



C10021  
68969

P1019  
4355

Bibliotheek TU Delft  
P 1019 4355



C 216896

1019 235

OVER HET VERWERKEN VAN TINERTSEN.

# OVER HET VERWERKEN VAN TINERTSEN.

---

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP

AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

**W. K. BEHRENS, O.I.,**

HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER WEG- EN WATERBOUWKUNDE,

VOOR DEN SENAAAT TE VERDEDIGEN

OP

WOENSDAG 5 NOVEMBER 1913,

DES NAMIDDAGS TE 3 UUR,

DOOR

**JAN RUEB,**

CIVIEL- EN MIJNINGENIEUR,

GEBOREN TE ROTTERDAM.

---



Drukkerij Mouton & Co., Den Haag 1913.

84

*De gelegenheid, die de voltooiing van dit proefschrift mij geeft, grijp ik gaarne aan, om mijn welgemeenden dank te betuigen aan allen, die tot mijne wetenschappelijke vorming hebben medegewerkt.*

*Voor al U, hooggeachte promotor Vermaes, geldt deze dank. Het voorrecht gedurende een tweejarig tijdvak onder Uwe leiding, als assistent werkzaam te zijn, was voor mij van zeer groote beteekenis.*

*Niet minder verplicht ben ik U voor den krachtigen steun mij bij de bewerking van dit proefschrift verleend. Uw groote hulpvaardigheid en Uwe hartelijke belangstelling in alles wat met mijn onderzoek in verband stond, blijven bij mij in dankbare herinnering.*

## INHOUD.

---

	Blz.
INLEIDING . . . . .	XI
HOOFDSTUK I. <i>Over de verliezen, geleden bij de concentratie van tinertsen en bij de reductie der verkregen tinertsconcentraten door kool</i> . . . . .	1
A. Verliezen bij de concentratie van alluviale ertsen . . . . .	4
B. Verliezen bij de concentratie van gangertsen . . . . .	8
C. Verliezen bij de versmelting van tinertsconcentraten . . . . .	14
HOOFDSTUK II. <i>Analyse methoden en resultaten. Materiaal</i> . . . . .	33
HOOFDSTUK III. <i>Smeltproeven</i> . . . . .	46
A. Algemeene opmerkingen . . . . .	46
B. Smeltproeven met erts afkomstig van den tinertsgang te Garoe Madang, district Manggar, Billiton . . . . .	49
C. Smeltproeven met een tinslak van Europeesche herkomst . . . . .	57
D. Theoretische beschouwingen naar aanleiding van de proeven met Garoe Medang erts en Europeesche slak . . . . .	62
E. Invloed van het tingehalte der charge op het rendement . . . . .	69

	Blz.
F. Smeltproeven met tinertsconcentraat . . . . .	72
G. Samenstelling van den tinijzersteen . . . . .	80
H. Beschouwingen omtrent de resultaten der smeltproeven met tinertsconcentraat . . . . .	85
I. Toevoeging van kool . . . . .	89
HOOFDSTUK IV. <i>Verwerking van den tinijzersteen op tin</i>	92
HOOFDSTUK V. <i>Conclusies. Practische toepassing van het procédé . . . . .</i>	113
Tabel I . . . . .	127
Tabel II . . . . .	128
Tabel III . . . . .	129
Tabel IV . . . . .	130
Tabel V . . . . .	131

## OPGAVE DER GERAADPLEEGDE LITTERATUUR.

---

- S. Fawns: Tin deposits of the world . . . . . 1907
- H. Louis: The metallurgy of Tin. The Mineral  
Industry . . . . . 1896
- H. Mennicke: Die Metallurgie des Zinns . . . . . 1910
- L. Parry: The assay of Tin and Antimony . . . . . 1906
- E. D. Peters: Modern Copper smelting . . . . . 1897
- „ : The principles of Copper smelting . . . . . 1907
- „ : The practice of Copper smelting . . . . . 1911
- C. Schnabel: Handbuch der Metallhüttenkunde . . . . . 1904
- P. J. Thibault: Metallurgy of Tin . . . . . 1908
- The Engineering and Mining Journal.
- Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië.
- Jaarverslag der tinwinning op Banka over het exploitatiejaar  
1910—1911.
- The Mineral Industry.
-

## INLEIDING.

Sydney Fawns heeft in 1907 in zijn boek „Tin deposits of the world” gezegd:

„Undoubtedly there still exists room for improvements in tin smelting, certainly one of the oldest and perhaps the most backward of present metallurgical processes.”

