband tussen pH en die hoeveelheid sulfied wat as H_2S beskikbaar is, kan volgens Pomeroy (1941), aangedui word as

$$\log \left(\frac{1-f}{f} \right) = \text{pH} + \log K \quad \dots (57)$$

$$\text{waar } f = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]}$$

en K die ionisasiekonstante is ($1,6 \times 10^{-7}$ @ 20°C).

Vergelyking (57) is dus 'n ander vorm van vergelyking (44).

Vergelyking (57) word grafies voorgestel in figuur 12.

Die probleem is egter of die proseswater wat behandel word, wel so 'n lae pH het dat die H_2S effektief verwyder kan word. Dit kan bewerkstellig word met suurdosering, maar die koste hieraan verbonde kan aansienlik wees.

Dit is duidelik dat die beginkonsentrasie van H_2S 'n belangrike invloed het op die eindkonsentrasie van H_2S na stroping. Met behulp van vergelyking (57) en $\text{pH} = 6$ is $f = 0,86$. Dus, met 'n beginkonsentrasie van 300 mg/l H_2S , sal $300 \times 0,86 = 258 \text{ mg/l}$ H_2S verwyder kan word oftewel 'n eindkonsentrasie van 42 mg/l H_2S . Dienooreenkomstig kan vir $\text{pH} = 6$ en 'n beginkonsentrasie van 30 mg/l H_2S , 'n eindkonsentrasie van $4,2 \text{ mg/l}$ H_2S verkry word. In albei gevalle is die finale pH ongeveer 8,5 tot 9 volgens figuur 12.

Dit voorspel 'n probleem aangesien die konsentrasie van H_2S waarmee gewerk word, tot so hoog as 600 mg/l H_2S kan wees. Selfs al word hier by 'n pH van 5 gestroop, sal die eindkonsentrasie steeds 12 mg/l wees.

Onderzoek is derhalwe ingestel na wat die invloed van hersirkulasie sal wees op die eindkonsentrasie na stroping. Vir so 'n onderzoek sal dit dus handig wees om 'n vergelyking te hê wat die stroping van H_2S met hersirkulasie kan beskryf. Indien so 'n vergelyking prakties geëvalueer kan word en aanvaar word, kan die hele stropingsproses teoreties geëvalueer word vir enige verdere toepassing. Sodoende kan die optimum kondisies van pH, beginkonsentrasie en hersirkulasie bepaal word vir 'n gegewe proseswater.

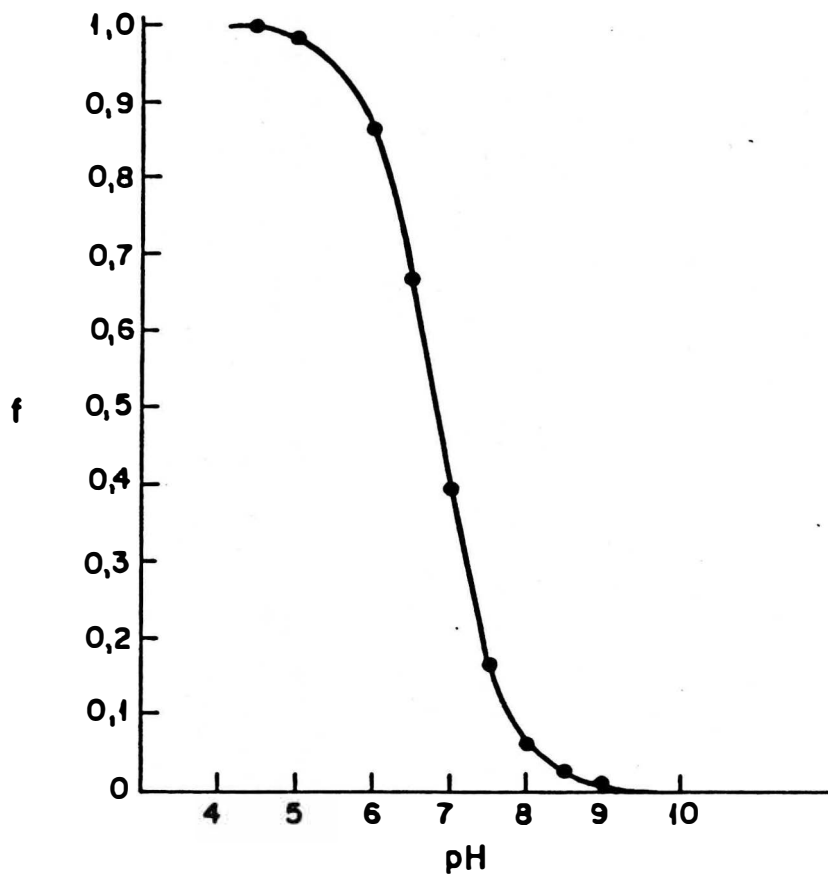


Fig.12 pH tenoor fraksie (f) van sulfiede wat as H_2S beskikbaar is. (25°C)

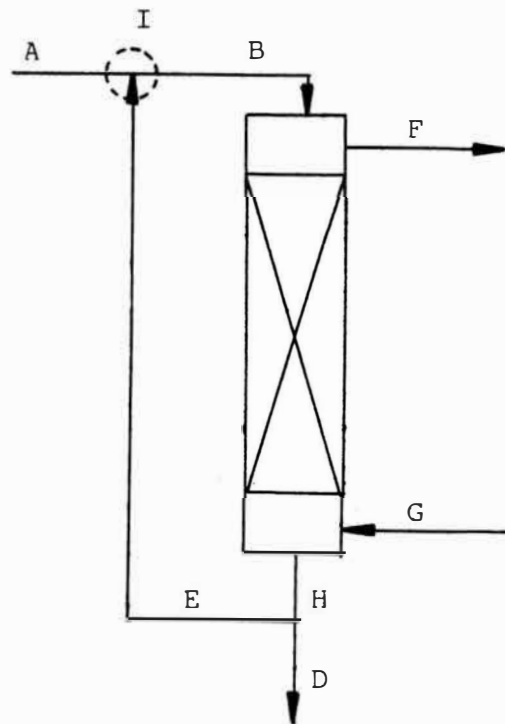


FIG. 13 STROOPKOLOM MET HERSIRKULASIE

A, B, D, E, F, G, H MOLÊRE VLOEITEMPO
 x_1 MOLFRAKSIE

Figuur 13 stel 'n strooptoring met hersirkulasie voor. Die volgende aannames word hier gemaak.

1. Vir H_2S kan aanvaar word dat alle beskikbare H_2S oombliklik gestroop word en dat die pH verhoging vinnig is.
2. Dat daar geen H_2S teenwoordig is in die inkomende lug nie.
3. Dat, op 'n volumebasis, die bydrae van H_2S gering is ten opsigte van die volumetriese vloeitempo's.

Die hersirkulasieverhouding (R) word gedefinieer as

$$R = \frac{V_E}{V_D} \quad \text{..... (58)}$$

Skryf vergelyking (57) in terme van L_i

$$f = \frac{1}{1 + L_i} \quad \text{..... (59)}$$

$$\text{waar } L_i = 10^{pH_i + \log K} \quad \text{..... (60)}$$

en $i = A, B, D, E, F, G, H$

Beskou 'n massabalans vir swawelspesies om die strooptoring alleen. Regdeur word ekwivalente konsentrasies gebruik.

$$x_B^B + x_G^G = x_F^F + x_H^H \quad \text{..... (61)}$$

Volgens aanname (2) is

$$fx_B^B = x_F^F \quad \text{..... (62)}$$

en volgens aanname (3) is

$$V_B = V_H \quad \text{..... (63)}$$

Stel vergelyking (62) in vergelyking (61) en deel met V_H . Vir gestadigde toestande is $C_H = C_D = C_E$.
Dus

$$C_D = (1 - f) C_B \quad \text{..... (64)}$$

Stel vergelyking (59) in vergelyking (64) in

$$C_D = \left(\frac{L_B}{1 + L_B} \right) C_B \quad \text{..... (65)}$$

Vergelyking (65) moet egter geskryf word in terme van stroom A, stroom E, stroom D en R.

Beskou punt I van figuur 13. Aanvaar dat die pH van stroom A verskillend is van die van stroom E; respektiewelik pH_A en pH_E . Waar die twee strome vermeng word, is die gevolg dat ons stroom B het met pH_B wat inderdaad verskillend sal wees van pH_A en pH_E . Die bepaling van pH_B in terme van stroom A en stroom E is as volg.

$$\text{Totale hoeveelheid } H_2S \text{ in (mol/tyd)} = (fCV)_A + (fCV)_E \quad \text{.....(66)}$$

$$\text{Totale hoeveelheid } HS^- \text{ in (mol/tyd)} = ((1-f)CV)_A + ((1-f)CV)_E \quad (67)$$

Van vergelykings (66) en (67) volg dat

$$\left(\frac{[H_2S]}{[HS^-]} \right)_{\text{Totaal}} = \left(\frac{[H_2S]}{[HS^-]} \right)_B = \frac{(fCV)_A + (fCV)_E}{((1-f)CV)_A + ((1-f)CV)_E} \quad \text{.....(68)}$$

Stel vergelyking (59) in vergelyking (68) in en vervang V_A in vergelyking (68) met $V_A = V_E / R$ (van vergelyking (58) met $V_A = V_D$).

$$\left(\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} \right)_B = \frac{\frac{C_A}{1 + L_A} + \frac{R C_E}{1 + L_E}}{\frac{C_A L_A}{1 + L_A} + \frac{R C_E L_E}{1 + L_E}} \quad \text{..... (69)}$$

Volgens die dissosiasiereaksie van H_2S is

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} \quad \text{..... (70)}$$

Stel vergelyking (69) in vergelyking (70) in en laat $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ wees en $C_E = C_D$

$$\text{pH}_B = -\log \left(K \left[\frac{\frac{C_A}{1 + L_A} + \frac{R C_D}{1 + L_D}}{\frac{C_A L_A}{1 + L_A} + \frac{R C_D L_D}{1 + L_D}} \right] \right) \quad \text{..... (71)}$$

Maar $L_B = 10^{\text{pH}_B + \log K}$. Vervang pH_B met vergelyking (71)

$$L_B = \left[\frac{\frac{C_A L_A}{1 + L_A} + \frac{R C_D L_D}{1 + L_D}}{\frac{C_A}{1 + L_A} + \frac{R C_D L_D}{1 + L_D}} \right] \quad \text{..... (72)}$$

Die konsentrasie van stroom B kan as volg bepaal word.

Beskou 'n massabalans van swawelspesies om punt I.

$$x_A^A + x_E^E = x_B^B \quad \text{..... (73)}$$

$$V_A + V_E = V_B \quad \text{..... (74)}$$

Stel vergelyking (74) in vergelyking (58) in waar

$V_D = V_A$ is.

$$R = \frac{V_E}{V_B} - V_E$$

$$\therefore V_B = \left(\frac{1+R}{R} \right) V_E \quad \dots\dots (75)$$

Deel vergelyking (73) met V_B en stel vergelyking (75) in.

$$\left(\frac{R}{1+R} \right) \left(\frac{x_A^A}{V_E} + C_E \right) = C_B \quad \dots\dots (76)$$

maar $V_E = R V_A$, dus

$$C_B = \frac{C_A + R C_D}{1+R} \quad \dots\dots (77)$$

Met behulp van vergelykings (72) en (77) is stroom B gekarakteriseer in terme van stroom A, stroom E, stroom D en R.

Stel vergelyking (77) in vergelyking (65) in.

$$C_D = \frac{C_A + R C_D}{1+R} \left(\frac{L_B}{1+L_B} \right) \quad \dots\dots (78)$$

Waar L_B gegee word deur vergelyking (72).

Vergelyking (78) kan vereenvoudig word.

$$C_D = \frac{\frac{C_A}{1+R} \left(\frac{L_B}{1+L_B} \right)}{1 - \frac{R}{1+R} \left(\frac{L_B}{1+L_B} \right)}$$

$$C_D = \frac{C_A \left(\frac{L_B}{1+L_B} \right)}{1 + \frac{R}{1+L_B}}$$

$$C_D = \frac{C_A L_B}{(1 + R) + L_B} \dots\dots (79)$$

Vergelyking (79) kan gebruik word om die eindkonsentrasie van H_2S te bepaal waar 'n strooptoring met hersirkulasie gebruik word.

Daar moet egter op gelet word dat C_D aan die linkerkant sowel as aan die regterkant van vergelyking (79) voorkom. Daar sal dus van 'n iteratiewe metode gebruik gemaak moet word om C_D te bepaal. Die veranderlikes wat ge-optimiseer kan word vir die stroping van H_2S is dus R , C_D en temperatuur. Met die beskikbaarheid van hierdie veranderlikes kan daar voortgegaan word met die ontwerp van 'n strooptoring volgens algemene bekende metodes.

B EKSPERIMENTEEL

5.6

EKSPERIMENTELE PROSEDURE

Deurgaans is gebruik gemaak van Na_2S oplossings wat aangezuur is tot die verlangde pH. Die konsentrasies van die sulfiedoplossings het gewissel van 100 tot 400 mg/l uitgedruk as H_2S . Die toevoer na die stroopkolom was 100 ml/min. Die kolom was gepak met 12mm Rachigringe met pakkingshoogte van 1000mm en kolomdeursnit van 60mm. 'n Pomp met klepbeheer op die uitlaat is gebruik vir die hersirkulasie. Figuur 14 is 'n skematiese voorstelling van die toerusting.

Die sulfiedbepalings is deur middel van 'n standaard metode gedoen soos beskryf in Standard Methods.

In alle eksperimentele werk was die pH van die sulfiedoplossings tussen 4 en 8. Die verhouding van $[S^{2-}]/[HS^-] = 1 \times 10^{-6}$ by pH van 8. Vir alle praktiese oorwegings kan dus aanvaar word dat H_2S en HS^- die verteenwoordigende swawel-

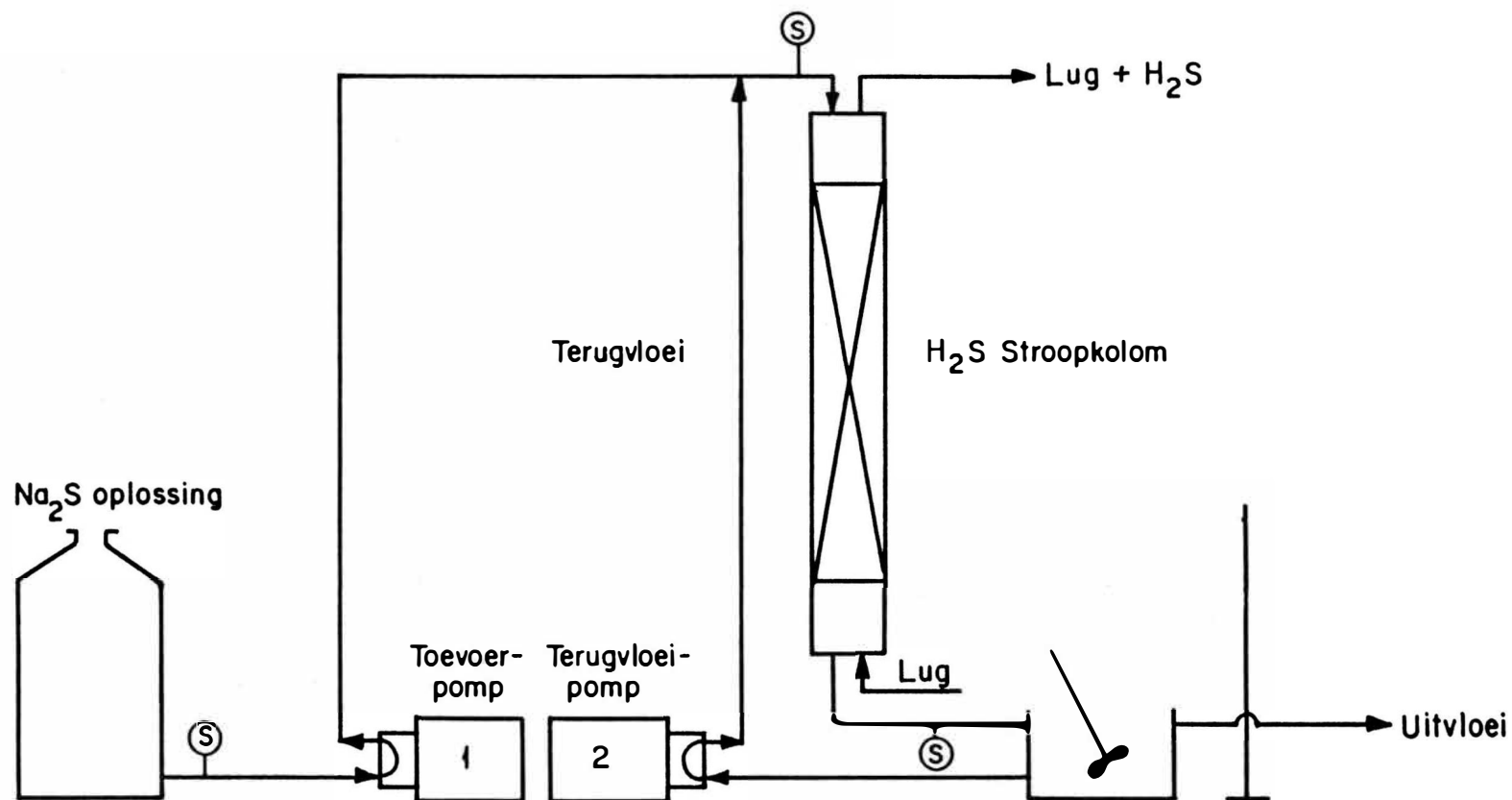


Fig.14 Skematiese voorstelling van eksperimentele opstelling vir H_2S stroping met terugvloei en HCl dosering.

Ⓢ Monsterpunt

komponente is in die sulfiedoplossings.

Nadat die eksperiment gestadigde toestand bereik het, is monsters van die toevoer en die uitlaat van die stroopkolom geneem. In albei gevalle is die pH aange-teken. Die konsentrasies van die monsters is ook bepaal.

Bylae B bevat die eksperimentele resultate asook 'n verge-lyking van die teoretiese berekende eindkonsentrasies, soos verkry met vergelyking (79), en die eksperimenteel verkrygde eindresultate.

5.7

BESPREKING VAN RESULTATE

Om vergelyking (79) te kan aanvaar as 'n simulatie van H_2S stroping met hersirkulasie, moet die verskil tussen die eksperimentele eindkonsentrasie en die teoretiese berekende eindkonsentrasie binne aanvaarbare grense wees. Vir die ontleding van die resultate moet in ag geneem word wat die invloed van eksperimentele foute kan wees op die resultate.

Die volgende variasies in elk van die veranderlikes kan hier aanvaar word.

$$C \quad \pm 5,88 \times 10^{-5} \text{ mol/l } H_2S$$

$$pH \quad \pm 0,05$$

$$R \quad \pm 0,05$$

'n Statistiese ontleding van die resultate word in Bylae B gegee. Daar is gevind dat die gemiddelde verskil tussen die eksperimenteel bepaalde konsentrasie van H_2S en die bereken volgens vergelyking (79) 'n standaard afwyking het van $3,068 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ en 'n gemiddelde verskil van $-8,40 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$.

'n 99% betroubaarheidsinterval vir die resultate is volgens die t-distribusie bepaal en daar is gevind dat

$$-2,745 \times 10^{-5} \text{ mol/l} < \mu_D < 1,065 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Uit die hipotesetoets in bylae B volg dat die eksperimentele resultate nie die gepostuleerde model weerspreek nie. Die aannames wat gemaak is, is dus aanvaarbaar.

Dit is egter moeilik om die volle omvang van die begrip van hersirkulasie by stroping te verstaan. Die volgende vrae kan naamlik opduik:

- (a) kan R oneindig groot word?
- (b) hoe word hersirkulasie geregverdig gesien in die lig dat met toename in R sal die kolomdeursnit vergroot wat meebring dat die koste van die kolom verhoog?
- (c) hoe word hersirkulasie geregverdig gesien in die lig dat met toename in R sal pompkoste sowel as waaierkoste verhoog?
- (d) is die beginsel van hersirkulasie in geheel gesien ekonomies regverdigbaar?

Bogenoemde is maar enkele vrae wat kan ontstaan in verband met die beginsel van hersirkulasie by H_2S stroping.

Die invloed van hersirkulasie op H_2S stroping kan die beste verduidelik word aan die hand van 'n voorbeeld.

Voorbeeld

Gestel dat 'n proses so beheer kan word dat die H_2S konsentrasie konstant is op $0,00882 \text{ mol/l}$ (300 mg/l). Die pH van die proseswater kan sodanig aangepas word dat enige pH waarde tussen 5,0 en 7,5 gehandhaaf kan word. Hierdie resultaat kan verkry word indien suur gedoseer word om die pH te verlaag. 'n Totale vloei van 5 Ml/dag word vir die doel van die berekeninge aanvaar. Die temperatuur van die water is 20°C en $pH_D = 8,4$.

Hierdie voorbeeld is in detail in Bylae B bespreek en slegs die belangrikste punte word hier uitgelig. Tabel 4 is 'n samevatting van die resultate.

TABEL 4 DIE INVLOED VAN HERSIRKULASIE OP DIE STROPING VAN H₂S

pH_A	R	C_A x 10³ mol/l	C_D x 10³ mol/l	D m	% EFF %	WINS RAND/JAAR
7,5	0	8,820	7,364	1,00	16,50	14 027
	1		4,434	1,53	49,73	41 945
	2		3,256	1,90	63,08	51 881
	3		2,581	2,21	70,74	56 574
	4		2,139	2,48	75,74	58 788
	5		1,828	2,73	79,28	59 599
	6		1,595	2,95	81,91	59 516
	7		1,416	3,16	83,95	58 816
	8		1,272	3,35	85,57	57 657
	9		1,155	3,53	86,90	56 136
	10		1,058	3,71	88,00	54 313
	11		0,976	3,88	88,93	52 229
7,0	0	8,820	5,428	1,10	38,46	33 080
	1		3,475	1,59	60,61	50 825
	2		2,581	1,96	70,73	57 547
	3		2,056	2,27	76,69	60 391
	4		1,709	2,54	80,62	61 323
	5		1,463	2,70	83,41	61 146
	6		1,279	3,01	85,05	60 249
	7		1,136	3,22	87,12	58 843
	8		1,021	3,42	88,42	57 048
	9		0,928	3,61	89,48	54 940
	10		0,851	3,78	90,36	52 560
6,5	0	8,820	2,963	1,19	66,40	57 092
	1		2,125	1,67	75,90	62 786
	2		1,628	2,04	81,54	64 822
	3		1,316	2,36	85,08	64 862
	4		1,103	2,64	87,50	63 790
	5		0,949	2,89	89,24	62 025
	6		0,833	3,12	90,56	59 782
	7		0,742	3,33	91,59	57 179
	8		0,668	3,53	92,42	54 285

TABEL 4 (VERVOLG)

pH_A	R	$C_A \times 10^3$ mol/l	$C_D \times 10^3$ mol/l	D m	% EFF %	WINS RAND/JAAR
6,0	0	8,820	1,217	1,24	86,21	73 482
	1		0,996	1,74	88,71	71 748
	2		0,812	2,13	90,79	69 636
	3		0,677	2,45	92,32	66 935
	4		0,578	2,74	93,44	63 775
	5		0,504	2,99	94,29	60 268
5,5	0	8,820	0,425	1,26	95,18	79 932
	1		0,380	1,79	95,69	75 117
	2		0,331	2,18	96,24	70 447
	3		0,286	2,52	96,75	65 682
5,0	0	8,820	0,139	1,27	98,43	81 045
	1		0,126	1,80	98,57	74 509
	2		0,113	2,21	98,72	68 118

Vir die doel van die berekeninge is aanvaar dat H_2S 'n waardevolle produk is wat herwin word. Die wins, soos in Tabel 4 aangegee, is dus die verskil tussen die inkomste soos wat verkry kan word van H_2S en die bedryfskoste verbonde om die H_2S te herwin.

Die resultate van Tabel 4 toon dat die grootste verbetering in effektiwiteit verkry word vir hoë pH-waardes. Hoe laer die pH van die proseswater, hoe minder effektief is die bydrae van hersirkulasie om H_2S te verwyder.

Die voorbeeld illustreer duidelik dat R 'n eindige waarde aanneem in terme van effektiwiteit sowel as ekonomiese oorwegings. Hierdie feit word aangetoon indien 'n pH_A van 7,5 beskou word. Die effektiwiteit verhoog aanvanklik baie met 'n toename in R maar 'n afplatting in effektiwiteit word ondervind indien R groter word. Ekonomies gesproke word 'n maksimum verkry vir $R = 5$ alhoewel dit nie 'n maksimum in effektiwiteit is nie. Die voordeel van hersirkulasie word dus sterk beklemtoon.

By laer pH-waardes is daar 'n veel kleiner toename in effektiwiteit met 'n toename in R . Ekonomies gesproke is daar geen voordeel aan verbonde om hersirkulasie te gebruik indien die proseswater 'n lae pH het nie.

Dit kan dus afgelei word dat hersirkulasie wel voordelig is onder sekere prosesondisies. Die standpunt word hier beklemtoon dat elke proses uniek is en as sodanig beskou moet word. Daar moet krities na die proses as geheel gekyk word om te bepaal wat die optimum bedryfstoeestand moet wees.

Met behulp van die vergelykings wat in die hoofstuk afgelei is, kan die optimum bedryfstoeestand geëvalueer word vir 'n sekere proses. Besluitneming aangaande die verskillende moontlikhede word dus vergemaklik.

HOOFSTUK 6

TERMODINAMIKA EN KINETIKA VAN DIE REDUKSIE VAN BARIUMSULFAAT

6.1 INLEIDING

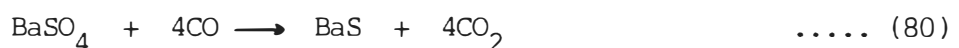
Die reduksie van bariumsulfaat met koolstof om bariumsulfied te lewer, kan geensins beskou word as 'n noemenswaardige industrie nie. Gedurende 1973 was die totale wêreld= produksie van bariumsulfaat 7 345 000 ton waarvan slegs 2% gebruik is om industriële chemikalieë van te vervaardig. Bariumsulfied vorm die uitgangstof van byna alle barium= komponente. (Lawler).

Gesien in die lig van die wêreldproduksie van bariumsulfied, is dit dus te wagte dat termodinamiese en kinetiese data vir die reduksie van bariumsulfaat skaars is. Uit die literatuur blyk dit dat die reduksie van bariumsulfaat met koolstof 'n eenvoudige hoëtemperatuur reaksie is. Onder= vinding het geleer wat die moets en moenies is van die proses. Dit is opmerklik dat slegs lande soos Rusland, Pole en Tjeggoslowakye in die laaste vyftien jaar termo= dinamiese ondersoeke onderneem het om die reduksieproses te beskryf en wat die invloed van onsuierhede op die proses is. Selfs in hierdie paar publikasies is die onder= soeke baie spesifiek tot 'n sekere gebied.

A TEORIE

6.2 ALGEMENE PROSES VIR DIE REDUKSIE VAN BARIUMSULFAAT

Die reduksie van bariumsulfaat met koolstofhoudende materiaal by hoë temperatuur gee aanleiding tot die volgende totale reaksie.



Draai-oonde word algemeen gebruik vir die reduksie, met kooks of steenkool as reduceermiddel. Reduksietemperature van

1000 °C tot 1200 °C word genoem. Die partikelgrootte van die ertsbelading vir draai-oonde is 2 mm of kleiner. Indien die erts fyn gemaal is, is dit algemene praktyk om bariumsulfaat en steenkool (of kooks) te vermeng en te nobulliseer. Gas of vloeibare petroleum word gebruik om die draai-oond te vuur en om sodoende 'n suurstofarm atmosfeer te skep wat voordelig is vir die reduksieproses.

Die verbrandingsgasse wat die draai-oond verlaat, word deur 'n gassuiweraar gestuur om meegesleurde partikels uit die gas te verwyder wat teruggevoer word na die draai-oond. Die bariumsulfiedproduk, wat die draai-oond verlaat, word afgekoel en in 'n nat balmeule gemaal. Daarna word die produk na 'n reeks loogtenks gestuur waar die wateroplosbare bariumsulfied geskei word van die wateronoplosbare produkte. Hierdie onoplosbare produkte is hoofsaaklik ongereageerde BaSO_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 en ander komplekse verbindings van barium met laasgenoemde oksiedes.

Deur die totale reduksiereaksie te beskou, kan die hitte-aanvraag vir die reduksieproses as volg bereken word.

$$\Delta H^T = \Delta H_R^{25} + \Delta H_p^T - \Delta H_R^T$$

$$\Delta H_R^{25} = \sum(\Delta H \text{ produkte}) - \sum(\Delta H \text{ reagense})$$

Op die basis van 1 mol BaSO_4 volg dit dat

$$\Delta H_R^{25} = 516,5 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{en } \Delta H^T = 2,08 \text{ MJ/kg BaSO}_4$$

Die teoretiese hitte-aanvraag vir die reduksie van bariumsulfaat met koolstof is 2,08 MJ/kg BaSO_4 .

Indien steenkool of kooks as reduseermiddel gebruik word, kan bogenoemde waarde effens verander as gevolg van die verskil in spesifieke warmte van die steenkool of kooks. Sulke waardes kan egter net prakties bepaal word aangesien verskillende

tipes steenkool grootliks van mekaar verskil ten opsigte van samestelling. Die waarde van 2,08 MJ/kg BaSO₄ kan egter aanvaar word as 'n eerste benadering vir die hitte-aanvraag vir die reduksieproses.

6.3 KOOLSTOFGASSIFIKASIE

Koolstofgassifikasie speel 'n belangrike rol in die reduksie van bariumsulfaat met koolstof. Die produk van koolstof=gassifikasie tree op as die reduceermiddel in die reduksie=proses.

Die gassifikasie van koolstof lewer hoofsaaklik twee oksiedes en wel volgens die volgende reaksies. (Rosenquist, 1974).



$$\Delta G_1^0 = - 94\,200 - 0,2\,T \quad (\text{kal})$$



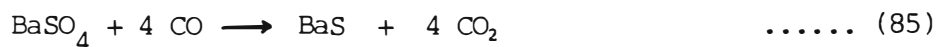
$$\Delta G_2^0 = - 53\,400 - 41,9\,T \quad (\text{kal})$$

Indien die vrye-energie van elk van hierdie reaksies beskou word, is dit duidelik dat reaksie (81) dominant sal wees by lae temperature terwyl reaksie (82) dominant sal wees by hoë temperature. Met in agneming van die hoë reduksie temperatuur vir bariumsulfaatreduksie ($\pm 1000\,^\circ\text{C}$), sal 'n kombinasie van reaksie (81) en reaksie (82) die koolstof=gassifikasie reaksie gee.



$$\Delta G^0 = 40\,800 - 41,7\,T \quad (\text{kal})$$

Die verband tussen die koolstofgassifikasie reaksie en bariumsulfaatreduksie word gegee as



Reaksie (83) is chemies beherend tot 1200 °C met 'n aktiveringsenergie van 380 KJ/mol (Gulbrassen et.al. 1964)

6.4 KINETIKA VAN BARIUMSULFAATREDUKSIE

Daar is tans nie eenstemmigheid oor die reaksiemeganisme van die reduksie van bariumsulfaat nie. Soms word die reduksie van die sisteem $\text{BaSO}_4\text{-C-BaS}$ beskou as 'n vastestof-faseproses met dissosiasie van sulfaat. Dit sou meebring dat daar 'n hoë suurstofewigheidsdruk by die reduksietemperatuur sou wees. Lozhkin (1974) het aangetoon dat dit inderdaad nie die geval is nie en dat die proses nie as 'n vastestoffaseproses beskou kan word nie.

Dissosiasieprosesse word bewerkstellig deur middel van kristallyne strukture wat geaktiveer word en wat aanleiding gee tot die ontstaan van atoomdefekte (vakante atoomposisies). Reduksieprosesse word gekarakteriseer deur 'n aktiewe indringing van die reduceermiddel in die kristallyne struktuur in met gevolglike groter konsentrasie van kristaldefekte. Die proses van koolstofdiffusie in die kristal in, is van minder belang aangesien dit uitsluitlik moontlik is waar intieme kontak bestaan tussen bariumsulfaat en koolstof. Die rol van koolstof in die reduksieproses bestaan dus hoofsaaklik uit die regenerasie van koolstofmonoksied deur middel van reaksie (83).

