

4. Numeriese oplossing van massabalans en energiebalans

Hierdie hoofstuk handel oor hoe te werk gegaan is om die berekening van die model prakties uit te voer. Om die numeriese berekening te kan uitvoer moet die differensiaalvergelykings gediskretiseer word. Daarvoor is dit nodig dat 'n gediskretiseerde model van die korrel beskou word.

4.1 Eendimensionele diskretisering: Indeling van korrel in konsentriese doppe

4.1.1 Omgewing:

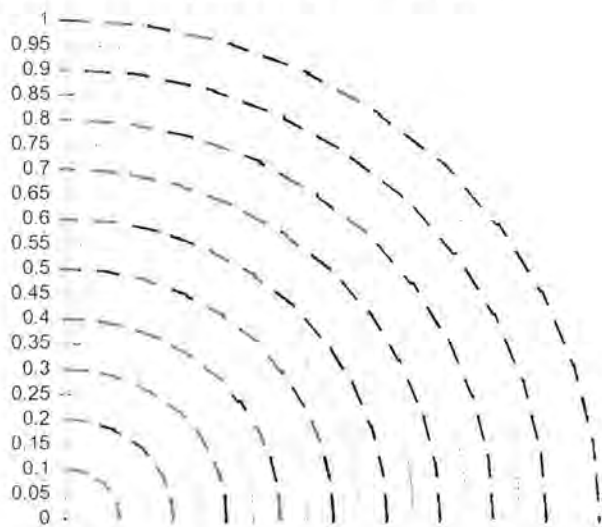
Die volgende aannames vereenvoudig die model heelwat.

- Die omgewing van die korrel is simmetries. Dit wil sê die omgewingstoestande na alle kante toe is dieselfde.
- Die begintoestande in die korrel en die beginsamestelling en eienskappe van die materiaal in die korrel is homogeen.

4.1.2 Opdeling

Dit het tot gevolg dat berekening as 'n eendimensionele berekening uitgevoer kan word deur die korrel as volg in te deel:

Figuur 4-1 Opdeling in doppe



Die skets toon 'n kwart van 'n snit deur die middel van 'n sferiese korrel. Die korrel word opgedeel in 'n klomp konsentriese doppe/skille. Die geskakeerde area is byvoorbeeld die snit deur die dop wat sesde binne af lê.

'n Dop word verder 'n reaktor genoem. Die basis vir die berekeninge is om elke dop as 'n ideale terugmengreaktor te beskou. Dit beteken alles in 'n dop is ideaal gemeng. Chemiese samestelling, temperatuur, druk ensovoorts is dus homogeen in 'n spesifieke dop. Elke dop het 'n binnegrens en buitengrens. Die ligte blou lyne dui die grense van die doppe aan. Die gestippelde lyne is die posisie waar die toestandseienskappe naamlik druk en temperatuur aan gekoppel word.

Die doppe is so gekies dat die heel binneste en heel buitense doppe slegs 'n halwe dikte is. Dit is om te verseker dat die verwysingsposisies eweredig vanaf die senter tot op die buitekant gespaseer is. In bg skets is die korrel in tien dele verdeel. Dit beteken dat in die geval daar elf doppe is wat beskou word.

Normaalweg vind gasvloei van binne na buite plaas. Hitteoordrag deur geleiding vind weer buite na binne plaas.

4.2 Uiteensetting van berekeninge

Die oplos van die oorhoofse materiaal en energiebals word op die volgende wyse opgebreek in kleiner makliker berekenbare dele. Ten eerste word voorbereidende berekeninge gedoen. Daarna volg die tydgebonde berekeninge. En laastens die finale berekeninge.

4.2.1 Voorafberekeninge

- Verkryging van alle data nodig om die berekeninge uit te voer. Dit is 'n prosedure waar die waardes direk in die program toegeken word of deur die gebruiker van die program toegevoer word of vanaf 'n databasis af ingelees word.
- Opstel van alle omgewingsveranderlikes: Dit is die temperatuur, druk, stralings en konveksie-eienskappe van die omgewing en die grootte van korrel.
- Opstel van berekeningsveranderlikes: tydstepgrootte (Δt), aantal reaktore in berekening ($n+1$), grootte van reaktor (Δr), aantal tydsteppe of die verlangde graad van reduksie
- Opstel van tempokonstantes: Toeken van waardes aan konstantes vir al die verskillende tempovergelykings
- Opstel van reaktor veranderlikes: Begintemperatuur en druk in al die reaktors/doppe
- Opstel van materiaalhoeveelhede aan die begin van reaksie: berekening van globale hoeveelhede van mengsel molhoeveelhede van al die komponente en gasse

Die volgende tabelle toon aan watter waardes in die voorafberekening bepaal word en dui ook sekere tipiese waarde aan vir die waardes. Al die tabelle bevat



die kolomme wat die simbool vir 'n waarde, 'n numeriese voorbeeld van wat daardie waarde tipies in die berekening is, en 'n kolom wat die eenhede van daardie hoeveelheid aandui.

Tabel 4-1 Digthede van verskillende komponente gebruik in model

Komponent eienskappe

Digthede

Komponent naam	Simbool	Waarde	Eenhede
Koolstof	ρ_C	1870	kg/m ³
Hematiet	$\rho_{Fe_2O_3}$	5000	kg/m ³
Magnetiet	$\rho_{Fe_3O_4}$	5600	kg/m ³
Wustiet	ρ_{FeO}	6000	kg/m ³
Yster	ρ_{Fe}	7800	kg/m ³
Silika	ρ_{SiO_2}	2700	kg/m ³
Alumina	$\rho_{Al_2O_3}$	3200	kg/m ³
vlugstof	ρ_v	900	kg/m ³

Tabel 4-2 Massagetalle van komponente

Massagetalle van komponente

Mc	Mc	12	g/mol
MFe ₂ O ₃	MFe ₂ O ₃	159.7	g/mol
MFe ₃ O ₄	MFe ₃ O ₄	231.55	g/mol
MFeO	MFeO	71.85	g/mol
Mfe	Mfe	55.85	g/mol
MSiO ₂	MSiO ₂	46	g/mol
MAI ₂ O ₃	MAI ₂ O ₃	101.96	g/mol
MCH ₄	MCH ₄	16	g/mol

Tabel 4-3 Liniere benaderings van entalpiefunksie van komponente (Melacon, 1998)

Entalpiefunksies

		A	B	
Vaste C Entalpie	H _c	20.8	-8037.2	J/mol
Fe ₂ O ₃ Entalpie	HFe ₂ O ₃	146.1	-872650	J/mol
Fe ₃ O ₄ Entalpie	HFe ₃ O ₄	207	-1183400	J/mol
FeO Entalpie	HFeO	66.7	-297030	J/mol
Fe Entalpie	HFe	40.4	-14475	J/mol
SiO ₂ Entalpie	HSiO ₂	68.9	-931430	J/mol
Al ₂ O ₃ * Entalpie	HAl ₂ O ₃	122.9	-1717600	J/mol
CO Entalpie	Hco	32.6	-121000	J/mol
CO ₂ Entalpie	Hco ₂	52.3	-411400	J/mol

Die entalpiewaarde van elke komponent in die reaksiesistiem word baie vereenvoudig. Dit word as 'n liniere funksie van temperatuur geskryf bv $H_c = AT + B$ soos gegee in die tabel. Die temperatuur is in Kelvin.



Tabel 4-4 Samestelling van komponente: Erts

Erts massafraksie samestelling

C	EEc	0 %
Fe2O3	EEFe2O3	97 %
Fe3O4	EEFe3O4	0 %
FeO	EEFeO	0 %
Fe	EEFe	0 %
SiO2	EESiO2	2 %
Al2O3	EAl2O3	1 %

Die waardes word direk voor 'n toets of toetslopie toegevoer. Dit is die chemiese analise van die erts wat gebruik word in die toetse.

Tabel 4-5 Samestelling van komponente : Steenkool

Steenkool massafraksie samestelling

Vaste C	CCc	81 %
Fe2O3	CCFe2O3	0 %
Fe3O4	CCFe3O4	0 %
FeO	CCFeO	0 %
Fe	CCFe	0 %
SiO2	CCSiO2	5 %
Al2O3	CCAl2O3	3 %
Kool Vlugstof	CCv	11 %

Die waardes word direk voor 'n toets of toetslopie toegevoer. Dit is die chemiese analise van die steenkool wat gebruik word in die toetse.

Tabel 4-6 Begintoestande van model

Massaverhouding erts tot steenkool	v	10.00	-
radius van korrel	R	0.0075	m
Beginporositeit	e	0.202	-
Aanvanklike Temperatuur	T0	300	K
Pakkingsdigtheid	pd	3268.085	kg/m3

Tabel 4-7 Berekende hoeveelhede vir model

Volume	Vt	1.77E-06 m3
Vastestof volume	Vts	1.41E-06 m3
Beginmassa Erts	mE	5.250 g
Beginmassa Steenkool	mK	0.525 g

Die totale volume van die korrel word direk vanaf die gegewe radius bepaal.

$$V_i = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Die vastestofvolume word bepaal met die beginporositeit

$$V_{ts} = eV_i$$

Die beginmassas van die erts en steenkool is ietwat ingewikkelder omdat die samestellings van die erts en steenkool en die digthede van al die komponente in die berekening voorkom

$$m_{\text{Steenkool}} = \frac{V_{\text{ts}}}{v \sum_{k=C}^{Al_2O_3} \left(\frac{EE_k}{100\rho_k} \right) + \sum_{k=C}^{Al_2O_3} \frac{CC_k}{100\rho_k}}$$

$$m_{\text{Erts}} = v m_{\text{Steenkool}}$$

EE_k is die massapersentasie van komponent k in die erts

CC_k is die massapersentasie van komponent k in die steenkool

ρ_k is die digtheid van komponent k

Tabel 4-8 Begin molhoeveelhede vir model

C	nC	0.035566 mol
Fe ₂ O ₃	nFe ₂ O ₃	0.000000 mol
Fe ₃ O ₄	nFe ₃ O ₄	0.023839 mol
FeO	nFeO	0.000000 mol
Fe	nFe	0.000000 mol
SiO ₂	nSiO ₂	0.002845 mol
Al ₂ O ₃	nAl ₂ O ₃	0.000670 mol
Vlugstowwe	nv	0.007113 mol

Die hoeveelhede is as volg bereken. Byvoorbeeld vir die aantal mol vaste koolstof

$$n_C = \frac{m_{\text{Erts}} EE_C + m_{\text{steenkool}} CC_C}{100M_C}$$

Die beginkonsentrasies van al die komponente word bepaal deur die molhoeveelhede deur die totale korrel volume te deel. (L.W nie vastestof volume nie)

Die enigste ander konstantes wat nog bykom hou verband met die tempovergelykings en hitteoordragseienskappe.

4.2.1.1 Tempokonstantes:

Die tempokonstantes is word gewoonlik empiries bepaal. Die volgende tabel lys al die tempokonstantes wat voorkom in die model Die waardes wat hier toegeken is, is die wat gebruik is in die modelleringsoefening:

Tabel 4-9 Tempokonstantes van chemiese vergelykings

		k	E
Boudouard reaksie:	k1	150	90000
	I2, I3	0	0
Hematiet reduksie na Magneniet	k5	1300	61000
Magnetiet reduksie na Wustiet terugwaartse reaksie	k2	1.00E+07	200000
	k21	3000	80000
Wustiet reduksie na yster terugwaartse reaksie	k3	1.00E+07	190000
	k31	500	70000

Die eenhede van K is [$\text{m}^3/\text{atm}/\text{sekonde}$] en vir E is dit [Joule]

Die waardes is verkry deur die model te pas op massaverlies resultate by verskillende temperature (Figuur 6-1). Hierdie konstantes is dan ook gebruik in die model om die voorspelling van die model te toets aan ander eksperimentele resultate. Waar die grondstowwe egter verskil het is ander tempo konstantes bepaal. Die waarde daarvan het egter nie veel verskil van bogemelde nie. Die waardes van die aktiveringsenergie vir die Boudouard reaksie stem ooreen met die waarde wat gebruik is deur Sun and Lu (1996). Die terugwaartse reaksietempo's is alleenlik gekies met 'n positiewe waarde om die berekeninge te stabiliseer in die oplos van die model. Onder die reduserende omstandighede wat getoets is gevind dat die numeriese waardes daarvan geen effek op die resultate van die model nie. As dit egter weggelaat word, is die numeriese berekening nie meer stabiel nie. Die konstantes I_1 en I_2 uit die Langmuir vergelyking (24) is in die geval albei nul gekies by gebrek aan data om hulle vas te pen.

4.2.2 Iteratiewe berekeninge

Die tweede stap is 'n herhaaldelike berekening wat die verandering in toestande (druk, temperatuur, porositeit, geleidingsvermoë, gasspoede) en materiaalhoeveelhede (molhoeveelhede van alle moontlike spesies en gasdrukke) binne die reaktore bepaal. Die hittebalans oor elke dop saam met 'n molbalans van elke spesie en elke dop word dan saam met die gasvloei en druk vergelykings gelyktydig opgelos vir elke tydsinterval. Die verloop van die reaksies en die ontwikkeling van temperatuur en drukgradiënte word sodoende met verloop van tyd bepaal. Die resultaat van die berekening is 'n beskrywing van die graad van metallisasie of die koolstofinhoud van die korrel as 'n funksie van aanvanklike samestelling, materiaaleienskappe, oondtemperatuur en die tyd wat die korrel in die oond is.

4.2.2.1 Al die veranderlikes in elke reaktor:

Die volgende veranderlikes is van toepassing in die berekening:

- a) Temperatuur
- b) Totale Gasdruk
- c) Parsiële gasdrukke van CO en CO_2
- d) Molhoeveelhede van elke chemiese komponent: Dit sluit in: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Fe , C , CO , CO_2 , SiO_2 en Al_2O_3
- e) Die geleidingsvermoë van die vastestof
- f) Viskositeit van gas in pore
- g) Die porositeit van die materiaal in die reaktor
- h) Die reaksietempo's van alle moontlike reaksies
- i) Die fraksie CO in die gas
- j) Die tempokonstantes van al die moontlike reaksies (funksie van temperatuur)

- k) Die gasgenerasietempo's van CO en CO₂
- l) Die molale gas invloed tempo's van CO en CO₂
- m) Die ewewigsdrukke van sommige van betrokke reaksies
- n) Entalpiewaardes van al die komponente
- o) Totale entalpiewaarde van al die komponente
- p) Verandering in entalpiewaarde

In elke tydstap word 'n materiaalbalans en 'n energiebalans gedoen oor die hele korrel.

4.2.2.2 Voltooiing van die materiaalbalans

Die materiaalbalans word op elke reaktor afsonderlik uitgevoer maar met die berekening van druk en gasvloei word die aaneenskakeling in ag geneem. Die volgende bespreking is 'n uiteensetting van die volgorde waarin die berekeninge uitgevoer moet word.

A Waardes uit vorige tydstap

Die volgende waardes in elke reaktor uit die vorige tydstap word as toevoer gebruik

- a) Temperatuur
- b) Totale Gasdruk
- c) Molhoeveelhede van elke chemiese komponent: Dit sluit in: Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, Fe, C, CO, CO₂, SiO₂ en Al₂O₃
- d) Die porositeit van die materiaal in elke reaktor

B Direkte berekening

Die volgende word dan direk hieruit bereken

- a) Die tempokonstantes van al die moontlike reaksies (funksie van temperatuur)
- b) Die ewewigsgasdrukke van sommige van betrokke reaksies

C Oplos van tempovergelykings

Met laasgenoemde bekend word twee vergelykings gelyktydig opgelos (vergelykings (13) en (18)) in elke reaktor wat dan die waardes van die volgende bepaal:

- a) Die fraksie CO in die gas
- b) Die gasgenerasietempo's van CO en CO₂
- c) Die reaksietempo's van alle moontlike reaksies

D Verandering in molhoeveelhede

Met die reaksietempo's as bekendes kan in elke reaktor die verandering in molhoeveelheid van elke chemiese vastestof komponent bepaal word.

E Bereken verandering in entalpiewaardes

Die volgende word nou direk hieruit bereken:

- Die geleidingsvermoë van die vastestof
- Die porositeit van die materiaal in die reaktor
- Entalpiewaardes van al die komponente
- Totale entalpiewaarde van al die komponente
- Verandering in entalpiewaarde

F Bepaling van gasvloei en druk

Met laasgenoemde bekend kan ook die volgende in dié volgorde bereken word:

- Die molêre gas invloeiempo's van CO en CO₂ in elke reaktor
- Totale gasdruk in elke reaktor
- Parsiële gasdrukke van CO en CO₂ in elke reaktor

4.2.2.3 Voltooiing van energiebalans

Die energieverandering in elke reaktor wat verband hou met die verandering in vastestof komponenthoeveelhede en die vloei van energie deur die beweging van die gasse word dan nou in die energiebalans gebruik om die temperature in al die reaktore vir die volgende tydstap te bereken.

4.2.3 Finale berekeninge

Nadat die iteratiewe berekening herhaaldelik toegepas is totdat 'n sekere tyd of vlak van reduksie bereik is, word die finale berekening uitgevoer. Dit is alleen berekening wat behels die verwerking van die molhoeveelhede en energiehoeveelhede om die resultaat van die berekening in 'n nuttige en verstaanbare vorm om te sit

4.3 Oplos van die tempovergelykings saam met die materiaalbalans

Vervolgens sal nou sommige van die berekeningstappe wat meer aandag vergoed duidelik uiteensit sodat dit vir die leser moontlik sal wees om self die berekening te kan uitvoer met al die inligting wat so gestel word.

Om die tempovergelykings saam met die molbalans op te los blyk nie so eenvoudig te wees nie vanweë twee redes,

- Die konsentrasies van die tussenprodukte nl CO en CO₂ het 'n invloed op die tempo's van al die reaksies
- Die tempovergelyking wat gekies word vir die reaksies van ysteroksiedes word bepaal deur die partiële CO druk.

Die metode van berekening sal hier stelselmatig ontwikkel word. Ten eerste sal 'n heel eenvoudige stelsel gebruik word. Daarna sal die geleidelik uitgebrei word om die omvattende stel vergelykings te gee waarmee die molbalans deurgans bereken kan word soos wat die reaksies verloop. Die gassamestelling word deurgans bepaal deur die relatiewe gasgenerasietempo's van die twee gasse CO en CO₂. Dit volg uit die bespreking in paragraaf 3.9

4.3.1 FeO-reduksie met Boudouardtempovergelyking

Eerstens word 'n sisteem beskou waarin daar homogene toestande heers met die enigste komponente CO₂, CO, FeO en C

Die twee tempovergelykings is:

$$r_1 = k_1 C_C P_{CO_2} \quad (1)$$

met

r_1 = tempo van verbruik van C [mol / s]

k_1 = tempokonstante

C_C = konsentrasie van C [mol / m³]

P_{CO_2} = partiële CO₂ druk [atm]

en

$$r_3 = k_3 C_{FeO} (P_{CO} - P_{CO}^0) \quad (2)$$

met

r_3 = tempo van verbruik van FeO

k_3 = tempokonstante

C_{FeO} = konsentrasie van FeO [mol / m³]

P_{CO} = partiële CO druk [atm]

P_{CO}^0 = partiële ewewigs CO druk [atm]

Die definisie vir r_1 soos hierbo gebruik het nie eintlik gronde nie maar word hier gebruik om die oplossings metode duidelik te maak. Bogenoemde definisie vir r_3 is as daar genoegsame CO is. As die CO partiële druk laer is as die ewewigs partiële druk dan sal die tempo nie meer eweredig wees aan die hoeveelheid FeO nie maar aan die hoeveelheid Fe (heroksidasië). Die vergelyking is dus nou

$$\begin{aligned} r_3 &= k_3 C_{FeO} (P_{CO} - P_{CO}^o) \text{ as } P_{CO} \geq P_{CO}^o \\ r_3 &= k_{31} C_{Fe} (P_{CO} - P_{CO}^o) \text{ as } P_{CO} < P_{CO}^o \end{aligned} \quad (3)$$

Volgens bogenoemde stel vergelyking is die gasgenerasie tempo's as volg

$$\begin{aligned} g_{CO} &= 2r_1 - r_3 \\ g_{CO_2} &= r_3 - r_1 \\ g &= g_{CO} + g_{CO_2} = r_1 \end{aligned}$$

Die fraksie CO in die gas kan nou gedefinieer word

$$X = X_{CO} = \frac{g_{CO}}{g} = \frac{2r_1 - r_3}{r_1} \quad (4)$$

en ook

$$X = \frac{P_{CO}}{P_T}$$

met $P_T = \text{totale druk}$

Deur vergelyking (4) te omskryf kan 'n tweede vergelyking vir r_3 verkry word

$$\begin{aligned} r_3 &= (2 - X)r_1 \\ &\text{of} \\ r_3 &= (2 - X)(P_T - P_{CO})k_1 N_C \end{aligned} \quad (5)$$