P. J. Thibault schrijft in 1908 in „Metallurgy of Tin”:

„Where improvements are required in the production of metallic tin from cassiterite is really in the process for destaining the slags. This is the more evident, when it is considered that a fair estimate of the amount of tin thrown away with slags every year, shows the amount to be at the very least 10,000 tons of metallic tin.”

Beide uitspraken kunnen ook nu nog als juist onderschreven worden.

Vooruitgang in de metallurgie van het tin, heeft zich voornamelijk bepaald tot verbetering der, voor de versmelting der tinertsconcentraten, gebezigde ovens, waarbij het procédé ongewijzigd is gebleven. Verschillende nieuwe verwerkingsmethoden voor tinslakken werden wel is waar gepatenteerd, doch zijn grootendeels niet in practijk gebracht.

Behalve op dit belangrijke probleem der slakkenverwerking is in den lateren tijd, de aandacht der tinmetallurgen meer en meer gevestigd op het vraagstuk van de verwerking der gangtinertsen. De aanleiding daartoe is vooral geweest de enorme toename van de tinertsproductie van Bolivia, doch ook het vinden van talrijke tinertsgangen in Malakka, Australië, Billiton en elders.

De moeilijkheden, in zake dezer verwerking, worden voornamelijk daardoor veroorzaakt, dat de tinsteen in deze gangen

begeleid wordt door verschillende, veelal sulfidische mineralen, waarmede hij dikwijls innig is vergroeid.

In overeenstemming met de eeuwenoude practijk in Cornwall, tracht men uit deze gangertsen door vermaling, roosting en verwassching een zoo zuiver mogelijk tinsteenconcentraat te verkrijgen, dat dan verder versmolten wordt op de manier, die gebruikelijk is voor de concentraten uit alluviale afzettingen afkomstig.

Het rendement, dat op deze wijze, ook in Cornwall, verkregen wordt, is verre van bevredigend, in sommige gevallen slecht.

Een eigenaardige plaats neemt de verwerking der Australische Howell ertsen in, door de omstandigheid, dat deze het tin voornamelijk in den vorm van stannien bevatten, een mineraal, dat elders slechts zelden in groote hoeveelheid voorkomt. Hierdoor vormt deze verwerking een probleem vooral van lokaal belang.

Het onderwerp mijner onderzoekingen nu is geweest, na te gaan:

1°. Of een beter rendement, dan bij de gebruikelijke methoden, te verwachten zijn zal, wanneer voor de verwerking van deze gangertsen, waaronder in deze zoowel de Howell als de pyrietinsteenertsen moeten worden begrepen, een geheel nieuwe weg wordt ingeslagen, n.l. door ze direct, al dan niet onder toevoeging van pyriet en verderen toeslag, te versmelten op tinijzersteen.

2°. Op welke wijze, de, bij deze versmelting verkregen tinijzersteen, het beste verder kan worden verwerkt.

3°. Of uit de bij het gewone smeltprocédé verkregen, slakken en verderen tinafval, met meer voordeel tin kan worden gewonnen, door ze aan een dergelijke versmelting te onderwerpen, dan dit tegenwoordig mogelijk is.

4°. Of het economisch mogelijk is tinertsen, die door mechanische scheiding op hoog gehalte gebracht zijn, volgens deze methode te verwerken.