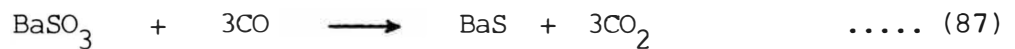
Afhangende van temperatuur, reaktiwiteit van koolstof en sekere andere invloede (veral onsuiverhede) kan of diffusie of chemiese reaksie beherend wees in die reduksieproses.

Die reduksie van BaSO_4 gaan gepaard met 'n aanvanklike verlies van een suurstofatoom, gevolg deur verdere reduksie.

Die reduksie van BaSO_4 na BaSO_3 gee aanleiding tot vakante suurstofposisies in die kristalstruktuur wat die ewewigs= energie van die sisteem versteur. Kompensasie vir hierdie energie-onstabiliteit word verkry deur 'n transformasie van die kristalstruktuur. Hierdie transformasie verloop in twee rigtings, naamlik disproporsionering en verdere reduksie van BaSO_3 . Disproporsionering verloop volgens die vergelyking



Verdere reduksie van BaSO_3 verloop volgens die vergelyking



Eksperimentele resultate (Lozhkin, 1974) toon dat die disproporsionerings-reaksie byna stoigiometries verloop in 'n inerte atmosfeer (22,3 % BaS en 65 % BaSO_4). Indien reduseermiddel bygevoeg word, word 56 % BaS en 31 % BaSO_4 verkry. Geen uitspraak kan egter gegee word van die werklike bydrae van elk van hierdie reaksies in die reduksie van bariumsulfaat nie.

Die reduksie van bariumsulfaat met koolstof is al beskryf met die volgende kinetikavergelyking

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad \text{..... (88)}$$

waar k die snelheidskonstante is, t die reaksietyd en α die fraksie BaSO_4 gereduseer (Lozhkin, 1974; Alekseev, 1977). Bogenoemde vergelyking is egter net geldig vir $\alpha \leq 0,7$ en binne die temperatuurgebied 900 °C tot 1020 °C. Die aktiveringsenergie is 226 kJ/mol (steenkool as reduceermiddel). By lae temperature is die snelheidsbepalende stap die gas= sifikasie van koolstof terwyl by hoë temperature die diffusie van koolstofmonoksied die snelheidsbepalende stap word. Hierdie resultate is van toepassing op groot partikels met steenkool as reduceermiddel.

6.5 DIE INVLOED VAN ONSUIWERHEDE OP DIE REDUKSIE VAN BARIUMSULFAAT

Sekere onsuierhede het 'n nadelige invloed op die reduksie van bariumsulfaat met koolstof. Die makrokomponente in die as van steenkool sowel as die gangsteen van ertse bestaan hoofsaaklik uit SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO en MgO . Op industriële vlak kan dit dus nie verhoed word dat van hierdie onsuierhede by die reduksieproses betrokke is nie. Volgens Lipinski (1965) is daar 'n afname in die reduksie van BaSO_4 van 4 - 10% vir elke 1% SiO_2 , 4 - 12% vir elke 1% Fe_2O_3 terwyl CaF_2 in konsentrasie groter as 1% die reduksieproses totaal inhibeer. CaO en MgO daarenteen het weer 'n positiewe invloed op die reduksieproses (Alekseev, 1977).

Om die verband van die verskillende oksiedes ten opsigte van die reduksie van bariumsulfaat te verkry, het Alekseev, (1977) eksperimente uitgevoer by 1000 °C en 'n reaksietyd van 20 minute. Die volgende vergelyking is verkry

$$Y = 104,12 - 0,23X_1 - 1,0X_2 - 1,28X_3 - 1,37X_4 + 1,93X_5 - 3,11X_6$$

$$\text{waar } X_1 = \text{BaSO}_4/\text{C}$$

$$X_2 = \text{CaO}$$

$$X_3 = \text{R}_2\text{O}_3 \text{ met } \text{R} = \text{Fe, Al}$$

$$X_4 = \text{SiO}_2$$

$$X_5 = \text{CaO}/(\text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$$

$$X_6 = (\text{R}_2\text{O}_3 + \text{CaO})/\text{SiO}_2$$

$$Y = \% \text{ BaS}$$

Daar is egter bevind dat die terme X_1 en X_6 onbeduidend is in die proses. (Alekseev, 1977).

Die vergelyking reduseer na

$$Y = 99,91 - 1,2x_2 - 1,62x_3 - 1,07x_4 - 2,24x_5$$

Hieruit blyk dit dus dat CaO 'n positiewe invloed het op die reduksieproses. Dit is egter selgs geldig indien

$$2,24 \frac{\text{CaO}}{(\text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)} - 1,2 \text{ CaO} > 0$$

$$\text{en } \text{R}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \leq 1,9\% \text{ BaSO}_4$$

6.5.1 Die sisteem $\text{BaSO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$

Die termodinamika van die sisteem $\text{BaSO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ is groten=deels toegespits op die gebied van magnetisme. Literatuur oor hierdie sisteem konsentreer derhalwe op die vervaar=diging van bariumheksaferriet. Baie uiteenlopende bevindings bestaan egter nog omtrent hierdie sisteem, veral betreffende die reaktiwiteit van Fe_2O_3 .

Blum en Li (1961) se bevinding was dat die reaktiwiteit van Fe_2O_3 toeneem met toename in partikelgrootte terwyl Erz=berger (1964) se bevindinge die teenoorgestelde was. Ratnam en Ingham (1967) en Gallagher et al. (1973) het bevind dat die oppervlakte-area en verwante parameters (digtheid, partikelgrootte, ens.) nie die reaktiwiteit van Fe_2O_3 onderskryf nie.

Winkler (1965) en ander werkers op hierdie gebied, het gevind dat $\text{BaO.Fe}_2\text{O}_3$ eerste gevorm word en dat die mono=bariumferriet by hoë temperature reageer met oorblywende Fe_2O_3 om bariumheksaferriet te vorm. Suchet (1965) het getoon dat $\text{BaO.Fe}_2\text{O}_3$ tussen 700 °C en 900 °C gevorm word. Verskeie ander ferrietfases is al geïdentifiseer naamlik $5\text{BaO.Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{BaO.Fe}_2\text{O}_3$ en $2\text{BaO.Fe}_2\text{O}_3$.

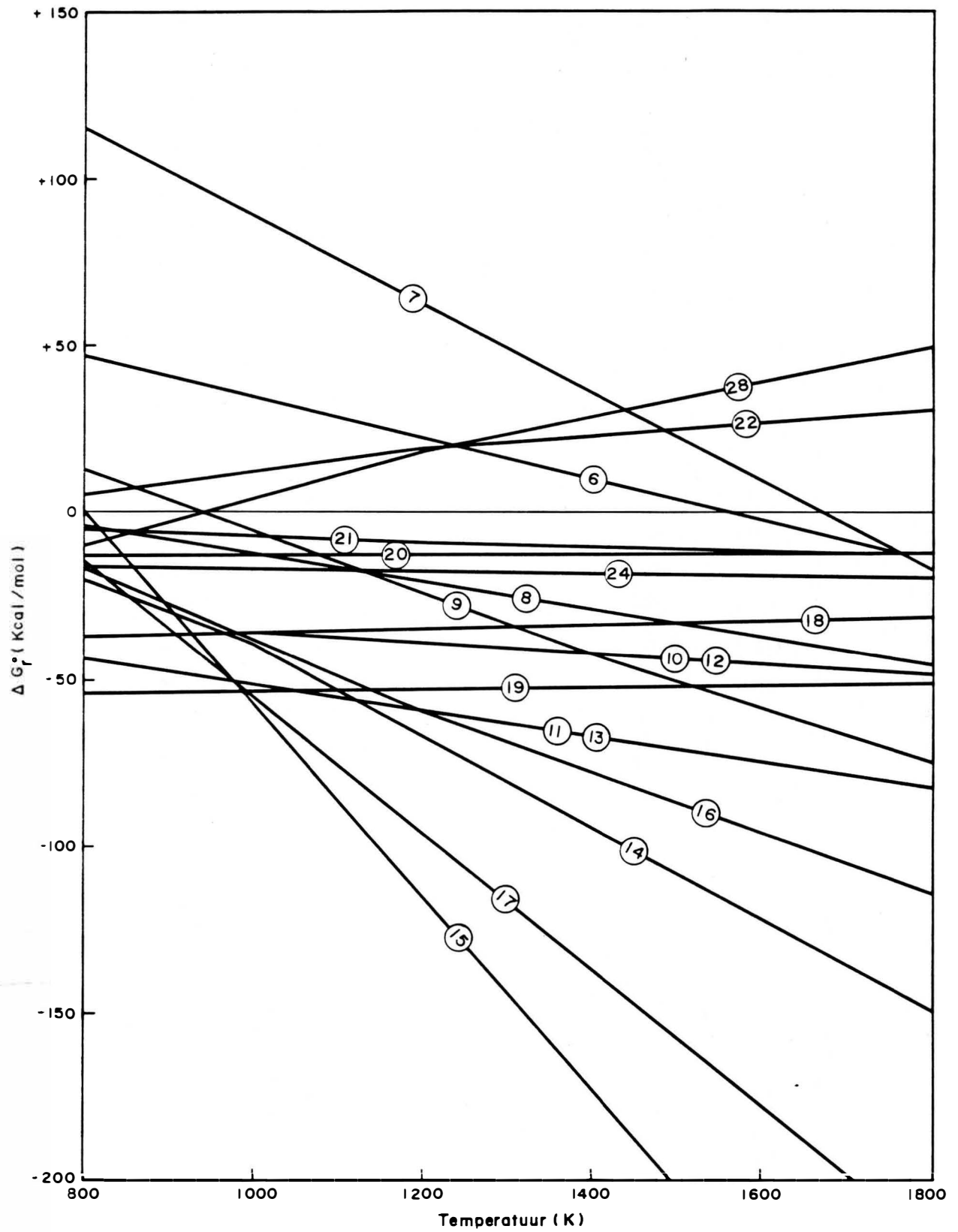
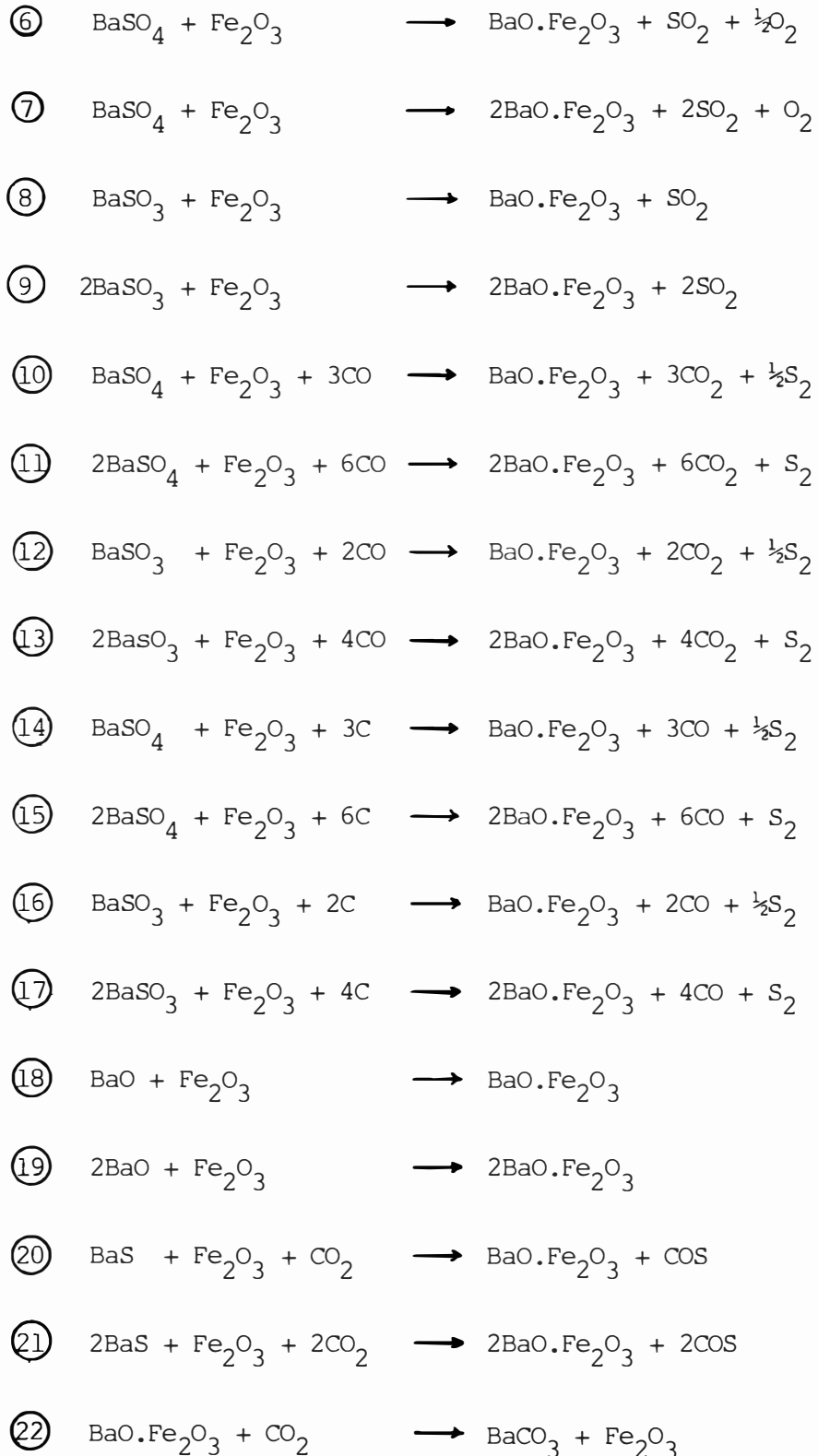


FIG. 15 *Vrye-energiediagram vir sisteem $\text{BaSO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$*

Alekseev et al. (1978) het 'n termodinamiese ontleding gedoen vir die $\text{BaSO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$ sisteem. Hierdie ontleding toon dat hoofsaaklik mono- en dibariumferriet gevorm word. Die volgende reaksies is van toepassing. Hierdie reaksies word termodinamies voorgestel in Figuur 15.





6.5.2 Die sisteem $\text{BaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-C}$

Die vorming van bariumsilikate het geen toepassing in die industrie nie. Derhalwe is min termodinamiese gegewens beskikbaar oor hierdie sisteem. Gedurende die 1920's is gepoog om bariumsilikate te vorm om suiwer bariumkomponente te verkry wat vry is van enige swavel. Hierdie proses het egter nie veel aftrek gekry nie vanweë die lae oplosbaarheid van bariumsilikaat in water (1,28 g/l).

Twee bariumsilikate, $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ en $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$, is geïdentifiseer as die produkte indien oormaat BaSO_4 verhit word met SiO_2 . Volgens Bundikov en Shilov (1923) is die hoofproduk $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ indien BaSO_4 en SiO_2 by 1000 °C verhit word.

6.5.3 Die sisteem $\text{BaSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

Tammann en Pape (1923) het aangetoon dat $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gevorm word tot 1360 °C. Geen verdere termodinamiese data oor hierdie sisteem is beskikbaar nie. Daar is geen toepassing vir hierdie sisteem in die industrie nie.

B EKSPERIMENTEEL

6.6 EKSPERIMENTELE PROSEDURE

6.6.1 Monstervoorbereiding

Analitiese reagense verskaf deur Holpro Chemicals is deurgaans gebruik vir eksperimentele werk. Die massaverhouding van $\text{BaSO}_4\text{:C}$ was 5:1. Hierby is verskillende hoeveelhede

Fe_2O_3 , Al_2O_3 en SiO_2 gevoeg. Die verskillende mengsels wat voorberei is, word in Tabel 5 aangegee.

Nadat die verskillende hoeveelhede afgeweg is, is die mengsels in 'n balmeule vir vier ure intiem vermeng. Daar is aanvaar dat hierdie mengprosedure 'n homogene mengsels sal lewer.

Die partikelgrootte van die bariumsulfaat-grafiet mengsel is bepaal en word gegee in Tabel 6.

Daar is gevind dat die partikels kleiner as $5\text{ }\mu\text{m}$ bestaan uit 4,5% grafiet en 95,5% bariumsulfaat en dat alle bariumsulfaat kleiner as $10\text{ }\mu\text{m}$ is. Dit kan as verteenwoordigend aanvaar word van gepresipiteerde bariumsulfaat.

6.6.2 Termografiese analises

Vir die reduksiereaksies is gebruik gemaak van 'n Du Pont 1090 termobalans/prosesseerder waarvan die maksimum temperatuur bereik $1200\text{ }^\circ\text{C}$ is met 'n maksimum massabelading van 30 mg. Hierdie vereistes het 'n groot beperking geplaas op die uitvoerbaarheid van die eksperimente. Platinum pannetjies is as monsterhouers gebruik. 'n Termokoppel, wat 'n integrale deel van die termobalans vorm, is so geplaas dat dit die temperatuur van die monster registreer.

'n Standaard prosedure vir die uitvoering van die eksperimente is gevolg. Die oond is $40\text{ }^\circ\text{C}$ hoër geprogrammeer as die verlangde reduksietemperatuur. Dit was noodsaaklik om die verlangde reduksie temperatuur te handhaaf. Nadat die oond op die verlangde temperatuur gestabiliseer het, is die monster versigtig in die oond ingeskuif. Die prosedure het tot gevolg gehad dat die monster die reduksietemperatuur bereik binne 1,5 - 2 minute nadat die monster in die oond ingeskuif is. Sodoende kon isoterme toestande gehandhaaf word vir al die eksperimente. 'n Inerte atmosfeer is geskep deur stikstof oor die monster te stuur gedurende die eksperiment teen 'n tempo van 8 ml per minuut.

TABEL 5 SAMESTELLING VAN VERSKILLEND MONSTERS

Monster nr	Samestelling
1	83,3% BaSO ₄ 16,7% C
2	82,5% BaSO ₄ 16,5% C 1,0% Fe ₂ O ₃
3	79,2% BaSO ₄ 15,8% C 5,0% Fe ₂ O ₃
4	75,0% BaSO ₄ 15,0% C 10,0% Fe ₂ O ₃
5	82,5% BaSO ₄ 16,5% C 1,0% SiO ₂
6	81,25% BaSO ₄ 16,25% C 2,50% SiO ₂
7	79,2% BaSO ₄ 15,8% C 5,0% SiO ₂
8	82,5% BaSO ₄ 16,5% C 1,0% Al ₂ O ₃
9	81,25% BaSO ₄ 16,25% C 2,50% Al ₂ O ₃
10	79,2% BaSO ₄ 15,8% C 5,0% Al ₂ O ₃

TABEL 6 PARTIKELGROOTTE ANALISE VIR MONSTER NR. 1

Grootte (μm)	Kumulatiewe persentasie (massa)
+ 30	1,0
+ 20	1,8
+ 10	10,7
+ 5	16,9
- 5	83,1

Vir elke eksperiment is persentasie massa en temperatuur teenoor tyd geplot. Na hierdie kurwes sal deur gaans verwys word as termografiese analise (TGA) kurwes.

Poeier-X-straaldiffraksie-analises is op die reaksieprodukte uitgevoer om vas te stel watter verbindings gevorm is en hoe dit vergelyk met die reagense wat gebruik is. Volgens die X-straaldiffraksie-analises kan aanvaar word dat alle koolstof gereageer het. Die persentasie reduksie is bereken op 'n totale massaverlies (koolstof wat gereageer het en reduksie van BaSO_4 na BaS). Die persentasie reduksie word gegee as

$$\% \text{ Reduksie} = \frac{\text{Totale massaverlies}}{\text{Teoretiese totale massaverlies}} \times 100$$

Vir 'n kwantitatiewe ontleding van die produkte is die produkte in water opgelos om die wateroplosbare bariumsoute te bepaal. Die oplossing is gefiltreer en natriumsulfaat is bygevoeg om bariumsulfaat te presipiteer. Bariumsulfaatkonsentrasies is turbidimetries bepaal. (Standard Methods).

6.7 **BESPREKING VAN EKSPERIMENTELE RESULTATE**

6.7.1 **BaSO_4 -C-sisteem**

6.7.1.1 **Temperatuurafhanklikheid van die reaksie**

Reaksies onder isoterme toestande by vier verskillende temperature is met monster nr. 1 uitgevoer. Die TGA kurwes vir die reaksies by 870°C , 960°C , 1050°C en 1105°C word in figure C1, C2, C3 en C4 in bylae C gegee. In figuur 16 is die persentasie reduksie teenoor temperatuur geplot vir die vier verskillende reduksietemperature (vanaf die TGA kurwes). Hier kan gesien word dat daar 'n skerp toename is in % reduksie vir die temperatuurgebied 870°C tot 960°C . In die temperatuurgebied 960°C tot 1105°C word 'n maksimum % reduksie bereik wat gevolg word deur 'n afname in % reduksie met toename in temperatuur. Die maksimum reduksietemperatuur is vasgestel as $1010 \pm 10^\circ\text{C}$.

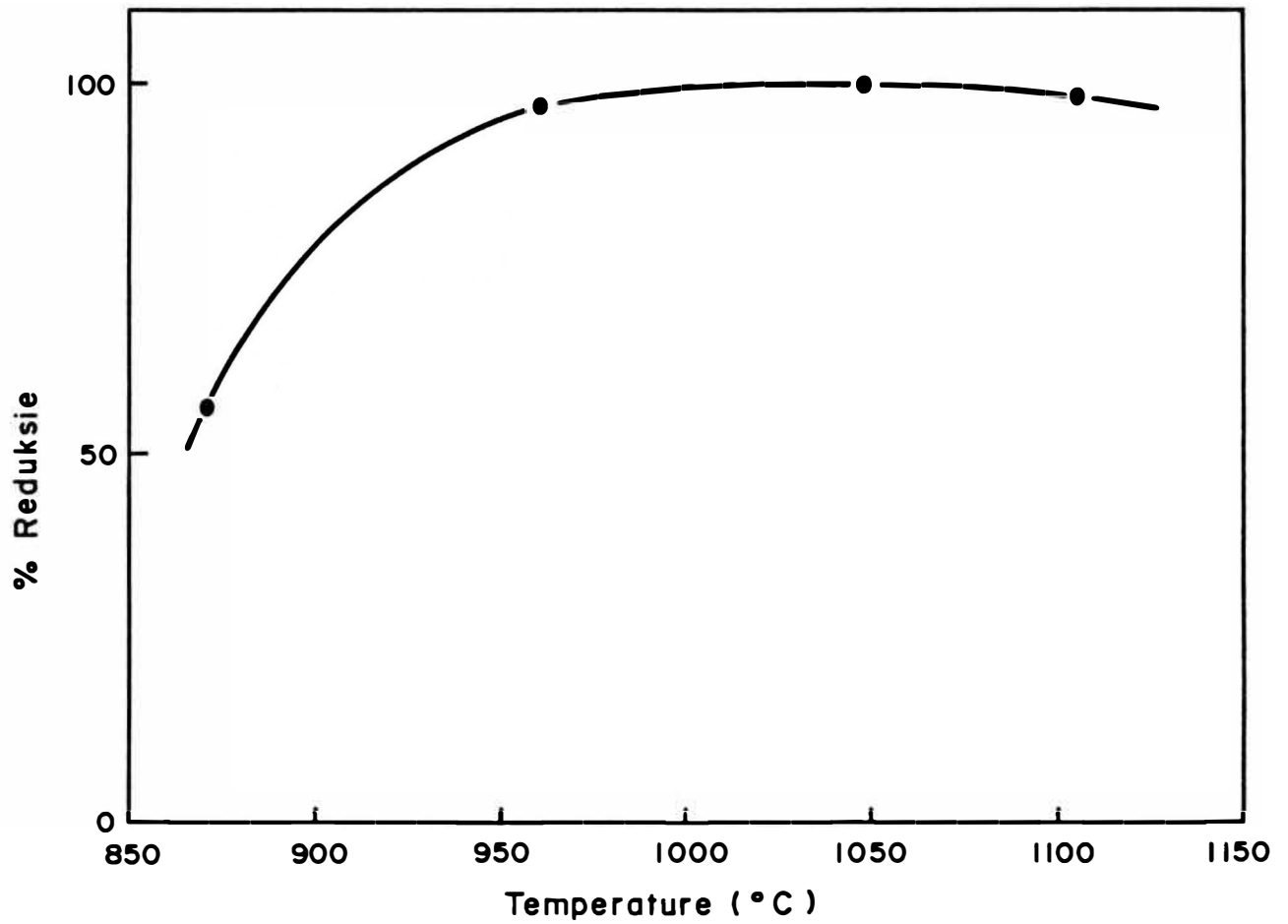


FIG.16 *Persentasie reduksie teen temperatuur vir die reduksie van bariumsulfaat met grafiet*

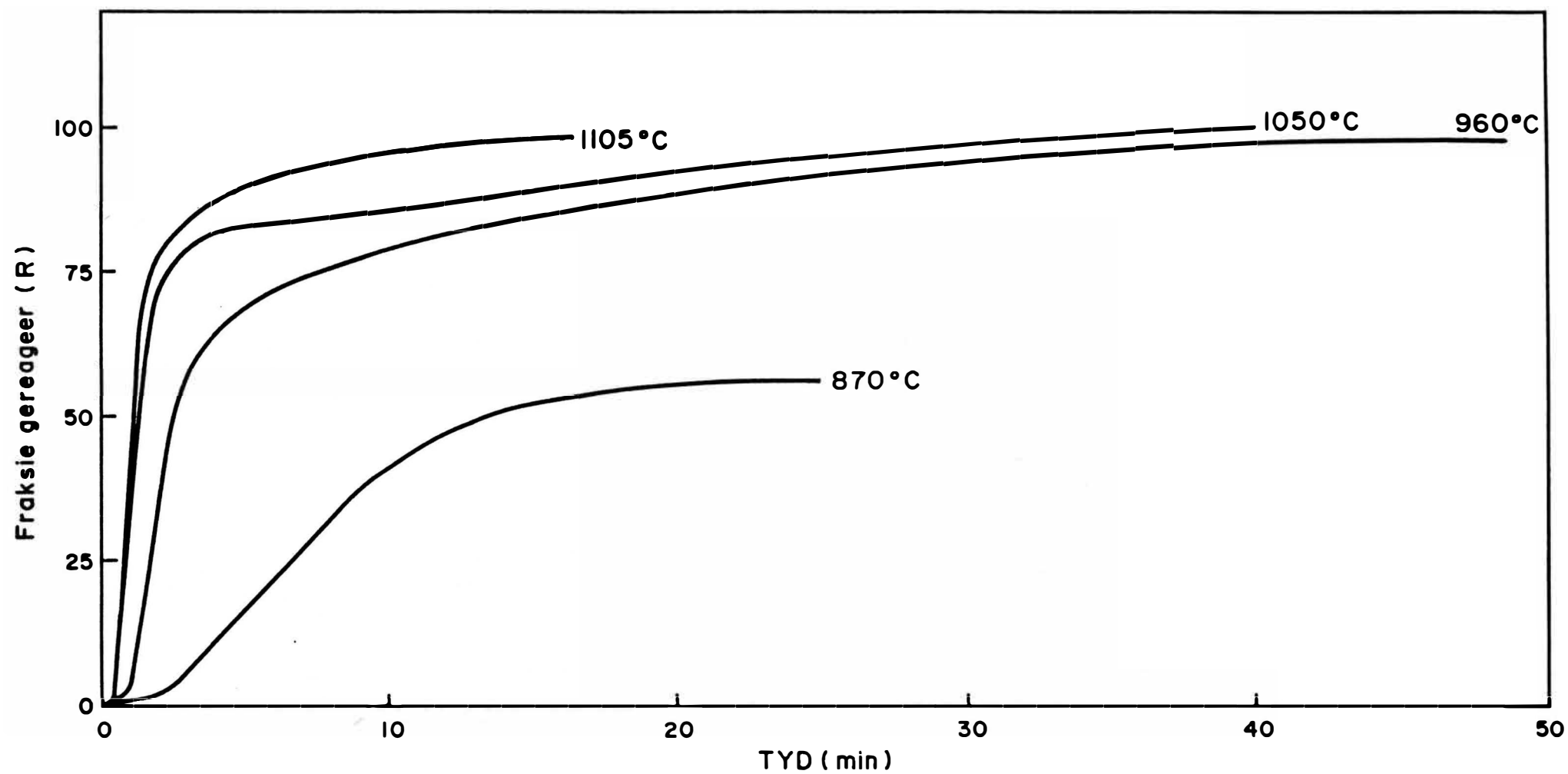


FIG.17 *Reaktiwiteit van bariumsulfaat met grafiet by verskillende temperature*

Die reaktiwiteit van BaSO_4 by verskillende temperature word voorgestel in figuur 17.

6.7.1.2 Kinetiese model vir die BaSO_4 -C-sisteem

Vir die keuse van 'n geskikte kinetiese model vir die reduksie van bariumsulfaat met grafiet, moet voorsiening gemaak word vir chemiese beheerende reaksie, diffusie beheerende reaksie en partikel grootte. Hierdie faktore is almal inter afhanklik van mekaar en een of almal kan 'n definitiewe bepalende faktor in die reduksieproses wees.

Met verwysing na Figuur 18, beskou 'n sferiese partikel met beginradius r_0 en digtheid d_0 . Laat r_1 die radius wees van ongereageerde bariumsulfaat op enige tydstip t . Die konsentrasie van gas is C_0 by r_0 en C_1 by r_1 terwyl die ewewigskonsentrasie C_i is. (Habashi, 1969).

Vir chemiese reaksie by die interfase is

$$-\frac{dW}{dt} = 4\pi r_1^2 k (C_1 - C_i) \quad \dots\dots (89)$$

Vir diffusie deur die produklaag volg dat

$$J = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$

$$\int_{C_1}^{C_0} dC = -\frac{J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_0} \frac{dr}{r^2}$$

$$C_0 - C_1 = \frac{J}{4\pi D} \left[\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right]$$

$$J = 4\pi D \left[\frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1} \right] (C_0 - C_1) \quad \dots\dots (90)$$

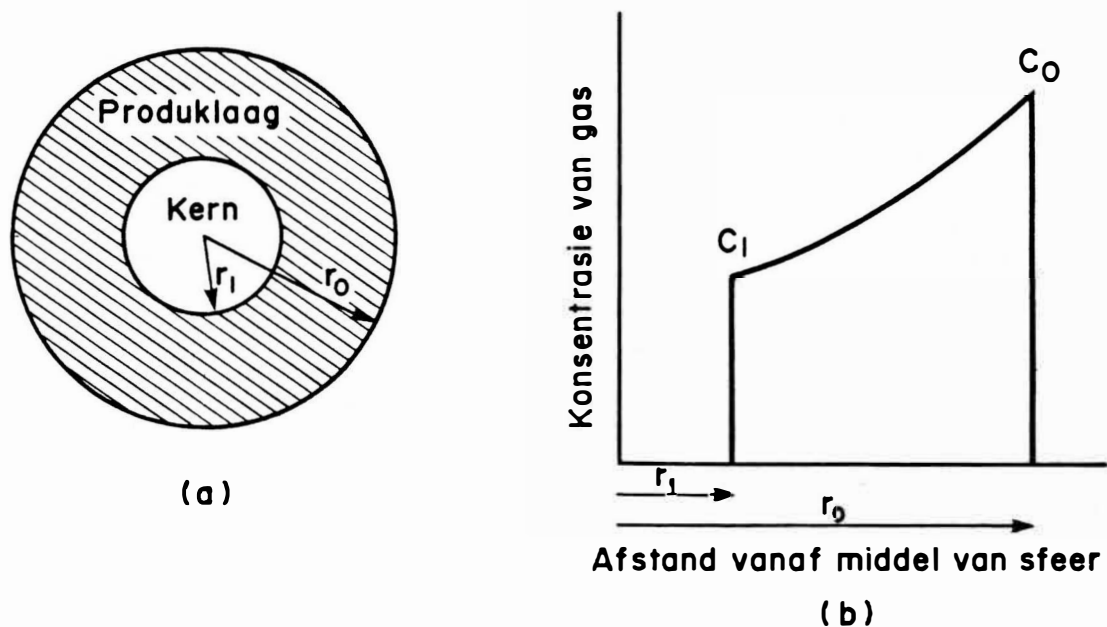


FIG.18 a) *Snit van 'n gedeeltelike geredukseerde sferiese partikel*

b) *Gaskonsentrasie profiel vir die sferiese partikel*

- C = gaskonsentrasie (mol/ℓ)
- D = effektiewe gasdiffusiekoëffisiënt (m/s)
- d_p = digtheid van partikel (kg/m^3)
- f = fraksionele dikte van produklaag
- J = tempo van diffusie (mol/s)
- k = snelheidskonstante ($\text{kg } \ell/\text{s mol m}^2$)
- R = fraksie reduksie
- r = radius (m)
- t = reduksietyd (s)
- W = massa van ongereageerde kern (kg)

Die tempo van verandering in W is eweredig aan J .