Ter wille van eenvormigheid moet vergelyking (3) en (5) in terme van X_{CO} en P_T geskryf word:

$$r_3 = \begin{cases} k_3 C_{FeO} P_T (X - X_3) \text{ as } X \geq X_3 \\ k_{31} C_{Fe} P_T (X - X_3) \text{ as } X < X_3 \end{cases} \quad (6)$$

$$r_3 = k_1 P_T C_C (2 - X)(1 - X) \quad (7)$$

$$\text{met } X_3 = \frac{P_{CO}^o}{P_T}$$

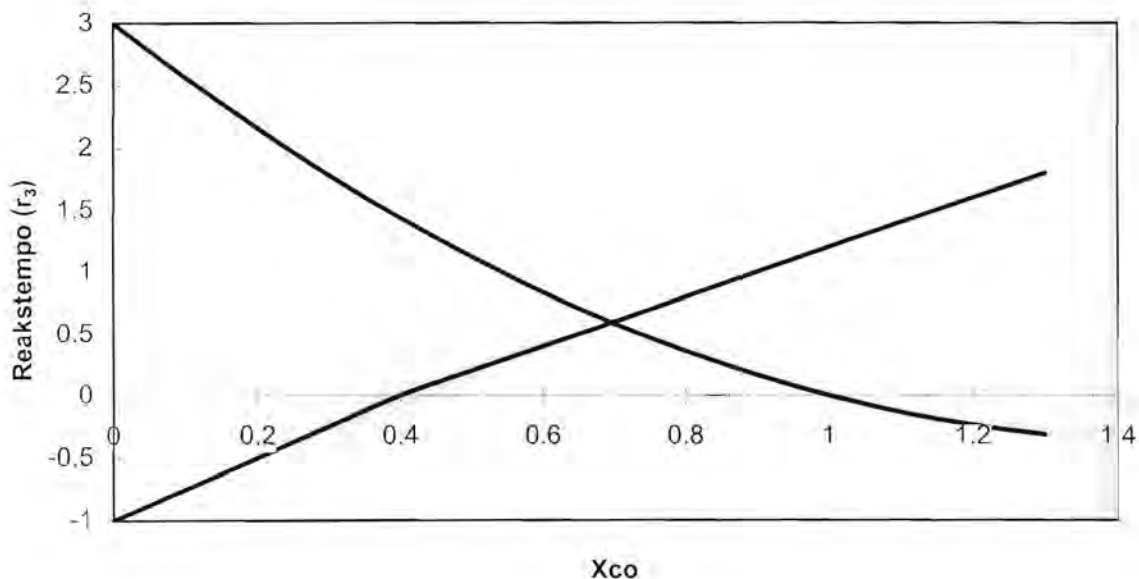


Omdat vergelyking (6) 'n saamgestelde funksie is dat die aard daarvan afhanklik is van die waarde van X_{CO} kan dit nie in terme van X_{CO} geskryf word nie. In vergelyking (7) is die waardes k_1 , P_T en C_c altyd positief. Dié uitdrukking vir r_3 is 'n dus 'n positiewe kwadratiese funksie van X_{CO} met draaipunte by 1 en 2. (Natuurlik kan X_{CO} nie groter as 1 wees nie) Die funksie is dus altyd positief in die gedefinieerde gebied. Die oplossing word verkry waar die twee funksies mekaar sny. Die tweede deel van vergelyking (6) is dus nie van toepassing in die geval nie omdat dit nêrens die ander funksie kan sny nie (Dit is altyd negatief terwyl die ander funksie altyd positief is in die gebied van X 'e waarbinne hulle kan sny). Grafies word dit duidelik. LW onderstaande grafiek is net 'n voorstelling ter verduideliking. Dit blyk duidelik uit die grafiek dat slegs die voorwaartse reaksie van die FeO reaksie van toepassing is. Daarom kan daar deur vergelyking (6) se eerste deel en vergelyking (7) gelyk te stel die volgende uitdrukking verkry word:

$$r_3 = \frac{A + B + 2A(1 - X_3) - \sqrt{(A + B)^2 + 4AB(1 - X_3)}}{2A/B} \quad (8)$$
$$X = \frac{3A + B - \sqrt{(A + B)^2 + 4AB(1 - X_3)}}{2A}$$

$$A = k_1 C_c P_T$$

$$B = k_3 C_{FeO} P_T$$



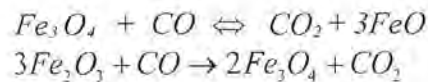
4.3.2 Verdere uitbreiding van oplossing

Die volgende uitbreidings op bogenoemde kinetiese model is nodig:

- Meer reduksie reaksies wat deelneem wat CO verbruik en CO₂ produseer
- 'n Raker beskrywing van r_1 met die Langmuir verwantskap is nodig
- Die uitbreiding van berekening na seriegeskakelde reaktore

4.3.2.1 Meer reduksie reaksies wat deelneem

Om 'n volledige oplossing te kan gee in die geval waar hematiet en/of magnetiet die reagens is moet daardie reaksies ook in ag geneem word.



Dieselfde wat vir r_3 geld, geld ook vir r_2 (reduksietempo van magnetiet)

Die reaksietempo word deur 'n saamgestelde vergelyking gegee

$$\begin{aligned} r_2 &= k_2 C_{Fe_3O_4} (P_{CO} - P_{CO_2}) \text{ as } P_{CO} \geq P_{CO_2} \\ r_2 &= k_{21} C_{FeO} (P_{CO} - P_{CO_2}) \text{ as } P_{CO} < P_{CO_2} \end{aligned} \quad (9)$$

Die reduksiereaksie van hematiet sal egter net in die een rigting verloop

$$r_5 = k_5 C_{Fe_2O_3} P_{CO} \quad (10)$$

Die netto CO gasgenerasie word dan gegee deur

$$g_{CO} = 2r_1 - r_2 - r_3 - r_5$$

Die totale gasgenerasie is steeds

$$g = r_1$$

In terme van X word vergelyking (9) en (10) as volg geskryf

$$\begin{aligned} r_2 &= \begin{cases} k_2 C_{Fe_3O_4} P_T (X - X_2) \text{ as } X \geq X_2 \\ k_{21} C_{FeO} P_T (X - X_2) \text{ as } X < X_2 \end{cases} \\ r_5 &= k_5 N_{Fe_2O_3} P_T X \end{aligned}$$

Ter wille van eenvoud word die volgende konstantes gedefinieer

$$D = k_2 C_{Fe_3O_4} P_T$$

$$D_1 = k_{21} C_{FeO} P_T$$

$$E = k_3 C_{Fe_2O_3} P_T$$

Definieer nou r

$$r = r_2 + r_3 + r_5$$

Dus volg

$$X = \frac{2r_1 - r}{r_1} \quad (11)$$

Dit is dus identies aan die geval van waar net FeO as ysterbron gebruik is (vergelyking (7))

$$r = A(1 - X)(2 - X) \quad (12)$$

Die ander funksie wat hiermee moet sny is egter ingewikkelder om te bepaal. Daar is nou twee ewewigs CO drukke wat 'n rol speel of dan twee ewewigs CO fraksies. Vir Fe_3O_4 reduksie is dit X_2 en vir FeO reduksie is dit X_3 .

Fraksie CO	Reaksie 2	Reaksie 3	Reaksie 5
$X > X_3$	$r_2 = D(X - X_2)$	$r_3 = B(X - X_3)$	$r_5 = EX$
$X > X_2$ en $X < X_3$	$r_2 = D(X - X_2)$	$r_3 = B_1(X - X_3)$	$r_5 = EX$
$X < X_2$	$r_2 = D_1(X - X_2)$	$r_3 = B_1(X - X_3)$	$r_5 = EX$

Gevolgtik lyk r as volg

$$r = \begin{cases} (B + D + E)X - BX_3 - DX_2 & \text{as } X \geq X_3 \\ (B_1 + D + E)X - B_1X_3 - DX_2 & \text{as } X \geq X_2 \text{ en } X < X_3 \\ (B_1 + D_1 + E)X - B_1X_3 - D_1X_2 & \text{as } X < X_2 \end{cases} \quad (13)$$

Dit is 'n saamgestelde reguit lyn vergelyking met knakpunte by X_2 en X_3

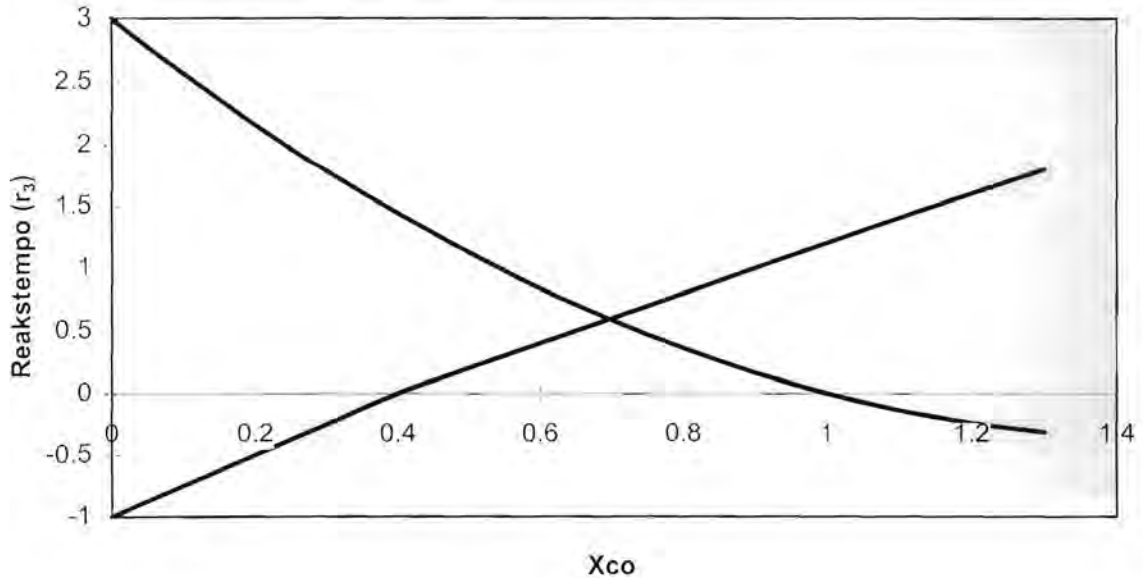
Die volgende eienskappe van vergelyking (13) kom na vore:

- Let op dat met al die konstantes slegs positief sal die grootste waarde van r nul wees. Dit gebeur waar $X=0$.

- b) Uit die fisiese sisteem volg dit ook dat X_2 en X_3 altyd kleiner as een sal wees. Dit beteken dat by $X=1$ sal r altyd groter of gelyk aan nul wees. (Die feite word later gebruik)

Wanneer vergelyking (12) en (13) aan mekaar gelyk gestel word, word die X_{CO} waar die reaksies plaasvind bepaal. Dit is maklik om dit grafies te bepaal.

Figuur 4-2 Oplos van tempovergelykings met grafiese metode



In die geval is $X_2 = 0.7$ en $X_3 = 0.3$

Aangesien A, B, B_1, D, D_1 en E altyd positief is sal daar altyd net een snypunt moontlik wees. Om die probleem algebraïes op te los is bietjie ingewikkelder. Omdat dit nie vooraf bekend is watter van die drie dele van vergelyking (13) van toepassing is nie moet die snyding van vergelyking (12) met al drie dele van vergelyking (13) bepaal word. Die snypunt wat dan 'n X lewer wat in die betrokke deels se toelaatbare gebied lê is dan die regte snypunt. Dit is dan nou vergelyking (14)

$$X = \frac{3A + B + D + E - \sqrt{(A + B + D + E)^2 + 4AB(1 - X_3) + 4AD(1 - X_2) + 4AE}}{2A} \quad (14)$$

'n Ander metode is deur 'n numeriese soekfunksie wat maklik toegepas kan word omdat X slegs tussen nul en een kan wees.

4.3.2.2 Verdere uitbreiding na Langmuir model vir koolstof vergassing

Weereens moet daar gelet word op die feit dat die Langmuir meganisme nie van toepassing is op die Boudouard reaksie nie. Die vorm van die vergelyking is egter nuttig tot 'n sekere mate van akkuraatheid. Daar moet ook onthou word dat al die konstantes is afhanklik van die materiaal. Nou word die reaksietempo van die Boudouard reaksie as volg beskryf

$$r_1 = \frac{I_1 X_{CO_2}}{1 + I_2 X_{CO} + I_3 X_{CO_2}}$$

of

$$r_1 = \frac{I_1(1 - X_{CO})}{1 + I_2 X_{CO} + I_3(1 - X_{CO})}$$

Dit kan ook as volg geskryf word

$$r_1 = \frac{A(1 - X_{CO})}{A_1 X_{CO} + A_2}$$

met

$$A = I_1 = k_1 C_C e^{\frac{RT}{E_1}}$$

$$A_1 = I_2 - I_3$$

$$A_2 = 1 + I_3$$

Deur bg definisie van r_1 in vergelyking (11) in te vervang volg:

$$r = \frac{A(1 - X)(2 - X)}{A_1 X + A_2} \quad (15)$$

Vergelyking (15) sal ook positiewe waardes vir r lewer in die gebied waar X geldig is. Dit is egter onderhewig aan die voorwaarde dat $A_1 X + A_2 > 0$ vir waardes van X van nul tot een. Dit beteken dat A_1 moet altyd groter wees as nul en in terme van die Langmuir konstantes beteken dit dat I_1 moet groter wees as nul, I_2 moet groter wees as een en I_3 moet groter wees as min een. Die bepaalde konstantes is in alle gevalle so in die praktyk.

Deur nou vergelyking (13) en (15) gelyktydig op te los word die fraksie CO bepaal waarby die sisteem reageer en met daardie waarde kan die reaksietempo's van al die reaksies bepaal word.

4.3.2.3 Uitbreiding na aaneengeskakelde reaktore

In die veelvuldige reaktore geval het die invloeiende gas se samestelling ook 'n invloed op die gas samestelling in 'n reaktor.

In die berekening waar die reaksies in aaneengeskakelde reaktore (doppe) plaasvind, word die gassamestelling in die reaktor nie meer net deur die gasgenerasietempo's bepaal nie maar ook deur die tempo waarteen gasse invloei. Die beginsels van die ideale terugmengreaktor model word toegepas. Die tempo waarteen gas invloei word weergegee deur die simbool w en die eenhede is mol per sekonde.

Die temperature wat in die vorige tydberekeningstap bepaal is word gebruik vir die berekening van die X 'e in die aaneengeskakelde reaktore. Daar is gevind dat dit nie die stabiliteit van die oorhoofse berekening omvergooi nie.

Vir eers word die eenvoudige Boudouard reaksie model en slegs FeO as ysterbron beskou.

Nou is

$$X = \frac{g_{CO} + w_{CO}}{g + w}$$

$$w = w_{CO} + w_{CO_2}$$

Dus

$$X = \frac{2r_1 - r_3 + w_{CO}}{r_1 + w} \quad (16)$$

of

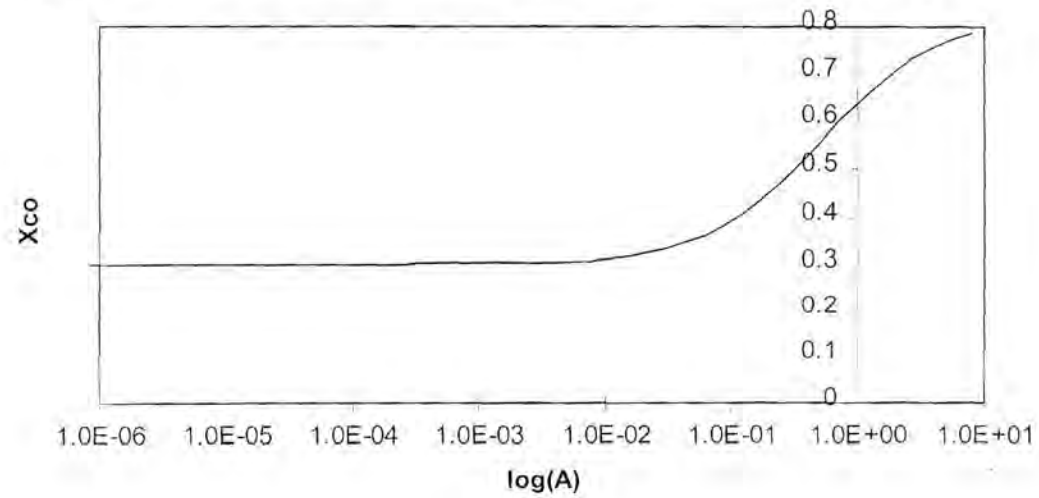
$$r_3 = \frac{w + A + B + 2A(1 - X_3) - \sqrt{(A + B)^2 + 6wA + 2wB + w^2 + 4AB(1 - X_3) - 4Aw_{CO}}}{2A/B}$$

$$X = \frac{A + 3B - \sqrt{(A + B)^2 + 6wA + 2wB + w^2 + 4AB(1 - X_3) - 4Aw_{CO}}}{2A} \quad (17)$$

Dit is duidelik uit die vergelyking dat as w en w_{CO} neig na nul dan word die vergelyking identies aan vergelyking (14). In die geval waar die reaksietempo's neig na nul omdat die konstantes A en B na nul neig sal $r_3=0$ en in die limiet waar $B=0$ en A neig na nul word die uitdrukking vir X_{CO} identies aan vergelyking (16). Dit is nie so duidelik omdat dit lyk asof daar deling deur nul sal plaasvind as A nul word. Met sekere gekose waardes van $w=1$ $w_{CO}=0.3$ en

$B=0$ is X_{CO} as 'n funksie van A geplot. Dit kan in die volgende figuur gesien word

Figuur 4-3 Verband tussen fraksie CO en 'n tempoparameter



4.3.3 Volledige benadering

Met die Langmuir verwantskap vir die Boudouard reaksie word die uitdrukking vir r die volgende:

$$r = 2 \frac{A(1-X)}{A_1 X + A_2} + w_{CO} - \left(\frac{A(1-X)}{A_1 X + A_2} + w \right) X \quad (18)$$

Mits A_1 en A_2 gekies word sodat $A_1 X + A_2 > 0$ sal die volgende eienskappe van vergelyking (18) na vore kom:

a) By $X=0$ reduceer vergelyking (18) na die volgende

$$r = \frac{2 + w_{CO} A_2}{A_2} A$$

Met die $A_2 > 0$ en $w_{CO} \geq 0$ sal r altyd groter wees as nul.

b) By $X=1$ reduceer vergelyking (18) na die volgende

$$r = w_{CO} - w$$

Per definisie is $w_{CO} \leq w$ en dus sal $r \leq 0$

Dit kan nou aangetoon word dat vergelyking (13) en vergelyking (18) altyd 'n snypunt vir X tussen nul en een sal hê. Die rede is dat albei die funksies kontinu is en by $X=0$ is die waarde van r bereken met vergelyking (18) altyd groter as die bereken met vergelyking (13) en by $X=1$ geld die omgekeerde. Daaruit volg dat die twee lyne moet dus iewers tussen $X=0$ en $X=1$ sny.

Die resultaat van die voorafgaande bespreking is dus om aan te toon dat die tempo's van die reaksies in 'n bepaalde reaktor bereken kan word deur eers die fraksie CO te bepaal deur gelyktydige oplossing van:

$$r = \begin{cases} (B + D + E)X - BX_3 - DX_2 & \text{as } X \geq X_3 \\ (B_1 + D + E)X - B_1 X_3 - DX_2 & \text{as } X \geq X_2 \text{ en } X < X_3 \\ (B_1 + D_1 + E)X - B_1 X_3 - D_1 X_2 & \text{as } X < X_2 \end{cases}$$

en

$$r = 2A \frac{1-X}{A_1 X + A_2} + w_{CO} - \left(A \frac{1-X}{A_1 X + A_2} + w \right) X$$

Dit is moontlik om die twee vergelykings aan mekaar gelyk te stel en algebraïes op te los vir X soos wat in die eenvoudiger gevalle voorgestel word. Aangesien dit egter ingewikkelder berekeninge sal verg as 'n numeriese metode sal 'n numeriese metode gevolg word.

4.4 Bepaling van gasvloei tempo's en druk

Daar moet onthou word dat die waardes van die gasinvloei tempo 'n gesommeerde effek is van die gasgenerasietempo's, verandering in druk en verandering in temperature in die reaktors wat stroomop ten opsigte van dié een lê. Indien die akkumulatie effekte as gevolg van druk en temperatuur verandering van een stap na die volgende weglaatbaar in verhouding tot die tempo waarteen gas gegenereer word en deur die korrel vloei, dan word die bepaling van die gasvloei tempo egter eenvoudig. Die hoeveelheid gas wat dan uit 'n reaktor vloei is dan gelyk aan die som van die gas wat invloei en die gas wat gegenereer word in die reaktor.

Vir reaktor i is

$$w_{i+1} = g_i + w_i \quad (19)$$

of

$$w_{i+1} = \sum_{k=1}^i g_k = \text{molvloei tempo waarteen gas uit reaktor } i \text{ uitbeweeg}$$

Verder is $w_{CO, i} = wX_{i-1}$

In die geval van die model waar die korrel benader word deur aaneengeskakelde terugmengreaktore moet die heel binneste reaktor se tempo en CO fraksie eerste bepaal word. Vir die binneste reaktor is die gasinvloei tempo natuurlik altyd nul. Die gasinvloei vir die volgende reaktor is dan bekend. Op die wyse kan die tempo's en gassamestellings in al die reaktore bepaal word.

Vanwee die netto produksie van gas in die proses word die vloei van gas gedryf deur die drukval. Gasdiffusie is 'n relatief klein effek in die proses. Die model van die aaneengeskakelde reaktore word nou gebruik. Die spoed waarteen gas van een reaktor na die volgende vloei word bepaal deur die drukverskil tussen die twee reaktore, die weerstand teen vloei en die tempo waarteen gas gegenereer word. Vanwee die aanname dat gasakkumulatie-effekte uitgelaat word geld vergelyking (19) in elke reaktor.