Een toevallige waarneming in het Delftsche laboratorium omstreeks het voorjaar 1906, bracht mij op het idee, dat het mogelijk zijn zou, door smelting met pyriet, tinsteen en andere

tinhoudende materialen in een verbinding of mengsel van verbindingen van tin, ijzer en zwavel om te zetten en de groote massa van het, in de charge aanwezige, tin zoodoende te winnen als tinijzersteen. De verdere verwerking van dezen tinijzersteen dacht ik mij mogelijk door extractie met zwavelnatrium oplossing en electrolyse van het verkregen sulfostannaat. Later te beschrijven proeven hebben aangetoond, dat deze werkwijze inderdaad mogelijk is.

Eerst veel later, in het voorjaar van 1909, deed ik eenige proeven, die de juistheid van mijn idee bevestigden. Hierbij bleek dat  $\text{FeS}_2$  en  $\text{FeS}$  ( $\text{FeS}_2$  was niet in voldoende voorraad aanwezig), gelijk verwacht was, tinsteen omzetten in  $\text{SnS}$ . Uit den, bij deze proeven verkregen, tinijzersteen bleek het  $\text{SnS}$ , door enkele minuten koken met zwavelnatriumoplossing, oplosbaar, ofschoon niet quantitatief.

Blik, in gesmolten  $\text{FeS}$  gedoopt, verloor zijn tin. Dit tin bleek daarna extraheerbaar door zwavelnatrium oplossing. Bij het fijnmaken van den gevormden tinijzersteen werd geen spoor metallisch tin aangetroffen.

De gebruikte temperatuur was blijkbaar niet hoog genoeg geweest, om ook het ijzer van het blik in oplossing te doen gaan.

Een verschil van meening met den mijnningenieur C. W. A. Lely, aangaande de noodzakelijkheid, om ter bereiking van een goed resultaat, bij versmelting van cassiteriet houdende ertsen, ook kool aan de charge toe te voegen, werd niet tot bevrediging van beide partijen opgelost. Voor zoover ik mij herinner, gaf een door Lely genomen proef, onder toevoeging van overmaat kool, wel een enigszins gunstiger rendement in den verkregen steen, dan door mij geconstateerd was, doch dit resultaat overtuigde mij niet van de noodzakelijkheid der kooltoevoeging.

In het midden van 1911 werden door den mijnningenieur A. G. Ferf, op last der Billiton Maatschappij, proeven gedaan, om na te gaan, of het aangegeven procédé, bruikbaar was voor de verwerking der pyritische tinertsen van de rijke ader te Garoe Medang op Billiton.

Het resultaat was ongunstig.

Tusschen Dec. 1911 en Oct. 1912 werden deze proeven door

den mijnningenieur Ch. Th. Groothoff herhaald. De resultaten van dit onderzoek werden in Mei 1913 door de Billiton Maatschappij verspreid in den vorm van eene brochure, getiteld: „Over een nieuwe verwerkingsmethode van pijriethoudende tinertsen” door Ch. Th. Groothoff. Het resultaat was opnieuw ongunstig.

In den loop van het verslag mijner onderzoekingen, zal er een enkele maal aanleiding zijn, nader op de beschouwingen, in deze publicatie vervat, terug te komen.

Thibault beschrijft, in zijn in 1908 gepubliceerd werk: „Metallurgy of Tin”, een procédé tot verwerking der Howell ertsen. De bedoeling van dit procédé is, het tin zooveel mogelijk in de slak te drijven, juist het omgekeerde dus van wat door mij beoogd wordt. Daartoe worden de stannien voerende ertsen eerst geroost. Uit het tingehalte van den, bij de latere versmelting vallenden, kopersteen, concludeerde Thibault, dat bij deze versmelting een deel der geoxydeerde stannien, weer omgezet werd in sulfide. Aan deze belangrijke waarneming werd echter door hem geen verdere aandacht geschonken.

Voor zoover ik weet, is dit alles, wat over het, door mij onderzochte, procédé van versmelting van tinhoudende materialen op tinijzersteen, bekend is of gepubliceerd geworden.