Vir gestadigde toestande volg dat $-\frac{dW}{dt} = -J$, waar $W' = \frac{W M_R (\text{BaSO}_4)}{4}$

$$4\pi r_1^2 yk(C_1 - C_i) = 4\pi D \left[\frac{r_o r_1}{r_o - r_1} \right] (C_o - C_1)$$

$$C_1 = \frac{C_o + \frac{ky}{D} C_i \frac{r_1}{r_o} (r_o - r_1)}{1 + \frac{ky}{D} \frac{r_1}{r_o} (r_o - r_1)} \quad \dots\dots (91)$$

Stel vergelyking (91) in vergelyking (89) in

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{4\pi r_1^2 yk(C_o - C_i)}{1 + \frac{ky}{D} \frac{r_1}{r_o} (r_o - r_1)} \quad \dots\dots (92)$$

Laat f die fraksionele dikte van die produklaag wees.

$$f = \frac{r_o - r_1}{r_o} \quad \dots\dots (93)$$

Die massa van die ongereageerde kern is

$$W = \frac{4}{3} \pi d_o r_1^3 \quad \dots\dots (94)$$

waar d_o die digtheid is

Stel vergelyking (93) in vergelyking (94) en differensieer met betrekking tot tyd.

$$-\frac{dW}{dt} = 4\pi d_o r_o^3 (1-f)^2 \frac{df}{dt} \quad \dots\dots (95)$$

Stel vergelyking (92) en vergelyking (95) gelyk aan mekaar

$$\frac{4\pi r_1^2 k y (C_o - C_i)}{1 + \frac{k y}{D} \frac{r_1}{r_o} (r_o - r_1)} = 4\pi d_o r_o^3 (1-f)^3 \frac{df}{dt} \quad \dots\dots (96)$$

Stel vergelyking (93) in vergelyking (96) en los op

$$\frac{df}{dt} = \frac{D k y (C_o - C_i)}{d_o r_o [D + k y r_o (f - f^2)]} \quad \dots\dots (97)$$

Integreer vergelyking (97) en los op

$$\frac{D k y}{d_o r_o} (C_o - C_i) t = D f + k r_o y \left(\frac{f}{2} - \frac{f^3}{3} \right) \quad \dots\dots (98)$$

Die fraksie reduksie, R, word gedefinieer as

$$\begin{aligned} R &= \frac{W_o - W}{W_o} \\ &= \frac{\frac{4}{3} \pi r_o^3 d_o [1 - (1-f)^3]}{\frac{4}{3} \pi r_o^3 d_o} \\ &= 1 - (1-f)^3 \\ f &= 1 - (1-R)^{1/3} \quad \dots\dots (99) \end{aligned}$$

Stel vergelyking (99) in vergelyking (98)

$$\begin{aligned} \frac{D k y}{r_o d_o} (C_o - C_i) t &= D \left[1 - (1-R)^{1/3} \right] + \\ &+ k r_o y \left[\frac{1 - (1-R)^{1/3}}{2} - \frac{(1 - (1-R)^{1/3})^3}{3} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{yk}{r_o d_o} (C_o - C_i)t = \left[1 - (1-R)^{1/3} \right] + \frac{r_o ky}{D} \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \dots\dots(100)$$

Vergelyking (100) is die algemene kinetikavergelyking vir die reduksieproses.

Twee gevalle kan hier beskou word.

GEVAL 1 Chemiese reaksie is beherend as

$$k \ll D \text{ of } \frac{k}{D} = 0$$

dus

$$\frac{yk}{d_o r_o} (C_o - C_i)t = 1 - (1-R)^{1/3} \dots\dots (101)$$

GEVAL 2 Diffusie is beherend as

$$k \gg D \text{ of } \frac{D}{k} = 0$$

dus

$$\frac{D}{d_o r_o} (C_o - C_i)t = r_o \left[\frac{1}{2} - \frac{R}{3} - \frac{(1-R)^{2/3}}{2} \right] \dots\dots (102)$$

Vergelyking (100) voldoen dus aan die vereistes ten opsigte van die reaksiemeganisme deurdat chemiese reaksie sowel as diffusie deur die produklaag in aanmerking geneem word.

Die relatiewe bydraes van die interfasereaksie en gasdiffusie vir 'n gegewe vastestof is 'n funksie van die graad van reduksie R en die partikelgrootte. Die variasie van die interfasereaksie tot gasdiffusie as 'n funksie van R word in Figuur 19 aangetoon. Vir lae waardes van R is die verhouding groot, maar die verhouding neem vinnig af namate die reduksieproses verloop.

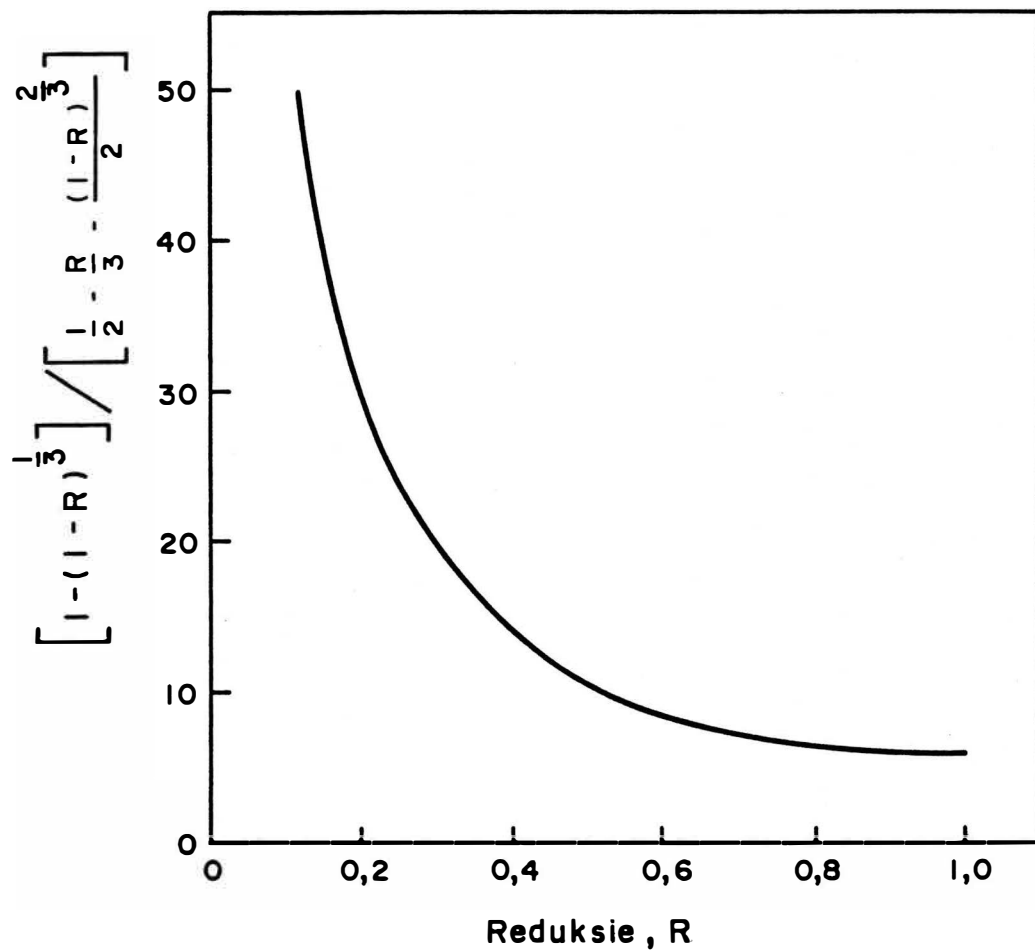


FIG.19 *Variasie van die relatiewe bydrae van interfasereaksie en gasdiffusie met R*

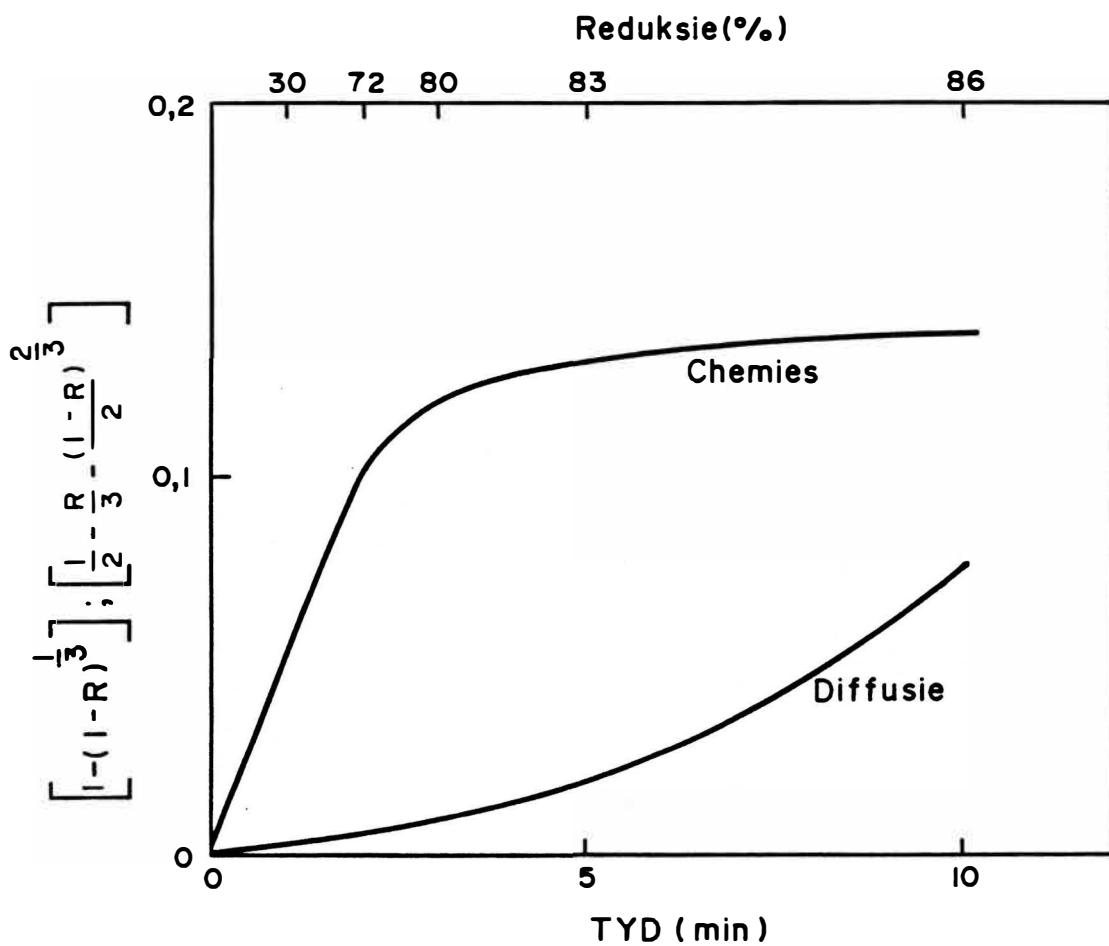


FIG.20 *Bydrae van chemiese reaksie en diffusie tot die kinetika van bariumsulfaat reduksie*

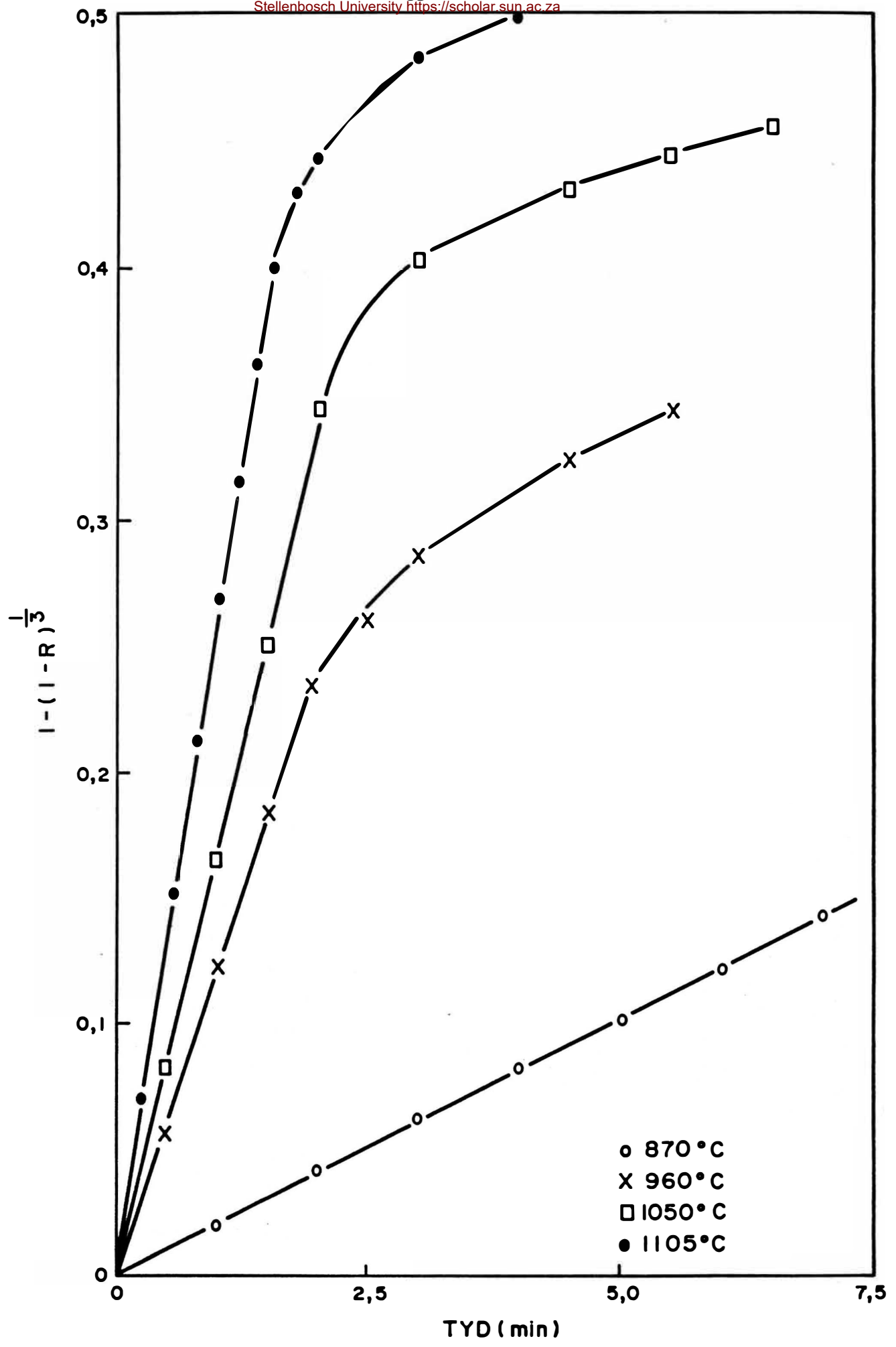


FIG.21 *Kinetika vir die reduksie van BaSO₄ met grafiet by verskillende temperature*

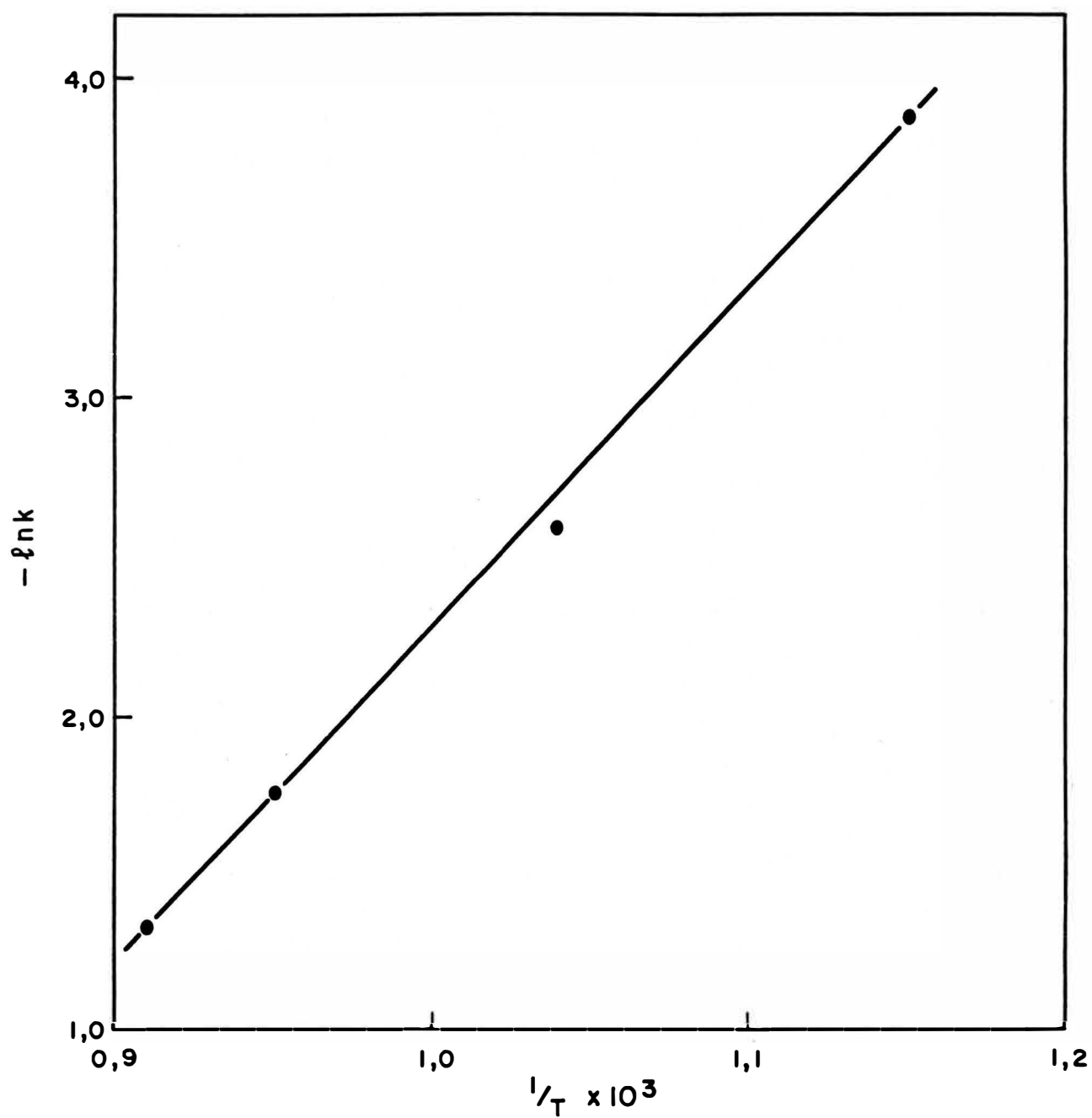


FIG.22 Arrheniusplot vir $BaSO_4/C$ reduksie

Vir klein partikels sal die effek van diffusie baie klein wees in vergelyking met die bydrae van chemiese reaksie. Vir die partikelgrootte wat in die eksperimente gebruik is, sal die effek van diffusie klein wees in vergelyking met die effek van chemiese reaksie. Hierdie tendens word in Figuur 20 voorgestel. Daar kan dus aanvaar word dat chemiese reaksie beheerend is vir $R \leq 0,8$. Vergelyking (101) kan derhalwe aanvaar word as die kinetiese vergelyking vir die reduksie van bariumsulfaat met grafiet.

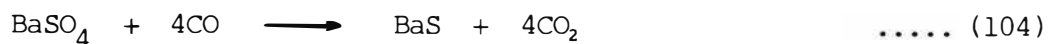
In Figuur 21 word die kinetika van die reduksieproses voorgestel by verskillende temperature volgens die vergelyking

$$k_t = 1 - (1 - R)^{1/3}$$

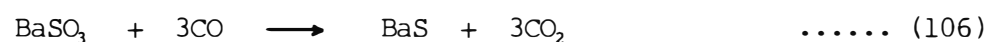
Figuur 22 is die Arrheniusplot vir die reduksie van bariumsulfaat met grafiet. Hieruit volg dit dat die reaksie 'n aktiveringsenergie van 142 kJ/mol het.

6.7.1.3 Reaksiemeganisme vir die BaSO_4 -C-sisteem

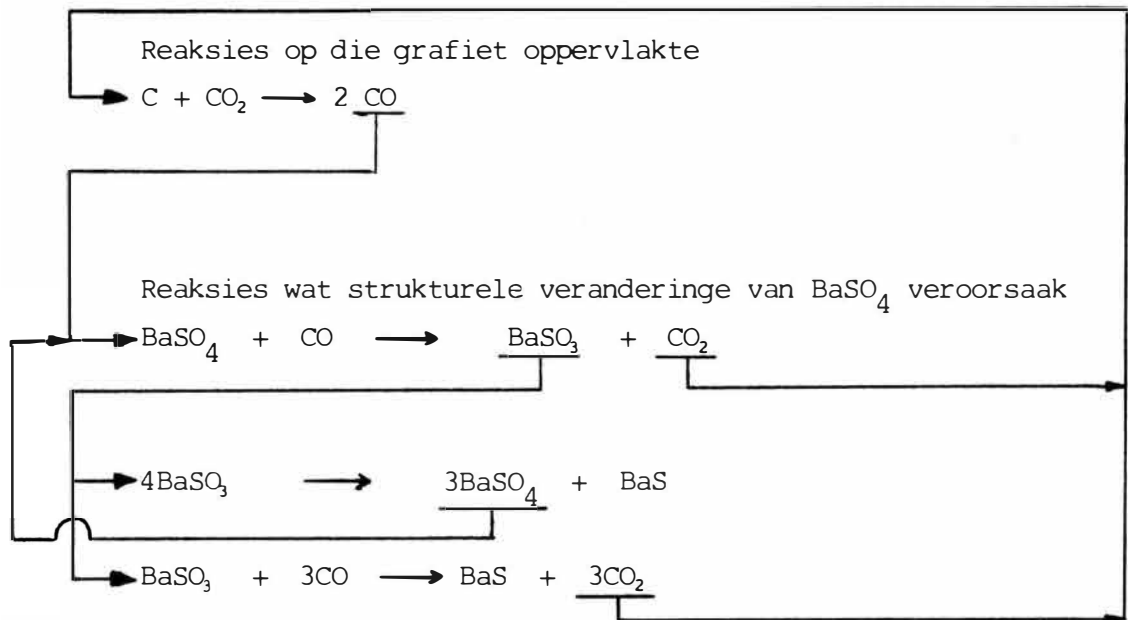
Aanvanklik kan die reduksie van bariumsulfaat met koolstof beskou word as twee definitiewe reaksies, naamlik die regenerasie van koolstofmonoksied en die reduksie van bariumsulfaat. Hierdie reaksies kan voorgestel word as



Volgens Lozhkin et al (1974) gaan die reduksie van bariumsulfaat via 'n intermediêr, BaSO_3 . Hierdie $\text{BaSO}_4 + \text{CO} \longrightarrow \text{BaSO}_3 + \text{CO}_2$ (105) intermediêr ondergaan dan verdere reduksie na bariumsulfied. Hierdie sekondêre reaksie volg hoofsaaklik twee meganismes, naamlik verdere reduksie van BaSO_3 met koolstofmonoksied en 'n termiese dissosiasie van BaSO_3 . Hierdie reaksies kan as volg voorgestel word.



Die reduksie van bariumsulfaat met koolstof is 'n uiters gekompliseerde proses van reaksies in serie en parallel. Vir klein partikels van bariumsulfaat en koolstof ($\leq 30 \mu\text{m}$) is die reduksie van bariumsulfaat die beheerende reaksie. 'n Reaksie meganisme kan as volg voorgestel word.



6.7.2 Die effek van onsuierhede op die reduksie van bariumsulfaat met grafiet

In die voorafgaande gedeelte is die kinetika vir die reduksie van bariumsulfaat met grafiet bespreek. Daar is aangetoon dat die reaksie chemies beheerend is vir $R \leq 0,8$.

Onsuierhede sal deelneem aan die reaksie as 'n vastestof-vastestof reaksie. Vir die doel van hierdie ondersoek word nie belanggestel in die kinetika van sulke reaksies nie, maar wel in hoe 'n mate hulle die kinetika van bariumsulfaatreduksie sal beïnvloed. Die invloed van onsuierhede op die reduksie=proses kan op twee maniere benader word. Onsuierhede sal 'n invloed hê op die reduksietempo asook op die finale reduksie=produkte.

6.7.3 Invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die reduksietempo van bariumsulfaatreduksie

In enige hoëtemperatuur reduksieproses is dit belangrik om te weet wat die reduksietempo sal bevoordeel of benadeel. Figure C5 - C13 in Bylae C is die TGA-kurwes vir die reduksie van bariumsulfaat in die teenwoordigheid van verskillende konsentrasies van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 .

Deur hierdie verskillende TGA-kurwes te analiseer, kan dit vergelyk word met die reduksie van bariumsulfaat waar geen onsuiverhede teenwoordig is nie. Hierdie vergelykende resultate word in Figure 23 tot 25 voorgestel.

In Figuur 23 wat saamgestel is uit Figure C3, C5, C6 en C7, kan gesien word dat Fe_2O_3 'n vertragende effek het op die proses aan die begin van die reaksie. Die algehele reduksietempo word egter versnel in die teenwoordigheid van Fe_2O_3 . 'n Liniêre vertragingseffek is merkbaar vir hoër konsentrasies van Fe_2O_3 met 'n konstante versnellende effek op die reduksietempo.

Figuur 24, wat saamgestel is uit Figure, C3, C8, C9 en C10, toon die invloed van SiO_2 op die reduksietempo van bariumsulfaat. Die resultate toon 'n tydvertraging aan die begin van die reaksie. Alhoewel die reduksietempo nie veel beïnvloed word nie, kom 'n versnellende effek tog voor met verloop van tyd.

Figuur 25, wat saamgestel is uit Figure C3, C11, C12 en C13, toon die invloed van Al_2O_3 op die reduksietempo van bariumsulfaat. Hier kom ook 'n tydsvertraging voor aan die begin van die reaksie. Al_2O_3 het egter 'n algehele vertragende effek op die reduksietempo van bariumsulfaat.

Indien gekyk word na die onderskeie hittekapasiteite van BaSO_4 , Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 , dan is $C_p(\text{BaSO}_4) < C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3)$,

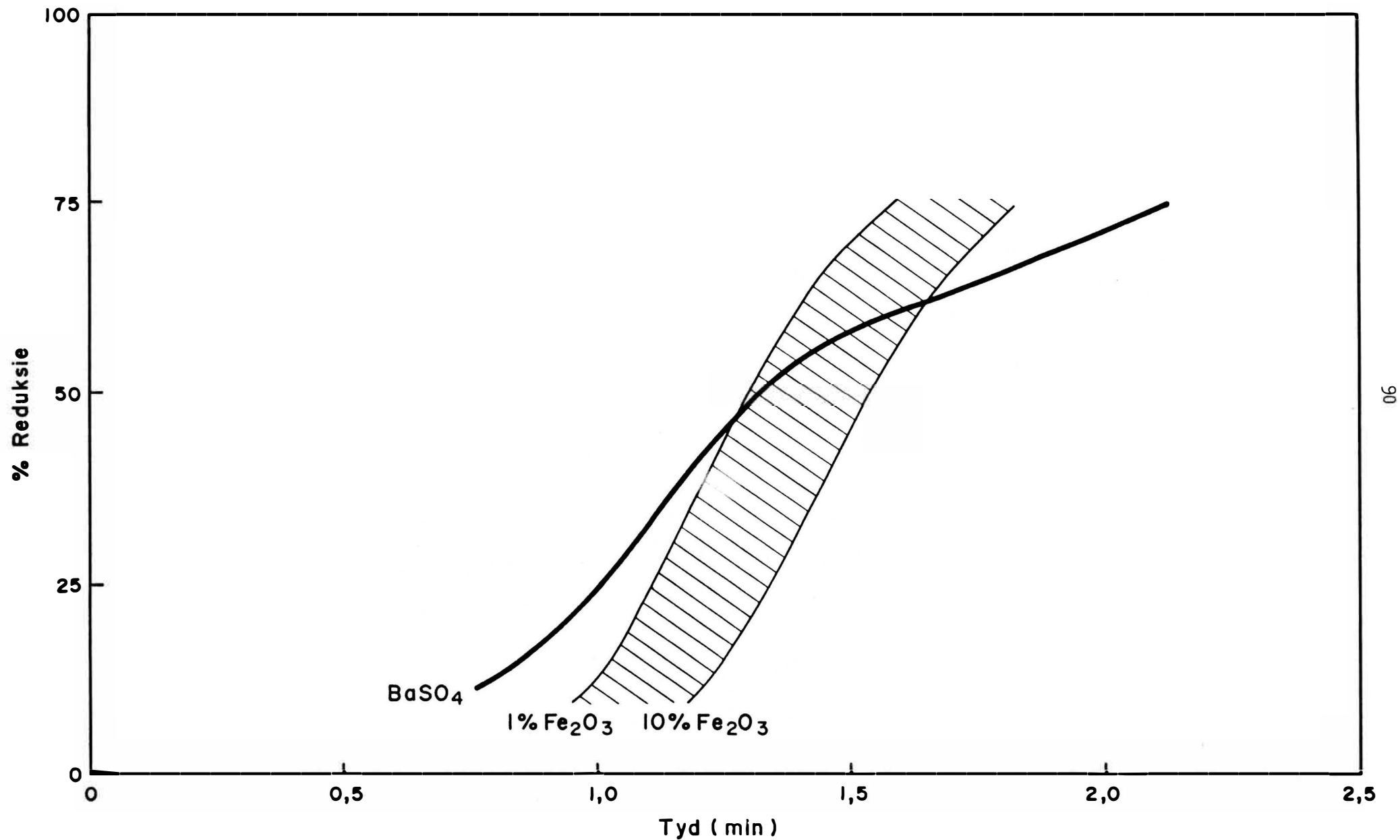


FIG. 23 *Invloed van Fe_2O_3 (1% tot 10%) op die reduksietempo van BaSO_4 by 1005 °C*