Die spoed waarteen die gas vloei en die druk wat sodoende ontstaan word bepaal met behulp van die vereenvoudigde Ergun vergelyking (tweede term is weggelaat)

$$-\frac{dP}{dr} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu \lambda^2}{(d_p)^2} u$$

Deur lg. vergelyking direk te diskretiseer word verkry:

$$-\Delta P = \left(150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu \lambda^2 \Delta r}{(d_p)^2} \right) u$$

Die “weerstand” teen vloeï kan gedefinieer word as

$$\Omega = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu \lambda^2 \Delta r}{(d_p)^2}$$

Δr = radiale afstand tussen twee doppe se noduspunte. Dit is deurgans dieselfde

Die verband tussen gasspoed en druk is nou eenvoudig:

$$-\Delta P = \Omega u$$

Dus

$$P_{i+1} = P_i - \Omega_i u_i$$

met

$$u_i = \frac{w_{i+1}}{A_i} \frac{RT_i}{P_i} \quad (20)$$

A_i = area van buitenste grens van reaktor i

w_{i+1} = molêre gasuïtvloei tempo uit reaktor i

Met die gebruik van vierkantsvoltooiing en die weglaat van irrelevante wortels word die volgende verkry

$$P_i = \frac{1}{2} P_{i+1} + \frac{1}{2} \sqrt{P_{i+1}^2 + 4 \left(RT_i \Omega_i \frac{w_{i+1}}{A_i} \right)} \quad (21)$$

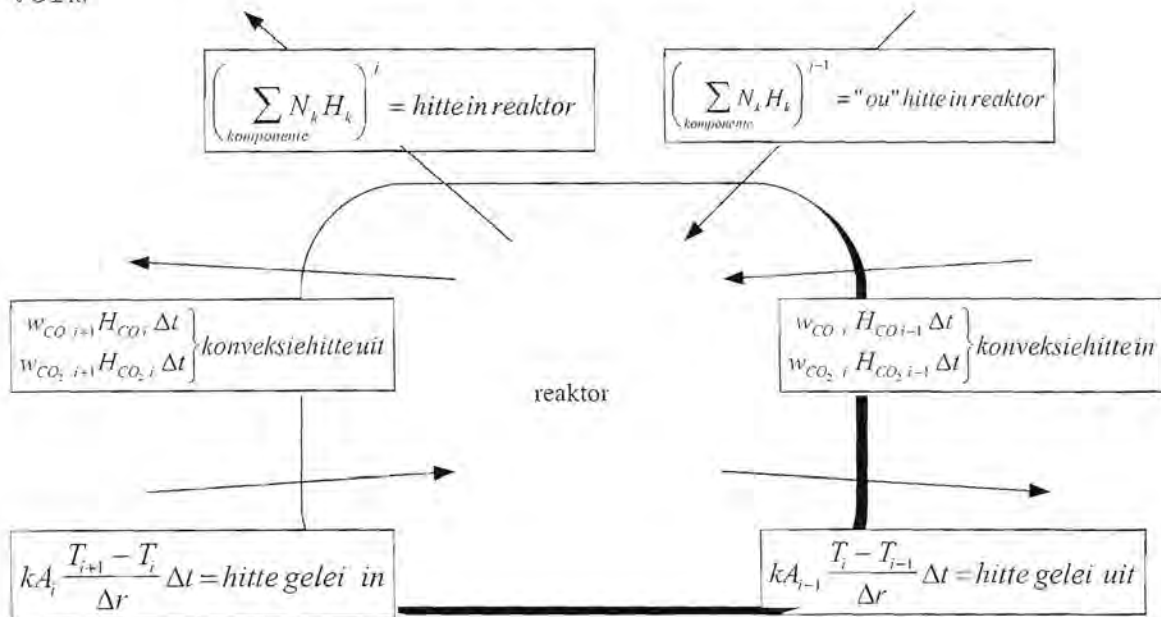
Die druk van die buitenste reaktor of dop is bekend naamlik die druk van die omgewing. Al die ander terme kan direk bereken word en die drukke in al die reaktore kan dan van buite na binne bereken word.

4.5 Energiebalans

Die oplos van die energiebalans is moeiliker as die oplos van die massabalans omdat die differensiaalvergelyking 'n term bevat wat 'n tweede afgeleide is van temperatuur terwyl die massabalansvergelykings slegs eerste afgeleides bevat. Die energiebalansvergelyking oor die algemeen word gegee deur vergelyking (4) in paragraaf 3.4.10 'n Implisiete metode word gebruik omdat dit stabiel is vir die oplos van sulke tipe vergelykings (paraboliese differensiaalvergelykings).

Daar is drie verskillende energiebalans vergelykings wat opgestel word. Die een is vir 'n reaktor in die middel. Nog een word opgestel vir die reaktor aan die buitekant en die laaste een vir die reaktor in die binnekant. In die algemeen sal 'n energiebalans op een van die reaktore as volg lyk:

Figuur 4-4 Voorstelling van energiebalans in diskrete vorm



Die energiebalans is dan nou die sommasie van die terme in die grafiese voorstelling

$$E_{in} = E_{out}$$

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)^i + kA_i \frac{T_{i+1} - T_i}{\Delta r} \Delta t + (w_{CO_2, i} H_{CO_2, i-1} + w_{CO_2, i} H_{CO_2, i-1}) \Delta t \\ & = \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)^{i-1} + kA_{i-1} \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r} \Delta t + (w_{CO_2, i+1} H_{CO_2, i} + w_{CO_2, i+1} H_{CO_2, i}) \Delta t \end{aligned}$$

In bogenoemde vergelyking word vir die meeste terme nie aangedui watter tydstap se konstantes gebruik word nie. Deur die waardes van al die terme wat nie gemerk is met j of $j-1$ nie te bepaal as wat dit by tydstip $j-1$ is kan die temperature vir tydstap j eksplisiet bereken word. As die H waardes in die konveksierme en die temperature in die geleidingsterme egter vir tydstip j is, ontstaan 'n stel liniêre vergelykings wat gelyktydig opgelos moet word saam met die energiebalansvergelykings op die endpunte.

Vir $i=1$ tot $i=n-1$ geld:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)^j + kA_i \frac{(T_{i+1} - T_i)^j}{\Delta r} \Delta t + (w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1} + w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1})^j \Delta t \\ & = \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)^{j-1} + kA_{i-1} \frac{(T_i - T_{i-1})^j}{\Delta r} \Delta t + (w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1} + w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1})^j \Delta t \end{aligned}$$

Die boskriffies j dui daarop dat dit die hoeveelhede in die hakies op daardie berekeningsstap is wat bedoel word.

Onthou dat $H_{ki}^j = A_{ki} T_i^j + B_{ki}$

Die energiebalans vir die reaktor reg in die middel is presies identies aan bogenoemde maar daar is nie 'n geleiding uit of 'n konveksie in terme nie.

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)_0^j + k_0^{j-1} A_0 \frac{T_1^j - T_0^j}{\Delta r} \Delta t \\ & = \left(\sum_{\text{komponente}} N_k H_k \right)_0^{j-1} + (w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1} + w_{CO_2} H_{CO_2}^{j-1})^j \Delta t \end{aligned}$$

By die reaktor wat op die buitekant is, is daar nie 'n geleiding in term nie maar in die plek daarvan 'n hitteoordrag term van af die omgewing na die reaktor.

$$E_{\text{vanaf omgewing}} = A_n (h_{\text{straling}} + h_{\text{konveksie}}) (T_{\text{omg}} - T_n^j)$$

A_n = buiteoppervlak van reaktor n en van die korrel

Soos elders in meer besonderhede bespreek word is bogenoemde eintlik hoofsaaklik 'n straling effek.

5. Eksperimentele Resultate

5.1 Inleiding

In hierdie hoofstuk word aangedui wat eksperimenteel gedoen is. Die betekenis van die resultate word slegs gedeeltelik hier bespreek. Die bespreking waaruit die belangrike gevolgtrekkings vir die studie kom word in die volgende hoofstuk (resultate van modellering) bespreek.

Drie reekse toetse is uitgevoer.

Die eerste reeks behels enkelkorreltoetsing waar die oond - temperatuur konstant gehou word en reduseermiddeltipe, hoeveelheid en die reaksietyd gevarieer is. Die toetse word verder in paragraaf 5.2 bespreek.

In die tweede reeks toetse is korrels van dieselfde samestelling (kooks as reduseermiddel) in 'n oond geplaas van verskillende oondtemperatuur en na verskillende tye afgeblus. Die toetse word bespreek in paragraaf 5.3

Ook deel van die tweede reeks toetse is korrels van dieselfde samestelling maar verskillende korrelgrootte beskou. Die toetse word bespreek in paragraaf 5.3.1

Die derde reeks toetse het hoofsaaklik te doel gehad om die temperatuurgradiënte wat in 'n komposiet materiaal ontstaan te meet. paragraaf 5.5 handel hieroor.

Die toepassing van die eksperimentele resultate in terme van die model is op twee maniere gedoen. Aan die een kant is sekere van die kinetiese konstantes bepaal of geskat uit die data verkry met die eksperimentele werk. Andersins is die data vergelyk met die resultate van die model. Verder is die model ook gepas op van die data deur verstelling van sommige van die tempokonstantes.

5.2 Effek van samestelling en tyd

5.2.1 Inleiding

Die metode waarop die toetse uit gevoer is word in die bylae bespreek (paragraaf 9.1.3). Die rou chemiese analises en massaverlies data is in die bylae (paragraaf 9.2). Vier verskillende reduseermiddels is gebruik saam met 'n magnetiet erts. Ongeveer 1% bindmiddel is gebruik en afhange van die reduseermiddel se samestelling is genoeg daarvan bygevoeg sodat die korrels almal voor 'n toets 16% vaste koolstof bevat het. Daar is ook korrels gemaak wat een persent laer of hoër vaste koolstof bevat maar die korrels se gedrag het glad nie sigbaar verskil van die met 16% vaste koolstof nie.

Die korrels is vir verskillende tye by 1280°C in 'n stikstof atmosfeer (N_2) gehou. Die rou data bestaan uit volledige chemiese samestellings van al die korrels op al die verskillende tye en die massaverandering by al die verskillende tye. Vir die tye 0, 4, 8, 12 minute en reduseermiddels kooks antrasiet, leupansteenool, en grafiet is daar elk 'n volledige chemiese analise en 'n massa. Om die herhaalbaarheid te verhoog is 'n toets soms tot vier keer herhaal. Geen inligting oor die temperatuur of chemie binne die korrels is uit die eerste reeks toetse verkry nie. Van die tweede reeks toetse is inligting verkry oor hoe die chemie in 'n korrel verander as funksie van posisie en tyd en in die derde reeks toetse is inligting verkry oor die aard van temperatuurprofiel wat kan ontwikkel

Die hoofdoel die eerste reeks toetse was om die mees geskikte reduseermiddel te kies vir verder toetse. Aanvanklik sou daar van dié samestelling groter hoeveelhede korrels gemaak word vir toetslopieë in 'n roterende herdoond. Die roterende herdoond het ongelukkig egter nie gerealiseer nie.

Die inligting uit die toetse is verder aangewend om die wiskundige modelle van die proses te toets. Ander afleidings uit die reeks toetse word in verdere paragrawe bespreek.

5.2.2 Grondstowwe

Die grondstowwe wat in die eerste reeks toetse gebruik is, is ook in die tweede reeks gebruik. Ander grondstowwe is egter in die derde reeks gebruik



5.2.3 Chemiese resultate

Die verwerkte chemiese analise is opgesom in Tabel 5-1.

Reduseermiddel bygevoeg	Massa% reduseermiddel bygevoeg	Chemiese eienskappe van produkte (na 12 minute by 1288°C)				
		Massa% Swael	Massa% Koolstof	Massa% Yster	%Metallisatie	Massa% As
Grafiet	16.3	0.08	2.2	90.7	93.0	2.5
Antrasiet	18.5	0.23	2.1	85.5	77.5	4.3
Kooks	18.9	0.28	3.9	84.4	79.5	5.7
Leeupan	25.8	0.38	2.5	85.5	97.3	7.7

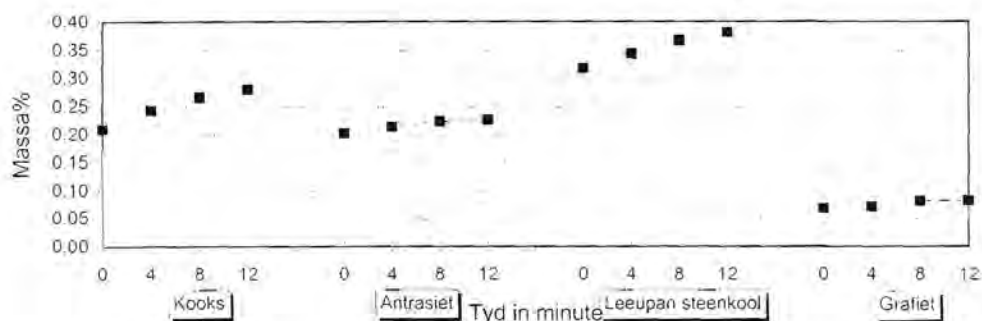
Bg waardes is bereken uit die gemiddeld van drie stelle korrels wat dieselfde behandeling ontvang het. Afleidings wat gemaak kan word uit bogenoemde tabel volg in paragrawe 5.2.3.1 tot 5.2.3.6 Verdere verwerking van die analises saam met die massaverlies data word bespreek in paragraaf 5.2.4.

5.2.3.1 Swaelinhoud

Die steenkool het die hoogste swaelinhoud van die vier reduseermiddels. Daarna volg kooks, antrasiet en grafiet. Die swaelinhoud van die korrels het in meestal toegeneem tydens reduksie. Die toename is as gevolg van die afname in totale massa van die korrel terwyl die massa swael in die korrel nie verander het nie. Die finale swaelinhoud van die produk word hoofsaaklik hierdeur beïnvloed. Die waardes is egter onbevredigend hoog, tot 0.4 massa% swael waar steenkool gebruik is. Die produk sal dus nie as hooftoevoer tot die 'n staalmakery kan dien nie. Omdat daar nie skeiding van fases plaasvind soos bv in die hoogoond of Corex nie, is daar nie kans vir die swael om uit die produk verwyder te word nie. Om die swael binne perke te kry (minder as 0.02%), kan 'n probleem wees wat moontlik 'n aparte navorsingstudie sal vereis. Deur reduseermiddels te gebruik met heelwat laer swaelinhoud kan die probleem van swael uitgeskakel word.

Figuur 5-1 Swaelinhoud

Effek van tyd en reduseermiddel op die Swaelinhoud



Figuur 5-1 dien ook as toeligting op die swaelinhoud van die korrels as 'n funksie van tyd.

Vir swaelverwydering, tydens afsmelting van die korrels, is dit nodig dat die sisteem onder reduserende toestande is. Indien die korrels 'n hoë koolstof inhoud het kan dit help om meer reduserende omstandighede te skep in die omgewing waar die korrels in die staalbad smelt. Deur die groen korrels met 'n oormaat reduseermiddel te maak word kan die graad van metalisasie van die produk effens verhoog word en die korrels produk bevat dan 'n oormaat koolstof.

5.2.3.2 Koolstofinhoud van produk

Aanvanklike byvoeging:

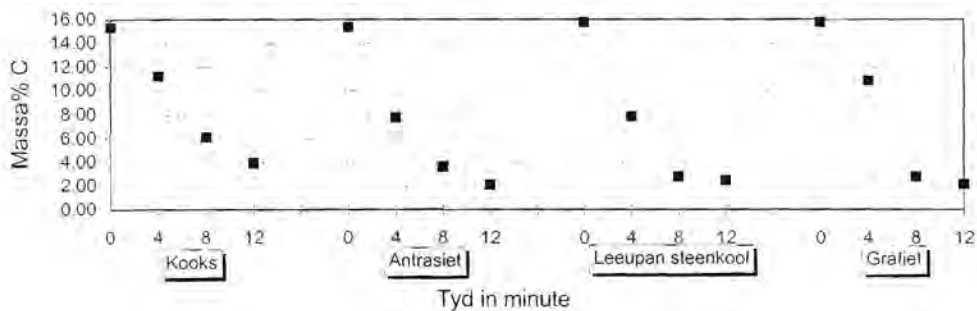
Die hoeveelheid reduseermiddels wat aanvanklik bygevoeg is, was bereken sodat die verhouding van vaste koolstof tot yster in alle gevalle dieselfde is vir verskillende reduseermiddels. Die hoeveelheid reduseermiddel wat bygevoeg is, was met in elke geval soveel dat al die korrels aanvanklik 16% vaste koolstof bevat. (Hoe dit bereken is word in paragraaf 9.1.1 bespreek) Daar is van die aanname af uitgegaan dat die vlugtige koolstofprodukte geïgnoreer kan word.

Finale koolstofinhoud:

Dit is moeilik om te bepaal wat die vorm van die koolstof is, nadat die reduksieproses begin het. Vanaf die ewewigdiagram behoort daar egter baie min koolstof in die yster op te los by 1288°C. As die verskillende produkte vergelyk word, is dit duidelik dat alhoewel almal met dieselfde hoeveelheid vaste koolstof begin het, die korrel met kooks die meeste totale koolstof bevat het op enige stadium daarna. (Sien Figuur 5-2) In die ander drie gevalle is die tempo van koolstof verbruik vinniger, maar die tempo neem skynbaar skerp af as daar nog ongeveer 2-3% C oor is. Moontlik is dit omdat die laaste bietjie koolstof wat oor is nie so reaktief is as die res nie.

Figuur 5-2 Totale koolstofinhoud

Effek van tyd en reduseermiddel op totale koolstofinhoud



5.2.3.3 Metallisasie

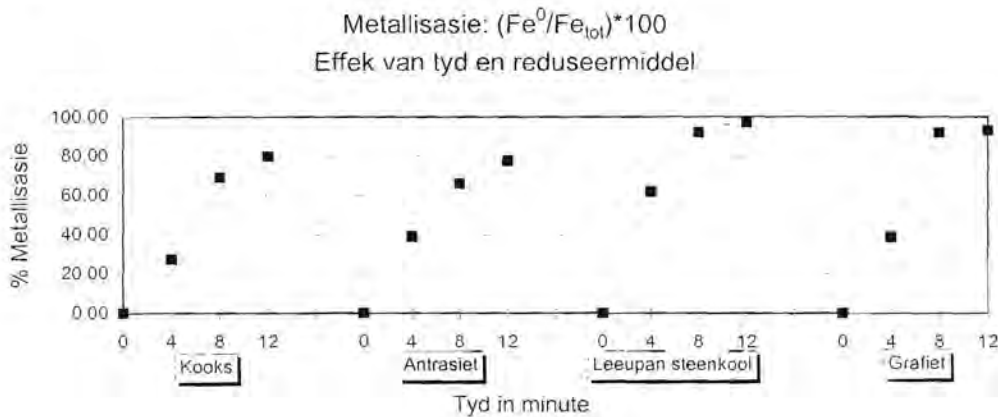
% Metallisasie word bereken deur die totale hoeveelheid metaliese yster as 'n persentasie van totale hoeveelheid yster in die produk uit te druk. Van die resultate wat in die paragraaf bespreek word, word aangewend in die evaluasie van die model. Voldoende inligting is nie beskikbaar oor die reaktiwiteite van die reduseermiddels om 'n verband daartussen die waargenome metallisasie gedrag te trek nie.

Met die Leeupan-steenkool as reduseermiddel is die hoogste % metallisasie verkry. (meer as 90% in 12 minute) Met die kooks en antrasiet is tussen 60 en 80% metallisasie gekry.

Figuur 5-3 dui aan dat die hoogste metallisasie tempo met die Leeupan steenkool as reduseermiddel verkry is. Die feit dat die Leeupan steenkool die hoogste % vlugtige komponente kan moontlik daarmee te doen hê. Die model voorspel egter dat dit geen effek behoort te hê nie. Dit volg dus dat die reaksietempokonstantes vir die steenkool in die model hoër is as vir die ander reduseermiddels.

Die hoër tempo van reduksie met grafiet word verklaar aan deur die feit dat die reduseermiddel minder gate en as tussen die metaal wat vorm laat. Die tempo van die reaksie versnel dus as gevolg hiervan.

Figuur 5-3 Metallisasie



5.2.3.4 Asinhoud

Die asinhoud is bereken as die som van die SiO_2 , MgO , CaO en Al_2O_3 .

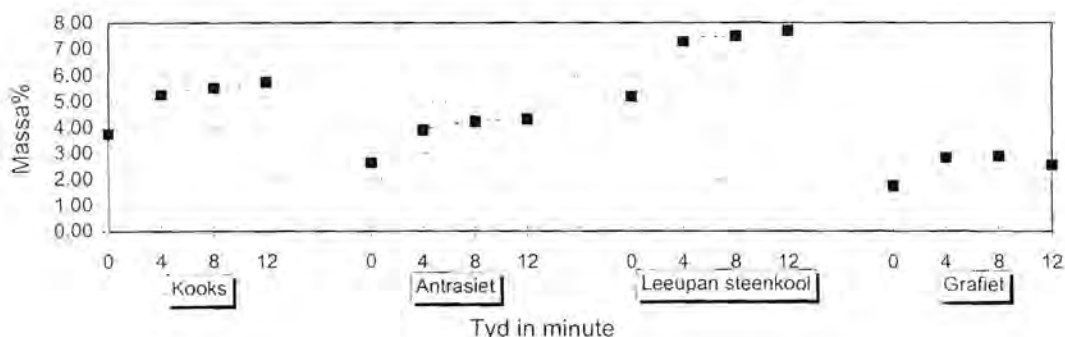
Omdat die magnetieterts 'n relatief lae asinhoud het, is die asinhoud van die produk hoofsaaklik deur die asinhoud van die betrokke reduseermiddel bepaal. Die asinhoud het toegeneem tydens reduksie (Weens afname in totale massa sonder verlies van as). Waar Leeupan-steenkool gebruik is, was die asinhoud ongeveer 7.7% by 12 minute. Daarna volg kooks, antrasiet en grafiet. (Sien Figuur 5-4)

Dit lyk asof die %as die morfologie van die produk beïnvloed. In korrels met laer % as het daar blykbaar meer vergroeiing van die partikels in korrels plaasgevind. Dit kan dus ook bepaal of die korrel sal smelt. In die geval van grafiet het die vergroeiing van die yster wat vorm so ver gegaan dat dit die kontak met die koolstof baie goed raak. Die koolstof kon dan in die yster oplos en smelting van die korrel veroorsaak.