---

## HOOFDSTUK I.

### **Over de verliezen, geleden bij de concentratie van tinertsen en bij de reductie der verkregen tinertconcentraten door kool.**

Voor de beantwoording van de eerste der vier, in de inleiding gestelde, vragen, is het noodig vast te stellen, wat het rendement is, dat bij de verwerking van tinertsen, volgens de tegenwoordig gebruikelijke methoden, bereikt wordt, of bereikbaar genoemd moet worden.

Bij de vaststelling van dit cijfer, stuit men direct op moeilijkheden. In de litteratuur zijn de opgaven over dit onderwerp zeer schaarsch en dan nog om verschillende redenen weinig betrouwbaar.

Een eerste reden hiervoor, is de onnauwkeurigheid van de toegepaste methoden, om het tingehalte van ertsen en concentraten te bepalen.

Tinmetallurgen, welke met de grootte der verliezen bekend zijn konden, zijn zelden overgegaan tot publicatie hunner gegevens, terwijl de meerderheid der tinproducenten ten eenemale onbekend is met aard en grootte der aan hun bedrijf verbonden metaalverliezen, ja zelfs zich daaromtrent nauwelijks bekommert; bewijs en tevens reden van den achterlijken toestand van dezen tak der metallurgie.

Mede aanleiding tot deze achterlijke toestanden, is ook geweest de omstandigheid, dat de geëxploiteerde tinertsafzettingen, tot voor kort, voornamelijk van alluvialen oorsprong waren. Ook nu nog, zij het dan ook in mindere mate, is dit het geval. De verwerking van de daaruit verkregen concentraten volgens de, sinds vele eeuwen gebruikelijke, methode, bracht geen speciale moeilijkheden met zich mede. De eigenlijke tinproductie was daarbij in handen van Chineezen, die de middelen misten, om zich van aard en grootte der verliezen op

de hoogte te stellen of van Europeanen, die in deze in niet veel gunstiger conditie verkeerden. Bemoeienis der wetenschap met de tinmetallurgie is slechts zeer sporadisch geweest.

Het, betrekkelijk ondergeschikte, voorkomen van tinsteen als gangerts, heeft in vroeger eeuwen geen aanleiding gegeven tot wijzigingen in de metallurgie. Het voornaamste voorkomen als zoodanig, is zeker in Cornwall geweest, waar zich dan ook de, nu nog gebruikelijke, verwerkingsmethode voor gangertsen ontwikkeld heeft.

Voor zoover uit de door mij geraadpleegde litteratuur blijkt, heeft men ter plaatse echter geen juist denkbeeld omtrent de verliezen, die, bij de verwerking van het ruwe erts tot handelstín, geleden worden. Contrôle daarop bestaat, voor zoover mij bekend, niet, althans is deze zeker niet betrouwbaar. Het streeven met de, van tijd tot tijd, ingevoerde verbeteringen in de concentratie of bij de versmelting, is geweest, iets meer uit het erts te halen dan vroegere verwerkers. Hoeveel procent er uit het erts gehaald werd, bleef daarbij onbekend. Zodoende wist deze tak van mijnbouw zich ongeveer drijvende te houden en ziet men de tinproductie en het aantal werkende mijnen en smelterijen met de tinprijzen stijgen en dalen, wel een bewijs, dat met dezen tak van nijverheid aldaar in normale tijden, geen groote winsten behaald zullen worden.

Het vinden van talrijke rijke tinertsgangen in Bolivia, Australië, Tasmanië, Billiton en op andere punten der aarde, waartoe, indien er tenminste systematisch naar tinertsgangen gezocht wordt, spoedig ook Banka zal blijken te behooren, doet de verhouding tusschen het tin, afkomstig van alluviale afzettingen en tin, afkomstig uit gangertsen, steeds meer ten gunste der laatste categorie veranderen. De talrijke, buitengewoon rijke, tinertsgangen en lenzen van Billiton, maken het mogelijk, zoo niet waarschijnlijk, dat, binnen korten tijd, de ader tinproductie daar ter plaatse, de productie van tin uit de, uit deze gangen afkomstige, alluviale afzettingen, in belang zal evenaren.