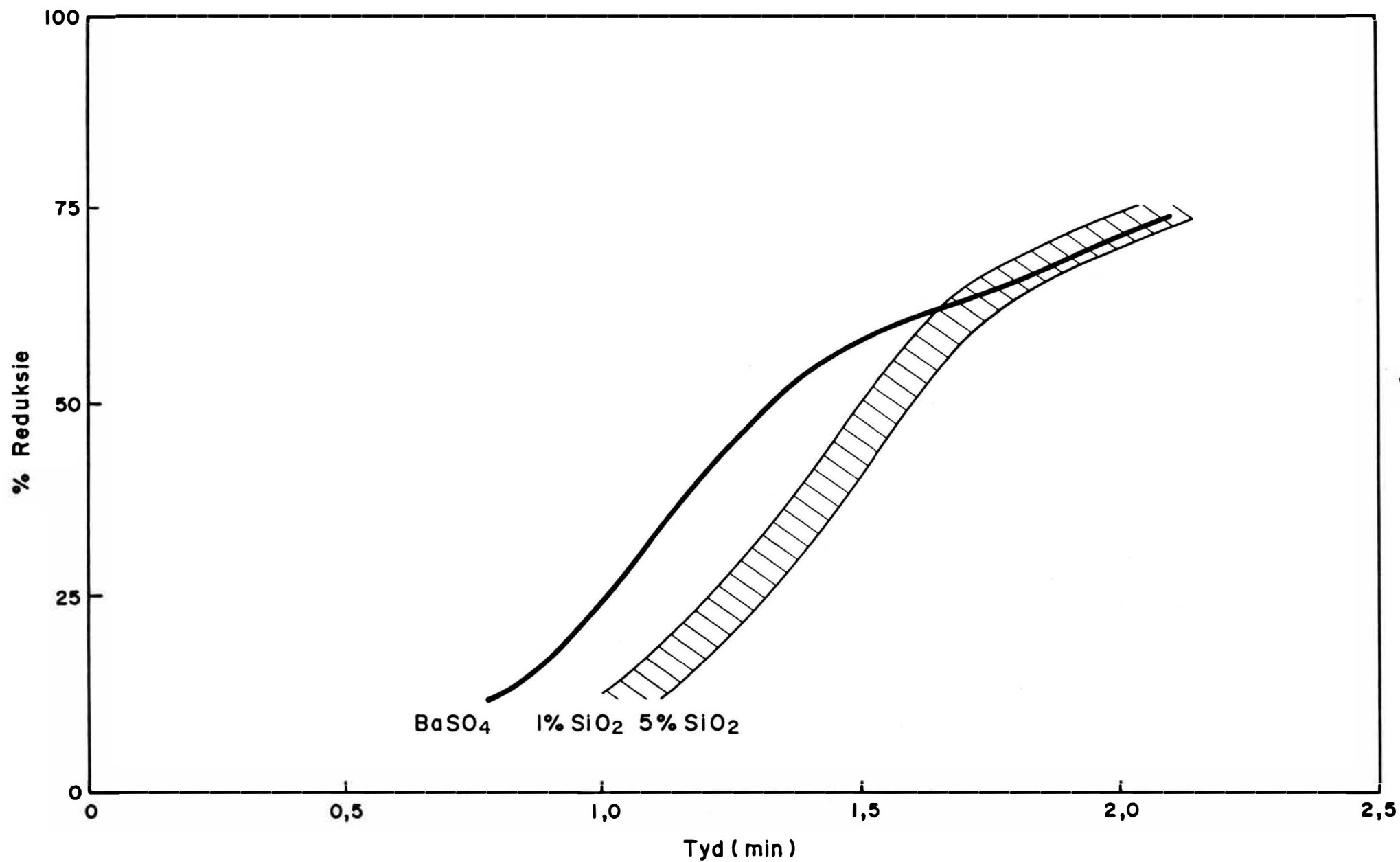


FIG. 24 *Invloed van SiO_2 (1% tot 5%) op die reduksietempo van BaSO_4 by 1005 °C*

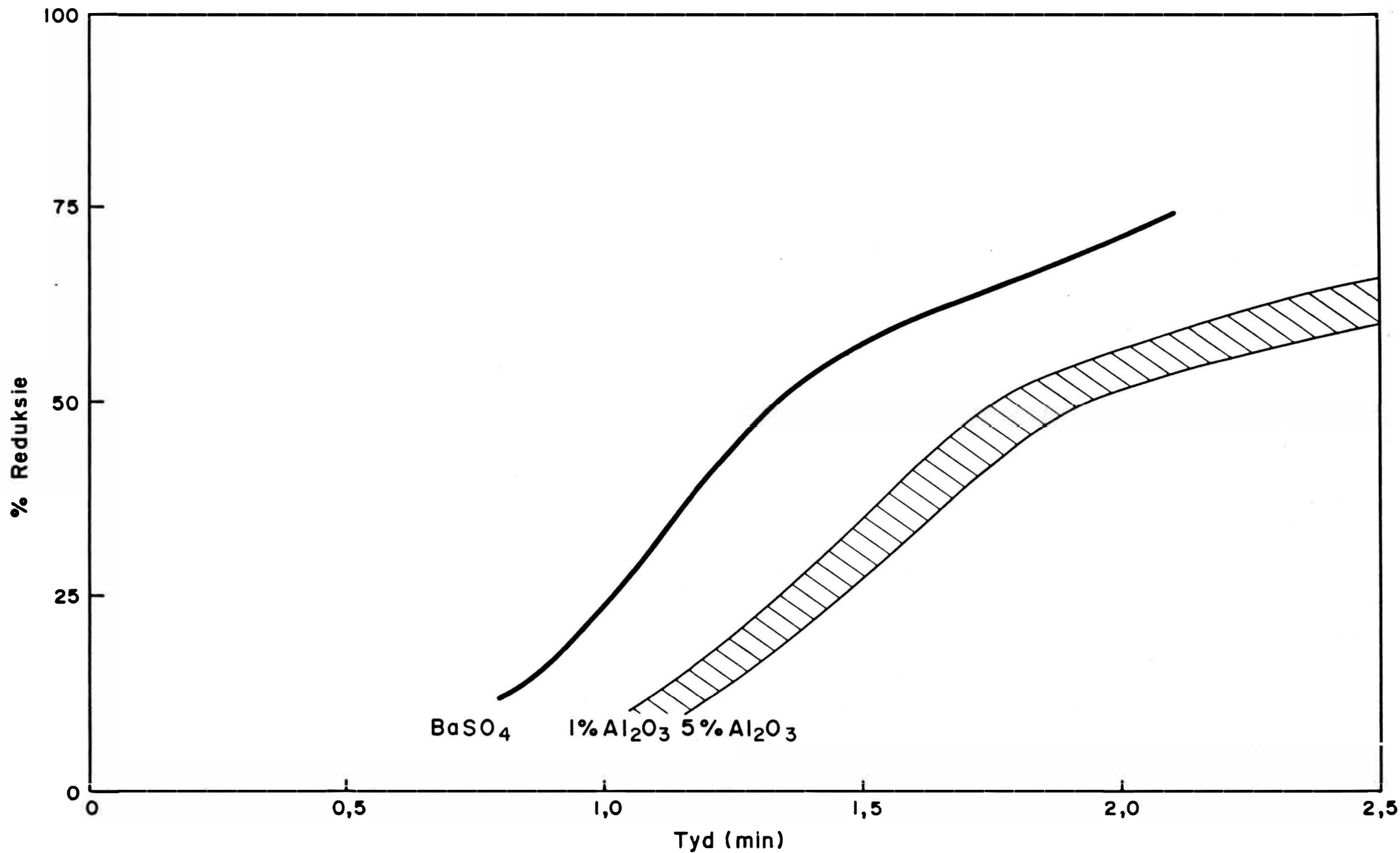


FIG. 25 *Invloed van Al_2O_3 (1% tot 5%) op die reduksietempo van BaSO_4 by 1005°C*

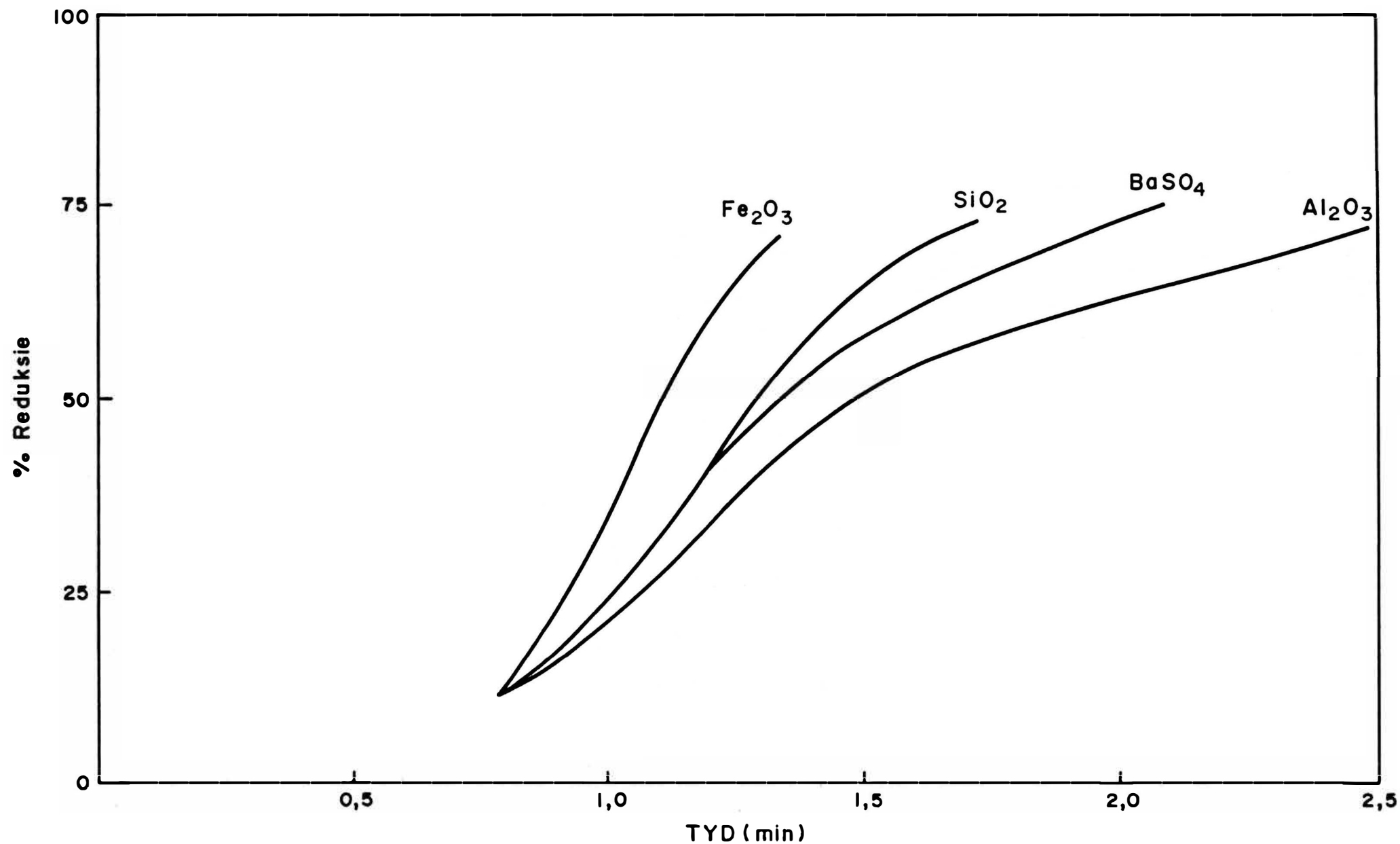


FIG. 26 *Invloed van 1% Fe₂O₃, 1% SiO₂ en 1% Al₂O₃ op die reduksietempo van BaSO₄ by 1005°C.*

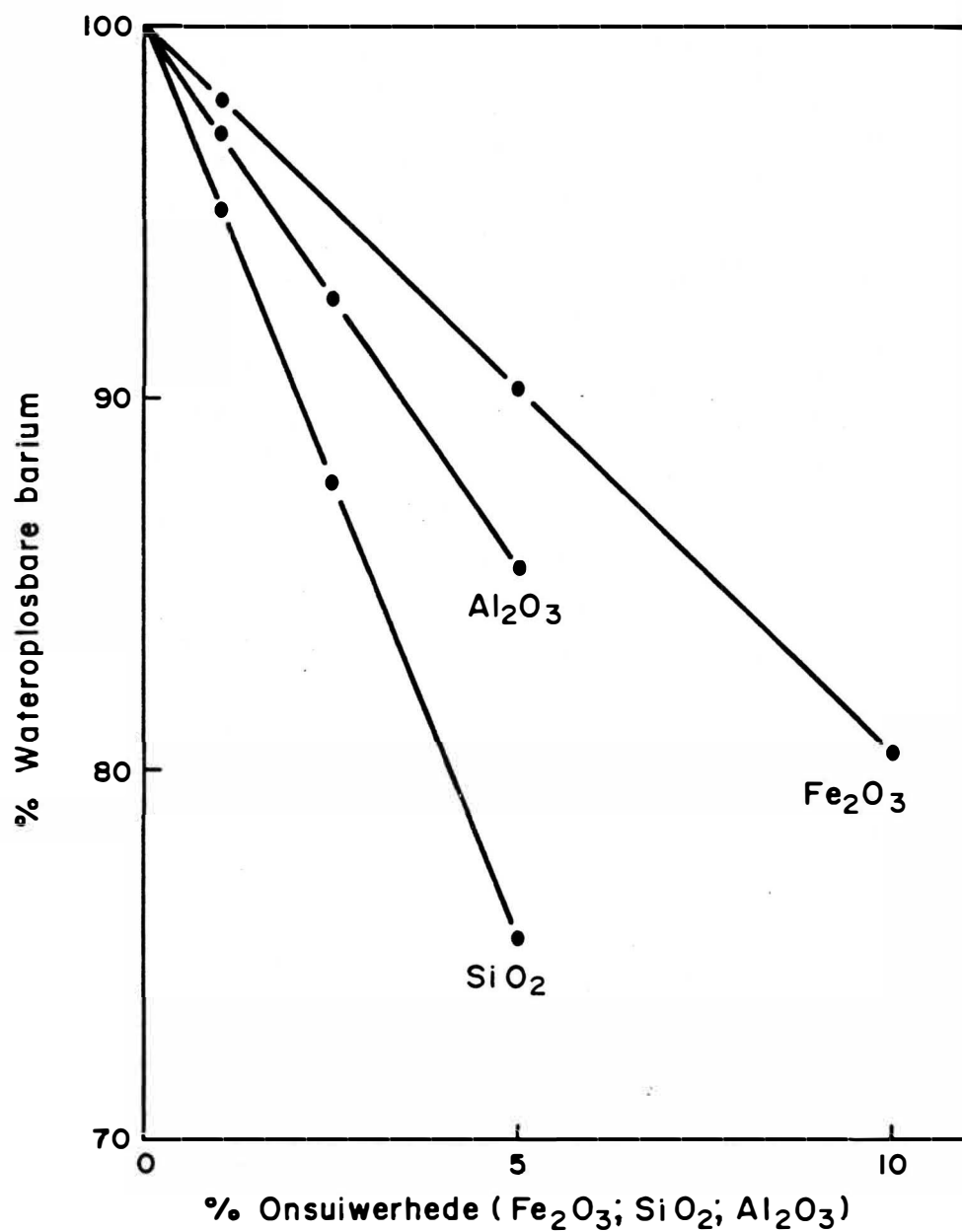


FIG. 27 Die invloed van Fe₂O₃; SiO₂ en Al₂O₃ op die reduksie van BaSO₄ met grafiet by 1005°C

SiO_2 , Al_2O_3) waar die hittekapasiteite van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 baie na aanmekaar is in vergelyking met die hittekapasiteit van BaSO_4 . Indien Figure 23, 24 en 25 beskou word, is daar in alle gevalle 'n verskuiwing na regs vir die kurwes met toename in persentasie-onsuiwerhede. Superponering van die kurwes toon dat byna dieselfde tydsvertraging van toepassing is voor die reaksie begin. In terme van hittekapasiteite kan hierdie vertraging verklaar word. Ons het hier te doen met 'n fisiese eienskap van die reagense. Die onsuiwerhede het meer tyd nodig om reduksietemperatuur te bereik as wat BaSO_4 nodig het.

Dit kan aanvaar word dat die energie (hitte) van die oond wat beskikbaar is vir verhitting van die monsters, konstant sal wees vir alle eksperimente. Die eenheid van hittekapasiteit (by 'n temperatuur) word uitgedruk as energie per massa van die stof. Met inagneming van die verskil in hittekapasiteit van BaSO_4 en (Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3), sal daar in terme van benodigde energie 'n vertraging wees om reduksietemperatuur te bereik. In terme van massa sal daar 'n liniêre tydsvertraging wees vir groter hoeveelhede. Dit verklaar dus die liniêre verplasing van die kurwes na regs met toename in persentasie onsuiwerhede.

Deur 'n tydkorreksiefaktor te gebruik vir Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 , kan Figuur 26 saamgestel word vir 1% onsuiwerheid van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 . Die reaktiwiteite van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 is dus $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3$ terwyl Fe_2O_3 en SiO_2 die reduksietempo versnel en Al_2O_3 die reduksietempo verlaag. Die metode en aard van eksperimentele werk kan egter nie aangewend word om 'n verklaring vir hierdie tendens te verskaf nie.

6.7.4 Invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die persentasie wateroplosbare barium

Bylae C bevat die X-straaldiffraksie-analises van monsters 1 tot 10. Monobariumferriet, monobariumsilikaat en mono-

bariumalluminaat was deurgaans die reaksieprodukte van bariumsulfaat met Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 . Geen hoër orde verbindings kon opgespoor word nie.

Deur die wateroplosbare barium vir elk van die reduksie=produkte te bepaal, kan die invloed van Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 op die finale produkte bepaal word. Met inagneming van die resultate van die X-straaldiffraksie-analises, word die resultate in Figuur 27 voorgestel.

'n Liniêre verband bestaan tussen die persentasie water=oplosbare barium en die persentasie onsuierhede wat teenwoordig is. Die resultate toon dat SiO_2 die grootste invloed het en Fe_2O_3 die kleinste. Die resultate is dieselfde as die teoreties verwagte waardes. Indien aanvaar word dat geen interaktiewe reaksies tussen Fe_2O_3 , SiO_2 en Al_2O_3 sal plaasvind in 'n mengsel van onsuierhede met BaSO_4 nie, kan gesien word dat 1% van elk 'n totale afname van 10% het op die wateroplosbare barium. Dit is dus noodsaaklik dat onsuierhede in die reduksieproses tot 'n minimum beperk moet word.

* * *

HOOFSTUK 7

7.1 GEVOLGTREKKINGS

Die volgende gevolgtrekkings kan geïdentifiseer word.

- 7.1.1 Die omvang van suur industriële uitvloeiels met hoë suulfaatkonsentrasies dui daarop dat die voorgestelde proses wel meriete het, gesien in die lig van wetgewende beheer oor industriële uitvloeiels in Suid-Afrika.
- 7.1.2 Die presipitasie van bariumsulfaat is 'n goed beheerde presipitasiereaksie wat prakties onafhanklik is van temperatuur. Roerspoed het geen invloed op die kinetika van die presipitasie van bariumsulfaat nie.
- 7.1.3 Gepresipiteerde bariumsulfaat kan herwin word deur middel van besinking. Die flukskromme, wat vir die besinking van bariumsulfaat opgestel is, kan aangewend word vir die ontwerp van 'n geskikte besinktenk.
- 7.1.4 Bariumsulfaat besit goeie filtrasie-eienskappe. 'n Residuele waterinhoud van 35% word verkry met filtrasie en 'n samedrukbaarheidsfaktor van 0,34 is vir bariumsulfaat bepaal.
- 7.1.5 'n Wiskundige model is opgestel vir die stroping van H_2S uit water waar hersirkulasie gebruik word. Hierdie wiskundige model kan aangewend word om die stropingsproses te optimaliseer.
- 7.1.6 Eksperimentele resultate toon dat hersirkulasie 'n voordeel het vir pH-waardes tussen 6,0 en 7,5. Vir pH-waardes laer as 6,0 het hersirkulasie nie 'n praktiese voordeel nie.
- 7.1.7 Hersirkulasie onder toestande genoem in 1,6 dra daartoe by dat die stropingsproses meer ekonomies bedryf kan word.
- 7.1.8 Die reduksie van bariumsulfaat met koolstof is 'n chemiese beherende reaksie met 'n optimum reduksie temperatuur van

$1010 \pm 10^{\circ}\text{C}$ en 'n aktiveringsenergie van 142 KJ/mol.

- 7.1.9 Onsuierhede soos Fe_2O_3 , Al_2O_3 en SiO_2 verlaag die opbrengs van wateroplosbare bariumsulfied gedurende die reduksieproses. Fe_2O_3 en SiO_2 versnel die reduksietempo terwyl Al_2O_3 die reduksietempo verlaag.

7.2 **AANBEVELINGS**

Dit word aanbeveel dat:

- 7.2.1 'n Toetsaanleg opgerig word om die proses in detail te evalueer, veral ten opsigte van die ekonomiese bedryf van so 'n proses.
- 7.2.2 Dat die invloed van ystersulfiede op die proses bestudeer word ten opsigte van presipitasie en moontlik die reduksie= proses.
- 7.2.3 Dat die invloed van ander onsuierhede, wat moontlik geïdentifiseer kan word met 'n toetsaanleg, op die reduksieproses bepaal word.

* * *

VERWYSINGS

1. Alekseev, V I et al. (1977). Effect of impurities on the yield of water-soluble barium compounds during decomposition of barite in lithopone production. (Rus.). Lakokrasochnye Materialy I Ikh Primenenie (moskou), 4.
2. Alekseev, V I , Zolotary, E N en Strigunov, Fl. (1978). A thermo=dynamic investigation on reactions in the $\text{BaSO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 44(10).
3. * Blum, S L en Li, P C. (1961). J. Amer. Ceram. Soc., 44.
4. Bogan, E J en Moyer, H V (1942). Agar-Agar as a Coagulant for Barium Sulphate. Indus. Eng. Chem. 14 (11) (Nov).
5. Booth, M S en Ward R. (1932). The reaction between barium sulphate and alumina at high temperatures. Ind. Eng. Chem., April.
6. Bovington, C M en Jones, A L. (1970). Tracer studies of the kinetics of Dissolution of Barium Sulphate. Trans. Faraday Soc. 66.
7. * Bundikov, P P en Shilov, E A. (1923). J. Soc. Chem. Ind., 42.
8. Claasens, G C D (1984). Wastewater reclamation: The view of the Department of Environment Affairs. Department of Environ=ment Affairs, Pretoria.
9. * Erzberger, P. (1964). Proc. Brit. Ceram. Soc. 19.
10. Foxworthy, J E en Gray, H K (1958). Removal of hydrogen sulfide in high concentrations from water. JAWWA 50, No. 7, (July).
11. * Gallagher, P K, Johnson, O W, Schrey, F en Nitti, D J (1973). Amer. Ceram. Soc. Bull., 52(11).
12. Garrels, R M en Christ, C L (1965). Solutions, Minerals and Equilibria, Freeman, Cooper and Comp.

13. Gulbransen E A, Andrew K F, Brassart F A. (1965). Reaction of Graphite with carbon dioxide at 1000 - 1600 °C under flow conditions. Carbon 2.
14. Habashi, F. (1969). Principles of extractive metallurgy, Vol. 1, Gordon and Breach, London.
15. Kavanaugh, M C en Trussell R R. (1980). Design of aeration towers to strip volatile contaminants from drinking-water. JAWWA 72, No. 12, (Dec.).
16. Kempe, J O (1982). Review of water pollution problems and control strategies in the South African mining industry. Referaat gelewer: 11th Conference of IAWPR, Post Conference seminar, CSIR Conference Centre, 5 - 6 April 1982.
17. Kolthoff, I M en Nojonen, G E. (1938). Studies on aging of fresh precipitates XIX. Aging of freshly precipitated Barium Sulphate in dilute barium and sulphate solutions. J. Am. Chem. Soc. 60(3) (March).
18. Kolthoff, I M en Nojonen, G E. (1938). Studies on aging of fresh precipitates XVII. The equilibrium between mixed crystals of Barium-lead sulphate and Solutions. J. Am. Chem. Soc. 60(1) (Jan.).
19. La Mer, V K. (1952). Nucleation in phase transitions. Ind. Eng. Chem. 44(6), (June).
20. Lawler, G M (Ed.). Chemical origins and markets (5th ed.), John Wiley & Sons, London.
21. Lipinski, K. (1965). Certain parameters in the process of BaSO_4 reduction to BaS based on the information in Polish literature (Pol.) Chemik, 18.
22. Liu, S T en Nancollas, C M. (1975). The Crystal growth and dissolution of barium sulphate in the presence of additives. J. Colloid Sci. 52(3) (Sept.).

23. Lozhkin, A F, Pashchenkco, V N en Povar, E V (1974). Kinetics of reduction of barite by roasting with carbon (Rus.). Zhurnal Prikladnoi Khimii, 47(5).
24. Nancollas, G H en Purdie, N. (1962). Crystallization of barium sulphate in aqueous solution. Trans. Faraday Soc. 59.
25. Nordell, E. (1961). Water treatment for industrial and other uses. (2nd Ed.). Reinhold Publishing Co.
26. Nguyen, H X. (1978). Computer program expedites packed tower design. Chemical Engineering, Nov. 20.
27. Pikulik, A en Diaz, H E. (1977). Major process equipment. Chemical Engineering, Oct. 10.
28. Pomeroy, R. (1941). Measuring low sulphide concentrations. JAWWA. 33, No. 5 (May).
29. * Ratnam, D V, Ingham, G A, Bright, N F, Late, R H en Rowland, F. (1967). J. Canad. Ceram. Soc., 36.
30. Rosenquist, T. (1974). Principles of extractive metallurgy. McGraw-Hill, London.
31. Rubin, A J (1974). Chemistry of Water supply, treatment and distributions. Ann Arbor Science Publishers.
32. Staatskoerant, 5 April 1962, 28 Mei 1971, 1 Augustus 1980.
33. Standard methods for the examination of water and wastewater (12th Ed.). American Public Health Association, New York, 1965.
34. Stumm, W and Morgan, J J. (1970). Aquatic chemistry. Wiley Interscience.
35. * Suchet, J. (1965). Bull. Soc. France. Ceram., 33.
36. * Tammann en Pape. (1923). Z. anorg. Chem., (May).

37. Thompson, J G. (1980). Acid mine waters in South Africa and their amelioration. Water SA, 6(3), (July).
38. Turnbull, D. (1953). The kinetics of precipitation of barium sulphate from aqueous solution. Acta Met., 1 (Nov).
39. Vesilind, P A. (1968). Discussion of evaluation of activated sludge thickening theories. Van: Behaviour of secondary settling tanks in activated sludge processes, M. Smollen, M.Sc. thesis, UCT 1981.
40. Walton, A G en Hlabse, T. (1963). Growth kinetics of barium sulphate suspensions. Anl. Chim. Acta, 29.

* Publikasies nie gelees - word slegs na verwys.

SIMBOLE

A	Area (m^2)
a_v	Spesifieke oppervlakte-area van droë pakking (ft^2/ft^3)
C°	Aanvanklike koste van toerusting (R)
C	Konsentrasie (mol/ℓ)
C	Konsentrasie (g/ℓ). (vgl 10,17)
D	Deursnee (m)
D_A	Molekulêre diffusiekoëffisiënt (cm^2/s)
E	Fraksie van vrye ruimte in pakking
G	Fluks ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) (vgl 10)
G	Molêre vloeitempo van lug (Kmol/s)
G_1	Molêre vloeitempo van lug per area (Kmol/sm^2)
g_c	Newton se omskakelingsfaktor ($\text{lbm ft}/\text{lbf hr}^2$)
g	Gravitasiekonstante (m/s^2)
H_A	Henry se konstante
H_p	Pomphoogte (m)
k	Besinkingskonstante (vgl 9)
$K_{L,a}$	Vloeistoffase massa-oordragskoëffisiënt (s^{-1})
K	Ionisasiekonstante
L_i	$[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$
L	Lengte (m)
L	Molêre vloeitempo van vloeistof (Kmol/s)
M_B	Molekulêre massa van oplosmiddel (kg/Kmol)
N	Depressiasie tydperk (jaar)
p	Parsiële druk (kPa)
P	Drukval (kPa)
Q	Gasvloeitempo (kg/s)
r	Radius (m)
R	Gaskonstante ($8,314 \text{ J}/\text{mol K}$)

R	Hersirkulasieverhouding (vgl 58)
S	Samedrukbaarheidsfaktor (vgl 23)
S	Stropingsfaktor
t	Reaksietyd (s)
T	Temperatuur (K)
v	Besinksnelheid (m/s)
V	Vloeitempo (l/s)
X	Molverhouding (mol H ₂ S/mol H ₂ O)
x	Molfraksie in vloeistoffase
Y	Molverhouding (mol H ₂ S/mol lug)
y	Molfraksie in gasfase
Z	Pakkingshoogte (m)
α	Filterkoekweerstand (m/kg)
ρ	Digtheid (kg/m ³)
μ	Viskositeit (kg/ms)
$\emptyset$	Tyd (S)

BY LAE A

TABEL A1 BESINKING VAN VERSKILLENDSE KONSENTRASIES BARIUMSULFAAT

TYD (Min)	HOOGTE (cm)				
	KONSENTRASIE (g/l)				
	30	24	19	15	9
0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
1	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5
2	34,0	33,5	33,0	32,8	32,5
3	31,5	31,0	30,5	30,0	29,0
4	29,0	28,0	27,0	26,2	25,0
5	26,5	25,0	24,0	23,0	21,5
6	24,0	22,5	21,0	19,5	18,0
7	21,8	20,0	18,0	16,0	14,5
8	19,5	17,0	15,0	12,5	10,5
9	–	14,5	12,5	9,5	–
10	–	12,0	9,5	6,5	–
11	–	9,5	6,5	3,5	–
12	–	7,5	4,5	–	–

TABEL A2 VOLUME – TYD RESULTATE VIR DIE FILTRASIE VAN BaSO_4

EKSPERIMENT NO	I	II	III
DRUKVERSKIL ($-\Delta p$) mm Hg	200	300	400
TYD (θ) SEKONDES	FILTRAATVOLUME (V) LITER		
0	0	0	0
30	0,045	0,050	0,056
60	0,075	0,085	0,091
120	0,115	0,135	0,141
150	–	0,155	–
180	–	–	0,201
210	–	0,190	–
240	–	0,205	–

TABEL A3 BEREKENING VAN $\frac{\Delta\theta}{\Delta V}$ EN $\bar{V}$ VIR DIE FILTRASIE VAN BaSO_4

EKSPERIMENT NO	V (l)	(sek)	$\Delta\theta$	ΔV	$\frac{\Delta\theta}{\Delta V}$	$\bar{V}$
I	0,045	80	30	0,045	666	0,023
	0,075	60	30	0,030	1000	0,060
	0,113	120	60	0,038	1580	0,115
II	0,050	30	30	0,050	600	0,025
	0,085	60	30	0,035	850	0,068
	0,135	120	60	0,050	1220	0,110
	0,155	150	30	0,020	1500	0,145
	0,190	210	60	0,035	1720	0,173
	0,205	240	30	0,015	1950	0,188
III	0,056	30	30	0,056	520	0,028
	0,091	60	30	0,035	850	0,074
	0,141	120	60	0,050	1250	0,116
	0,201	180	60	0,040	1500	0,170

BY LAE B

B1 STATISTIESE ONTLEDING VAN RESULTATE

Ten einde die vergelykings soos in hoofstuk 5 afgelei, te toets, kan die H_2S konsentrasies wat eksperimenteel verkry is, vergelyk word met die teoretiese waardes wat verkry word van vergelyking (79). Resultate in Tabel B1.

Laat $CF(T)_i$, $i = 1, 2 \dots n$ die teoretiese ekwivalente H_2S eindkonsentrasie en $CF(E)_i$, $i = 1, 2 \dots n$ die eksperimenteel verkrygte ekwivalente H_2S eindkonsentrasies aandui. Laat verder $D_i = CF(E)_i - CF(T)_i$, $i = 1, 2 \dots n$ die verskille tussen die eksperimentele en teoretiese waardes aandui. Dan is $\bar{D} = \frac{1}{n} \sum D_i$ 'n onsydige puntberamer van μ_D .

Onder die aanname dat D_i , $i = 1, 2 \dots n$ normaalverdeel is, het $(\bar{D} - \mu_D) / \frac{S_D}{\sqrt{n}}$ die t-verdeling met $n-1$ vryheidsgrade, waar S_D^2 gegee word deur:

$$\begin{aligned} S_D^2 &= \frac{n \sum d_i^2 - (\sum d_i)^2}{n(n-1)} \\ &= \frac{21(1,883 \times 10^{-8}) - (7,056 \times 10^{-11})}{21(20)} \\ &= 9,415 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\ell^2 \end{aligned}$$

Met die standaardafwyking $S_D = 3,068 \times 10^{-5} \text{ mol}/\ell$.