Die samestelling van die as sal veral belangrik wees wanneer die korrels afgesmelt moet word. (Met ontswaeling in gedagte gehou is die CaO inhoud bv van belang) Die nie-reaktiewe komponente het wel 'n invloed op die kinetika soos wat elders aangetoon word. In die studie is daar egter nie gekyk na die effek nie en dit is ook nie moontlik om vanuit die stel resultate enige waarnemings te maak wat dit betref nie.

Figuur 5-4 Asinhoud

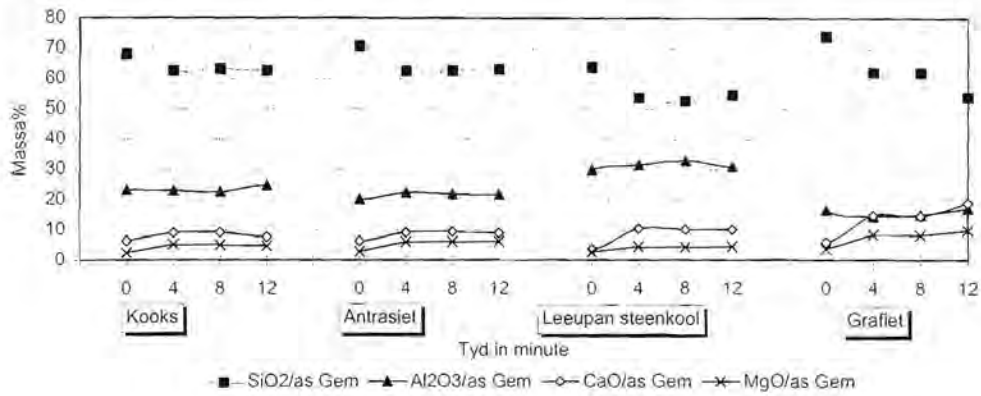
Asinhoud: effek van tyd en reduseermiddel



Die samestelling van die as van die verskillende korrelsamestellings na verskillende tye word aantoon in Tabel 9-3. Die samestelling van die askomponent self word in Figuur 5-5 aangetoon. Dit lyk of die assamestelling baie konstant gebly het gedurende die verloop van die reaksie. Dit ondersteun die aanname wat vir die model gemaak is dat die as komponente nie aan enige reduksie reaksie deelgeneem het nie.

Figuur 5-5 Assamestelling

Voorlopige toetse: effek van tyd en reduseermiddel op samestelling

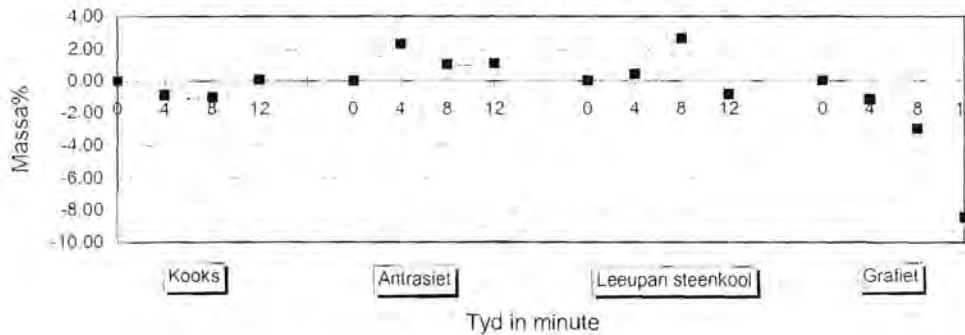


5.2.3.5 Akkuraatheid van resultate

Om 'n aanduiding van die akkuraatheid van die resultate te verkry is die totale yster vir elke stel toestande bereken vanaf die aanvanklike samestelling en massaverliese. Die waardes vergelyk redelik met die chemiese analises (variasie ongeveer 2%). Die waardes vir grafiet toon egter groter afwykings omdat die massas nie so goed na reduksie gemeet kon word nie. (Sien Figuur 5-6)

Figuur 5-6 Akkuraatheid van resultate

Verskil tussen berekende en gegewe analise vir totale Fe



5.2.3.6 Aanbevelings

In terme van die praktiese keuse van 'n reduseermiddel tussen die wat ondersoek is word die volgende aanbeveel:

Op grond van die %metallisatie verkry met leeupan steenkool kan dit as 'n geskikte reduseermiddels gesien word. Die hoë swaelinhoud vereis egter aandag. Die asinhoud van die produk is die hoogste (8%) maar nie hoër as die van Midrex se toetse nie (12%).

Antrasiet kan wel as alternatief deurgaen. Die kinetika is die swakste maar die swael en die as inhoud van die produk is amper die helfte minder. Die swael is in die geval egter ook te hoog.

5.2.4 Verder verwerking van resultate van eerste toetse

Die resultate wat met die eerste reekse toetse verkry is, is verder verwerk om die reaksie verloop in verband te bring met die resultate wat verkry sal word met die berekening van die model. Die molhoeveelhede van die ysterkomponente en koolstof is bereken vir elkeen van die tye. Dit is weer gebruik in die bepaling van die tempokonstantes van die chemiese reaksies van die model.

Daar is gevind dat die resultate redelik onsensitief is vir variasie op die tempokonstante van die reduksie reaksies. Die tempokonstantes vir die Boudouard reaksie kon egter beter bepaal word. Die aktiveringsenergieë vir die reaksies is egter nie uit die resultate bepaal nie. Tabel gee die primêre tempokonstante vir die Boudouard reaksie vir die verskillende reduseermiddels. Grafiek van die molhoeveelhede verloop van die reaksies word in die bylae gegee.

Tabel 5-2 Tempokonstantes van Boudouardreaksie bepaal uit eerste reeks toetse	
Reduseermiddel	Konstante (k_1) (Paragraaf 3.6.13 op bladsy 58)
Leeupan steenkool	300
Grafiet	240
Kooks	150
Antrasiet	100

Met die eenvoudige data wat beskikbaar was is ander konstantes as eerste benadering albei nul gemaak. Dit het egter tog goeie resultate gelewer

Die aktiveringsenergie vir die kooks se reaksietempo konstante was bepaal as 90kJ. Dit is gedoen met die data van die tweede reeks toetse.



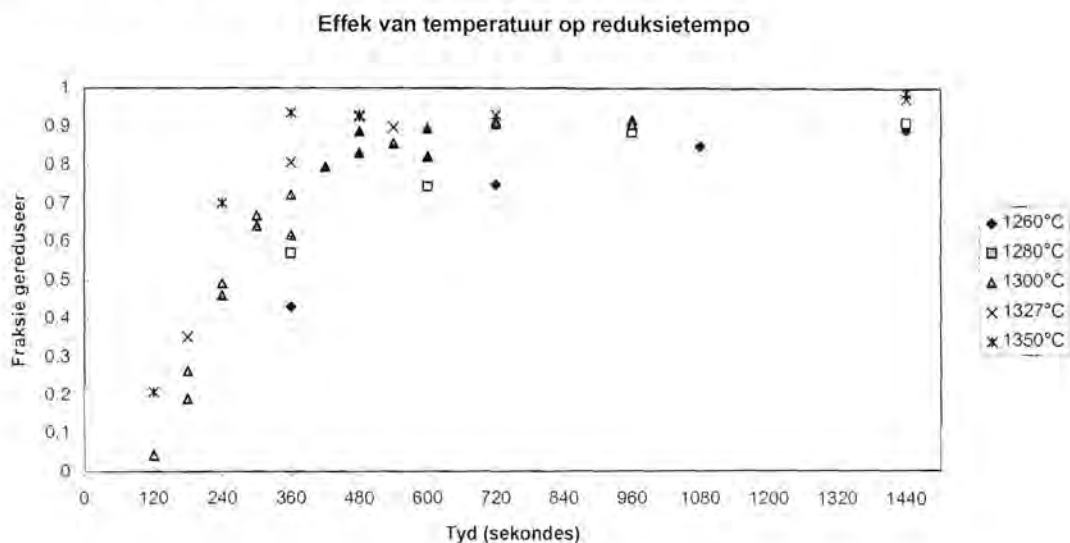
5.3 Effek van Temperatuur

Die effek wat temperatuur het op die algehele tempo, naamlik die graad van reduksie word aangetoon in die volgende figuur. Hierdie is waardes is van die resultate van die tweede reeks toetse (Enkelkorreltoetsing in vertikale buisond) In die volgende hoofstuk word die resultate in terme van die hipoteses van die studie bespreek. Oor die 90°C temperatuurgebied rondom 1300°C is duidelike verskille in die tempo van reaksies waargeneem.

Tabel 5-3 Fraksie metallisasie van korrels na verskillende tye by verskillende oondtemperature

Tyd (sek)	1260°C	1280°C	1300°C	1327°C	1350°C
120			0.044		0.207
180			0.190		
180			0.264	0.352	
240			0.492		
240			0.461		0.701
300			0.668		
300			0.641		
360			0.616		
360	0.430	0.569	0.722	0.807	0.936
420			0.796		
420			0.796		
480			0.831		0.930
480			0.889		0.926
540			0.856	0.898	
600			0.822		
600		0.745	0.896		
720			0.915		
720	0.749		0.908	0.931	
960			0.918		
960		0.885	0.906		
1080	0.848				
1140					
1200					
1440	0.892	0.911		0.973	0.989

Figuur 5-7 Effek van oondtemperatuur op die reaksietempo (Kooks as reduktant)



5.3.1 Bepaling van kinetiese konstantes

Omdat die toetse by verskillende temperature uitgevoer is kon deur passing van die model op die data ook die temperatuurafhanklike konstantes bepaal word. Hierdie konstantes wat so bepaal is sal egter heel moontlik slegs van toepassing wees in so 'n situasie waar die grondstowwe 'n komposiet van reduseermiddel en erts is.

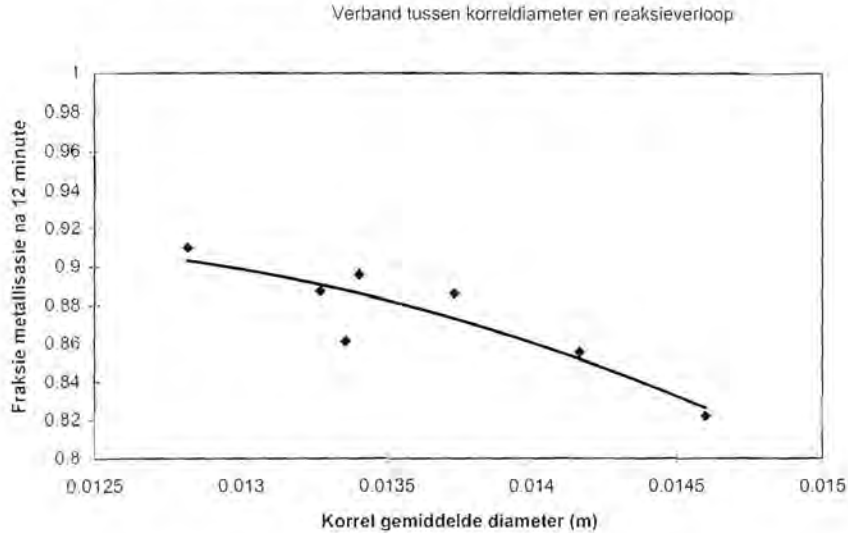
Daar is baie faktore wat die situasie kompliseer. In afsonderlike meting van die tempo's van die reaksies moet die toestande waaraan die komponent blootgestel is in die korrel tussen die ander partikels so na as moontlik nageboots word omdat van die massa-oordrageffekte in die tempovergelykings ingebou is. Daarom word verwag dat alhoewel die konstantes nie onafhanklik is van die proses nie die gebruik daarvan tog 'n goeie modelvoorspelling tot gevolg het. Dit word dan nou aangetoon in die volgende hoofstuk.

Die konstantes wat gegee word in Tabel 4-9

5.4 Effek van korrelgrootte

In die geval waar hitteoordrag binne die korrel 'n beduidende effek op die tempo van die algehele proses het kan gesien word in die volgende eksperimentele resultate. Die resultate kom ook uit die tweede reeks toetse

Figuur 5-8 Effek van korrelgrootte



Die figuur toon die direkte effek wat die grootte van die korrel het op die tempo van reduksie. Hoe groter die korreldiameter hoe minder materiaal is gereduseer na 'n sekere tyd.

Die data in die figuur is bereken vanaf die totale graad van reduksie van korrels van verskillende diameters. Die korrels is almal by 1300°C behandel vir 10 minute en het almal 16% koolstof (kooks) bevat aan die begin.

Interpretasie van die resultaat in terme van die model en die betekenis daarvan word in die volgende hoofstuk gedoen.



5.5 *Meting van konsentrasieprofiel in 'n gereageerde korrel*

Die graad van metalisasie is aanduiding van die nie homogeniteit wat in die korrel waarneembaar is selfs teen die einde van die proses wanneer die temperatuurprofiel alreeds taamlik afgeplat het. Die waardes van volume metalliese fase aangetoon in die grafiek stem ooreen met die resultate van wat bepaal is met ander metodes vir dieselfde monster. Die beelde waarvan af die waardes bepaal is word gegee in die bylae (paragraaf 9.3.4) Die resultate word gebruik om ook aan te toon dat die model 'n goeie voorspelling kan gee van die werklikheid. Die resultate van twee van die toetse word in paragraaf 6.1.2 op bladsy 106 saam met die modelpassing daarop gegee.

Die resultate wat verkry is uit die beeldanalises is in 'n mate beperk deurdat fraksie metalisasie vir die hele korrel nie daarvan af bereken kan word nie. Die omgekeerde kan egter gedoen word. As die gemiddelde chemiese samestelling van 'n korrel bekend is, kan daar, deur die digthede van die verskillende sigbare komponente in berekening te bring, 'n gemiddelde volumefraksie bepaal word. Die gemiddelde volumefraksie vir die korrel van 'n sigbare komponent kan ook bepaal word deur die volume wat elke foto verteenwoordig in ag te neem. (Omdat dit foto's op die snit in die korrel is verteenwoordig die foto wat na aan die buitekant van die korrel geneem is 'n veel groter volume as 'n foto wat in die middel geneem is)

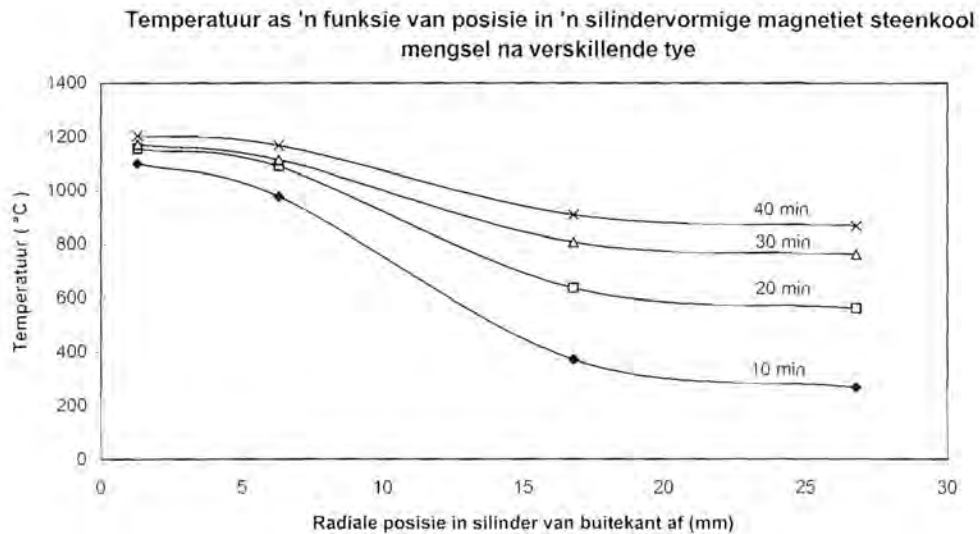
Die gemiddelde volume fraksies vir korrels waarop beeldanalises gedoen is, is op die twee wyses bereken. Daar is gevind dat die antwoord met slegs 'n enkele persentasiepunte verskil het. Die beeldanalise word dus as redelik akkuraat gereken.

Die beeldanalises toon 'n konsentrasieprofiel wat betref byvoorbeeld die hoeveelheid metaliese yster. Die profiel toon dat daar in die een geval omtrent 5 volume% meer yster is op die rand van die korrel as in die senter op. In die ander geval is dit selfs nog meer. Daar is aanvanklik gereken dat dit toe te skryf is aan die bestaan van 'n taamlike temperatuurgradiënt in die klein sferiese korrel. Omdat dit taamlik moeilik is om temperature in 'n aanvanklik bros korrel met 'n diameter van 15 mm te meet, is besluit om die waardes daarvan op 'n indirekte wyse te probeer bepaal. Die silindriese komposiete is gemaak en die temperature daarin gemeet met verloop van tyd.

5.6 Meting van temperatuurgradiënte

Die derde reeks toetse het 'n heeltemal ander opstelling behels. Hematiet en steenkool is gemeng en 'n groterige komposiet "koek" of silindriese "korrel" is gevorm. Die koek is 'n groter oond geplaas wat by 1200°C gebring is. Die bo- en onderkante van die silinder was termies geïsoleer en ander kant is blootgestel aan die oondtemperatuur. Die temperature is op verskillende silindries radiale posisies gemeet. Figuur 5-9 die resultaat van een toets. Die silinderkoek het 'n buitendiameter van 54 mm

Figuur 5-9 Temperatuurgradiënte in silindriese korrel



Hierdie figuur toon duidelik dat hitteoordrag in die komposiet beslis 'n groot beperking geplaas het op die tempo waarteen die proses plaasvind. Daar is gevind dat teen 40 minute die metallisasie nog kleiner as 30% was.

Met korrels wat sferies is en 'n diameter van meestal minder as 20 mm het kan verwag word dat die temperatuurgradiënte daarin moontlik heelwat minder sal wees as in die silindriese komposiet. Hierdie resultaat moet dus op een of ander wyse afgeskaal kan word na die situasie van 'n sferiese korrel. Dit is moontlik deur gebruik van die model.

6. Resultate van modellering

In die hoofstuk word die volgende aangetoon:

- Die wiskundige model is goeie weergawe van die werklikheid
- In korrels word die algehele reaksietempo deur tempo van hitteoordrag na die korrel beheer.
- Die tempo van hitteoordrag binne 'n komposiet is 'n belangrike faktor
- Die geometrie van komposiet (grootte van korrels of geometriese vorm van komposiet) 'n belangrike rol speel in die tempogedrag van die komposiet
- Die reaktiwiteit van die reduseermiddel is 'n belangrike faktor
- Massaordrag in die korrel is ook 'n belangrike faktor
- Onder sekere omstandighede speel vlugstowwe nie 'n rol in die proses nie

In die eerste paragraaf (6.1) word aangetoon dat die model wel goed pas op die eksperimentele data wat ingesamel is. In die volgende paragraaf word die rol van hitteoordrag en gasdruk in die algehele reaksietempo van komposiet korrels aangetoon. (paragraaf 6.1.4) Die laaste paragraaf toon nog effekte aan wat met behulp van die model waargeneem is.

Weereens word daar gewys word op die versigtigheid waarmee gevolgtrekkings wat op modelresultate gebaseer is, gehanteer moet word. (paragraaf 2.4)

6.1 Toetsing van model aan eksperimentele resultate

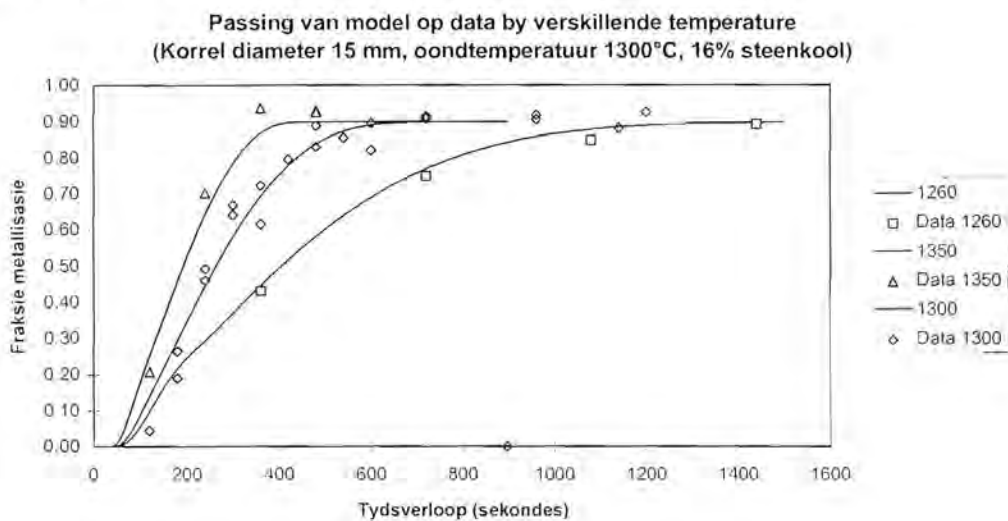
As toets vir die akkuraatheid van die model is eksperimentele data gebruik en die model se konstantes soos korrelgrootte en oondtemperatuur is dieselfde gemaak as die van die eksperiment. Die tempokonstantes in die model is dan verstel om die beste by die resultate aan te pas. Die akkuraatheid van die tempokonstantes kan dan getoets word aan resultate wat onder ander omstandighede of op 'n ander wyse maar vir dieselfde grondstowwe bepaal is.

6.1.1 Globale chemiese resultate

Die algehele reaksietempo word geïnterpreteer in terme van die fraksie metallisasie met tydsverloop. Die model se tempokonstantes is aangepas om optimaal by die data vir 1300°C oondtemperatuur te pas. Met daardie model is die modelvoorspelling bereken vir twee ander oondtemperature. In Figuur 6-1 word die gemete waardes en modelvoorspellings getoon. Daar kan gesien word dat die model 'n taamlike goeie voorspelling kan gee van wat die effek van oondtemperatuur op die algehele reaksiegedrag van die komposiet korrel is.