De moeilijkheden, die zich bij de verwerking van al deze gangertsen voordoen, zijn van zeer verschillende soort, naarmate van hun aard en samenstelling en zullen zonder twijfel

spoedig de metallurgie van het tin een geheel ander aanzien doen krijgen.

Zoo heeft de verwerking der eigenaardige Howell ertsen uit Australië, aanleiding gegeven tot het uitdenken van een speciaal procédé, door Thibault gepubliceerd in „Metallurgy of Tin”. Men kan niet zeggen, dat door dit procédé de moeilijkheden der verwerking geheel overwonnen werden. De tegenwoordige bedrijfsleider der Conrad mijnen, B. C. Besley, deelde mij mede, dat tegenwoordig dan ook een andere weg wordt gevolgd, waarbij het erts verwerkt wordt op een tin-loodalliage met 86 % Pb, 12 % Sn en ongeveer 300 ozs. Ag per ton. Het tin wordt tenslotte van het lood gescheiden volgens een, door hem gepatenteerd, procédé, waaromtrent geen nadere gegevens werden verstrekt. Het gehalte der weggeworpen slak is 1 % Sn.

In Bolivia is tot nu toe, mede door plaatselijke toestanden, van tinmetallurgie, eigenlijk geen sprake. Haast de geheele productie van dit land, wordt in den vorm van barilla, rijk tinertsconcentraat, slechts een klein deel in den vorm van onzuiver tin, in Liverpool, Havre, Hamburg en andere Europeesche havens aangevoerd en op verschillende plaatsen, vooral in Duitschland en Engeland, verder verwerkt, al dan niet te zamen met andere ertsen. De zeer groote aftrek voor smeltekosten en tinverliezen, die deze Duitsche en Engelsche smelterijen den tinproducenten in rekening brengen, speciaal voor arme concentraten van 60 % tin en daar beneden, maakt het waarschijnlijk, dat ook de, in deze smelterijen toegepaste, procédés voor verbetering vatbaar zullen zijn.

Om een denkbeeld te geven van de grootte van dezen aftrek, zij vermeld, dat in Liverpool, tusschen 20 Aug. en 2 September 1913, Boliviaansche tinertsen zijn verkocht tegen de volgende prijzen:

41 %	£ 58. 0. 0.	per ton
48 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> %	£ 72. 0. 0.	„ „
50 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> %	£ 78. 0. 0.	„ „
55 %	£ 84. 0. 0.	„ „
59 %	£ 92. 2. 6.	„ „
60 %	£ 98. 15. 0.	„ „

62 %	£ 102.	2. 6.	per ton
66 %	£ 110.	0. 0.	„ „
71½ %	£ 129.	5. 0.	„ „
72 %	£ 124.	0. 0.	„ „
75½ %	£ 136.	7. 6.	„ „

Gedurende hetzelfde tijdsverloop, wisselde de tinprijs tusschen £ 187. 5. 0 en £ 197. 5. 0 per ton. Tegen den middenprijs van £ 191. 5. 10 berekend, bedroeg de aftrek *f* 90—*f* 260 per ton erts.

De verliezen, die bij de verwerking van tinertsen optreden, kan men verdeelen in die, welke bij de concentratie en in die, welke bij de versmelting der verkregen concentraten worden geleden. Verder moet men onderscheid maken of de ertsen van alluvialen oorsprong zijn of niet, of de verwerking plaats heeft in de oude Chineesche ovens, in Vlaanderen ovens of in de meer moderne vlamovens.

#### A. Verliezen bij de concentratie van alluviale ertsen.

Alluviaal komt het tin op verschillende manieren voor. De voornaamste vindplaatsen: de Maleische staten, Banka, Billiton, Siam, Singkep vertoonen groote overeenkomst, terwijl de afzettingen in Australië ook zeer goed met de reeds genoemde vergelijkbaar zijn. In Cornwall is het alluviale tinerts van ondergeschikt belang. In 1892 was van de tinproductie van Cornwall nog geen procent van alluvialen oorsprong.