Die bewering dat daar oor die algemeen (gemiddeld) geen verskil tussen die teoretiese en waargenome waardes is nie, kan getoets word deur te onderoek of die steekproef die moontlikheid dat $\mu_D = 0$ weerspreek. Die nulhipotese is dus:

$$H_0: \mu_D = 0$$

en die alternatiewe hipotese word gegee deur:

$$H_a: \mu_D \neq 0.$$

Die toets word op 'n 1% betekenispeil uitgevoer deur 'n 99% betroubaarheidsinterval te bereken.

$$\bar{D} - t_{\alpha/2} \frac{s_D}{\sqrt{n}} \leq \mu_D \leq \bar{D} + t_{\alpha/2} \frac{s_D}{\sqrt{n}}$$

Vir $n-1 = 20$ vryheidsgrade en $\alpha = 0,01$ is $t_{\alpha/2} = 2,845$.

$$- 8,4 \times 10^{-6} - 2,845 \times \frac{3,068 \times 10^{-5}}{\sqrt{21}} \leq \mu_D \leq - 8,4 \times 10^{-6}$$

$$+ 2,845 \times \frac{3,008 \times 10^{-5}}{\sqrt{21}} \\ - 2,745 \times 10^{-5} \leq \mu_D \leq 1,065 \times 10^{-5}$$

Aangesien die betroubaarheidsinterval die punt 0 oordek, kan die nulhipotese $H_0: \mu_D = 0$ nie op 'n 1% betekenispeil ten gunste van $H_a: \mu_D \neq 0$ verwerp word nie.

TABEL B1 EKSPERIMENTELE RESULTATE VAN H₂S STROPING MET HERSIRKULASIE

$C_o \times 10^3$ mol/l	R	pH _A	pH _D	$C_f \times 10^4$ (T) mol/l	$C_f \times 10^4$ (E) mol/l	$\bar{d} \times 10^4$ mol/l
11,760	0	7,00	8,40	72,400	72,060	-0,340
11,760	0	6,10	8,40	19,720	19,850	0,130
6,120	0	6,00	8,40	8,441	8,441	0,000
6,120	0	5,30	8,30	1,893	1,765	-0,128
5,590	1	5,90	8,40	5,278	5,000	-0,278
5,590	1	7,00	8,60	22,010	22,010	0,000
5,590	1	5,10	8,30	0,992	1,235	0,243
5,000	2	5,30	8,50	1,226	1,765	0,539
5,000	2	5,90	8,60	3,894	3,382	-0,512
5,000	2	6,60	8,60	1,034	1,471	0,437
4,710	0	6,00	8,40	6,497	6,176	-0,321
4,710	1	6,00	8,30	5,306	5,735	0,429
4,710	2	6,00	8,30	4,298	4,298	0,000
4,710	3	6,00	8,50	3,596	3,529	-0,067
4,710	4	6,00	8,60	3,074	3,074	-0,000
3,240	3	5,40	8,40	0,779	0,779	0,000
3,240	3	6,10	8,60	2,885	3,235	0,350
3,240	3	6,80	8,30	6,503	6,176	-0,327
2,940	0	6,80	8,50	14,770	14,260	-0,510
2,940	1	6,80	8,30	9,838	9,838	0,000
2,940	2	6,80	8,30	7,376	7,647	0,271

T = TEORETIES BEREKENDE WAARDE

E = EKSPERIMENTEEL VERKRYGDE WAARDE

C_o = H₂S KONSENTRASIE VOOR STROOPTORING

C_f = H₂S KONSENTRASIE NA STROOPTORING

B2

VOORBEELD

Ten einde die effek van hersirkulasie by H_2S -stroping duidelik uiteen te sit, is dit die beste om dit aan die hand van voorbeelde te doen. Hier kan na meer realistiese resultate gekyk word waar onder andere kostes in berekening gebring word om die proses te optimiseer.

Ter illustrasie kan gekyk word na wat die invloed van hersirkulasie is op verskillende proseswaters. Aanvaar dat die H_2S konsentrasie konstant is vir die verskillende waters en dat daar gekyk word na pH-waardes van 7,5; 7,0; 6,5; 6,0; 5,5 en 5,0 onderskeidelik. 'n Vloei van 5 Ml per dag word gebruik. Met behulp van hierdie evaluasie kan aangetoon word hoe effektief hersirkulasie is vir waters met verskillende pH-waardes. $pH_D = 8,4$.

Ten einde hierdie evaluasie so realisties as moontlik te maak, moet sekere kostes aanvaar word vir die berekeninge. Hier word ook aanvaar dat H_2S 'n waardevolle produk is wat 'n inkomste vir die proses kan beteken.

Die basiese beginsels vir 'n kosteberaming van 'n stropingsproses met hersirkulasie kan in verskeie kategorieë verdeel word. Ten eerste is daar die vaste kapitaalkoste verbonde aan die konstruksie en materiaal van 'n stroopkolom. Hierdie is 'n eenmalige kapitaalluitgawe wat gedrepressieër kan word vir 'n tydperk van 15 jaar. Hierdie jaarlikse depressiasiekoste kan dus gereken word as synde deel te wees van die jaarlikse lopende koste.

Die bedryfskoste van 'n stroopkolom kan hoofsaaklik verdeel word in pompkoste en waaierkoste. Die totale lopende koste per jaar van die stroopkolom is dus die som van die bedryfskoste plus die depressiasie. Om hierdie kostes te beraam, is sekere aannames gemaak om 'n benaderde koste te gee. In alle gevalle is die aannames egter konstant met die gevolg dat die waardes wat verkry word, vergelykbaar is en derhalwe kan die effek van hersirkulasie bepaal word.

B2.1 KOSTE VAN PAKKINGSMATERIAAL

Om die berekeninge te vergemaklik, word hier regdeur van 25mm Rachigringe (chemiese porselein) gebruik gemaak. Daar is dus nie gekyk na verbeterde drukvalle en vloeistof-distribusie in die kolom wat gepaardgaan met die keuse van verskillende tipes pakking nie.

Daar is deurentyd gebruik gemaak van die M & S Toerusting Indeks soos gepubliseer in Chemical Engineering om koste-eskalasies in verband te bring. Verder is aanvaar dat \$1 = R0,85 en dat die koste van elektrisiteit 4c/KW.hr is.

Volgens Perry is die koste van 25mm Rachigringe in 1970 \$1907/m³.

M & S Indeks 1970 = 313

M & S Indeks 1983 = 775

Dus, 1983 koste van 25mm Rachigringe is

$$\begin{aligned} \text{Koste} &= \frac{1907}{0,85} \times \frac{775}{313} \\ &= R5555/\text{m}^3 \end{aligned}$$

B2.2 KOLONKOSTE

'n Regressievergelyking is op 'n grafiek van Pikulik en Diaz (1977) gepas om die koste van 'n kolom te bepaal. Die volgende regressievergelykings is verkry vir koolstofstaal.

$$\text{Koste van silindriese seksie per meter} = 50,8 e^{0,4775 D}$$

$$\text{Koste van elliptiese koppe} = 251,9 e^{0,9689 D}$$

$$\text{Addisionele bykomstighede (mangate, inlate ens)} = 2 \times \text{kolomkoste}$$

$$\text{Vlekvrye staal} = 2,5 \times \text{koolstofstaal}$$

$$\text{Kolomhoogte} = 2 \times \text{pakkingshoogte (2)}$$

M & S Indeks 1977 = 472

M & S Indeks 1983 = 775

$$\begin{aligned} \text{Koste van kolom} &= \left(\frac{775}{472} \right) \left(\frac{2,5 \times 2}{0,85} \right) \left(2250,8 e^{0,4775 D} \right. \\ &\quad \left. + 251,9 e^{0,9689 D} \right) \\ &= 9,66 \left(2250,8 e^{0,4775 D} + 251,9 e^{0,9689 D} \right) \text{ Rand} \end{aligned}$$

B2.3 POMPKOSTE

Die pompkoste is bereken op 'n tarief van 4c/KWh vir 'n totale bedryfstyd van 8760 uur per jaar.

$$\begin{aligned} \text{Drywing (KW)} &= \frac{\rho \cdot g \cdot V}{1000 \cdot n} \cdot H_p \\ &= \frac{997 \times 9,81 \cdot V}{1000 \times 0,7} \cdot H_p \\ &= 13,97 \cdot V \cdot H_p \\ \text{Koste} &= \frac{0,04 \times 8760 \times 13,97 \cdot V \cdot H_p}{1000} \\ &= 4,895 \cdot V \cdot H_p \text{ Rand/jaar} \\ H_p &= 2 \times \text{pakkingshoogte} \end{aligned}$$

B2.4 WAAIERKOSTE

Volgens Perry kan die drywing van 'n waaier gegee word as

$$\text{Drywing (KW)} = 0,746 \times \frac{144 Q (P_1 - P_2)}{33000}$$

$$\text{Waar } Q = \text{ft}^3/\text{min}$$

$$P_1 \text{ en } P_2 = \text{lb/in}^2$$

Omskakeling na SI eenhede gee

$$\text{Drywing (KW)} = 0,417 Q \Delta P$$

$$\text{Waar } Q = \text{kg/s}$$

$$\Delta P = \text{kPa}$$

$$\text{Waaierkoste} = 0,417 \times 0,04 \times 8760 \times 100 Q$$

$$= 14\,600 Q \text{ Rand/jaar}$$

B2.5 DEPRESSIASIE VAN TOERUSTING

Depressiasie word bereken volgens die reguitlyn metode.

$$\text{Depressiasie} = \frac{C^\circ - L}{N}$$

Waar C° = aanvanklike koste van toerusting

$$L = \text{skrotwaarde van toerusting na 15 jaar} = 0,1 C$$

$$W = \text{leef tyd van toerusting} = 15 \text{ jaar}$$

$$\text{Depressiasiekoste} = \frac{0,9C^\circ}{15} \text{ Rand/jaar}$$

Die totale lopende koste van 'n stroopkolm met hersirkulasie is dus

$$\text{Totale koste} = \text{Depressiasie} + \text{Pomp koste} + \text{Waaierkoste}.$$

B2.6**WAARDE VAN PRODUK**

Aangesien H_2S as 'n waardevolle komponent beskou word, word die swawelinhoud daarvan waardeur en wel teen die prys van swawel = R181 per ton.

$$\begin{aligned}\text{Waarde van } H_2S &= 32 (x_1 - x_2) V_A \times \frac{3600}{1000} \times \frac{8760}{1000} \times 181 \\ &= 182\,656 (x_1 - x_2) V_A \text{ Rand/jaar.}\end{aligned}$$

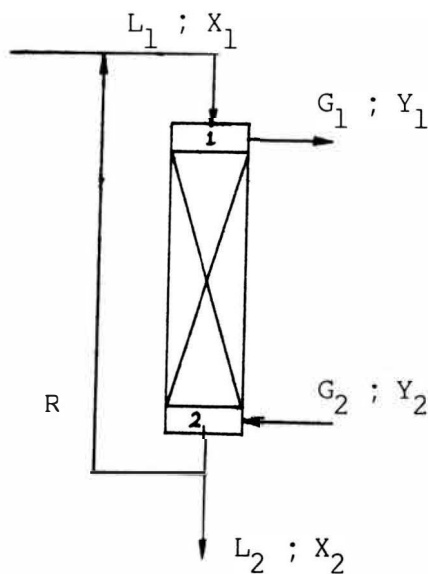
waar x_1 = inkomende konsentrasie van H_2S (mol/l)

x_2 = uitgaande konsentrasie van H_2S (mol/l)

V_A = vloeitempo van inkomende stroom (l/s).

Die wins waarmee die kolom dus bedryf word, word gegee as

Wins (Rand/jaar) = Waarde van H_2S - lopende koste.

B2.7**ONTWERPPARAMETERS VIR GEPAKTE KOLONNE**

Beskou meegaande figuur. Die invloed van hersirkulasie op die gepakte kolom is dat die H_2S konsentrasie verdun word en gevolglik moet die vloeitempo, wat die kolom binnegaan, verhoog.

'n Massabalans om die kolom lewer

$$L (X_1 - X_2) = G (Y_1 - Y_2) \quad \dots\dots (B1)$$

waar aanvaar word dat $L_1 = L_2$ en $G_1 = G_2$. Dus

$$L/G = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \quad \dots\dots (B2)$$

Volgens Henry se Wet is

$$y = H_A x \quad \dots\dots (B3)$$

$$\text{Waar } y = \frac{Y}{1 + Y} \text{ en } x = \frac{X}{1 + X}$$

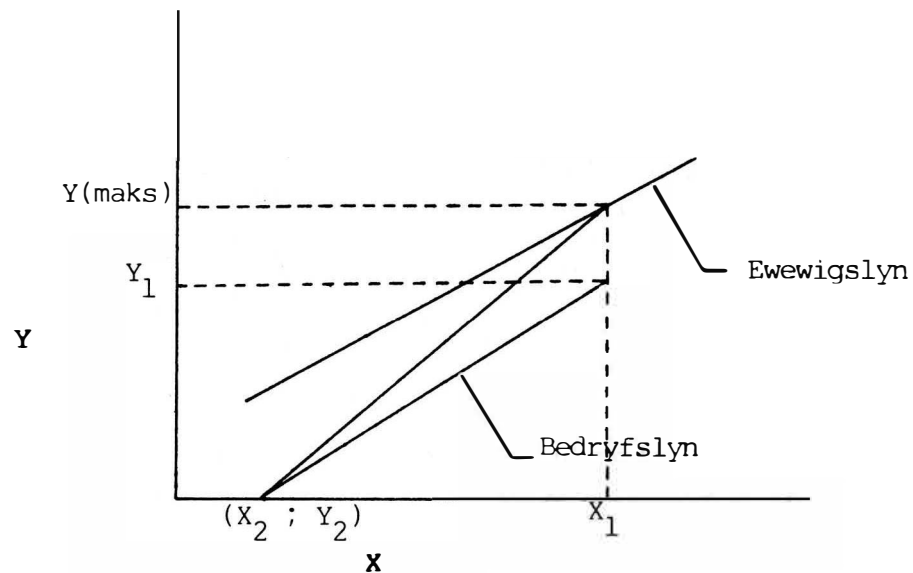
Dus

$$Y = \frac{H_A X}{1 + X} \bigg/ \left(1 - \frac{H_A X}{1 + X} \right) \quad \dots\dots (B4)$$

Dit kan aanvaar word dat $1 + X = 1$, dus

$$Y = \frac{H_A X}{1 - H_A X} \quad \dots\dots (B5)$$

Dit is die vergelyking van die ewewigslyn en is dus 'n reguit lyn oor die konsentrasiegebiede wat gedek word. Uit die meegaande figuur volg dit dat Y_1 (maks) ooreen sal stem met X_1 op die ewewigslyn. Dus



$$Y_1 \text{ (maks)} = \frac{H_A X_1}{1 - H_A X_1} \quad \dots\dots (B6)$$

$$\text{Waar } \left(\frac{L}{G}\right)_{\text{maks}} = \frac{Y_1}{X_1 - X_2} \quad \text{waar } Y_2 = 0.$$

$$\therefore (G)_{\text{min}} = L \left(\frac{X_1 - X_2}{Y_1} \right) \quad \dots\dots (B7)$$

In die algemeen word gepakte kolomme ontwerp vir 50% vloeding, dus

$$G = 1,5 (G)_{\text{min}} = 1,5 L \left(\frac{X_1 - X_2}{Y_1} \right) \quad \dots\dots (B8)$$

Om die vloedingsparameters van die gepakte kolom te bepaal, is gebruik gemaak van 'n vergelyking (Nguyen, 1978) wat die vloedingskurwe verteenwoordig. Hierdie vergelyking is

$$\ln (A'G_1^2) = -0,083472 [\ln(B/G)]^2 - 0,9729 \ln(B/G_1) - 3,995851 \quad (B9)$$

$$\text{waar } A' = \frac{a_v V_L^{0,2}}{g_c E^3 \rho_G \rho_L}$$

$$B = L \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/2}$$

$$G_1 = \text{lb/hr.ft}^2 \quad (\text{kg/hr.m}^2)$$

Die term B/G is egter dieselfde as

$$\frac{L}{G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/2}$$

Alle terme aan die regterhand van vergelyking (B9) is bekend en G_1 kan dus bereken word, gevolglik A (die area) ook. Die deursnee van die kolom is nou bekend.

Die aantal oordragseenhede (NTU) word gegee as

$$NTU = \left(\frac{S}{S-1} \right) \ln \left[\frac{\frac{x_1}{x_2} (S-1) + 1}{S} \right] \quad \dots\dots (B10)$$

$$\text{waar } S = \frac{H_A}{p_T} \left(\frac{G}{L} \right)$$

en die hoogte van 'n oordragseenheid word gegee as

$$HTU = \frac{L}{K_L a C_0} \quad \dots\dots (B11)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{C_0}{k_G H_A} \quad \dots\dots (B12)$$

Indien 'n gas 'n groot Henry konstante het (H_2S), is die totale oordragskoëffisiënt (K_L) hoofsaaklik afhanklik van die lokale vloeistoffaseweerstand vir massa-oordrag, dus

$$K_L \approx k_L$$

Vanaf vergelyking (B11) word die hoogte van 'n oordragseenheid dus

$$HTU = \frac{L}{k_L a C_o} \quad \dots\dots (B13)$$

'n Empiriese vergelyking vir die vloeistoffase massa-oordragskoëffisiënt word, volgens Perry, gegee as

$$\frac{k_L a}{D_A} = \alpha \left(\frac{L'}{\mu_L} \right)^{1-n} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_A} \right)^{0,5} \quad \dots\dots (B14)$$

Vir 25mm Rachigringe is

$$n = 0,22$$

$$\alpha = 100$$

Die molekulêre diffusiekoëffisiënt (D_A) kan met behulp van die Wilke - Chang vergelyking bereken word.

$$D_A = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{0,5_T}}{\mu_L (V_A)^{0,6}} \quad \dots\dots (B15)$$

Die totale hoogte van die pakking is dus

$$Z = NTU \cdot HTU \quad \dots\dots (B16)$$

Alle parameters is gedefinieer en die kolom kan nou sinvol geëvalueer word. Hier is gebruik gemaak van 'n program wat vir die HP41 C geskryf is om die berekeninge te bespoedig.

Hierdie program maak gebruik van die vergelykings wat hier afgelei is asook die in hoofstuk 5.

'n Programlysting van die program 'H₂S' word gegee.

B2.8

BESPREKING VAN RESULTATE

Die resultate van die berekeninge word in Tabel B2 uiteengesit. Die volgende opmerkings kan gemaak word.

1. Hersirkulasie het 'n aansienlike invloed op die verwydering van H₂S by hoë pH-waardes. By 'n pH 7,5 is daar 'n verbetering van 72,43% vir 'n toename in hersirkulasie. Die belangrikste is egter dat hierdie toename in effektiwiteit gepaardgaan met 'n toename in wins nieteenstaande die feit dat 'n veel groter kolom benodig word vir H₂S verandering.
2. Hersirkulasie het geen wesenlike voordeel vir H₂S verwydering by lae pH-waardes nie.
3. Die resultate in Tabel B2 toon slegs 'n algemene tendens en is afhanklik van faktore wat eie is aan elke proseswater en proses. Enkele faktore wat 'n invloed kan hê is H₂S konsentrasie, pH, optimum ontwerp van die stroopkolom, optimum keuse van pakking en vereistes wat aan die finale uitvloei gestel word.
4. Die metode wat beskryf is om die gegewe waardes te bereken, kan gesien word as 'n grondige beginpunt vir meer detail analyses wat toegepas kan word op 'n spesifieke probleemarea of toepassing.

TABEL B2 DIE EFFEK VAN HERSIRKULASIE OP DIE VERWYDERING VAN H₂S UIT WATER

pH _A	R	C _A × 10 ³ mol/l	C _D × 10 ³ mol/l	G/L vol/vol	D m	Z m	% EFF	PK RAND/JAAR	WK RAND/JAAR	PAK-K RAND	KOL-K RAND	WAARDE RAND/JAAR	KOSTE (T) RAND/JAAR	WINS RAND/JAAR
7,5	0	8,820	7,364	0,59	1,00	0,16	16,50	91	592	715	6 688	15 154	1 127	14 027
	1		4,434	1,21	1,53	0,35	49,73	392	2 426	3 603	11 475	45 667	3 722	41 945
	2		3,256	1,35	1,90	0,39	63,08	648	4 050	6 126	16 347	57 927	6 046	51 881
	3		2,581	1,41	2,21	0,40	70,74	897	5 658	8 584	21 895	64 958	8 384	56 574
	4		2,139	1,45	2,48	0,41	75,74	1 143	7 264	11 018	28 280	69 554	10 766	58 788
	5		1,828	1,48	2,73	0,41	79,28	1 388	8 870	13 439	35 624	72 801	13 202	59 599
	6		1,595	1,50	2,95	0,42	81,91	1 632	10 477	15 854	44 044	75 219	15 703	59 516
	7		1,416	1,51	3,16	0,42	83,95	1 876	12 083	18 265	53 661	77 090	18 274	58 816
	8		1,272	1,52	3,35	0,42	85,57	2 119	13 690	20 672	64 600	78 582	20 925	57 657
	9		1,155	1,53	3,53	0,42	86,90	2 362	15 297	23 078	76 996	79 799	23 663	56 136
	10		1,058	1,54	3,71	0,42	88,00	2 605	16 904	25 483	90 994	80 811	26 498	54 313
	11		0,976	1,54	3,88	0,43	88,93	2 848	18 511	27 886	106 749	81 666	29 437	52 229
7,0	0	8,820	5,428	1,38	1,10	0,43	38,46	243	1 379	2 307	7 805	35 319	2 229	33 080
	1		3,475	1,60	1,59	0,50	60,61	554	3 202	5 477	12 404	55 654	4 829	50 825
	2		2,581	1,67	1,96	0,51	70,73	847	5 001	8 470	17 501	64 953	7 406	57 547
	3		2,056	1,70	2,27	0,51	76,69	1 136	6 804	11 426	23 385	70 420	10 029	60 391
	4		1,709	1,72	2,54	0,51	80,62	1 424	8 610	14 368	30 201	74 031	12 708	61 323
	5		1,463	1,74	2,70	0,51	83,41	1 711	10 418	17 303	38 076	65 598	15 452	61 146
	6		1,279	1,75	3,01	0,51	85,05	1 997	12 227	20 234	47 138	78 516	18 267	60 249
	7		1,136	1,75	3,22	0,51	87,12	2 284	14 038	23 163	57 521	80 005	21 162	58 843
	8		1,021	1,76	3,42	0,51	88,42	2 570	15 849	26 090	69 365	81 194	24 146	57 048
	9		0,928	1,76	3,61	0,51	89,48	2 856	17 661	29 016	82 824	82 166	27 226	54 940
	10		0,851	1,77	3,78	0,51	90,36	3 141	19 473	31 940	98 061	82 974	30 414	52 560

TABEL B2 DIE EFPEK VAN HERSIRKULASIE OP DIE VERWYDERING VAN H₂S UIT WATER (VERVOLG)

pH_A	R	C_A × 10³ mol/l	C_D × 10³ mol/l	G/L vol/vol	D m	Z m	% EFF	PK RAND/JAAR	WK RAND/JAAR	PAK-K RAND	KOL-K RAND	WAARDE RAND/JAAR	KOSTE (T) RAND/JAAR	WINS RAND/JAAR
6,5	0	8,820	2,963	2,38	1,19	1,01	66,40	562	2 381	6 235	9 461	60 977	3 885	57 092
	1		2,125	2,27	1,67	0,83	75,90	926	4 535	10 118	14 103	69 700	6 914	62 786
	2		1,628	2,24	2,04	0,78	81,54	1 305	6 716	14 201	19 655	74 874	10 052	64 822
	3		1,316	2,31	2,36	0,76	85,08	1 686	8 909	18 327	26 187	78 129	13 267	64 862
	4		1,103	2,22	2,64	0,74	87,50	2 069	11 109	22 468	33 830	80 346	16 556	63 790
	5		0,949	2,22	2,89	0,73	89,24	2 452	13 312	26 617	42 726	81 949	19 924	62 025
	6		0,833	2,22	3,12	0,73	90,56	2 835	15 516	30 770	53 024	83 161	23 379	59 782
	7		0,742	2,21	3,33	0,72	91,59	3 219	17 722	34 925	64 887	84 109	26 930	57 179
	8		0,668	2,21	3,53	0,72	92,42	3 602	19 929	39 082	78 488	84 871	30 586	54 285
6,0	0	8,820	1,217	3,09	1,24	1,97	86,21	1 099	3 091	13 233	11 595	79 162	5 680	73 482
	1		0,996	2,97	1,74	1,45	88,71	1 622	5 942	19 285	16 463	81 457	9 709	71 748
	2		0,812	2,90	2,13	1,29	90,79	2 160	8 693	25 475	22 760	83 374	13 738	69 636
	3		0,677	2,86	2,45	1,21	92,32	2 710	11 428	31 806	29 986	84 780	17 845	66 935
	4		0,578	2,83	2,74	1,17	93,44	3 263	14 157	38 194	38 711	85 809	22 034	63 775
	5		0,504	2,81	2,99	1,14	94,29	3 819	16 884	44 612	48 947	86 584	26 316	60 268
5,5	0	8,820	0,425	3,41	1,26	3,29	95,18	1 839	3 413	22 877	14 167	87 406	7 474	79 932
	1		0,380	3,43	1,79	2,43	95,69	2 710	6 860	33 777	19 317	87 872	12 755	75 117
	2		0,331	3,39	2,18	2,12	96,24	3 541	10 180	43 971	26 059	88 370	17 923	70 447
	3		0,286	3,36	2,52	1,96	96,75	4 385	13 464	54 315	34 303	88 848	23 166	65 682
5,0	0	8,820	0,139	3,53	1,27	4,88	98,43	2 725	3 529	34 287	17 101	90 382	9 337	81 045
	1		0,126	3,64	1,80	3,75	98,57	4 182	7 276	53 174	22 667	90 518	16 009	74 509
	2		0,113	3,65	2,21	3,31	98,72	5 539	10 961	70 524	30 046	90 652	22 534	68 118

% EFF = EFFEKTIVITEIT VAN H₂S VERWYDERING

PK = POMPKOSTE

WK = WAAIERKOSTE

PAK-K = PAKKINGSKOSTE

KOL-K = KOLOMKOSTE

WAARDE = WAARDE VAN H₂S

KOSTE (T) = TOTALE
LOPENDE KOSTE

B3 PROGRAM H2S

PRP "H2S"

001 LBL "H2S"	036 RCL 01
002 CLRG	037 RCL 11
003 "CA=?"	038 -
004 PROMPT	039 ABS
005 STO 00	040 X<=Y?
006 "CD=?"	041 GTO "COL"
007 PROMPT	042 RCL 11
008 STO 01	043 STO 01
009 "R=?"	044 GTO "CD"
010 PROMPT	
011 STO 02	045 LBL "LB"
012 "PHA=?"	046 XEQ "LI"
013 PROMPT	047 RCL 00
014 STO 03	048 RCL 07
015 "PHD=?"	049 1
016 PROMPT	050 RCL 07
017 STO 04	051 +
018 "VA=?"	052 /
019 PROMPT	053 *
020 STO 24	054 RCL 02
021 1 E-5	055 RCL 01
022 STO 05	056 RCL 08
	057 *
023 LBL "CD"	058 *
024 XEQ "LB"	059 RCL 08
025 RCL 00	060 1
026 RCL 10	061 +
027 RCL 02	062 /
028 1	063 STO 09
029 +	064 +
030 +	065 RCL 00
031 /	066 RCL 07
032 RCL 10	067 1
033 *	068 +
034 STO 11	069 /
035 RCL 05	070 RCL 09

071 +	106 RCL 00
072 /	107 +
073 STO 10	108 RCL 02
074 RCL 10	109 1
075 1/X	110 +
076 1.6 E-7	111 /
077 *	112 STO 12
078 LOG	113 RCL 12
079 CHS	114 1 E-3
080 STO 06	115 *
081 RTN	116 18
	117 *
082 LBL "LI"	118 STO 14
083 1.6 E-7	119 RCL 11
084 LOG	120 1 E-3
085 RCL 03	121 *
086 +	122 18
087 10↑X	123 *
088 STO 07	124 STO 15
089 1.6 E-7	125 1
090 LOG	126 RCL 14
091 RCL 04	127 515
092 +	128 *
093 10↑X	129 -
094 STO 08	130 1/X
095 RTN	131 515
	132 *
096 LBL "COL"	133 RCL 14
097 RCL 02	134 *
098 1	135 1/X
099 +	136 1.5
100 RCL 24	137 *
101 *	138 RCL 13
102 STO 13	139 *
103 RCL 11	140 18
104 RCL 02	141 /
105 *	142 RCL 14

143 RCL 15	181 1/X
144 -	182 RCL 16
145 *	183 *
146 29	184 STO 19
147 *	185 4
148 STO 16	186 *
149 .07555	187 PI
150 62.24	188 /
151 /	189 SQRT
152 SQRT	190 STO 18
153 RCL 13	191 RCL 16
154 *	192 18
155 RCL 16	193 *
156 /	194 RCL 13
157 STO 17	195 /
158 RCL 17	196 29
159 LN	197 /
160 X↑2	198 515
161 .083472	199 *
162 *	200 STO 20
163 RCL 17	201 RCL 20
164 LN	202 1
165 .9729	203 -
166 *	204 RCL 14
167 +	205 *
168 3.99585	206 RCL 15
169 +	207 /
170 CHS	208 1
171 E↑X	209 +
172 7.6036 E-8	210 RCL 20
173 /	211 /
174 SQRT	212 LN
175 .4359	213 RCL 20
176 *	214 *
177 .092903	215 RCL 20
178 /	216 1
179 3600	217 -
180 /	218 /

219 STO 21	258 100
220 RCL 13	259 *
221 3600	260 STO 25
222 *	261 RCL 16
223 2.20462	262 998
224 *	263 *
225 RCL 19	264 1.2
226 /	265 /
227 10.7639	266 RCL 13
228 /	267 /
229 .78	268 STO 26
230 Y↑X	269 RCL 13
231 100	270 RCL 23
232 *	271 *
233 14.9486	272 2
234 *	273 *
235 7.19 E-5	274 4.895
236 *	275 *
237 55.6	276 STO 27
238 *	277 RCL 19
239 1/X	278 RCL 23
240 RCL 13	279 *
241 *	280 5555
242 18	281 *
243 /	282 STO 28
244 3600	283 RCL 16
245 *	284 14600
246 RCL 19	285 *
247 /	286 STO 29
248 STO 22	287 RCL 18
249 RCL 22	288 .9689
250 RCL 21	289 *
251 *	290 E↑X
252 STO 23	291 251.9
253 1	292 *
254 RCL 11	293 RCL 18
255 RCL 00	294 .4775
256 /	295 *
257 -	296 E↑X

297 50.8	335 STO 09
298 *	336 RCL 00
299 RCL 23	337 RCL 11
300 *	338 -
301 2	339 RCL 24
302 *	340 *
303 +	341 3.6
304 9.66	342 *
305 *	343 8760
306 STO 30	344 *
307 RCL 28	345 RCL 31
308 +	346 *
309 .9	347 STO 32
310 *	
311 15	348 LBL "P"
312 /	349 FIX 2
313 RCL 27	350 "PHA="
314 +	351 ARCL 03
315 RCL 29	352 AVIEW
316 +	353 "PHD="
317 RCL 00	354 ARCL 04
318 RCL 11	355 AVIEW
319 -	356 "R="
320 RCL 24	357 ARCL 02
321 *	358 AVIEW
322 3600	359 SCI 3
323 *	360 "CA="
324 8.76	361 ARCL 00
325 *	362 "MOL/L"
326 /	363 AVIEW
327 STO 31	364 "CD="
328 RCL 00	365 ARCL 11
329 RCL 11	366 "MOL/L"
330 -	367 AVIEW
331 RCL 24	368 STOP
332 *	369 FIX 2
333 182656	370 "G="
334 *	371 ARCL 16

```
372 "⌘KG/S"
373 AVIEW
374 "VA="
375 ARCL 24
376 "⌘ L/S"
377 AVIEW
378 "G/L= "
379 ARCL 26
380 "⌘ V/V"
381 AVIEW
382 "D= "
383 ARCL 18
384 "⌘M"
385 AVIEW
386 "Z="
387 ARCL 23
388 "⌘M"
389 AVIEW
390 "%EFF="
391 ARCL 25
392 "⌘ % "
393 AVIEW
394 "PK= R"
395 ARCL 27
396 "⌘/J"
397 AVIEW
398 "WK= R"
399 ARCL 29
400 "⌘/J "
401 AVIEW
402 "PAK-K= R"
403 ARCL 28
404 AVIEW
405 "KOL-K= R"
406 ARCL 30
407 AVIEW
408 FIX 4

409 "KOSTE = R"
410 ARCL 31
411 "⌘/KMOL"
412 AVIEW
413 FIX 2
414 "WAARDE= R"
415 ARCL 09
416 "⌘/J"
417 AVIEW
418 "KOSTE<ID>= R"
419 ARCL 32
420 "⌘/J"
421 AVIEW
422 STOP
423 RTN
424 END

MODE:  USER
SIZE:   033
PRINTER ON
```

REGISTER	VERKLARING
00	$C_A \text{ mol}/\ell$
01	$C_D \text{ mol}/\ell$
02	R
03	pH_A
04	pH_D
05	INC
06	pH_B
07	L_1
08	L_D
09	WAARDE R/J
10	L_B
11	$C_{Df} \text{ mol}/\ell$
12	$C_B \text{ mol}/\ell$
13	$L \ell/s$
14	$X_1 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{O}}$
15	$X_2 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{O}}$
16	$G_3 \text{ kg/s}$
17	$\frac{L^1}{G^1} \quad \frac{P_G}{P_L}$
18	D m
19	A m^2
20	S
21	NTU
22	HTU m
23	Z m
24	$V_A \ell/s$
25	% EFF
26	$G/L \quad V/V$

27	P-KOSTE R/J
28	Pak-KOSTE R
29	W-KOSTE R/J
30	Kol.k. R
31	KOSTE R/kmol
32	KOSTE (T) R/J
33	

BY LAE C

C1 MONSTERBEREKENING VIR DIE BEPALING VAN MASSAVERLIES IN DIE REDUKSIE VAN BARIUMSULFAAT

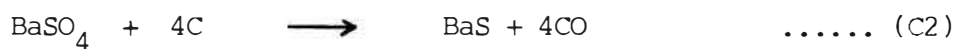
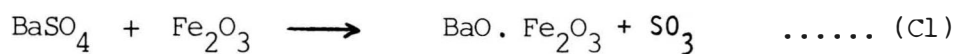
As tipiese voorbeeld kan die resultate van monster nr. 2 gebruik word.