Fraksie metallisasie word bereken as die fraksie van die suurstof wat gebind is aan yster in die korrel wat al verwyder is.

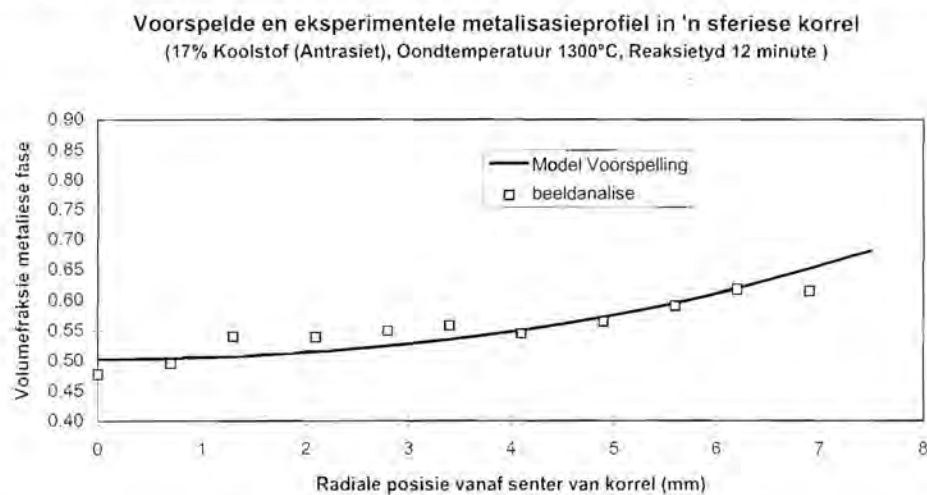
Figuur 6-1 Temperatuurdata passing



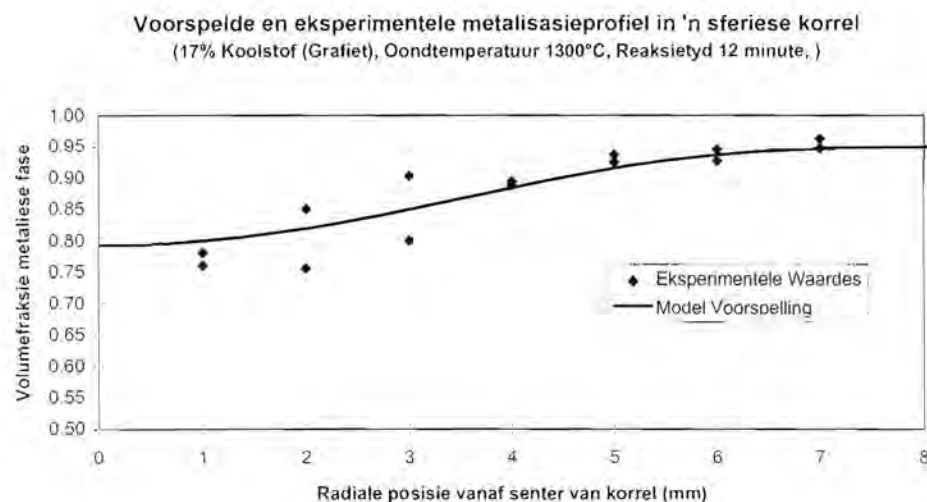
6.1.2 Samestellingsprofile in korrels

Omdat die model vir die moontlikheid van samestellingsprofile in die korrel voorsiening maak is dit nodig om te kyk na hoe goed die model dit kan voorspel. Figuur 6-2 en Figuur 6-3 toon die voorspelde metallisasieprofile van twee verskillende korrels. Die korrel wat antrasiet as reduseermiddel bevat het se reduksie was nie so ver gevorderd na 12 minute as die van die korrel wat grafiet bevat het nie. Die tempokonstantes vir die twee gevalle verskil maar in albei gevalle pas dit redelik goed op die gemete waardes. Die wyse waarop die fraksie metaliese fase bepaal is word in die bylae bespreek. Let daarop dat dit nie dieselfde as fraksie metallisasie is nie, maar baie nou daaraan verwant is.

Figuur 6-2 Samestellingsprofiel deur korrel (antrasiet)



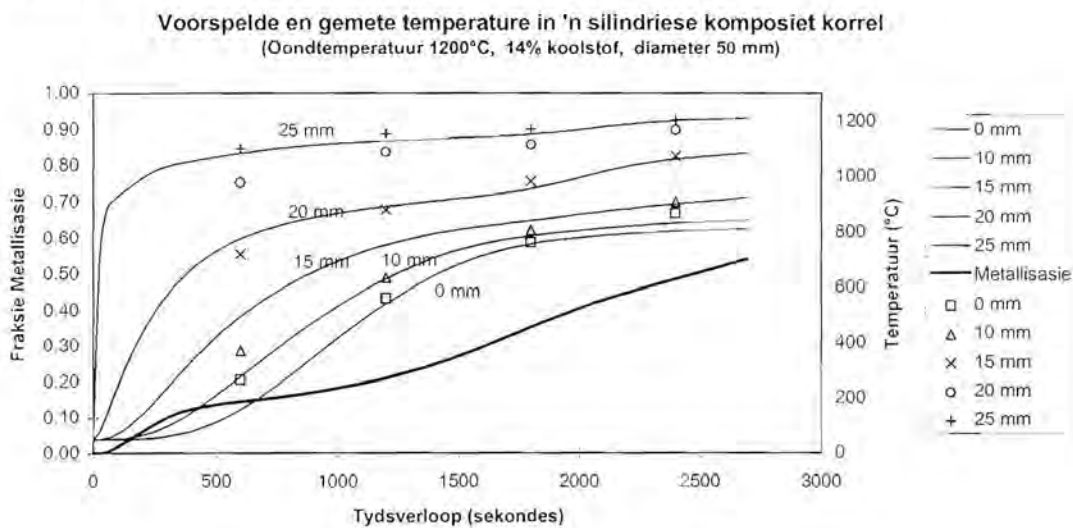
Figuur 6-3 Samestellingsprofiel deur korrel (grafiet)



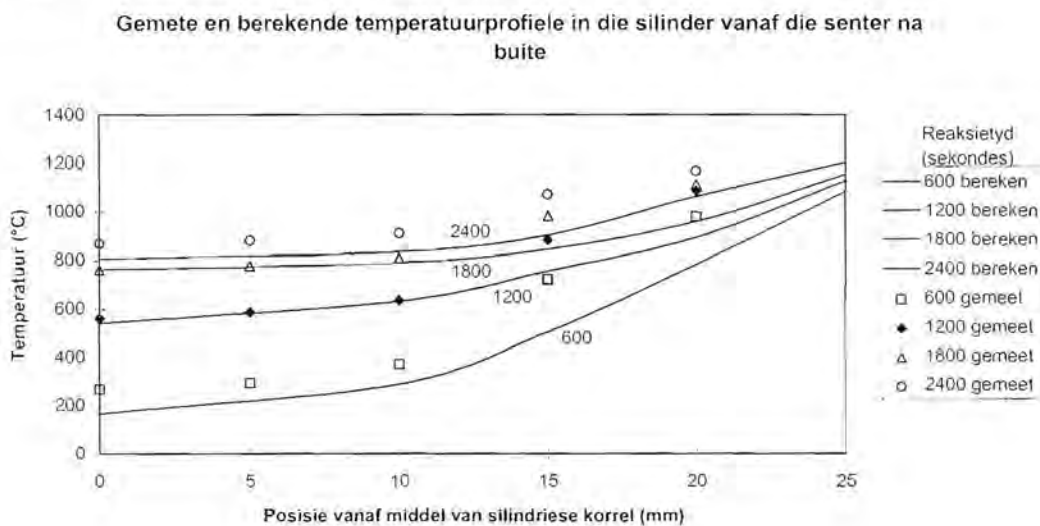
6.1.3 Temperatuurprofile in silindriese korrels

Die model voorspel ook die moontlike bestaan van temperatuurprofile in die komposiet materiaal. In die geval van 'n sferiese korrel met 'n diameter van ongeveer 15 mm is dit baie moeilik om die temperatuur binne-in die korrel te meet. Groot silindriese korrels is gemaak en termokoppels is in die korrels geplaas. Die temperature wat gemeet is, word in Figuur 6-4 en Figuur 6-5 met die modelvoorspelling vergelyk. Die toestande wat in die geval heers verskil in 'n paar opsigte in vergelyking met die sferiese korrels. Daar is egter gevind dat die model ook hier 'n voorspelling kan maak wat redelik goed op die gemete waardes is pas.

Figuur 6-4 Temperature in silinderkoek



Figuur 6-5 Temperatuurprofile in silinderkoek



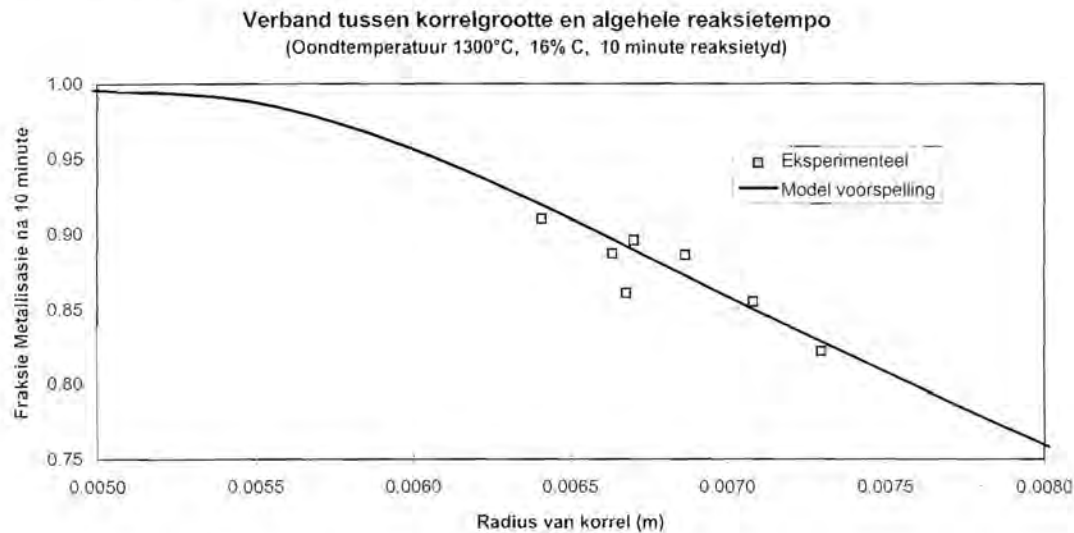
6.1.4 Grootte van korrels

Volgens die model is die grootte van die korrels baie belangrik in die bepaling van die algehele reaksietempo. Resultate wat verkry is word hier vergelyk met die model resultaat. Die chemiese samestelling van die korrels wat gebruik is in die toetse is dieselfde as in Figuur 6-1. Daar kan gesien word in Figuur 6-6 dat die model weereens redelike goeie voorspelling gee.

Die effektiewe geleidingsvermoë binne die sferiese korrels kan moeilik direk gemeet word, soos die proses verloop, sonder om die proses te versteur. Waardes vir die geleidingsvermoëns van die komponente is egter uit die literatuur verkry (Akiyama et al, 1992) 'n Indirekte aanduiding van die akkuraatheid van voorspelling van die geleidingsvermoë word hier verkry.

Deur al die verskillende modelparameters te varieer is daar gevind die helling van onderstaande lyn baie sterker deur die geleidingsvermoë van die materiaal beïnvloed word as deur enige ander faktor. Dié waarneming is dus 'n aanduiding daarvan dat die model redelik goed die geleidingsvermoë van die materiaal in die korrel voorspel.

Figuur 6-6 Effek van korrelgrootte



6.2 Faktore wat algehele reaksietempo bepaal

6.2.1 Inleiding

Deurdat daar gesien kan word dat die model geredelik die reaksiesistiem beskryf sal daar nou gepoog word om afleidings te maak gegrond op die modelresultate en eksperimentele resultate.

Daar is vier faktore wat moontlik die oorheersende faktor kan wees in die bepaling van die algehele reaksietempo:

- Tempo van chemiese reaksies
- Tempo van hitteoordrag na die korrel
- Tempo van hitteoordrag in die korrel
- Tempo van massaoordrag

Soos elders bespreek is, word massa-oordrag nie as tempobepalend geag nie. Verder sal gesien word dat: watter faktor oorheers word bepaal word deur die keuse van grootte en vorm van die komposiet.

Om uitspraak te lewer oor watter een van die drie onder watter omstandighede die algehele tempo kan oorheers moet na die modelvoorspellings gekyk word. In die studie is dit veral van belang wat die gedrag van die sferiese korrels van normale grootte (15 mm diameter) is. Deur 'n proses van eliminasië kan die tempobepalende of dan die belangrikste tempostap in die proses aangetoon word.

6.2.2 Reaksietempo's van chemiese reaksies

Die effek wat die tempokonstantes van die chemiese reaksies op die algehele tempo het kan ondersoek word deur die algehele reaksietempo met die model te bepaal vir verskillende waardes van die tempokonstantes. Metallisasië as 'n funksie van tyd is bepaal. In die volgende twee paragrawe word die effek aangetoon. Die sisteem wat ondersoek is, bevat drie chemiese tempovergelykings:

Tempo van Boudouard reaksie
Tempo van reduksie van Fe_3O_4
Tempo van reduksie van FeO

Onder die aanname dat die Boudouard reaksie relatief heelwat stadiger as die betrokke reduksiëreaksies verloop, geld:

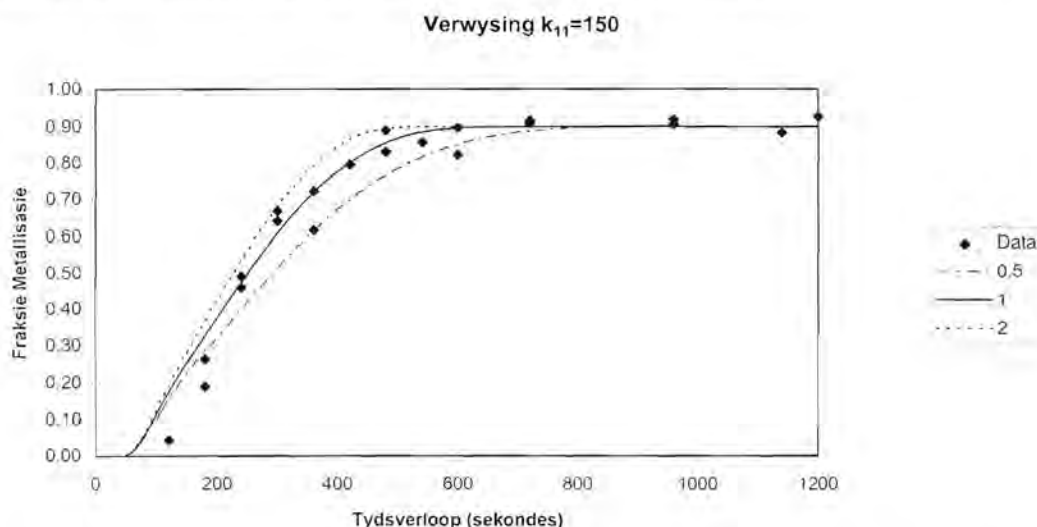
Die reduksiëreaksies verbruik vinnig CO gas. Die hoeveelheid CO beskikbaar sal dus daal om nader te kom aan die ewewigshoeveelheid vir die betrokke reduksie reaksie. Die tempo van die reduksiëreaksies wat afhanklik is van die partiële CO druk sal dan daal en die Boudouardreaksietempo sal styg totdat die twee in balans is. Die partiële CO druk waarby die twee reaksies gelyk kan plaasvind in die korrel sal dan nader aan die partiële CO druk van die ewewigsituasie vir die reduksiëreaksies wees. Dit is 'n

feit wat deur Sun en Lu (1996) se eksperimentele resultate aangetoon word. Daar sal dus na verwagting 'n groter effek wees op die algehele reduksietempo deur die Boudouard reaksie as die reduksiereaksies

6.2.2.1 Tempo van vergassing (Boudouard reaksie)

Die effek wat die tempo van Boudouard reaksie het op die algehele reaksietempo kan waargeneem word deur die tempokonstante wat in die model gebruik is vir die reaksie te varieer. Die konstante is verdubbel of gehalveer. In onderstaande figuur kan gesien word dat dit die reaksietyd vir 90% reduksie omtrent met 2 minute kan versnel of vertraag. Deur die effek egter te vergelyk met die effek wat oondtemperatuur het (Figuur 6-1) kan gesien word die tempo van die Boudouardreaksie nie die vernaamste faktor is nie.

Figuur 6-7 Effek van variasie van tempokonstante van Boudouardreaksie op algehele reaksietempo



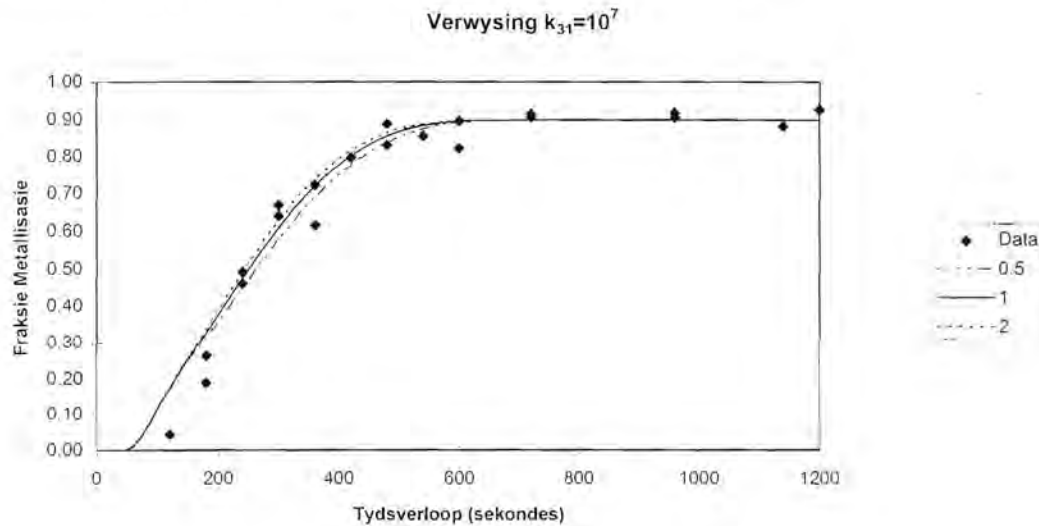
Die effek wat die byvoeging van ekstra koolstof is volgens die model net so sterk as die effek van verhoging in die tempokonstante van die Boudouard reaksie. Die keuse van die reduseermiddel het ook 'n groot invloed op die algehele reaksietempo gehad. (Paragraaf 5.2.3.3 en paragraaf 5.2.4)

6.2.2.2 Tempo van reduksiereaksies

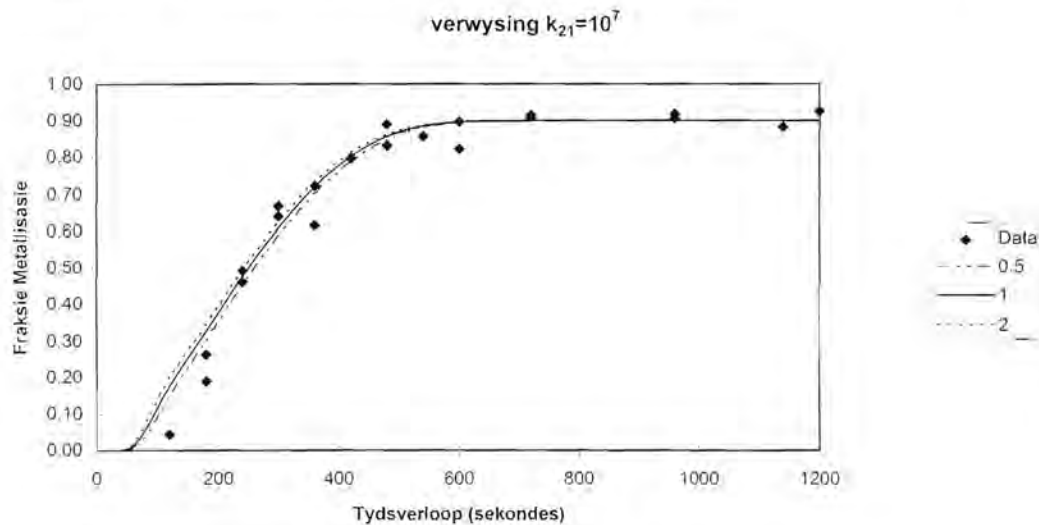
Die tempo waarteen reduksiereaksies plaasvind is gekoppel aan die tempo van die Boudouard reaksie. Die effek wat die verandering in tempokonstantes op die algehele tempo het kan egter met die hulp van die model beskou word. Daar is gekyk na watter effek die verandering van die wustiet of magnetiet reduksiereaksie se tempokonstantes op die totale tempo het. Die konstantes is onderskeidelik gehalveer, of verdubbel. Dit word in Figuur 6-8 en Figuur 6-9 getoon Daar kan gesien word dat

die algehele tempo taamlik onsensitief is vir variasie van die tempokonstantes. Hieruit word afgelei dat die tempo van reduksie nie tempobepalend is nie.

Figuur 6-8 Effek van variasie van tempokonstante van wustiet reduksie op algehele reaksietempo



Figuur 6-9 Effek van variasie van tempokonstante van magnetiet reduksie op algehele reaksietempo



6.2.2.3 Afleiding

Daar kan afgelei word dat die tempokonstantes van die reduksiereaksies nie van veel belang is in die bepaling van die algehele tempo nie. Die tempo van die Boudouard reaksie het egter wel 'n beduidende effek maar dit is nie die belangrikste nie.