Langzamerhand ziet men de, in Australië het eerst toegepaste, meer moderne, methoden van machinale bewerking der alluviale terreinen ook in de andere tinproduceerende strecken in toepassing komen. Beschrijving van deze methoden valt buiten het kader van dit geschrift.

Wat de manier van voorkomen betreft, kan men onderscheid maken tusschen alluviale afzettingen, waarbij het tinerts op min of meer, soms zeer belangrijke, diepte voorkomt, in den vorm van een rijke laag, overdekt door looze deklagen, zooals b.v. in de gewone kollongs op Banka en afzettingen, waarbij het tinerts door de geheele dikte der afzetting vrijwel gelijkmatig ver-

deeld voorkomt, de zoogenaamde koelitterreinen. Een hoogst enkele maal komen tinertslagen boven elkaar voor. Ook heeft men combinaties van beide soorten afzettingen, de z.g. koelittollong terreinen. Genetisch verschillen deze echter in niets van de eigenlijke kollongterreinen en wordt hun afwijkende benaming alleen veroorzaakt door hunne hoogteligging ten opzichte van den grondwaterspiegel en hunne afwijkende bewerking in verband daarmede. Ten slotte kent men op Billiton zoogenaamd tusschenlaagserts. Men bedoelt hiermede, dat een enkele der, boven de eigenlijke tinertslaag liggende, afzettingen, zij het dan ook in geringe mate, tinertshoudend is.

Bij kollongontginning met handenarbeid, wordt alleen de kaksalaag, bij koelittontginning de geheele afzetting in primitieve waschgoten, door de Chineezen op concentraat verwasschen. Bij machinale ontginning komt de geheele afzetting ook bij kollongontginningen meestentijds, door de waschgoot, wat, bij aanwezigheid van tusschenlaagserts, op zichzelf een voordeel van de machinale ontginning vormt.

Wat nu de verliezen zijn bij deze verwassing, hetzij dan machinaal of met de hand, is, op Billiton ten minste zeker, en vermoedelijk ook elders, ten eenenmale onbekend.

Allereerst biedt de bepaling der, in de afzetting aanwezige hoeveelheid, tin moeilijkheden. Deze wordt geschat op grond van de resultaten van een netwerk van boringen, dat over het terrein is verspreid. De, bij deze boringen verkregen, grondmonsters worden primitief in een klapperdop verwasschen en het verkregen tinerts gewogen of, zooals gewoonlijk, de hoeveelheid daarvan geschat. Erkend moet worden, dat de daarmede belaste personen, zoowel in het wasschen, als in het schatten der verkregen hoeveelheid tinerts, handigheid bezitten. Aangenomen wordt, dat de genomen monsters, den gemiddelden rijkdom van het terrein representeren en daarop een berekening gebaseerd van de hoeveelheid, bij de exploitatie van het betreffende terrein, te winnen tinerts. Tot op zekere hoogte komt dit uit. De verliezen bij de wassing in het klein, dekken de verliezen bij de wassing in het groot. Het resultaat beantwoordt aan de verwachting en uit dit oogpunt heeft dus deze methode van bemonste-

ring zijn waarde. Verkeerd is het daarentegen, om nu ook aan te nemen, dat er geen ruimte meer voor verbetering in de exploitatiemethode bestaat, indien de hoeveelheid gewonnen product ongeveer beantwoordt aan de schatting op grond der boringen. Er is dan ook nog belangrijke verbetering te verwachten in de productie uit alluviale afzettingen, door nauwlettend, deskundig toezicht op vorm, inrichting, grootte en helling der gebruikte waschgoten, zoowel bij gewone exploitatie door handenarbeid, als bij machinale exploitatie.