AANNAMES

1. Die mengsel is homogeen.
2. Daar is geen residuele grafiet, bariumsulfaat en ysteroksied in die produk teenwoordig nie.
3. Die produk bestaan slegs uit bariumsulfied en monobariumferriet.

Aannames 2 en 3 is gebaseer op X-straaldiffraksie-analises.

REAKSIES



SAMESTELLING VAN MONSTER NR. 2

$$\text{BaSO}_4 = 17,89 \text{ mg}$$

$$\text{C} = 3,57 \text{ mg}$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,22 \text{ mg}$$

$$\text{Totaal} = 21,68 \text{ mg}$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233,3 \text{ mg/mmol}$$

$$M(\text{BaS}) = 169,3 \text{ mg/mmol}$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 159,6 \text{ mg/mmol}$$

$$M(\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) = 312,9 \text{ mg/mmol}$$

Vir reaksie (C1) is

$$\begin{aligned}\text{BaSO}_4 \text{ gereageer} &= \frac{0,22}{159,6} \times 233,3 \\ &= 0,32 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ gevorm} &= \frac{0,22}{159,6} \times 312,9 \\ &= 0,43 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massaverlies} &= 0,32 + 0,22 - 0,43 \\ &= 0,11 \text{ mg}\end{aligned}$$

Vir reaksie (C2) is

$$\begin{aligned}\text{BaS} \text{ gevorm} &= \frac{17,57}{233,3} \times 169,3 \\ &= 12,75 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Massaverlies} &= 17,57 - 12,75 \\ &= 4,82 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Totale massaverlies} &= 4,82 + 3,57 + 0,11 \\ &= 8,50 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ Massaverlies} &= \frac{8,50}{21,68} \times 100 \\ &= 39,21\%\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ Residuele massa} &= 100 - 39,21 \\ &= 60,79\%\end{aligned}$$

Volgens die numeriese analise van die TGA kurwe, is die % residuele massa 60,79%. Die aannames vir die berekening is dus korrek.

Die vermindering in die opbrengs van BaS as gevolg van die teenwoordigheid van 1% Fe₂O₃ is

$$\frac{\text{BaS gevorm}}{\text{BaS gevorm in die afwesigheid van Fe}_2\text{O}_3}$$

$$= \frac{12,75 \times 233,3}{17,89 \times 169,3}$$

$$= 0,982$$

1% Fe₂O₃ veroorsaak dus 'n verlaging van 1,8% in die opbrengs van BaS.

Sample: BAS04/C

Size: 27.77 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

FIG. c1

Date: 24-Jun-83

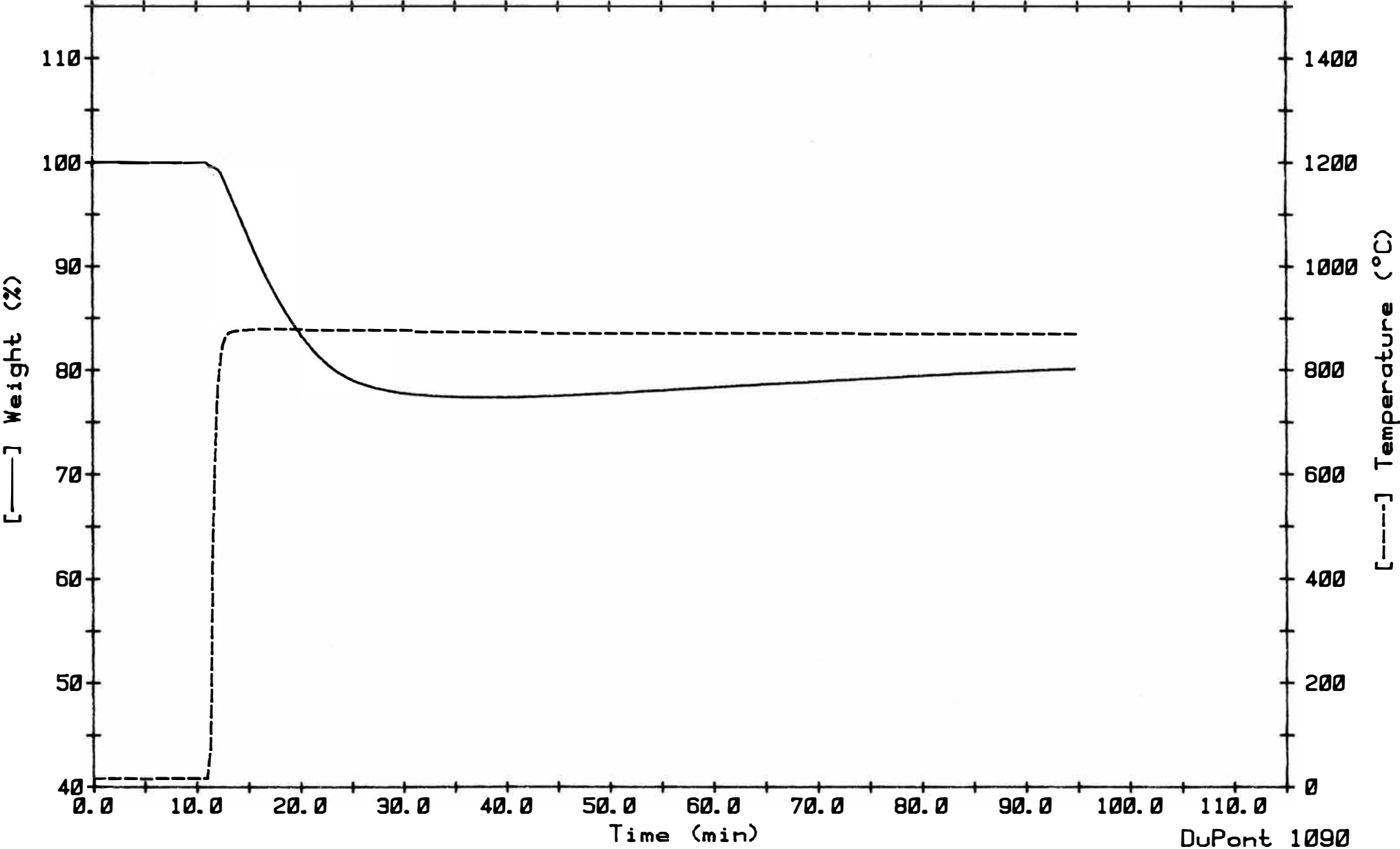
Time: 10:39:30

File: RV.04

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83

14:15:00



Sample: BAS04/C

Size: 24.70 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

FIG. c2

Date: 24-Jun-83

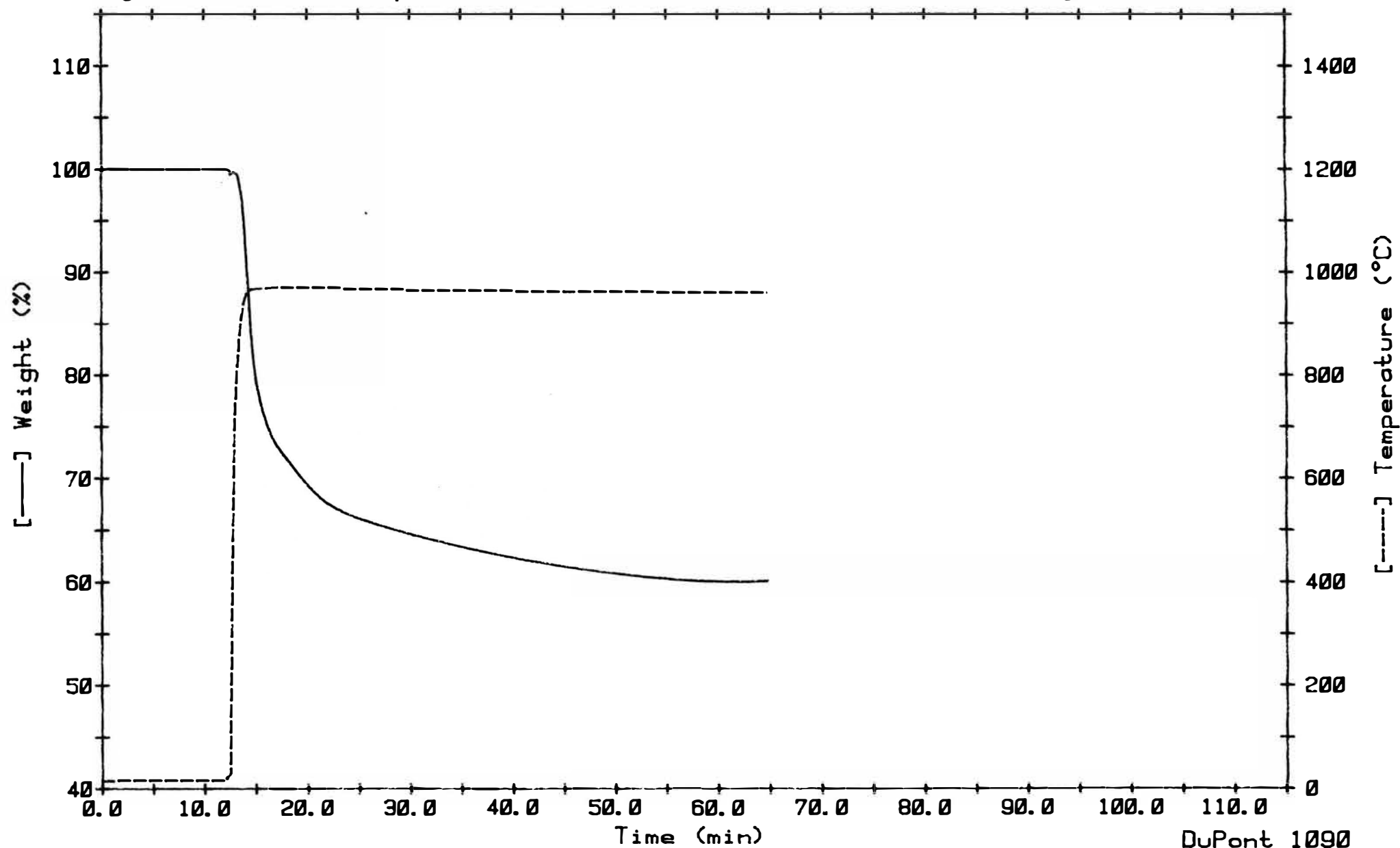
Time: 13:24:32

File: RV.06

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83

14:27:26



Sample: BASO4/C

Size: 22.16 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

Date: 24-Jun-83

Time: 15:38:22

File: RV.08

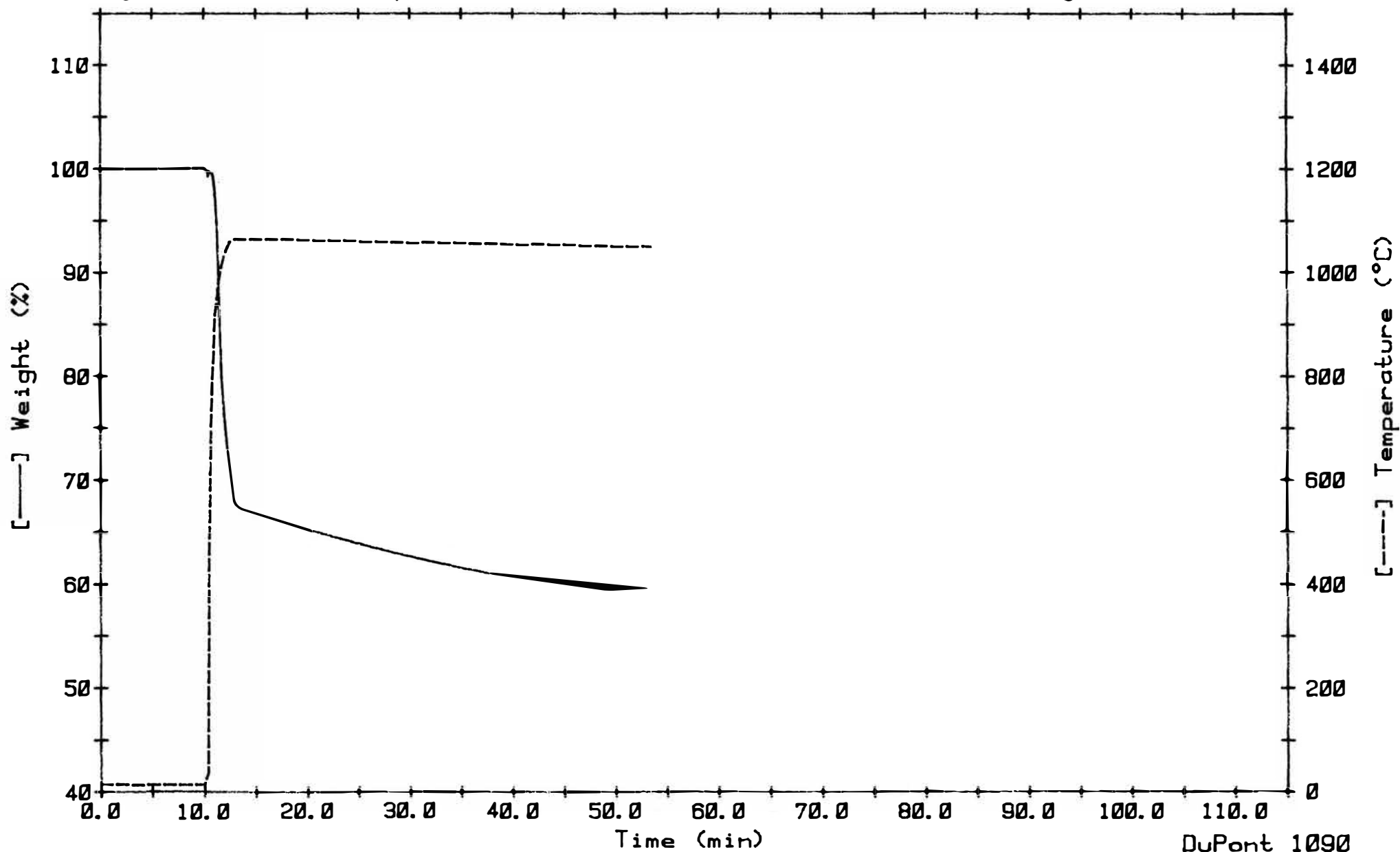
Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83

14:32:27

TGA

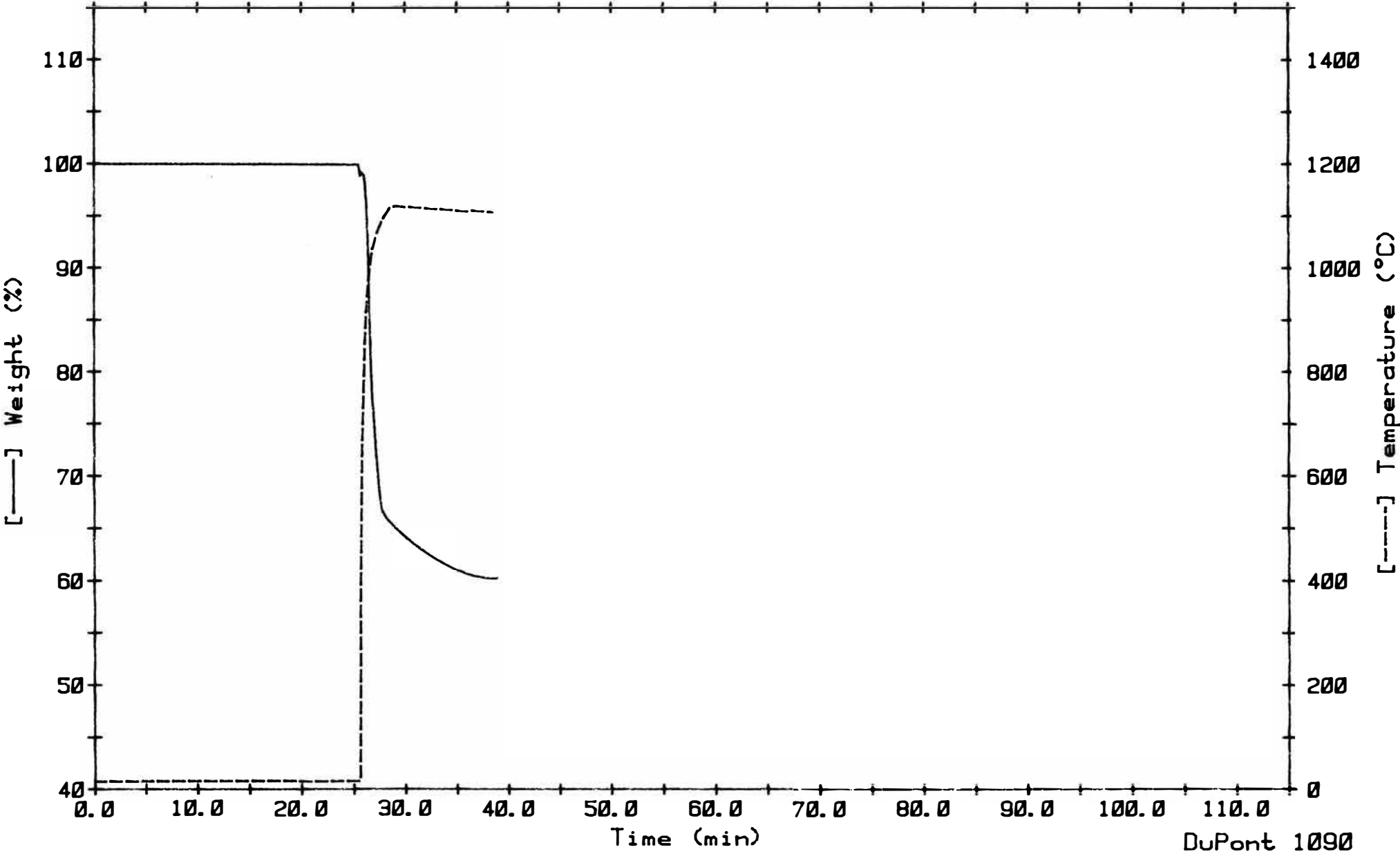
FIG. C3



Sample: BAS04/C
Size: 19.88 mg
Rate: 0 DEG/MIN
Program: Extended Playback V2.0

TGA
FIG. c4

Date: 27-Jun-83 Time: 12:09:19
File: RV.09
Operator: MT
Plotted: 12-Aug-83 14:37:09



Sample: 1 % FE203

Size: 21.68 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

Date: 21-Jul-83 Time: 11:44:14

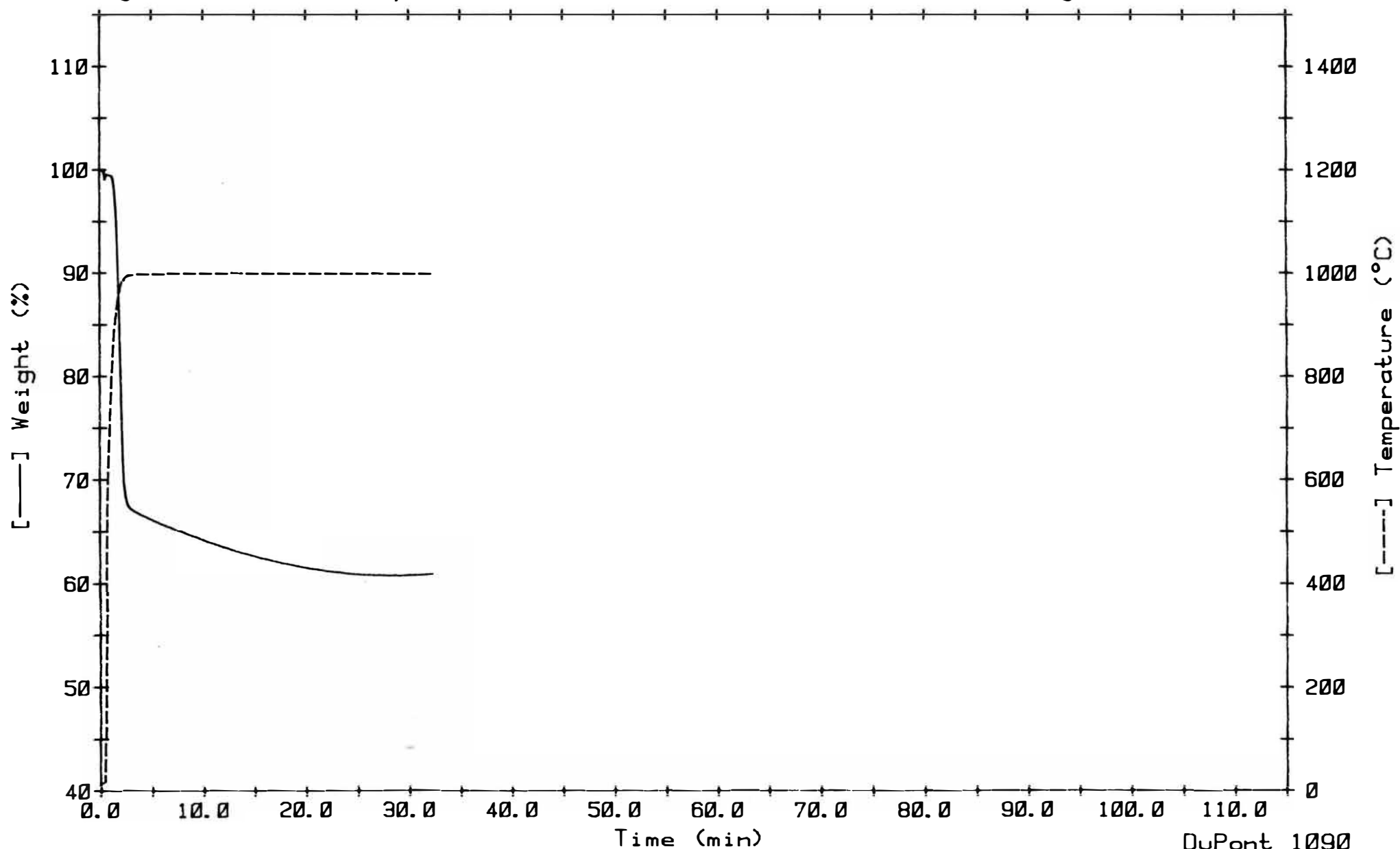
File: RV.11

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83 16:28:52

TGA

FIG. c5



Sample: 5 % FE2O3

Size: 24.37 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

Date: 21-Jul-83 Time: 15:27:59

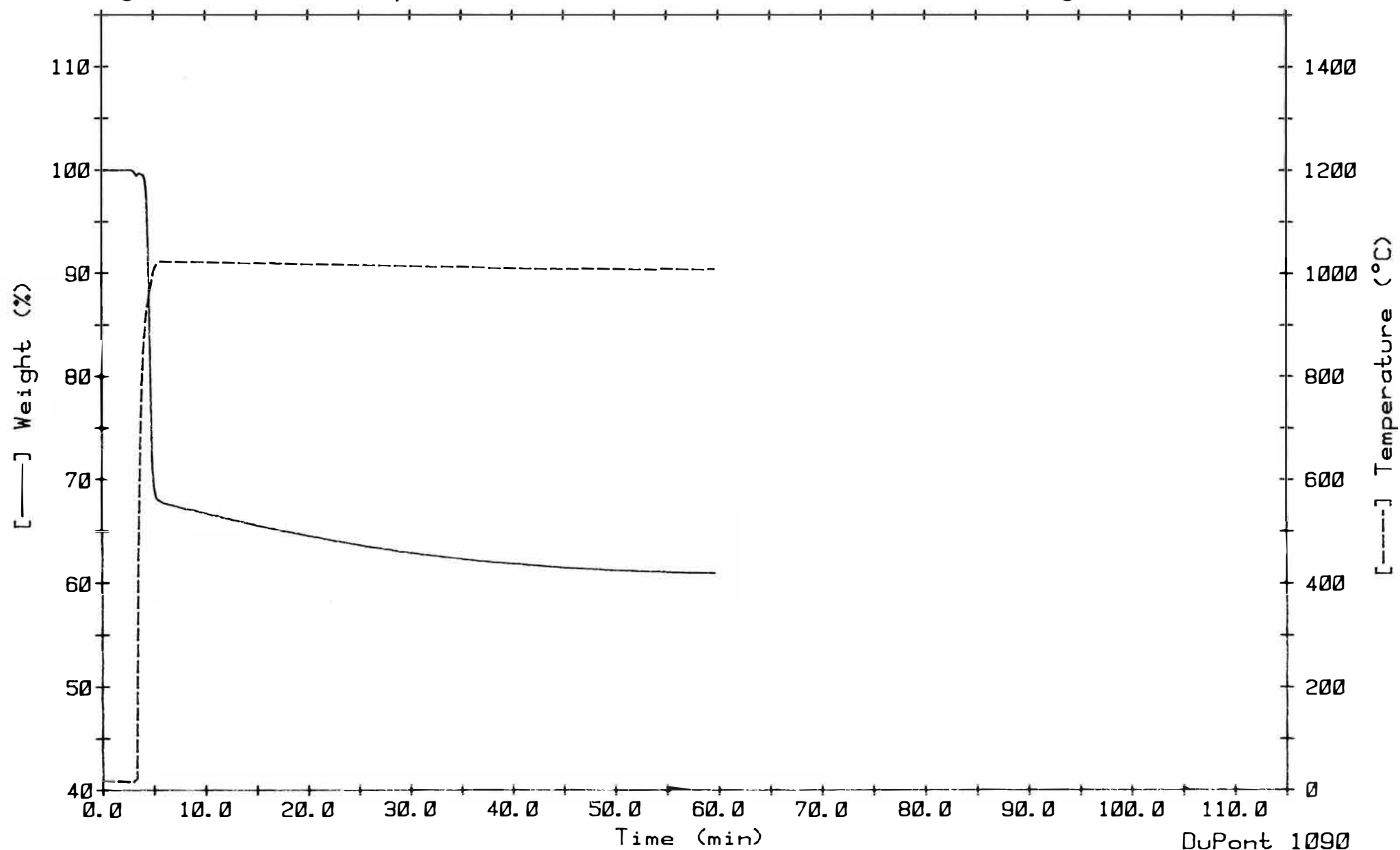
File: RV.13

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83 16:24:10

TGA

FIG. c6



DuPont 1090

Sample: 10 % FE2O3

Size: 23.27 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

Date: 21-Jul-83

Time: 11:03:29

File: RV.10

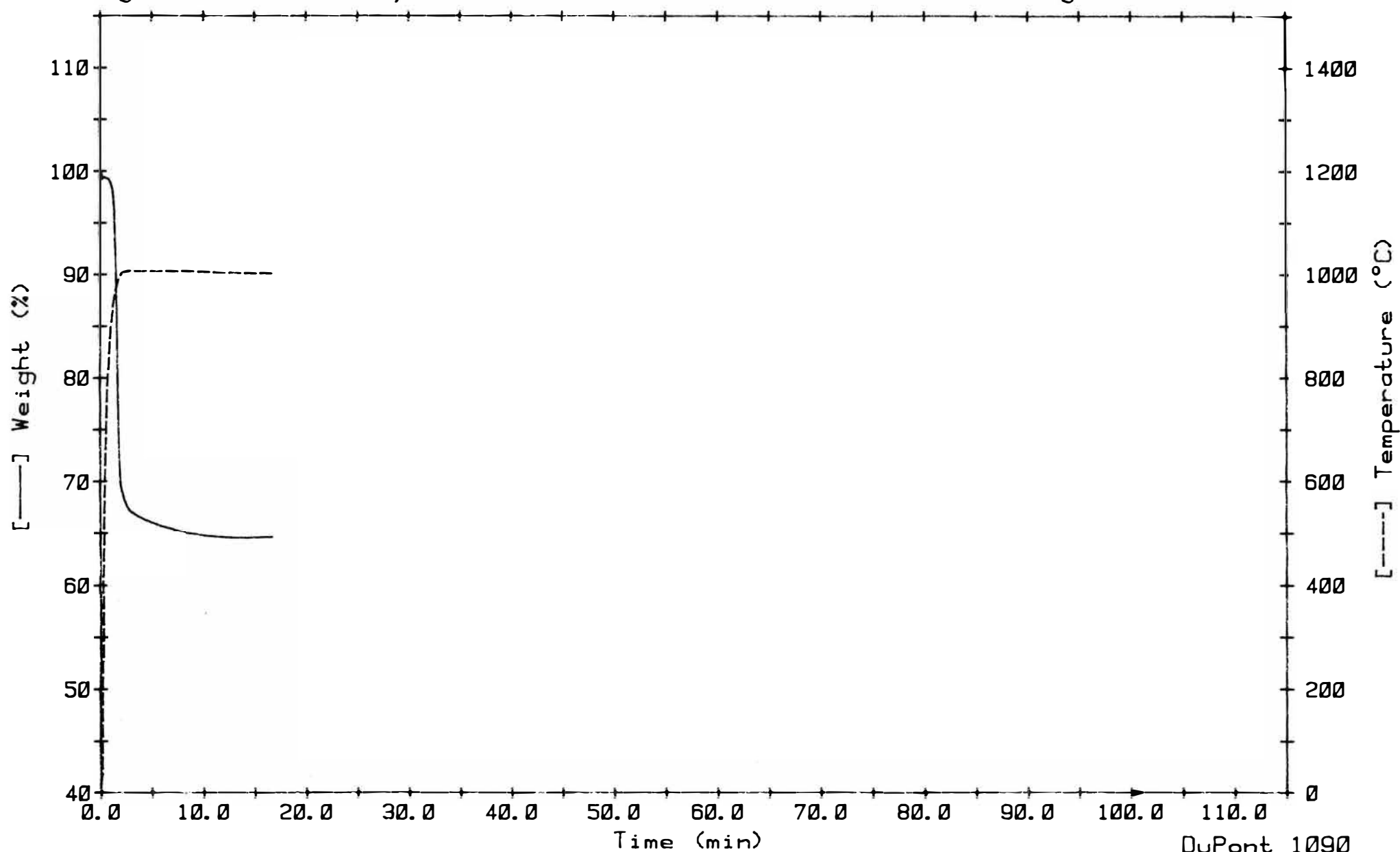
Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83