6.2.3 Tempo van hitteoordrag na en in die korrel

6.2.3.1 Inleiding

Om te bepaal waar die grootste perk op hitteoordrag lê word drie hipotetiese gevalle beskou:

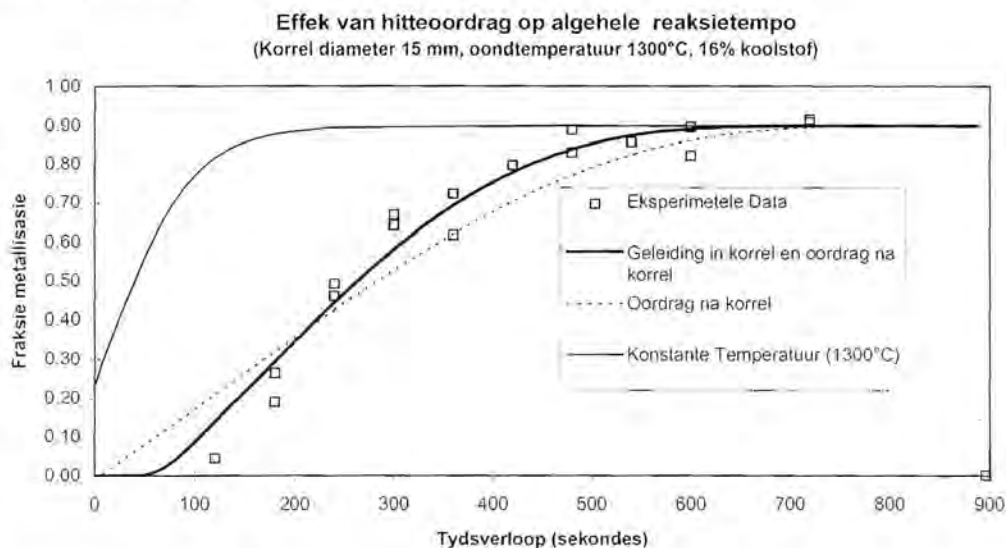
- Normaal: Hitteoordrag in en na die korrel volgens die model
- Homogene temperatuur in die korrel. Die model is dieselfde behalwe dat geleidingsvermoë neig na oneindig
- Konstante Temperatuur: Alle reagense en produkte word deurentyd by konstante oondtemperatuur gehou.

Deur na die eerste twee te kyk kan die effek van hitteoordragtempo in die korrel bepaal word. Deur na die laaste twee te kyk kan die effek tempo van hitteoordrag na die korrel toe waargeneem word. In die studie word fraksie metallisasie as aanduiding van die algehele reaksietempo gebruik (Figuur 6-10)

Die volgende figure toon die resultate van die verskillende gevalle

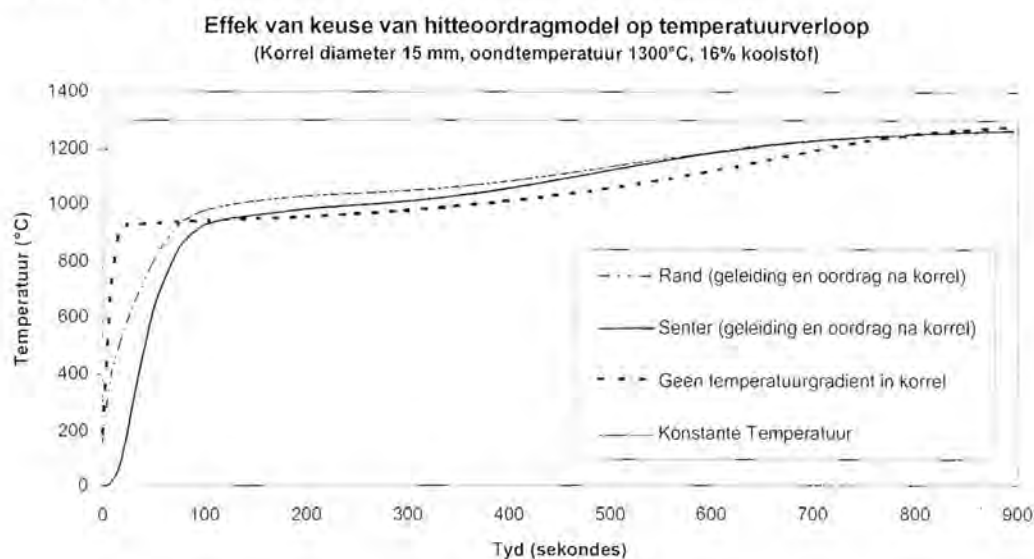
Let daarop dat die tempokonstantes van die reaksies wat gebruik is in die modelle wat 'n homogene of konstante temperatuur in die korrel gebruik dieselfde is.

Figuur 6-10 Verskillende hipotetiese gevalle



Daar sal in die bespreking wat volg telkens na die figuur terugverwys word.

Figuur 6-11 Temperatuurverloop vir verskillende hipotetiese gevalle



6.2.3.2 Normale situasie

Metallisasie verloop met tyd:

Die waardes in Figuur 6-10 is die gemiddelde metallisasie van die hele korrel. Daar kan gesien word dat eers na sowat 60 sekondes begin daar 'n reaksie plaasvind. Dit is ongeveer wanneer die temperatuur 900°C verbystee. Daarna klim die tempo van reaksie skerp en plat dan af soos wat die reduktant op gebruik raak en die reaksie voltooiing nader.

Temperatuur:

Die temperatuur styg taamlik skerp in die begin. Soos wat die Boudouardreaksie tempo optel met toename in temperatuur plat die temperatuur beide op die senter en op die rand van die korrel af. Wanneer die vergassingstempo afneem, begin die temperatuur weer skerp toe te neem totdat dit eindelijk die oondtemperatuur asimptoties nader.

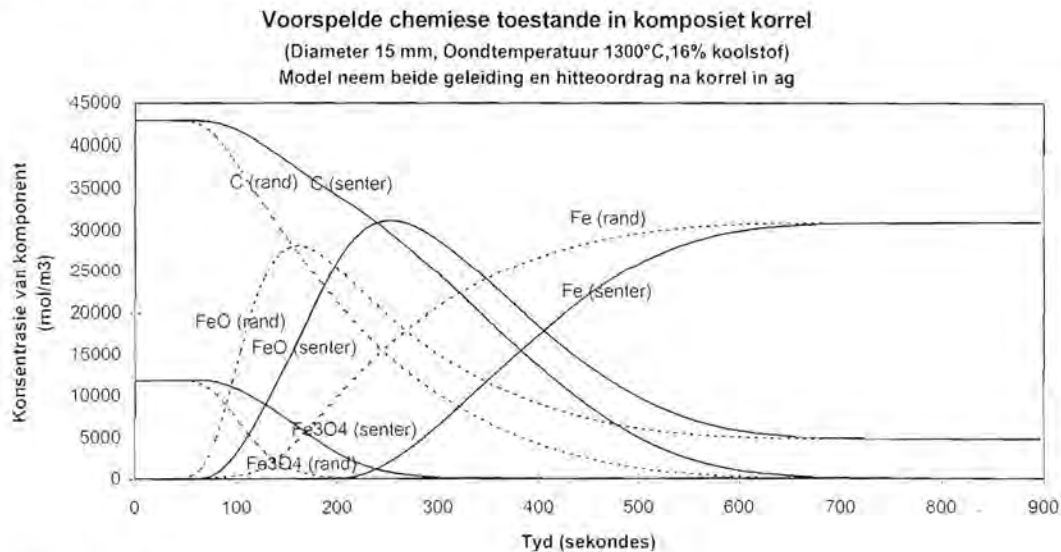
Daar is 'n redelike verskil in temperatuur tussen binne en buite gedurende die eerste 75 sekondes. 'n Maksimum van verskil 200°C word bereik maar na 100 sekondes is dit reeds minder as 50°C. Na 600 sekondes is daar geen merkbare verskil meer nie.

Fraksie koolstofmonoksied in gas (X_{CO}): (Figuur 6-13)

Die X_{CO} styg skerp saam met die ewewigsdruk van die Boudouardreaksie, solank daar nog geen merkbare reduksiereaksies is nie. Wanneer die reduksiereaksies begin is die tempo daarvan gou hoër as die van die Boudouard. Die X_{CO} word dan nou afgetrek na die ewewigslyn van eers die magnetietreduksie en as dit klaar raak, die ewewigslyn van die wustietreaksie. Op die rand van die korrel word die X_{CO} nie soveel verlaag nie. Hier vind die Boudouard reaksie ietwat vinniger plaas as in die senter. Soos wat

die koolstofhoeveelheid afneem (Figuur 6-12) neem die tempo van die Boudouardreaksie ook en daal nader die X_{CO} al meer die ewewigs X_{CO} van die wustiet reduksie. (In die geval waar daar 'n oormaat koolstof was, styg die X_{CO} na een nadat al die wustiet omgesit is na yster.)

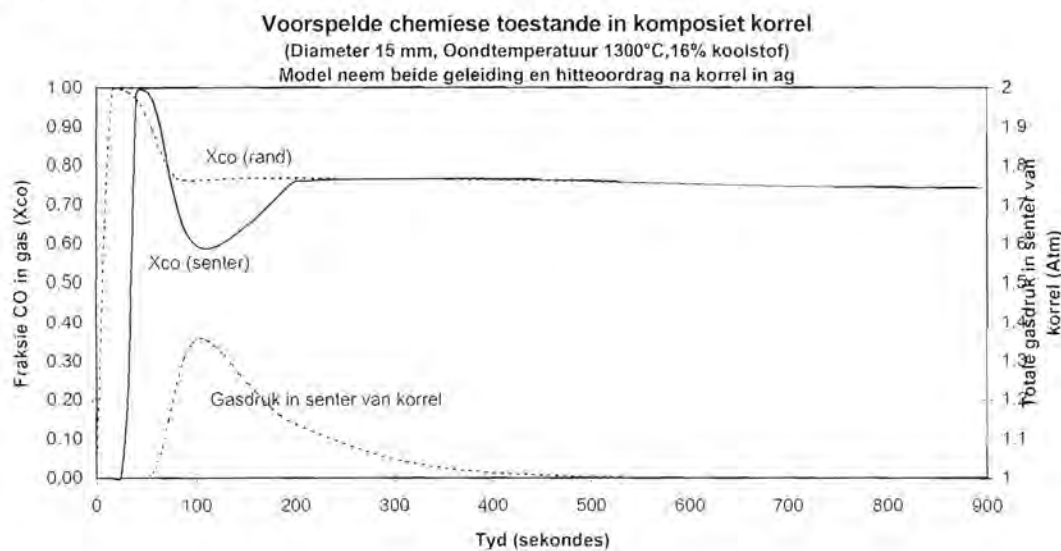
Figuur 6-12 Normale Model



Totale Druk

Die ontwikkeling van 'n drukverskil tussen binne en buite is hoofsaaklik verantwoordelik vir die verskil in tempo van Boudouardreaksie en gevolglik ook verskil in algehele reaksietempo tussen senter en rand. Dit word gestaaf in die volgende paragraaf.

Figuur 6-13 Normale Model



6.2.3.3 Homogene temperatuur in korrel

Met dieselfde modelparameters word nou 'n situasie beskou waar die temperatuur in die korrel homogeen is regdeur die verloop van die proses. Die ontwikkeling van druk en chemiese verskille is egter steeds in die berekening ingesluit. Dit is ekwivalent daaraan om te sê dat die geleidingsvermoë van die materiaal in die korrel neig na oneindig. Deur nou die resultaat van dié model met die vorige te vergelyk kan waargeneem word wat die effek van 'n beperkte geleidingsvermoë in die korrel is. Die chemiese reaksieverloop kan in Figuur 6-14 en Figuur 6-15 gesien word.

Metallisatie verloop met tyd:

Die waardes in Figuur 6-10 is die gemiddelde metallisatie van die hele korrel. Daar kan gesien word dat in die geval daar geen verhittingseffek is nie. Die reaksie begin binne die eerste paar sekondes plaasvind. Dit is omdat die temperatuur van die korrel heel gou 900°C verbystek. Daarna is die reaksieverloop taamlik soortgelyk aan die normale geval. Alhoewel die reaksies gouer begin, is die algehele tempo oor die volle reaksietyd stadiger as in die normale geval. Dit veroorsaak dat 90% metallisatie na ongeveer dieselfde tyd bereik word. Dit blyk dus dat al word die geleidingsvermoë tot oneindig verhoog dit bitter min effek het op die tyd nodig om die reaksies te voltooi.

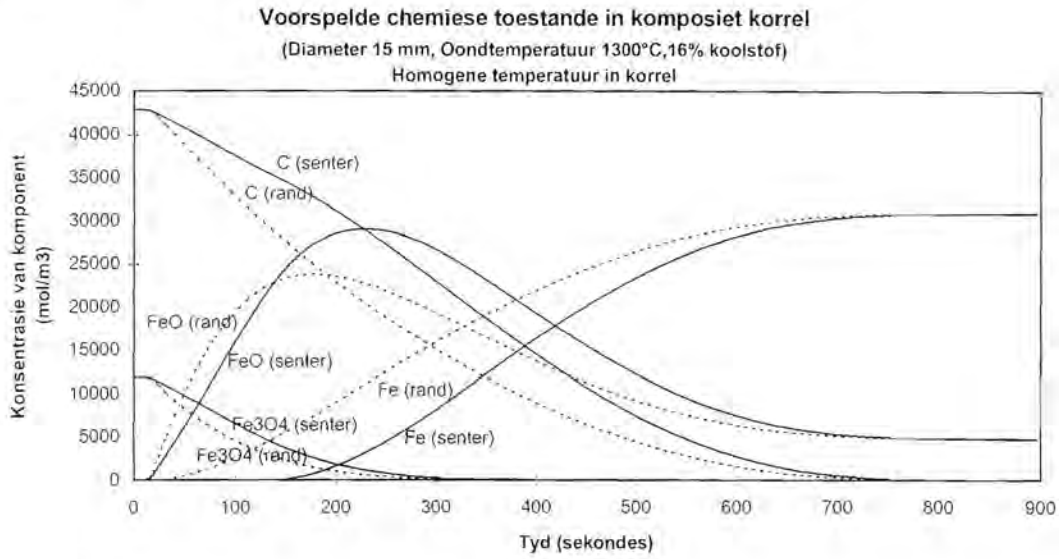
Temperatuur: (Figuur 6-11)

Die temperatuur verloop is baie dieselfde as in die normale geval. Dit is net aanvanklik heelwat hoër en daarna naby aan of laer as die gemiddelde temperatuur van die normale geval. Soos wat die Boudouardreaksie tempo optel met toename in temperatuur plat die temperatuur beide op die senter en op die rand van die korrel af. Wanneer die vergassingstempo afneem, begin die temperatuur weer skerper toe te neem totdat dit eindelijk die oondtemperatuur asimptoties nader.

Fraksie koolstofmonoksied in gas(X_{CO}): (Figuur 6-15)

Die X_{CO} baie styg skerp saam met die ewewigsdruk van die Boudouardreaksie omdat die temperatuur baie vinnig toeneem, solank daar nog geen merkbare reduksiereaksies is nie. Wanneer die reduksiereaksies begin is die tempo heelwat hoër as die van die Boudouard. Op die rand van die korrel word die X_{CO} nie soveel verlaag nie. Hier vind die Boudouard reaksie ietwat vinniger plaas as in die senter. Soos wat die koolstofhoeveelheid afneem (Figuur 6-14) neem die tempo van die Boudouardreaksie ook en daal nader die X_{CO} al meer die ewewigs X_{CO} van die wustiet reduksie. Alhoewel daar nou nie temperatuurverskil tussen senter en rand is nie, is daar steeds 'n geredelik verskil in chemiese samestelling.

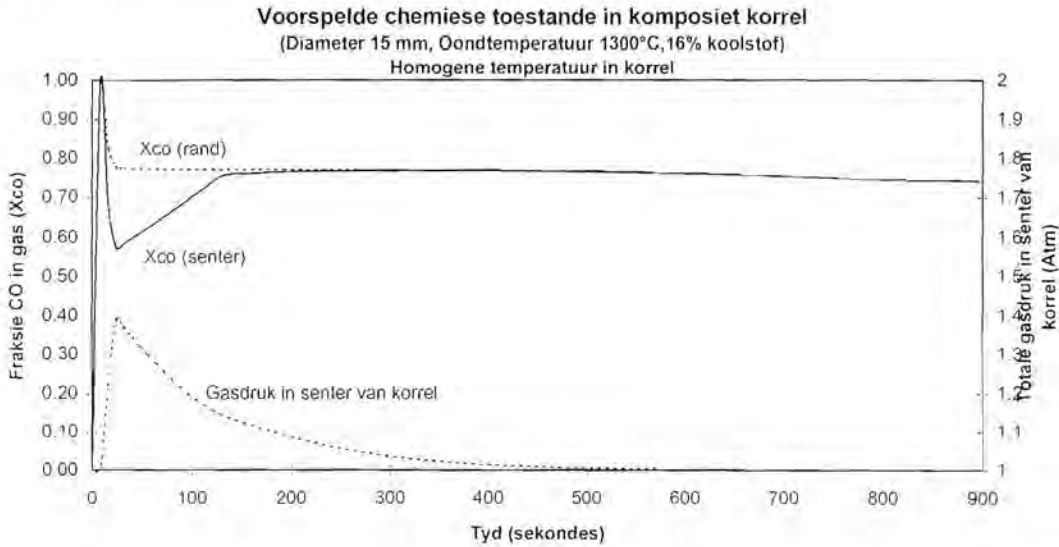
Figuur 6-14 Homogene temperatuur model



Totale Druk (Figuur 6-15)

Alhoewel daar geen temperatuurverskil is nie ontwikkel daar 'n netto hoeveelheid gas orals in die korrel. Die druk wat so opbou is genoeg om die Boudouard reaksie te vertraag. Die rede is dat die Boudouard reaksie produseer twee mol gas vir elke een mol gas wat dit verbruik. Omdat die Boudouardreaksietempo deur 'n vergelyking beskryf word wat afhanklik is van die partiële CO druk word dit word volgens Le Chatelier se beginsel dus vertraag as die totale druk toeneem.

Figuur 6-15 Homogene temperatuur model



6.2.3.4 Konstante temperatuur in korrel

In hierdie hipotetiese geval is dieselfde tempokonstantes en ander modelparameters weereens gebruik

Die korrel is egter dadelik by 1300°C geplaas en verder is daar geen energiebalans in die model ingesluit nie. Die temperatuur bly dus op 1300°C. Dit is ekwivalent daaraan dat enige hitte wat deur reaksie benodig word onmiddellik beskikbaar is. Soos gesien kan word in Figuur 6-10 het dit 'n baie drastiese effek op die algehele reaksietempo. Die tyd nodig om die reaksies te voltooi word omtrent 'n derde minder.

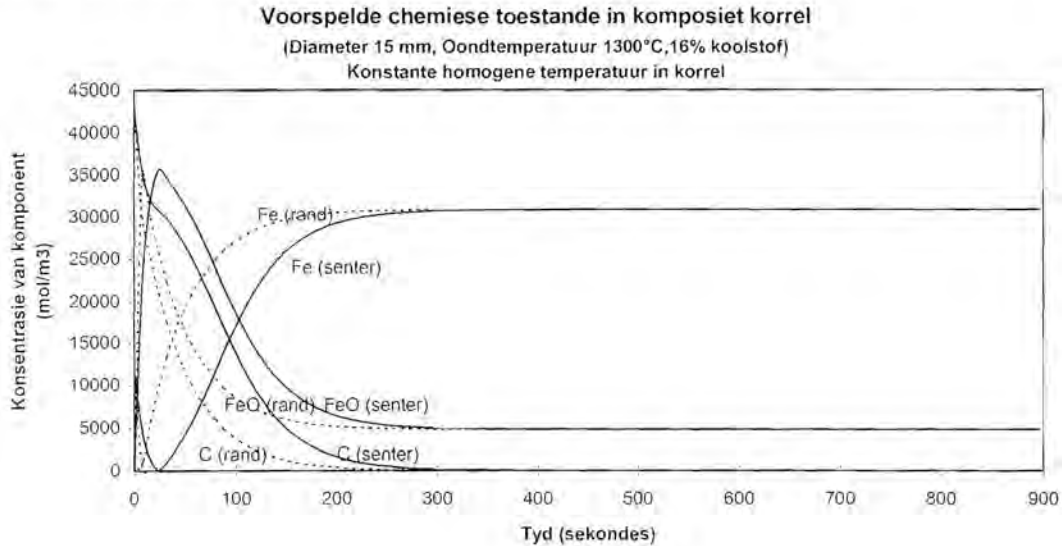
Volgens die figuur lyk dit of die fraksie reduksie by 'n hoër vlak begin as in die ander gevalle, maar dit is eintlik die vlak waar al die magnetiet omgesit is na wustiet. Die tyd waarin dit plaasgevind het is nie so duidelik op die tydskaal wat gebruik is nie.

Reaksieverloop:

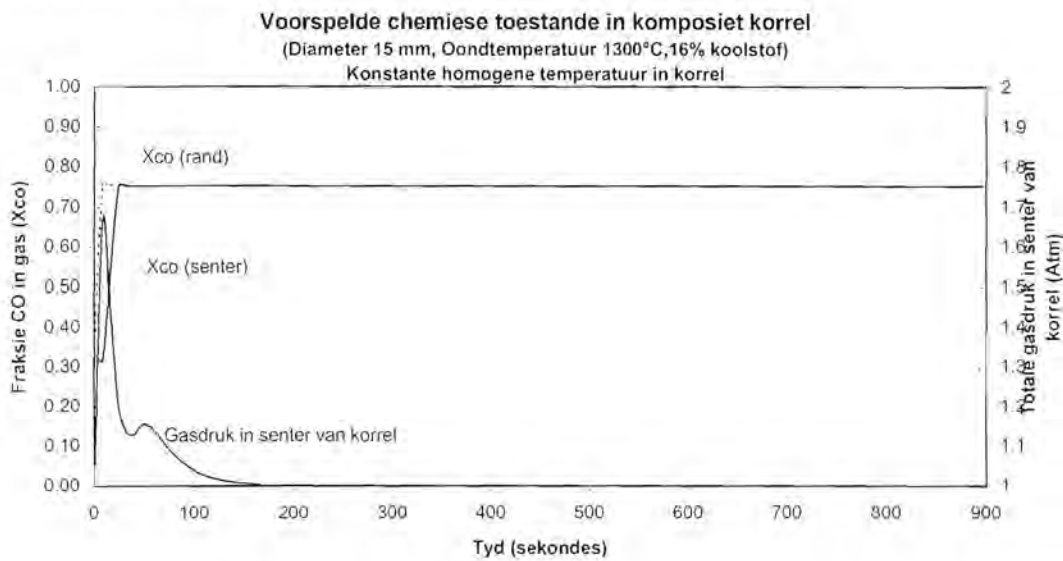
Daar is in die geval nog 'n veel groter verskil tussen die chemie in die senter en op die rand van die korrel (Figuur 6-16). Dit is as gevolg van die baie hoë druk (Figuur 6-17), wat weer die gevolg is van die hoë reaksietempo's

Daar ontwikkel so 'n groot gasdruk in die geval dat die korrel moontlik sal opbreek.

Figuur 6-16 Konstante temperatuur model



Figuur 6-17 Konstante temperatuur model



Uit voorafgaande bespreking blyk dit dus dat die tempo waarteen hitte aan die korrel verskaf word 'n groot perk plaas op die algehele reaksietempo. Die tempo waarteen hitte oorgedra word na die korrel word deur hoofsaaklik drie faktore bepaal:

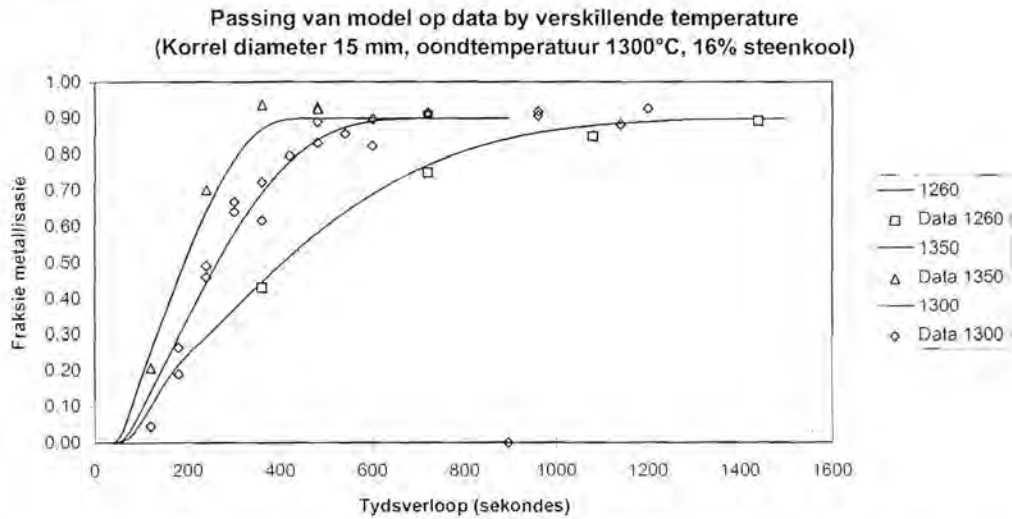
- die verskil tussen oondtemperatuur en korreloppervlak
- die emisiwiteit van die oppervlak.
- die grootte van die oppervlak

Prakties kan die effek wat elk van die faktore het aangetoon word in die volgende drie paragrawe.

6.2.3.5 Oondtemperatuur

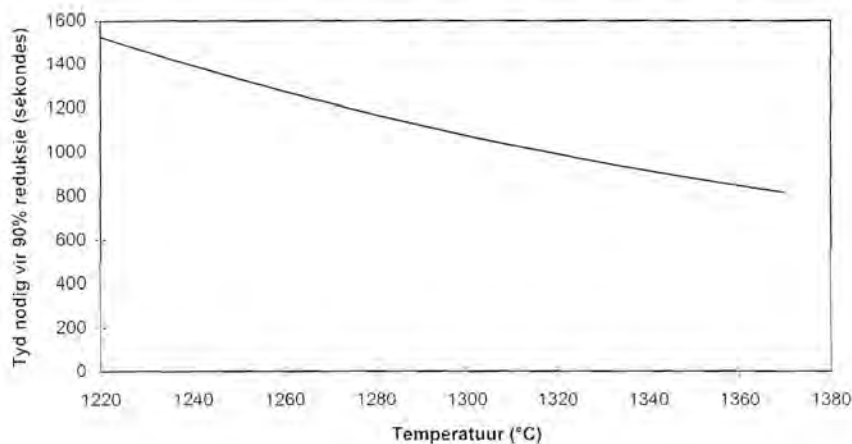
Deur die oondtemperatuur te verhoog word die verskil tussen die oond en oppervlaktetemperature verhoog. Die tempo word op twee wyse hierdeur bevoordeel. Eerstens deur dat die oondtemperatuur hoër is kan die korrel 'n hoër temperatuur bereik waarin die endotermiese reaksie "in balans" is met die tempo waarteen hitte verskaf word. Tweedens is die tempo van al die reaksies hoër by hoër temperature. Die effek word ondersteun deur eksperimentele resultate (Figuur 6-18) Hierdie resultaat kan ook deur die model geïnterpoleer en op 'n ander wyse voorgestel word (Figuur 6-19)

Figuur 6-18 Effek van oondtemperatuur op algehele reaksietempo



Figuur 6-19 Effek van Oondtemperatuur op algehele reaksietempo

(16% C, 15mm korreldiameter)

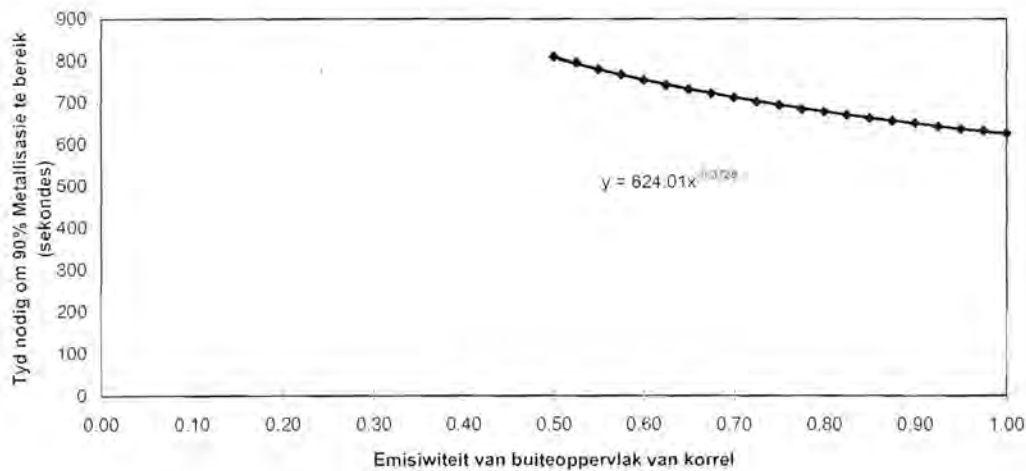


6.2.3.6 Emisiwiteit

Alhoewel dit moeilik is in die praktyk om die emisiwiteit van die korrels te verander is met die model getoets wat die effek is as dit gevarieer word vir waardes wat wissel van 0.5 tot 1.0. Die resultate is vir 'n korrel met diameter 15 mm en met 'n oondtemperatuur 1300°C. Die ander model parameters is soos in hoofstuk 4 gegee word. . Figuur 6-20 toon aan dat 'n halvering van die emisiwiteit en dus in effek die tempo waarteen hitte deur straling oorgedra kan word 'n 25 % effek op die totale reaksietempo het. Dit ondersteun die gevolgtrekking dat die tempo van hitteoordrag na die korrel toe 'n sterk beperking plaas op die algehele reaksietempo.

Figuur 6-20 Effek van verandering van emisiwiteit op algehele reaksietempo

Oond temperatuur 1300°C 17% Koolstof, Sferiese korreldiameter 15 mm

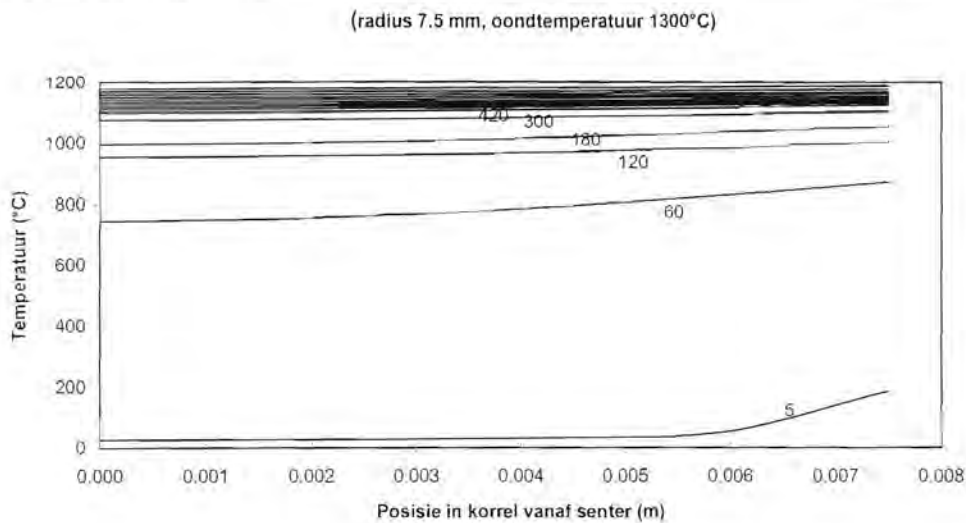


6.2.3.7 Geometriese vorm (Of effektiewe blootgestelde area)

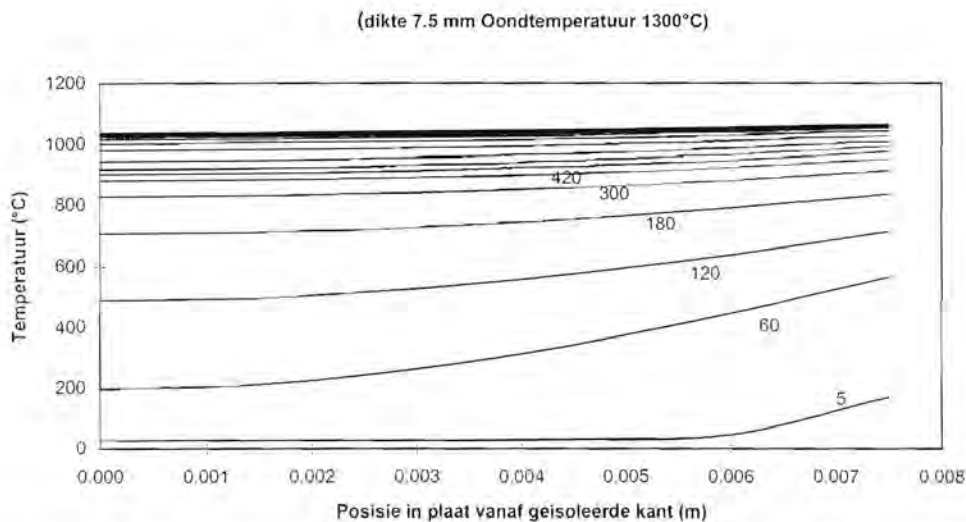
Die effek van die keuse van die geometrie waarin die komposiet is word veral duidelik geïllustreer deur die verskil in die grootte en verandering van die temperatuurprofiel waar te neem tussen plaat en sferiese geometrie.

Die plaat geometrie is as volg opgestel: Die materiaal word op plat vlak geplaas wat volkome geïsoleerd is. Dit word dan van die een kant af verhit op dieselfde wyse as die sfeer.

Figuur 6-21 Verandering in temperatuurprofiel met tyd in sferiese korrel



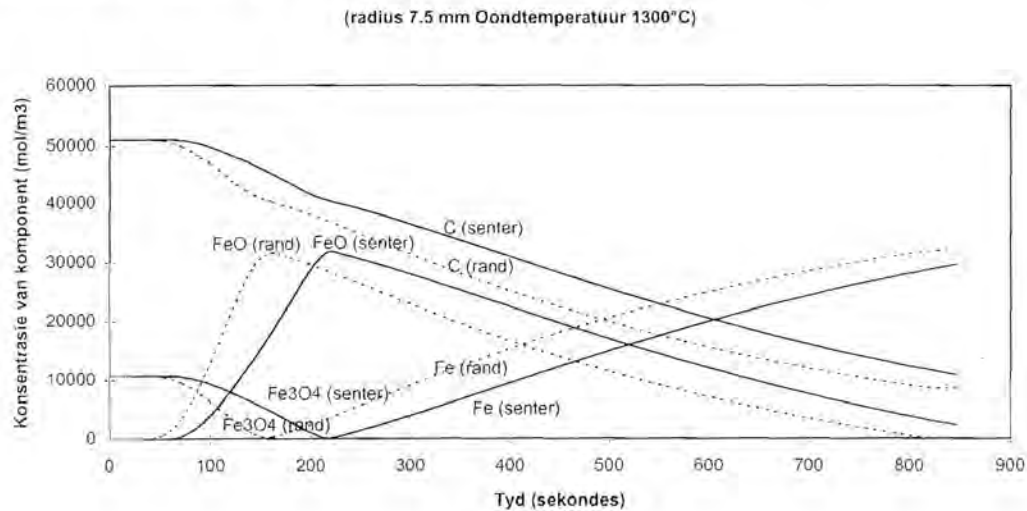
Figuur 6-22 Verandering van temperatuurgradiënt in komposiet plaat met tyd



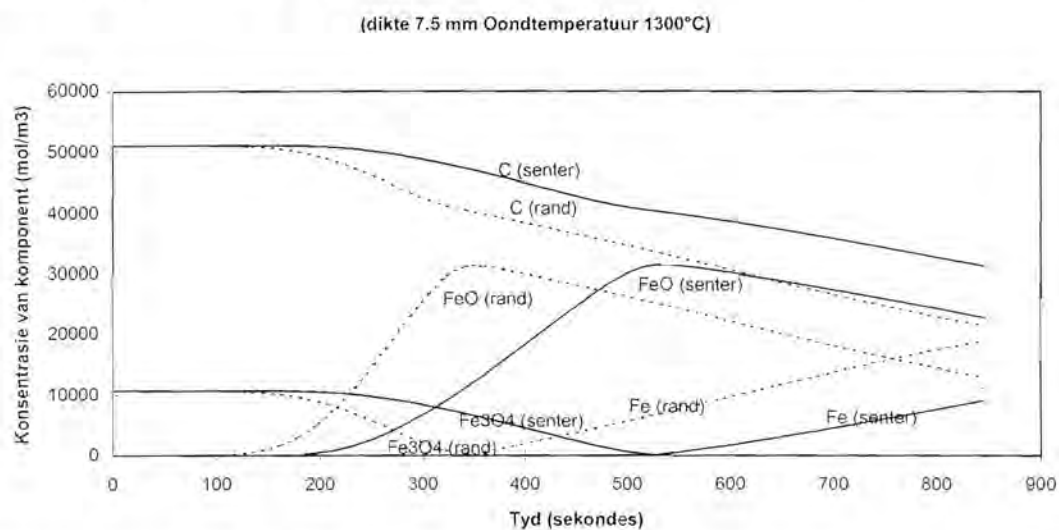
Die rede vir die verskil in gedrag is dat die plaat geval 'n baie groter volume tot oppervlak verhouding het op elke punt in die komposiet van buit af. Dit veroorsaak dat die plaat geval nie net langer neem om dieselfde temperature te bereik nie maar dat daar ook sterker temperatuurgradiënte ontwikkel. Met die silindriese geometrie is

die situasie beter as die plaat geval maar steeds swakker as die sferiese geval. In die praktyk waar die korrels op 'n bed gelaai word, en van een kant af verhit word, neig die hitteoordrag om meer soos die plaat geval op te tree. Dit is dus 'n aspek wat inderdaad aan aandag gegee moet word soos reeds in paragraaf 3.4.4 Hierdie verskil in geometrie het 'n nog groter effek in die chemiese situasie in die korrel. Dit kan gesien word deur die resultate vir plaat en sferiese geometrie te vergelyk in die volgende vier figure:

Figuur 6-23 Chemiese toestande in sferiese komposiet met verloop van tyd



Figuur 6-24 Chemiese toestande in plaatvormige komposiet met verloop van tyd

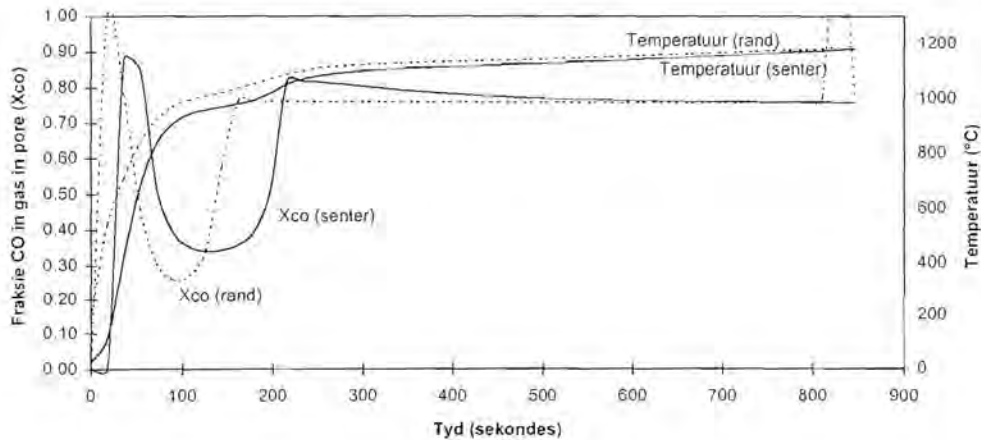


Eerstens word gemerk dat in die plaat geval daar 'n heelwat langer "verhittingstydperk" is. Dit is omtrent twee maal so lank as met die korrel. Al die chemiese reaksie vind ook omtrent die helfte so vinnig plaas. Daar is 'n groter verskil in samestelling tussen binne en buite. Dit is as gevolg van die groter temperatuurverskil wat ontstaan tussen binne (of geïsoleerde) kant en blootgestelde

kant. Die langer tyd wat die "binnekant" van die plaat by 'n hoër gasdruk is dra ook veral hiertoe by.

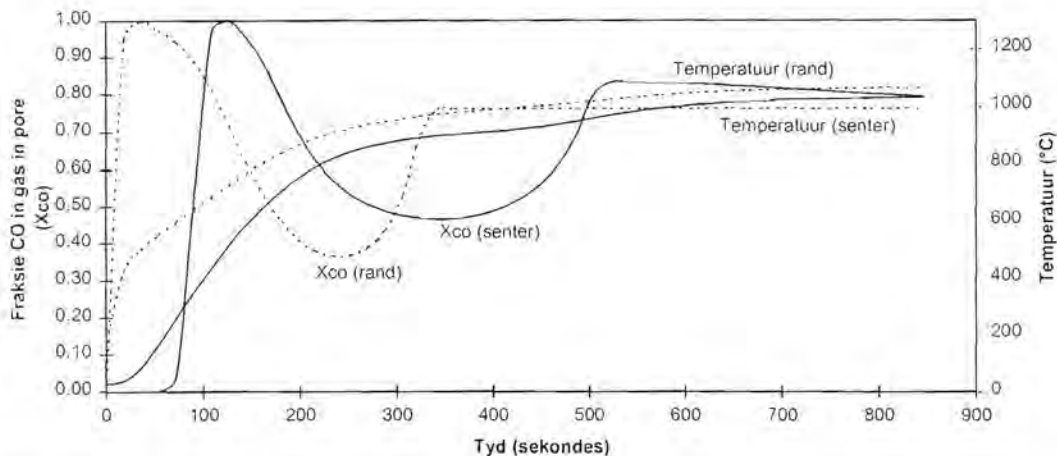
Figuur 6-25 Chemiese toestande in sferiese komposiet met verloop van tyd

(radius 7.5 mm Oondtemperatuur 1300°C)



Figuur 6-26 Chemiese toestande in plaatvormige komposiet met verloop van tyd

(dikte 7.5 mm Oondtemperatuur 1300°C)



Bogenoemde figure toon duidelik die groot verskil in gedrag tussen plaat en sferiese geometrie. Met die plaat geval is daar heelwat groter verskil in temperature tussen binne en buite, as wat met die sferiese korrel die geval is. Verloop van die gassamestelling is ook soos die chemiese samestelling omtrent die helfte stadiger as met sferiese geometrie.

Bogenoemde waarnemings dui alles daarop die algehele reaksietempo drasties verbeter as die blootgestelde area tot volume verhouding ge-optimeer word. Aangesien hitteoordrag na die korrel 'n direkte funksie is van blootgestelde oppervlakarea, bevestig dit dat hitteoordrag na die korrels die algehele tempo beperk.

6.2.3.8 Geleidingsvermoë

Die geleidingsvermoë is een van die belangrikste faktore wat die temperatuurgradiënt in die korrel bepaal. Die faktore wat dit bepaal verander met tyd en verskil tussen die senter en die rand van die korrel.

Die faktore:

Temperatuur:

Soos die temperatuur verhoog, verhoog die geleidingsvermoë ook. In Figuur 6-27 verdubbel dit omtrent in die eerste 75 sekondes. Hierdie aanvanklike heelwat laer geleidingsvermoë aan die begin is die oorsaak van die sogenaamde verhittingseffek. Die korrel begin eers sigbaar te reageer na ongeveer 100 sekondes.