16:33:27

TGA

FIG. c7



Sample: 1 % SiO₂

Size: 22.11 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

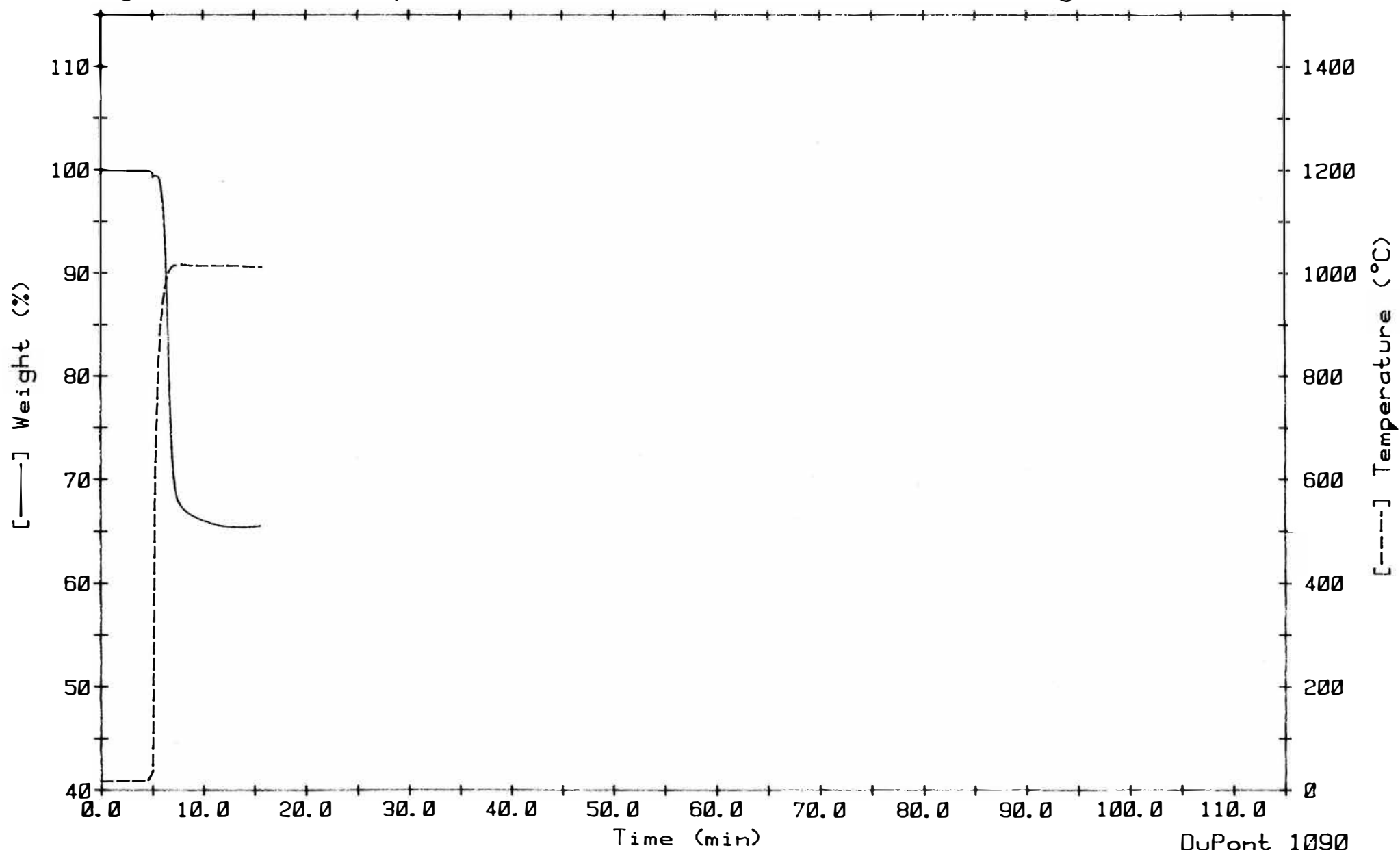
FIG. c8

Date: 11-Aug-83 Time: 11:49:20

File: RV.24

Operator: MT

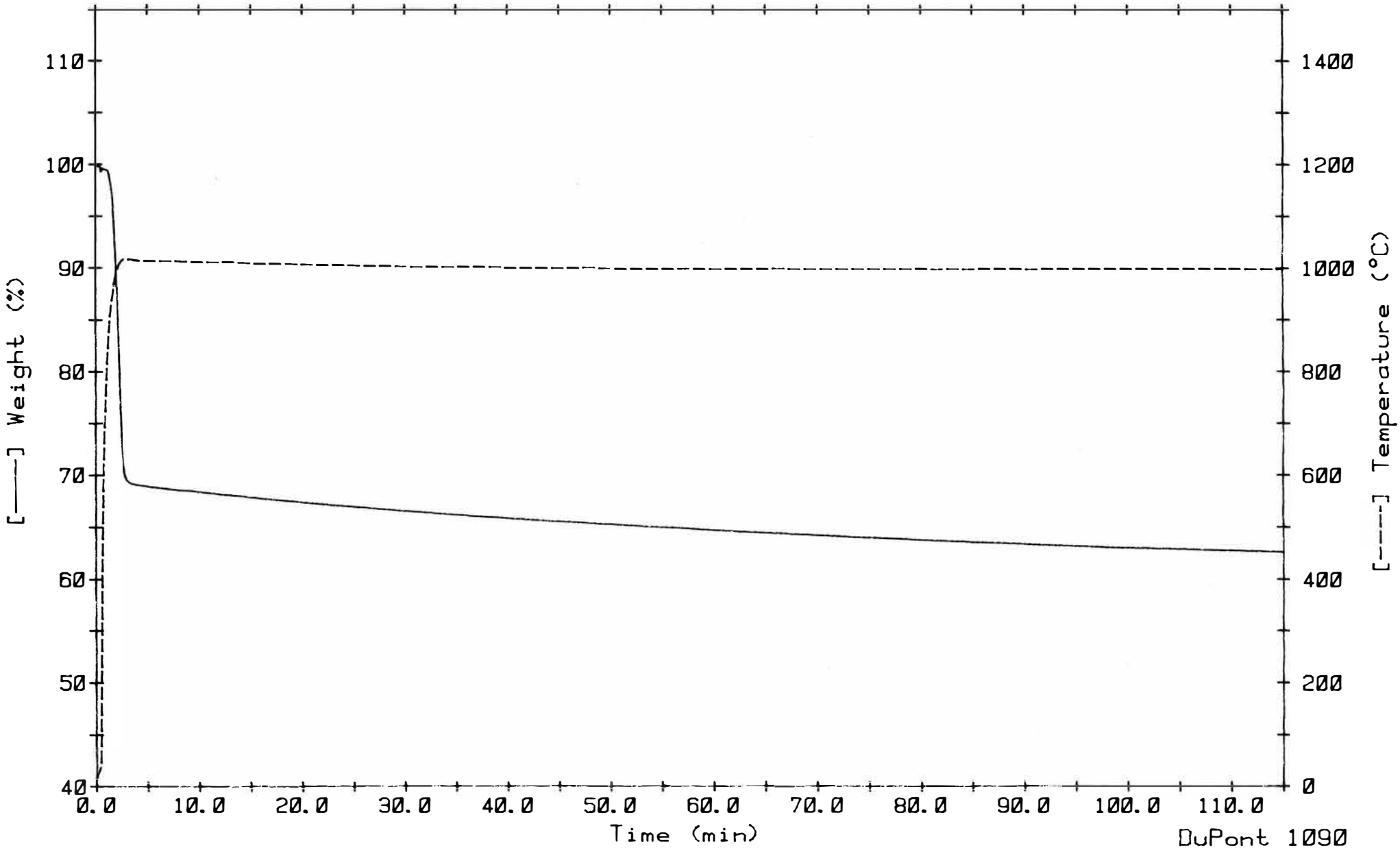
Plotted: 12-Aug-83 16:05:28



Sample: 2.5 % SiO2
Size: 22.93 mg
Rate: 0 DEG/MIN
Program: Extended Playback V2.0

TGA
FIG. c9

Date: 12-Aug-83 Time: 9:19:43
File: RV.27
Operator: MT
Plotted: 12-Aug-83 16:00:05



Sample: 5 % SiO₂

Size: 23.91 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

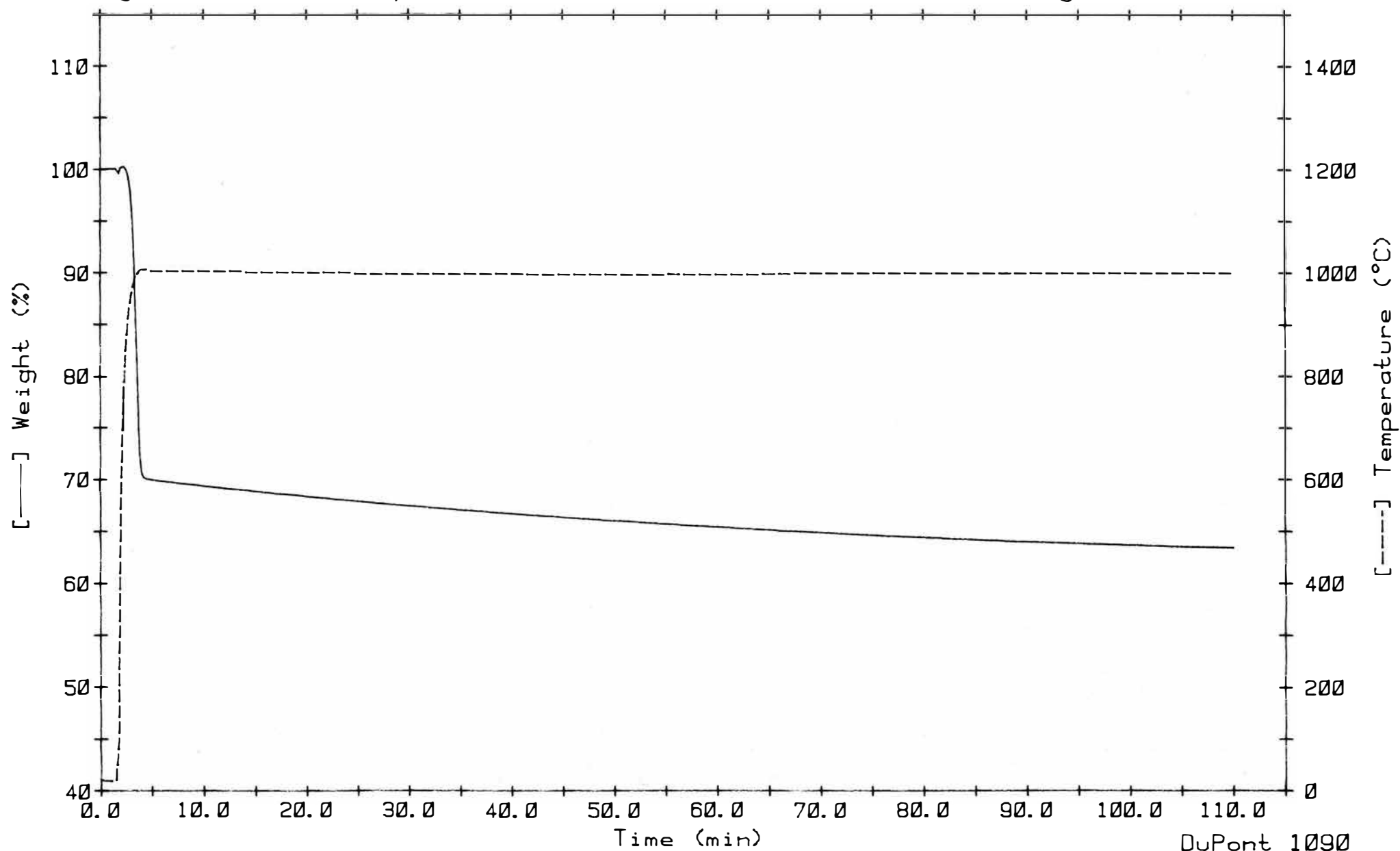
FIG. c10

Date: 11-Aug-83 Time: 15:55:54

File: RV.25

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83 15:54:19



Sample: 1 % AL2O3

Size: 22.19 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

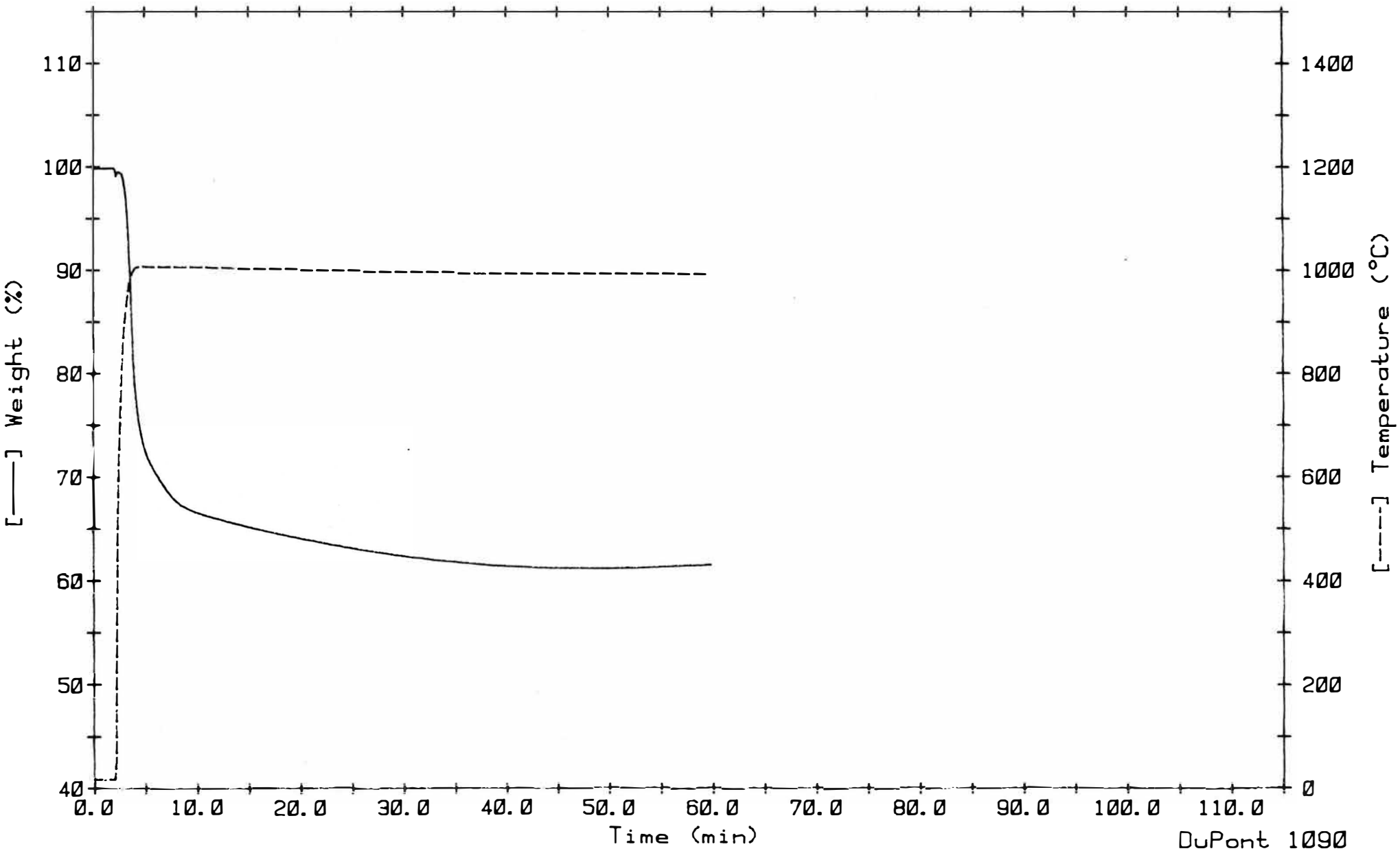
FIG. C11

Date: 22-Jul-83 Time: 9:48:12

File: RV.14

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83 16:19:40



Sample: 2.5 % AL2O3

Size: 20.53 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

FIG. c12

Date: 26-Jul-83

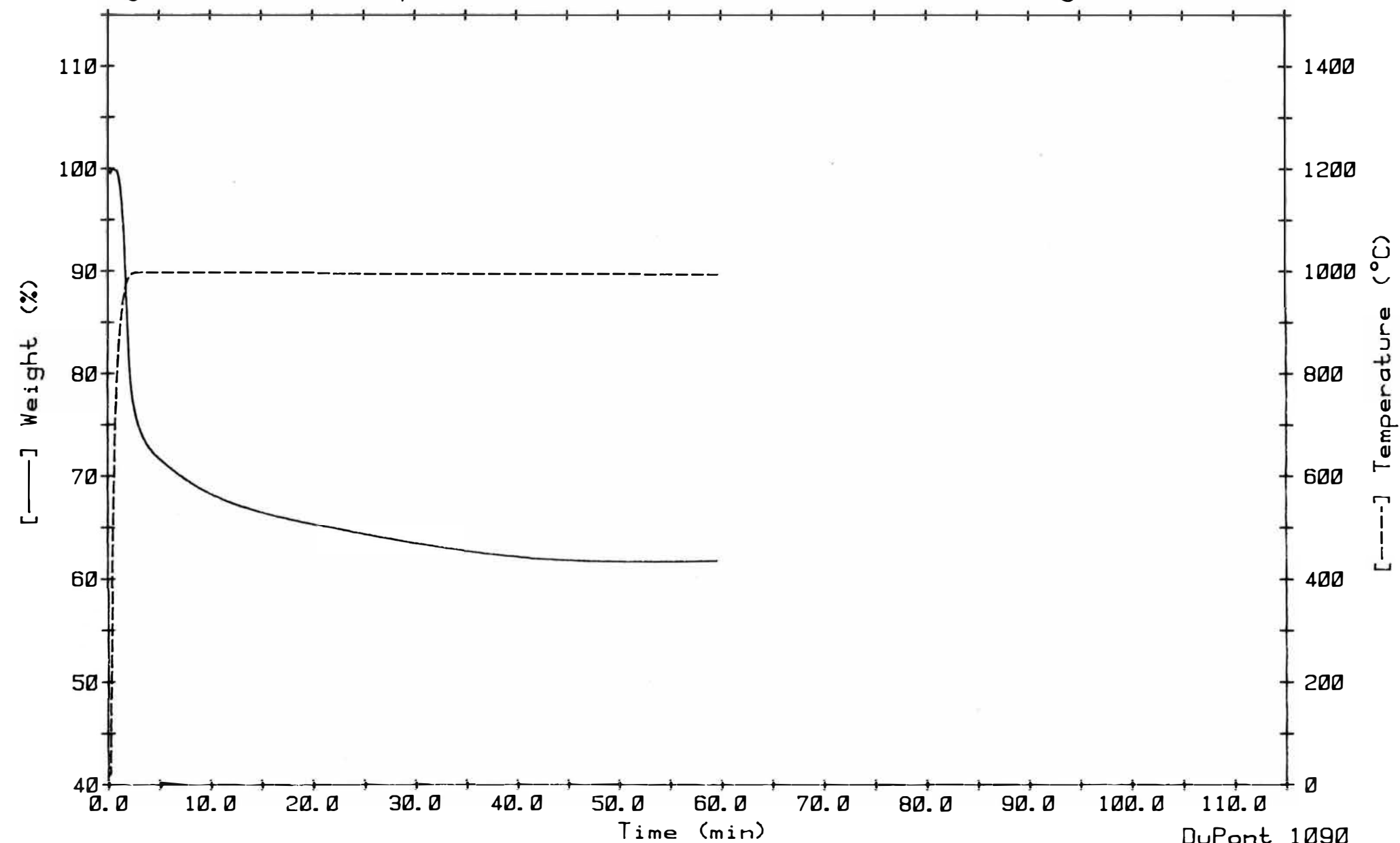
Time: 11:57:26

File: RV.18

Operator: MT

Plotted: 12-Aug-83

16:14:49



DuPont 1090

Sample: 5 % AL2O3

Size: 23.13 mg

Rate: 0 DEG/MIN

Program: Extended Playback V2.0

TGA

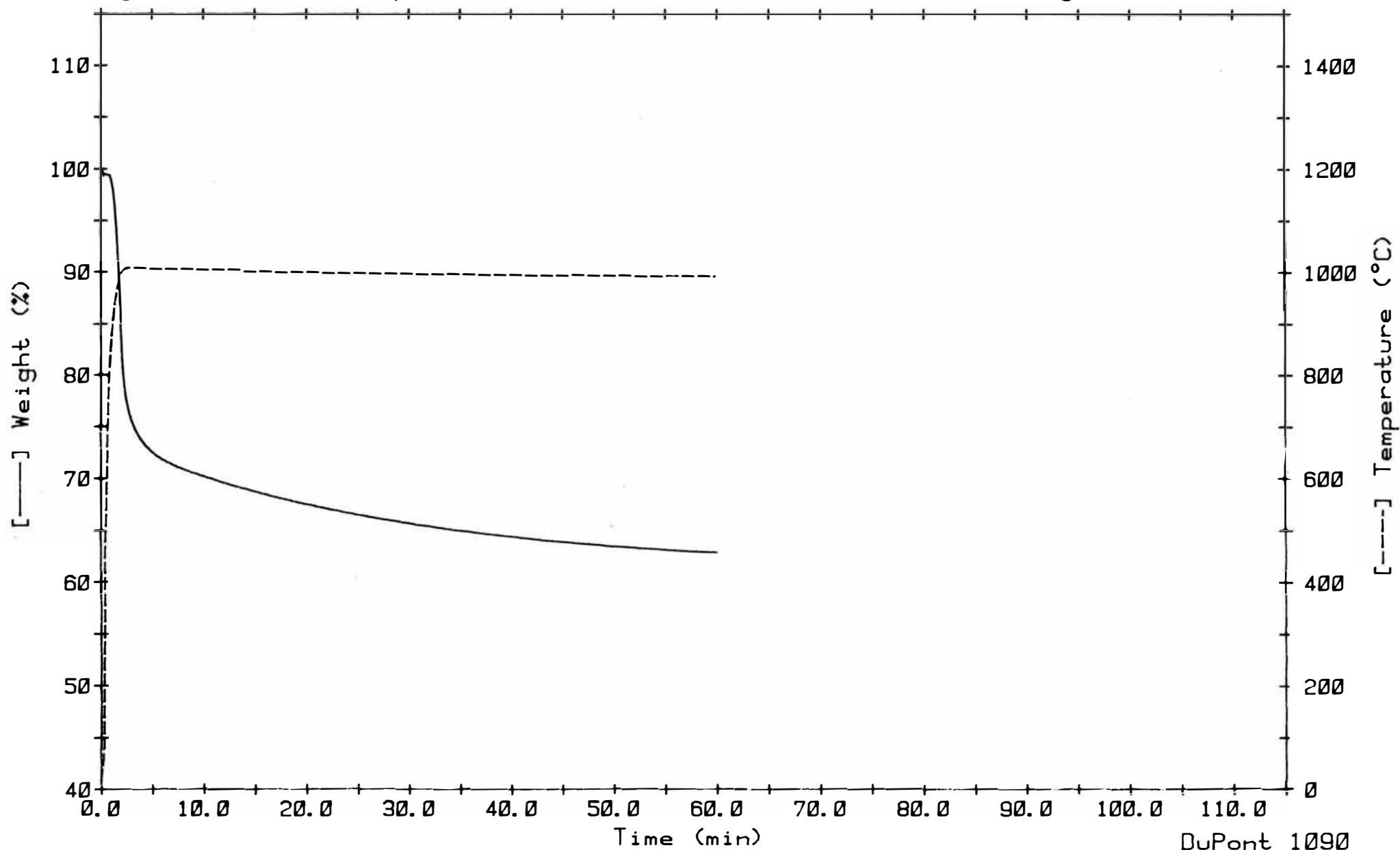
FIG. c13

Date: 26-Jul-83 Time: 14:58:50

File: RV.20

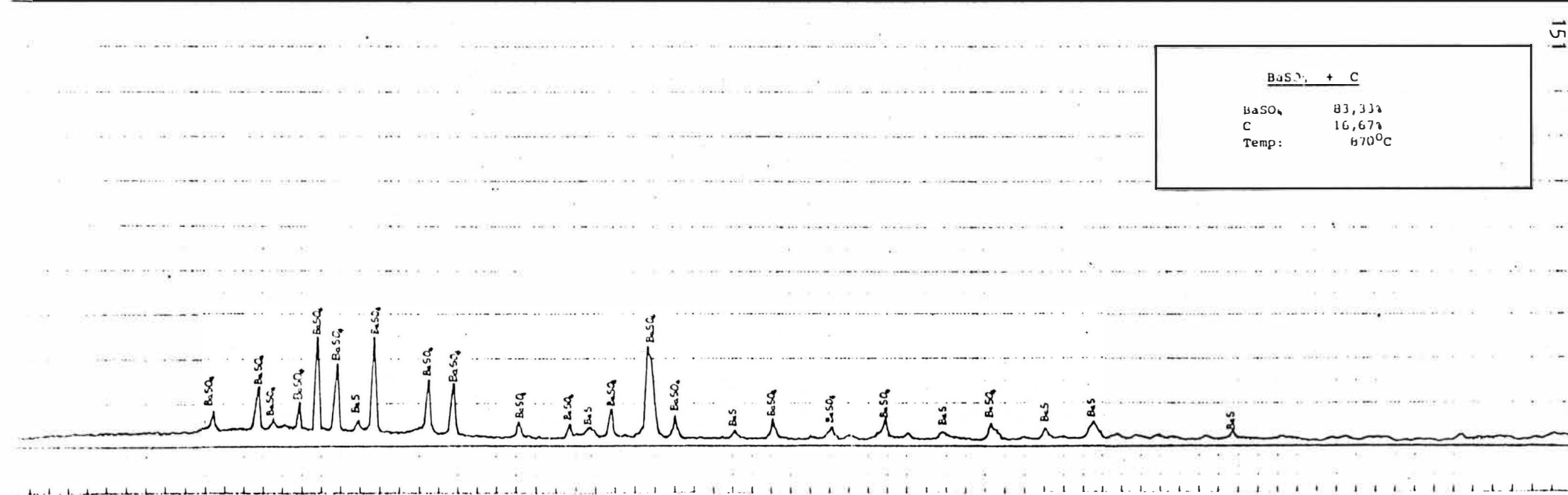
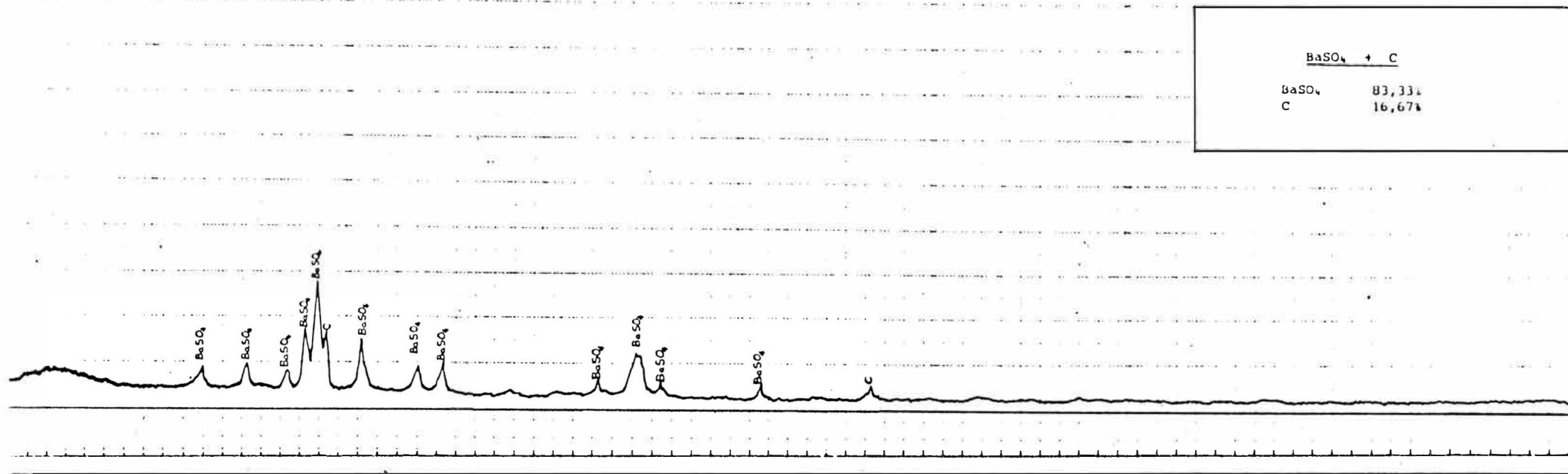
Operator: MT

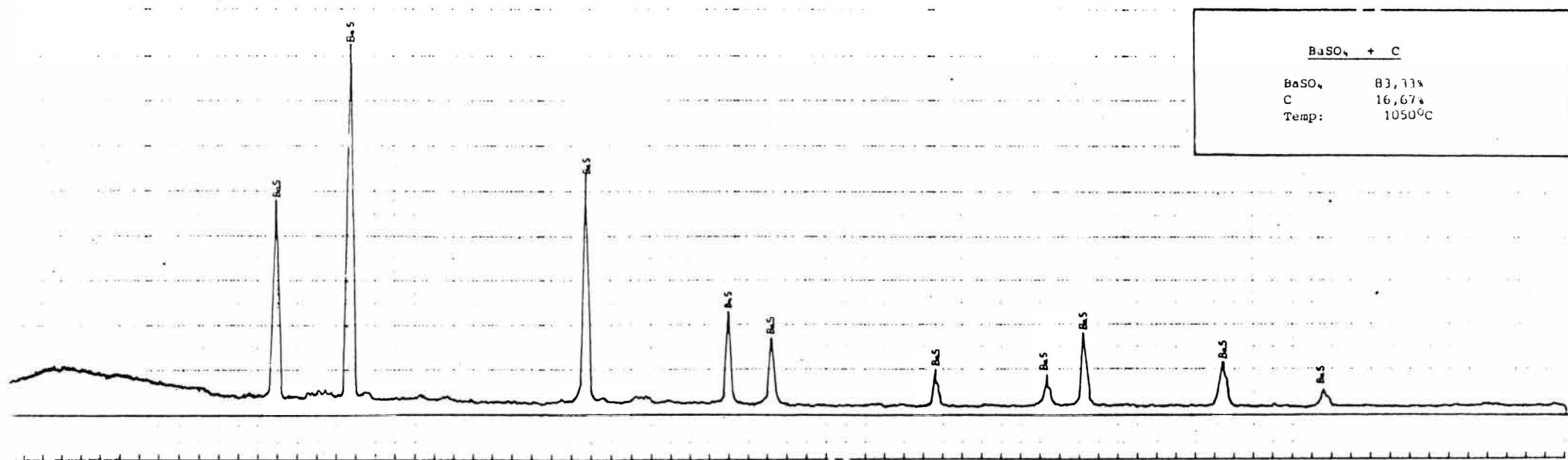
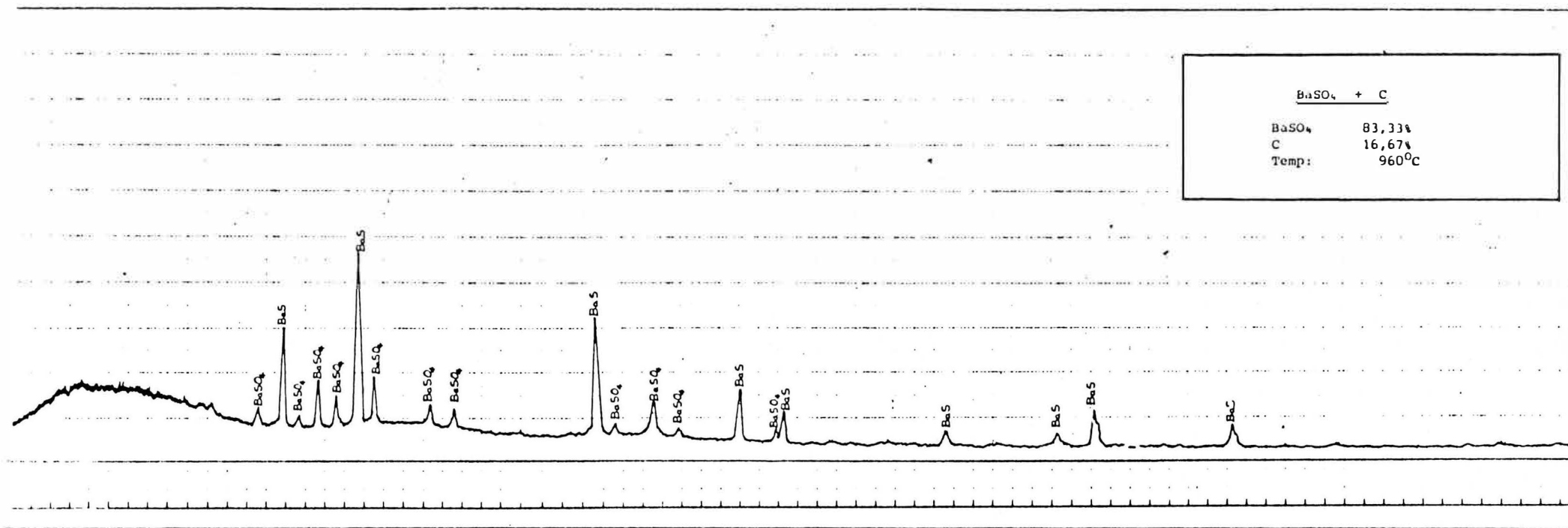
Plotted: 12-Aug-83 16:10:09