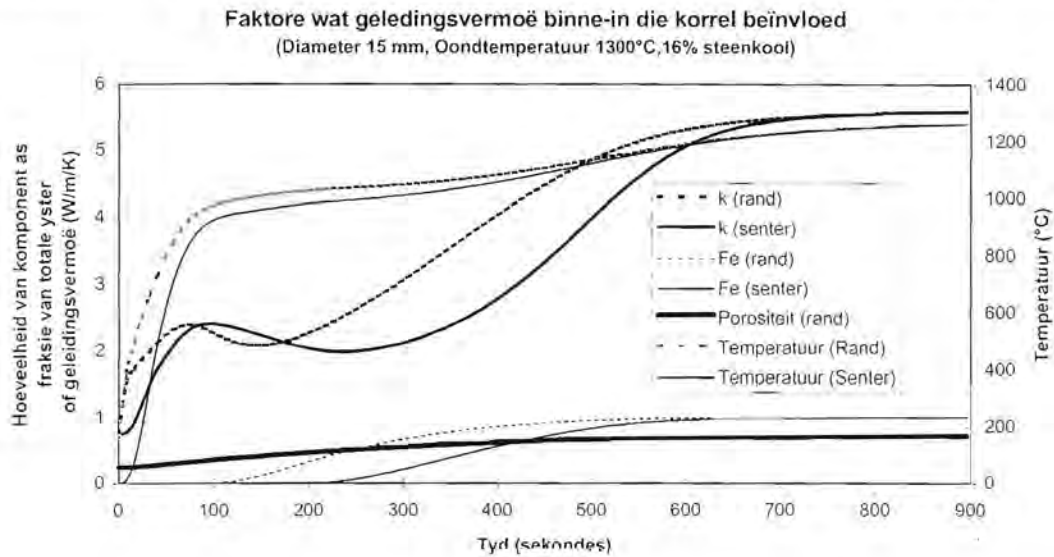
Porositeit:

Soos wat die reduksie reaksie begin en ook die Boudouard reaksie, raak die koolstof opgebruik. Die porositeit verhoog dus drasties soos wat die reaksies verloop. Dit het 'n negatiewe uitwerking op die geleidingsvermoë. In die senter verlaag dit heelwat

Metalliese yster:

Die Metalliese yster wat vorm het gemiddeld 'n heelwat beter geleidingsvermoë as die res van die materiaal. Soos wat al meer metaal gevorm word werk dit die effek van toenemende porositeit al meer teë. Vanaf die stadium dat 25% van die metaal gevorm het, oorheers die effek. Die geleidingsvermoë styg heelwat totdat dit weer 'n funksie van temperatuur nader wanneer al die metalliese yster gevorm het. Waar die temperatuur na die voltooiing van die reaksies nog styg, neem die geleidingsvermoë nog 'n bietjie toe. Daar kan ook gesien word dat die verskil in hoeveelheid metaal wat op 'n punt gevorm is 'n groot effek op die geleiding het.

Figuur 6-27 Veranderinge in geleidingsvermoë met tyd



Die modelberekeninge toon aan dat gedurende die reaksieverloop die gemiddelde geleidingsvermoë van die komposiet materiaal omtrent vervierdubbel. Die belangrikste oorsaak is die hoë geleidingsvermoë van die metaliese yster wat vorm.

Die waarde is egter voldoende sodat daar in die geval van die sferiese korrels van diameter kleiner as 15 mm nie 'n noemenswaardige temperatuurgradiënt is nie. (Sien ook Figuur 6-13) Die geleidingsvermoë is direk gekoppel aan reaksieverloop maar aangesien daar nie groot temperatuurverskille in dié korrels is nie is hitteoordrag in die korrels nie beperkend op die tempo nie.

Die praktiese implikasie is dat nie soveel sal help om te probeer om die geleidingsvermoë van die korrels van die grootte te verbeter om die algehele reaksietempo te verhoog nie.



6.2.3.9 Grootte van korrels

Met die grootte van die sferiese korrels is hitteoordrag in die korrels 'n weglaatbare effek maar met die groter silindriese korrels is daar duidelike temperatuurgradiënte in die korrel. Met groter korrels raak die tempo van hitteoordrag binne die korrels al hoe belangriker faktor wat die totale reaksietempo betref. Hierdie effek word geïllustreer deur Figuur 6-6.

6.2.3.10 Aanvanklike porositeit

Die aanvanklike porositeit het 'n driedubbele effek deurdat 'n verlaagde porositeit gasvloei in korrel vergemaklik, die geleidingsvermoë verlaag en maar verhouding van massa in korrel tot blootgestelde buite-area verhoog. Die modelresultaat toon dat die effekte mekaar in 'n mate uitkanseler deurdat daar nie 'n groot verandering in algehele tempo is met 'n verandering in porositeit van 20 na 35% nie.

6.2.4 Gasdruk in die korrel

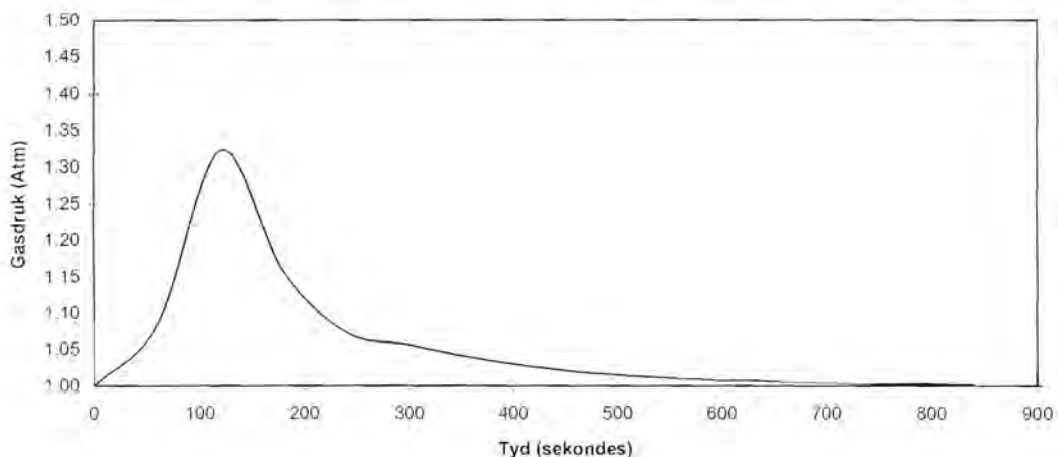
Die netto produksie van gas, die aanvanklik taamlik beperkte deurlaatbaarheid van die gas en die toename in die temperatuur van die korrel het tot gevolg dat 'n taamlike gasdruk in die korrels opbou. Dit bereik 'n maksimum aan die begin van die tyd wanneer die meeste gas geproduseer word. In Figuur 6-28 kan gesien word dat nog voor dat daar reaksies begin, daar reeds druk ontwikkel. Dit is as gevolg van toename in temperatuur. Die druk neem daarna skerp toe tot 'n piek. Dit is wanneer die reaksies 'n maksimum tempo bereik. Soos wat die proses verloop word die koolstof opgebruik en die digtheid van die vorm waarin die yster is neem ook af. Sodoende neem die porositeit baie toe. Die vergemaklik die vloei van gas heelwat. Hierdie "oopgaan" van die korrel verklaar dan die skerp afname in druk. Daarna neem die druk af saam soos wat die tempo van die reaksies afneem. Op die stadium wat die reaksies voltooi is, is die drukverskil ook weg. Figuur 6-29 toon die druk as funksie van posisie na verskillende tye.

Die groot effek wat die druk het op die chemie is waarneembaar in Figuur 6-12 asook in die eksperimentele resultate Figuur 6-2 en Figuur 6-3. Die rede hiervoor is reeds in paragraaf 6.2.3.2 bespreek. Dit is inderwaarheid 'n massa-oordrag effek. Die surplus gas kan aanvanklik nie vinnig genoeg uit die binnekant van die korrel uitkom nie.

Massa-oordrag speel dus ook 'n rol in die reaksiesistiem.

Figuur 6-28 Verandering in gasdruk in senter van korrel met verloop van tyd

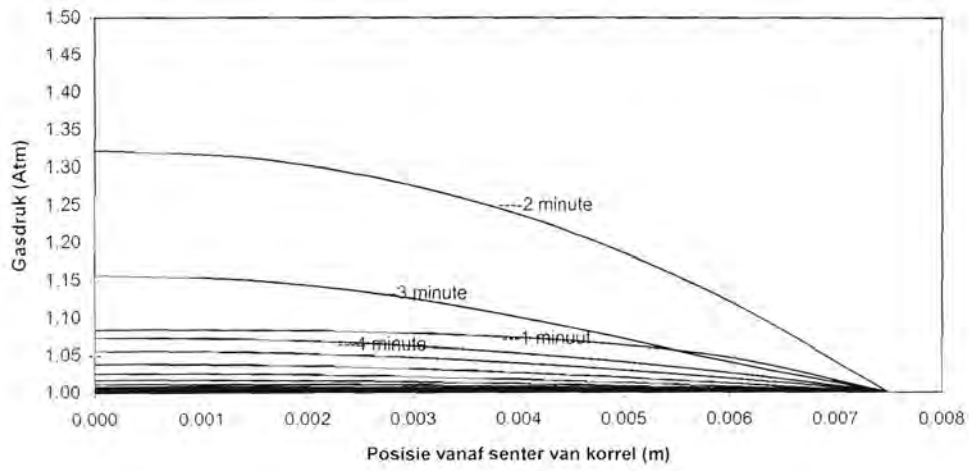
(radius 7.5 mm Oondtemperatuur 1300°C)





Figuur 6-29 Verandering van gasdruk in korrel met tyd as 'n funksie van posisie

(radius 7.5 mm Oondtemperatuur 1300°C)



6.3 Ander Effekte

6.3.1 Effek van vlugstowwe

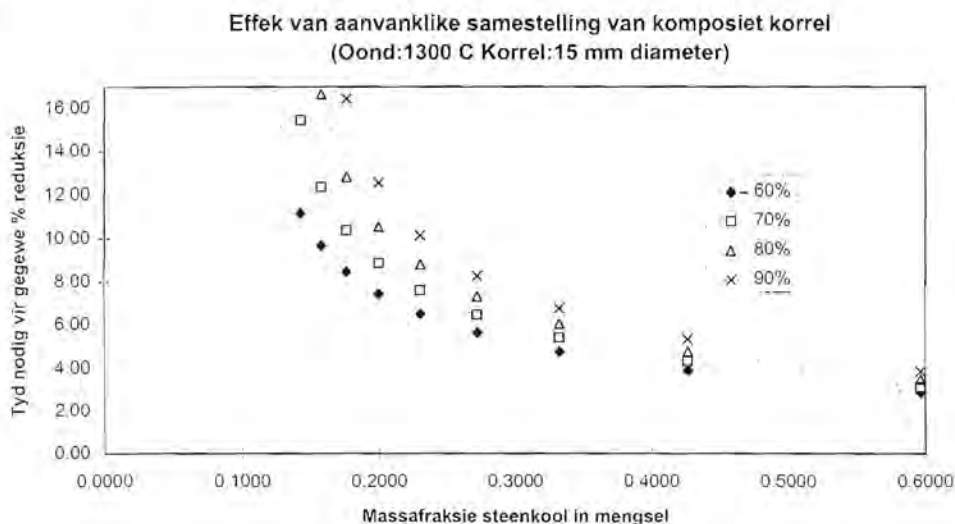
Aan die modelresultaat in word gesien dat daar nie 'n groot temperatuurgradiënt in die sferies korrels deur die model voorspel word nie. Die temperatuur is ook reeds bo die temperatuur waar daar verwag word dat die meeste vlugstowwe afgedryf word, vir die grootste deel van die tyd. Op die stadium wat die meeste reduksie plaasvind, kan daar volgens die model geen vlugstowwe meer wees wat kan deelneem aan die reaksies nie. (Sien Figuur 6-11)

Indien die afdryf van vlugstowwe in ag geneem word in die model sal dit alles plaasvind voordat noemenswaardige reduksie plaasgevind het. Dit is egter net geldig vir die gevalle waar daar nie 'n noemenswaardige temperatuurgradiënt in die korrel is nie. Met groter korrels kan die model egter nie uitspraak lewer oor die gedrag van vlugstowwe nie.

6.3.2 Aanvanklike samestelling

Die aanvanklike samestelling het die belangrikste effek op die finale samestelling van die produk wat betref swael en onsuierhede. Die vlak van metallisasie of finale koolstofinhoud word natuurlik ook hierdeur bepaal. Figuur 6-30 toon die tyd nodig om 'n verskillende vlakke van reduksie te bereik 'n Langer tyd beteken 'n laer algehele reaksietempo. Die grafieke toon asimptotiese gedrag soos verwag kan word uit die stoichiometrie. Solank as wat daar onvoldoende hoeveelheid koolstof beskikbaar is word die finale vlak van reduksie beperk daardeur.

Figuur 6-30 Byvoeging van ekstra koolstof



7. Gevolgtrekkings

Die studie toon aan dat 'n wiskundige model suksesvol aangewend kan word om die kinetika in 'n reagerende komposiet korrel te beskryf.

Die studie toon ook dat die tempo van hitteoordrag na en in die komposiet materiaal belangrike faktore is in die ontwerp en optimering van prosesse wat van komposiet materiaal gebruik maak.

Daar is gevind dat by korrels van die grootte wat getoets is hitteoordrag in die korrels nie beperkend is op die algehele reaksietempo nie. Volgens die modelvoorspellings is die temperatuurgradiënte in die korrel klein. Die studie toon ook aan dat die ontwikkeling van gasdruk binne die komposiet materiaal 'n belangrike invloed het op die chemiese samestelling daarvan. Daarvolgens kan die nie-homogene chemiese samestelling in die sferiese korrel verklaar word. Die bestaan van groot temperatuurgradiënte in die groot silindriese korrels toon aan dat in die groot korrels hitteoordrag in die korrels die algehele reaksietempo beperk.

Die tempo van die Boudouard reaksie speel egter ook 'n beduidende rol. Dit kan gesien word aan die hand van die beduidende effek wat die keuse van reduseermiddel het op die algehele reaksietempo (paragraaf 5.2.3.3). Dit word ook geïllustreer deur die modelresultaat in paragraaf 6.2.2.1

Volgens die berekende temperatuurverandering met tyd in die komposiet sferiese korrels is dit onwaarskynlik dat die vlugstowwe noemenswaardig aan die reaksies deelgeneem het omdat die temperature in die korrel reeds goed bo die temperatuur is waar vlugstowwe afgedryf word voordat enige noemenswaardig reduksie kan begin plaasvind.

Dit blyk uit die resultate dat swael is 'n wesentlike probleem in die tipe reaksiesisteme omdat omtrent alles daarvan in die produk herwin word.

8. Literatuurlys:

Abel P.R, Waters B.J, Koenig P.C, Squires R.G, Laurendeau N.M, *Reduction in accessible surface area and reactivity of a microporous coke upon catalyst addition,* FUEL, 1985, Vol 64, May, pp.613-615

Akiyama T, Ohta H, Takahashi R, Waseda Y. en Yagi J. *Measurement and Modeling of Thermal Conductivity for Dense Iron Oxide and Porous Iron Ore Agglomerates in Stepwise Reduction,* ISIJ INTERNATIONAL Vol 32 (1992), Nr 7, pp. 829 - 837

Balacerek T, *Midrex plans first commercial-scale Fastmet plant,* 13 August 1998, Metals Bullitin

Bandyopadhyay D. en Ahindra Ghosh, *Validity of rate equation based on Langmuir-Hinshelwood mechanism for gasification of carbon - a reappraisal,* Steel Research Vol 67 (1996) Nr.3

Chiu, Y. F., *Study of eoke petrography and factors affecting coke reactivity,* Ironmaking And Steelmaking, 1982, Vol 9, No 5, pp. 193-199

Chiu, Y-F and Hong, M-T, *Coke Reactivity: Effect of Fe_2O_3 and K_2CO_3 additions to the coal charge before carbonization,* FUEL, 1985, Vol 64 July, pp1007-1010

Donskoi E, D.L.S. McElwain, F. Lui, *Moddeling of FASTMET™ Process* Queensland University of Technology, School of Mathematics , 1996

Fogler H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering,* Tweede uitgawe, Prentice-Hall International Editions, 1992

Freund, H, *Kinetics of carbon gasification by CO_2 ,* FUEL, 1985, Vol 64, pp 657-660

Fruehan, R.J. *The rate of reduction of iron oxides by carbon.* Metall. Trans. B, vol 8B. 1977. pp 270-286

Hoffman G.E, Harada T, *A Status Report on the FASTMET™ Process From the Kakogawa Demonstration Plant,* Iron and Steel Maker, May 1997

Holman J.P, *Heat Transfer SI Metric Edition,* McGRaw-Hill, 1998

Hyslop W. *Carbon Solution and Coke Quality,* The Coke Oven Managers Yearbook, 1980, pp 131 - 152

Iwanaga, Y. and Takatani, K., *Mathematical Model Analysis for Oxidation of Coke at High Temperature,* ISIJ International, Vol 29 (1989) Nr 1, pp 43-48

- Kasai, A., Murayama, T., en Ono, Y.,** *Measurement of effective Thermal Conductivity of Coke*, ISIJ INTERNATIONAL Vol 33(1993), Nr 6, pp. 697 - 702
- Kaye, G.W.C, Laby, T.H,** *Tables of Physical and Chemical Constants* Longman, London, 1973, ISBN 0 582 46326 2
- Lepinski, J.A. and D.C Meissner,** *Application of the Fastmet Process Based on US Conditions*, SKILLINGS' MINING REVIEW, 22 Februarie 1992, pp. 4-6.
- Lepinski, J.A,** *A Midrex Technology Update: The FASTMET Process*, Direct from Midrex 4th Quarter 1992.
- Matthew S.P, Hayes P.C,** *In Situ Observations of the Gaseous Reduction of Magnetite*, Metallurgical Transactions B, Vol 21B, February 1990, pp.141-151
- Matthew, S.P, Hayes, P.C,** *Microstructural Changes Occuring during the Gaseous Reduction of Magnetite*. METALLURGICAL TRANSACTIONS B Vol 21B Feb 1990, pp 153-172
- Miura, Y.** The Coke Oven Managers Yearbook, 1978, p 292
- Nishioka K., Murayama T. en Ono Y.,** *Estimation of Effective Thermal Diffusivity of Porous Solid Using Data for Image Processing*, ISIJ INTERNATIONAL Vol 36(1996), Nr 2, pp. 150 - 155
- Patrick J.W. and Wilkinson H.C.** *Coke Reactivity*, The Coke Oven Managers Yearbook, 1980, pp 191 - 219
- Ramivex W.F,** *Computational Methods for Process Simulation*, pp 6-9, 1989
- Rao Y.K en Jalan B.P.,** *A Study of the Rates of Carbon-Carbondioxide Reaction in the Temperature Range 893°C to 1050°C* , Metallurgical transactions, Vol 3, September 1972 pp 2465-2477
- Rao, Y.K,** *The kinetics of the reduction of hematite by carbon*, Metall Trans., vol 2, 1971, pp. 1439-1447
- Riggion, J.M, Cohen, E, Lang, C,** *The Development of a Pelletizing Process for Fine Iron Ores*, JOURNAL OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE, May 1954, pp.60-63
- Seaton. C.E, Foster, T.S. and Velasco, J.** *Reduction Kinetics of Hematite and Magnetite Pellets containing Coal Char*, ISIJ Transactions, Vol 23, 1983, pp 490-496
- Sharma, T.,** *Reduction of iron ore fines with coal fines*, Ironmaking and Steelmaking, Vol 20 No 5, 1993, pp. 362 - 265

Stephenson R.L, Smailer Ralph M. *DIRECT REDUCED IRON Technology and Use*, 1980, The Iron and Steel Society of AIME,

Sun S and Lu W-K, *A Study of Kinetics and Mechanisms of Iron Ore Reduction in Ore/Coal Composites*, STEELMAKING CONFERENCE PROCEEDINGS, Canada, 1996, pp 641 - 648,

Sun S and Lu W-K, *Mathematical Modelling of Reaction in Iron Ore - Coal Composites*, ISIJ INTERNATIONAL Vol 33. ,1993, Nr 10, pp. 1062 - 1069.

Sundarmurti N.S, Rao, V, *Effect of Firing Temperature and Porosity on Thermal Conductivity and Difusivity of Iron Ore Pellets*, ISIJ International Vol 36, (1996), No 8, pp 991-999

Szekely J, Aderibigbe D.A, *Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace Performance*, Ironmaking And Steelmaking 1981, Nr 4, pp. 420 - 429

Szekely J, Aderibigbe D.A, *Studies in Coke Reactivity: Part 2 mathematical model of reaction with allowance for pore diffusion and experimental verification*, Ironmaking And Steelmaking 1982, Nr 1 pp 32 - 43

Szekely J, Evens J.W, Hong Yong Sohn, *Gas-Solid Reactions*, 1976, ACADEMIC PRESS, London

Theron, J.A., *Swaelverdeling gedurende die direkte reduksie van ystererts*, Verhandeling, Universiteit van Pretoria, 1985

Van Niekerk ,W.H. Vegter N.M and Botha A.J. *Carbotermic Reduction of Pelletized Electric-arc-furnace Dust*, SAIMM, 1994, vol 2, pp. 35-43

Whitaker S. *Forced Convection Heat-Transfer Correlations for Flow in Pipes past Flat Plates, Single Cylinders, Single Spheres, and Flow in Packed Beds and Tube Bundles*, AIChE J. Vol 18 (1972), pp. 361

Wynnyckyj, J.R, McCurdy W.A. *Causes of the Shell and Core Structure and Layered Inhomogeneity in Iron Ore Pellets*, METALLURGICAL TRANSACTIONS Vol. 5 Okt 1974, pp.2207-2215

Zamalloa M., Ma D. en Utigard, T.A. *Oxidation Rates of Industrial Cokes with CO₂ and Air*, ISIJ International, Vol 35 (1995) Nr. 5 pp 458 - 463