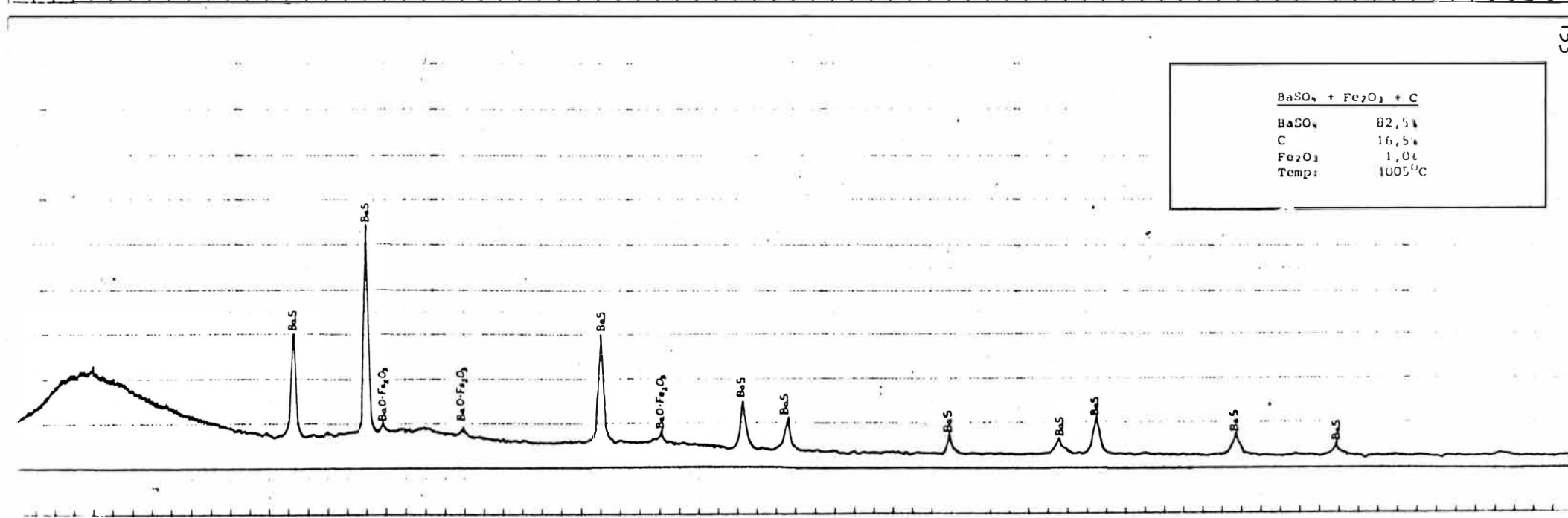
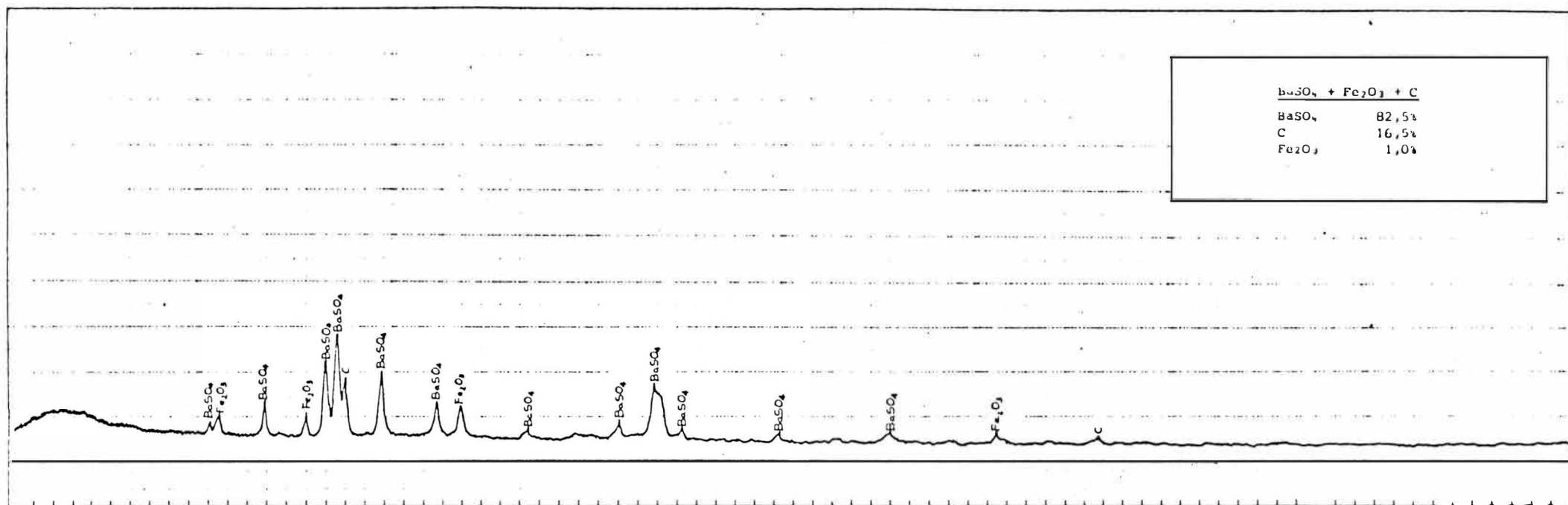


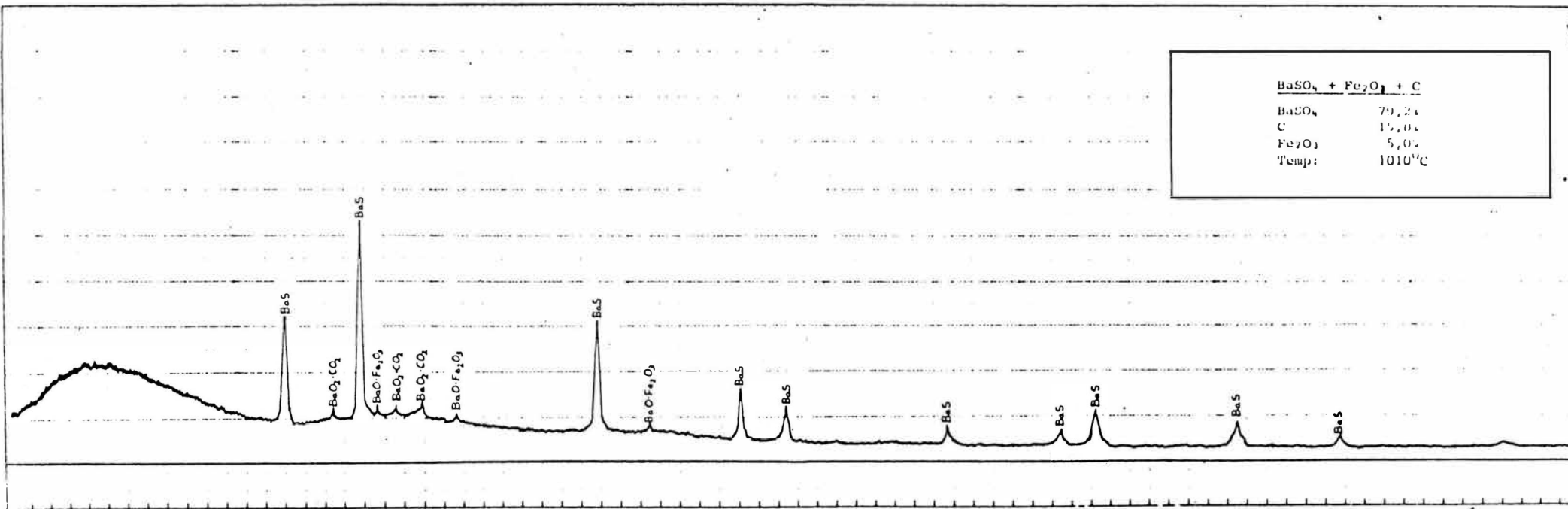
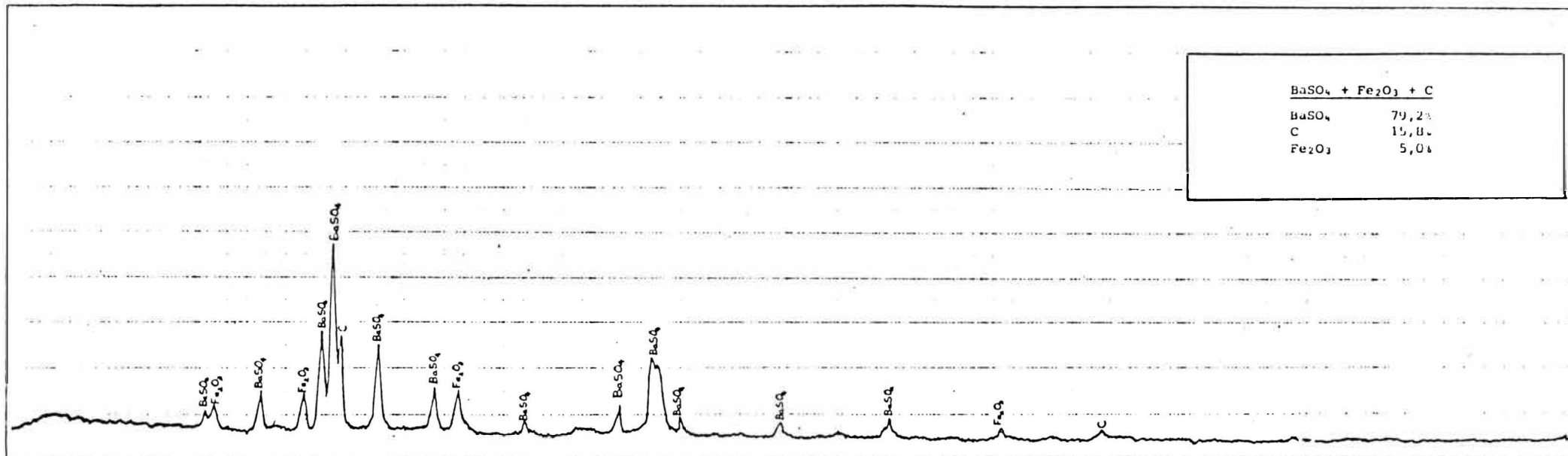
DuPont 1090

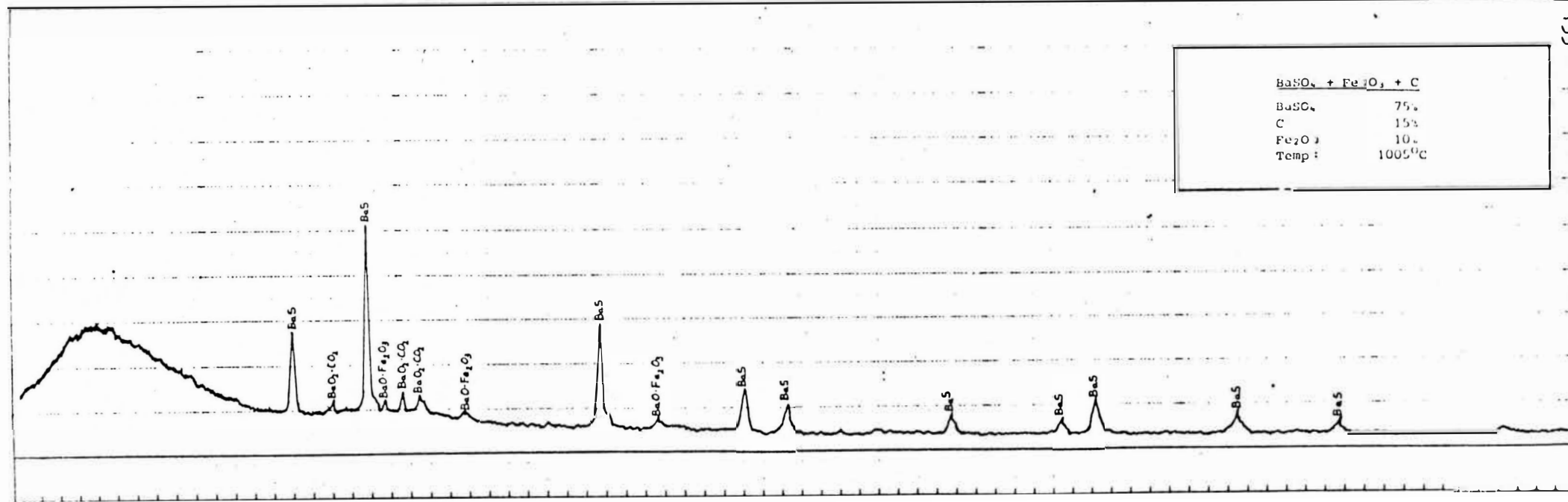
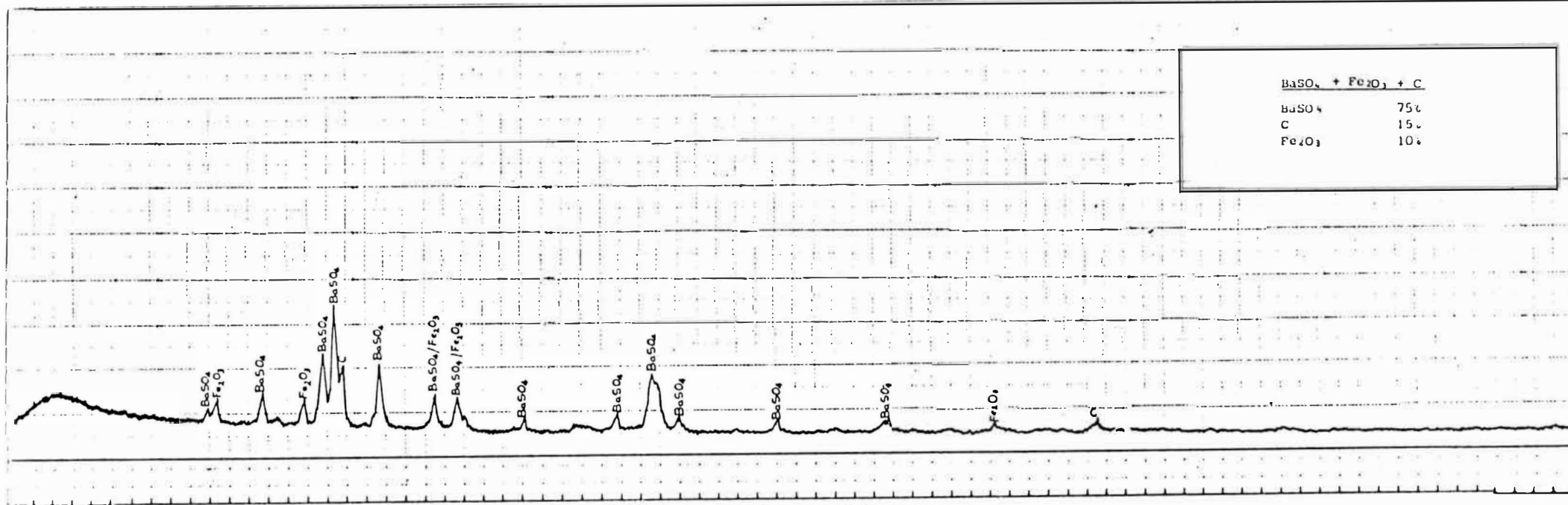
C2 TERMOGRAFIESE ANALISES

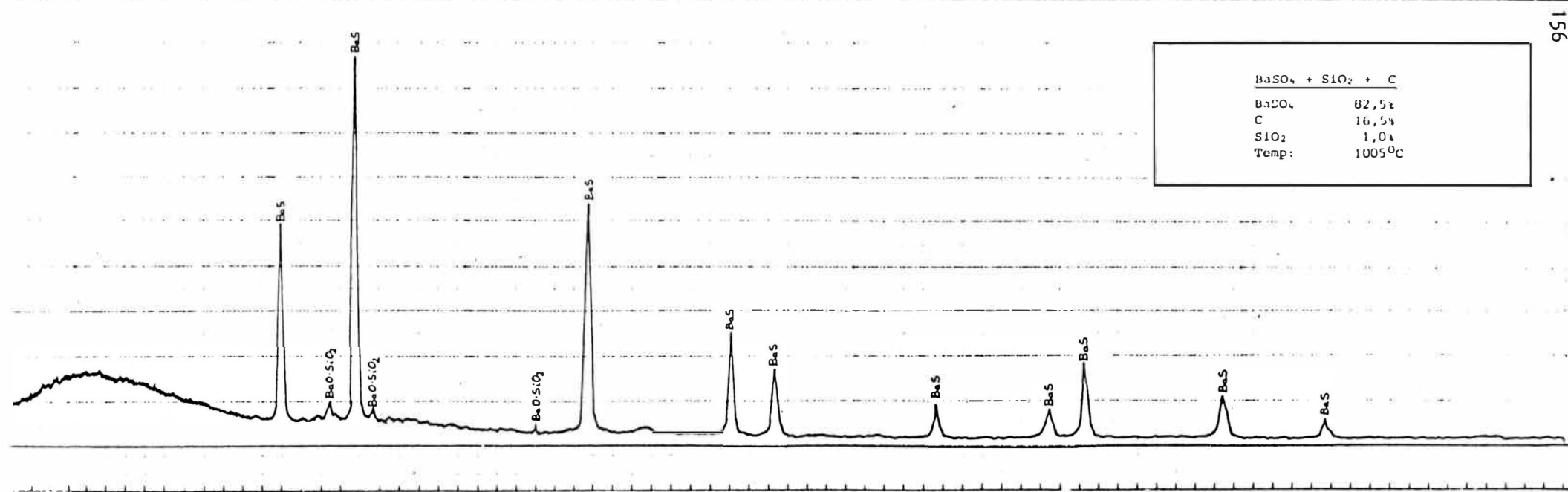
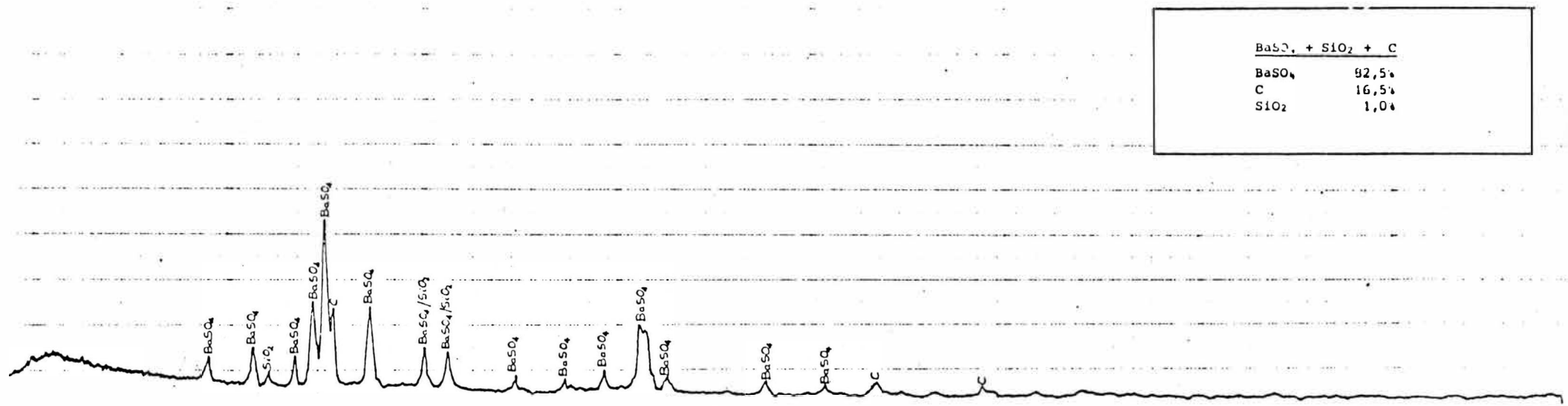


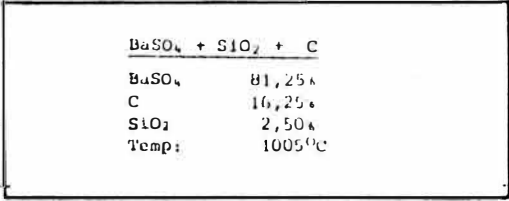
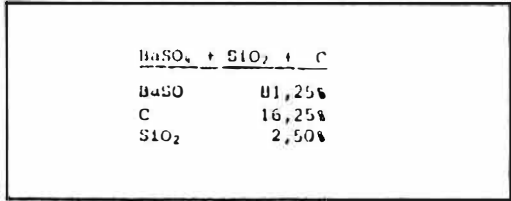


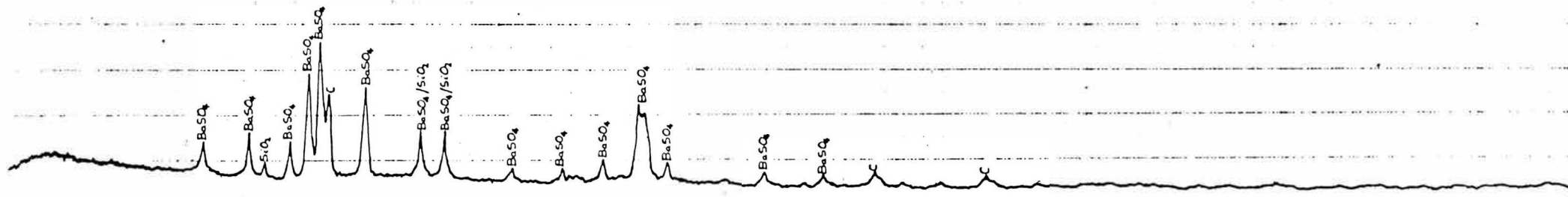










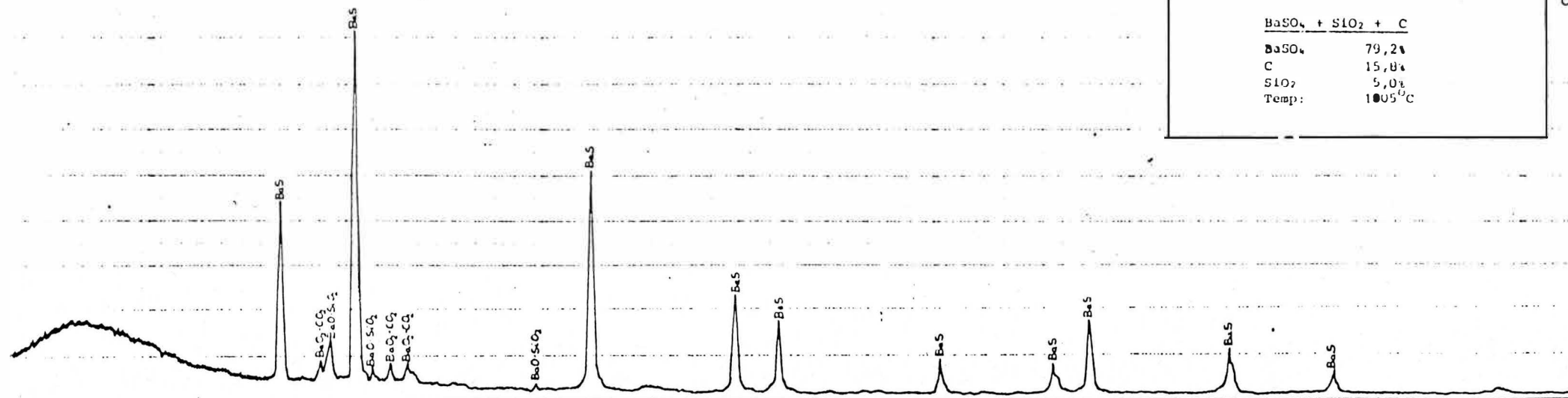


$\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$

BaSO_4 79,2%

C 15,8%

SiO_2 5,0%



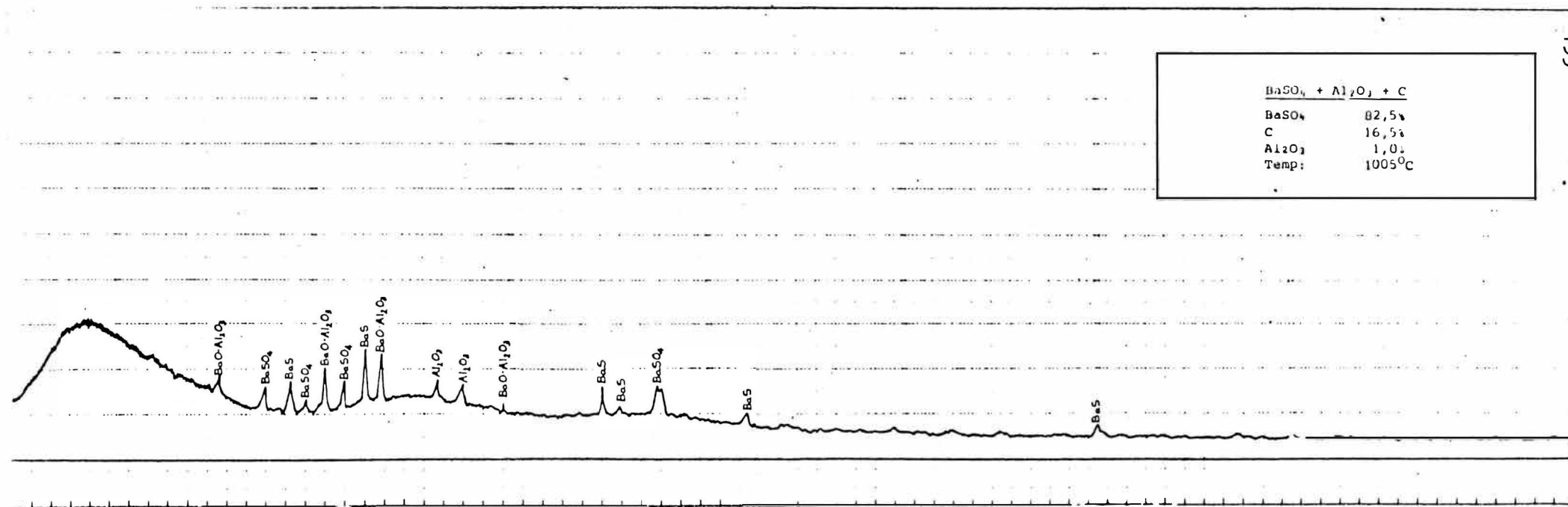
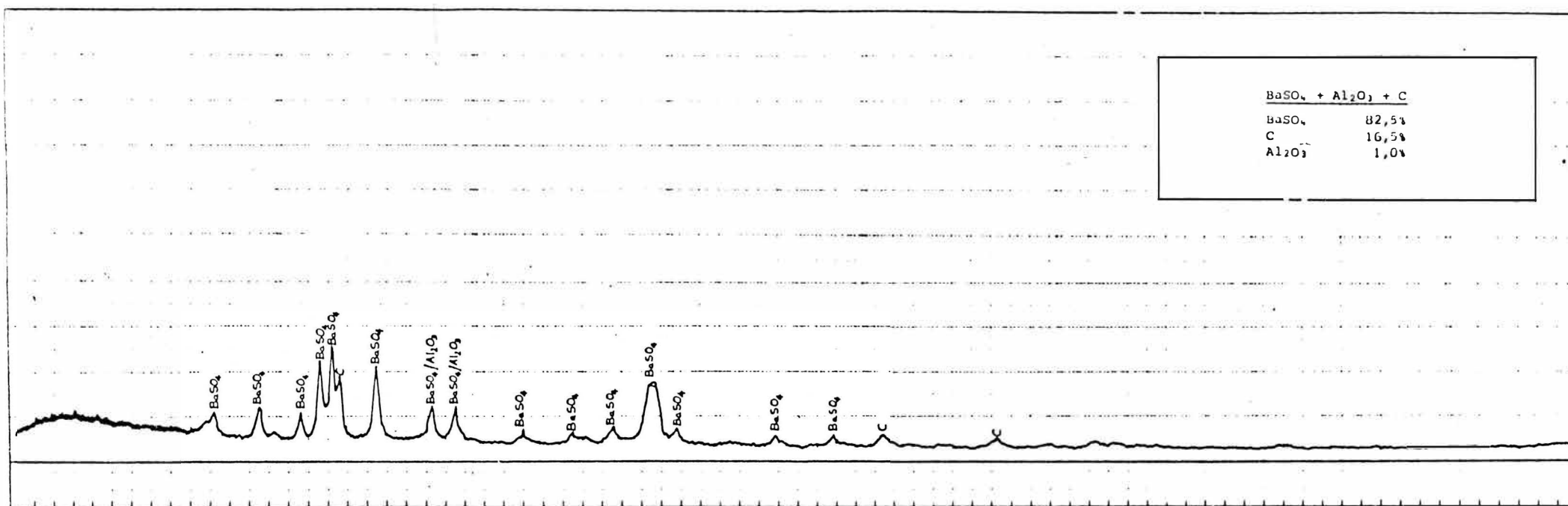
$\text{BaSO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$

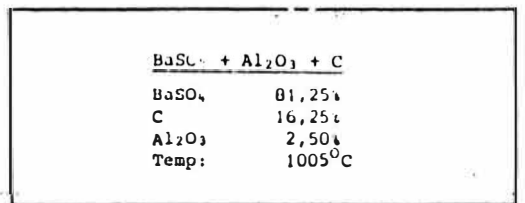
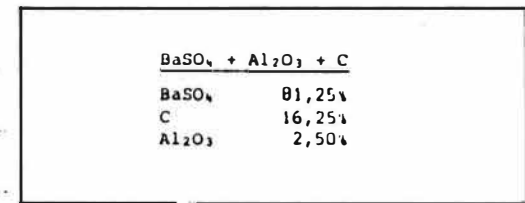
BaSO_4 79,2%

C 15,8%

SiO_2 5,0%

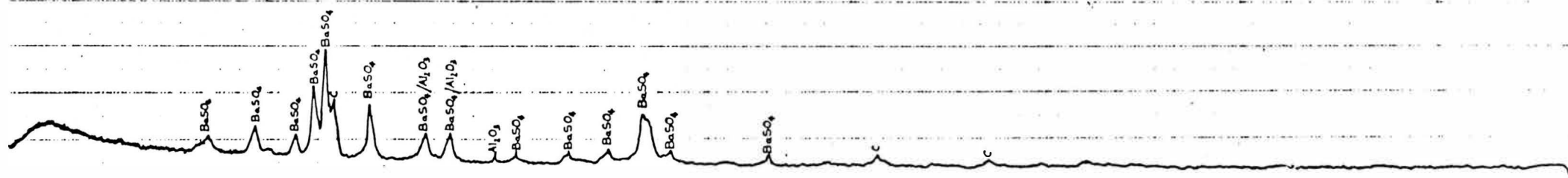
Temp: 1005°C





$\text{BaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$

BaSO_4	79,2%
C	15,8%
Al_2O_3	5,0%



$\text{BaSO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$

BaSO_4	79,2%
C	15,8%
Al_2O_3	5,0%
Temp:	1005 ^o C