Dat de verliezen, bij de wassing door handenarbeid, niet zoo klein zijn, als men wel denkt, blijkt voldoende uit het feit, dat vroeger uitgewerkte terreinen, nog eenmaal of zelfs tweemaal, opnieuw met voordeel geëxploiteerd kunnen worden. Ik heb dit wel hooren toeschrijven aan de zooveel minder nauwkeurige contrôle op de verwassing in vroeger tijden. Dit kan moeilijk de reden zijn, waar van een dergelijke contrôle ook nu eigenlijk geen kwestie is. Bij de verwerking van een terrein gaat een zeker percentage  $a$ , van het in de afzetting aanwezige tin, in de afgewerkte grond verloren. Naarmate de zorgvuldigheid der verwassing zal dit percentage  $a$ , grooter of kleiner zijn. De afgewerkte grond vormt een nieuwe afzetting, met een gehalte van ongeveer  $a\%$  van het oorspronkelijke. Deze afzetting werd niet onmiddellijk opnieuw verwerkt, omdat, er vlak naast waarschijnlijk, rijkere terreinen aanwezig waren. Naarmate de rijkere terreinen uitgewerkt geraken, komen armere in aanmerking en hooren nu de oudste z.g. „kemois” op hun beurt tot de rijkere terreinen. Vooral als tweemaalige verwerking mogelijk is, bewijst dit wel, dat dit percentage  $a$  nu niet zoo heel klein kan zijn. Er bestaat geen enkele reden om aan te nemen, dat dit percentage  $a$  bij de verwerking van armere terreinen, kleiner zijn zou, dan bij de verwerking van rijkere; integendeel. Het eenige verschil is natuurlijk, dat de „kemoi” van een arm terrein, ook al stijgt  $a$  eenigzins, momenteel op zichzelf niet verwerkbaar zal zijn, terwijl de „kemoi” van een rijk terrein, dit wel is. Maar dit neemt niet weg, dat het zeer loonend zijn zal, pogingen aan te wenden, om dit percentage  $a$ , ook bij de verwerking der armere terreinen, te doen dalen.

Om een enkel punt te noemen, meen ik, dat een uitgebreid gebruik van zeefplaten, bij de gewone exploitatie met handenarbeid, zeer nuttige resultaten zou hebben. Dat ook de Chineezzen iets dergelijks beseffen, bewijst het plaatselijk gebruik van een soort groote draagmanden, als zeef.

Een verdere oorzaak, van het verloren gaan van belangrijke hoeveelheden tin uit de alluviale afzettingen, is de omstandigheid, dat de tegenwoordige versmeltingsmethode het gewenscht maakt, de concentraten zoo zuiver mogelijk te verwasschen. Nu zullen 100 K.G. met 60 SnO<sub>2</sub> nooit opleveren 60 K.G. met 100 % SnO<sub>2</sub>. Versmelting van een product met 60 % SnO<sub>2</sub> daarentegen, zal zeer belangrijke smeltverliezen met zich medebrengen. Het belang der versmelters is, zoo rijk mogelijk erts aan te koopen, wat zij trachten te bereiken, door een, met de daling van het tin-gehalte toenemenden, aftrek voor smeltkosten, per ton of pikol concentraat, in rekening te brengen en door tevens als conditie te stellen, dat slechts een onderdeel der totale hoeveelheid, te leveren, concentraat, laag van gehalte zijn mag, op straffe van nog grooteren aftrek.

Deze condities dwingen de tinertsproducenten tot zuiver verwasschen en tot genoegen nemen met de daarmede gepaard gaande extraverliezen, die, door herhaaldelijk verwerken der afvalprodukten, slechts ten deele kunnen worden goedgeemaakt. Dit bezwaar klemt voornamelijk dan, wanneer de bijmengsels van het tinerts, weinig er mede in S. G. verschillen.

Behalve dat, zooals wij zagen, de bemonsteringsmethode geen contrôle mogelijk maakt op de verwerkingsmethoden, valt ook naar aanleiding van deze bemonsteringsmethode, op zichzelf beschouwd, nog iets op te merken. Het komt namelijk voor, dat in zekere aaneengesloten terreincomplexen, regelmatig bij exploitatie, meer, en belangrijk meer, tinerts, verkregen wordt, dan, op grond der gedane boringen, verwacht mocht worden. Een dergelijk terrein is b.v. de Rajahvallei in het district Tandjong Pandan op Billiton. Hierbij kan niet gedacht worden aan betere exploitatiemethoden, daar deze geen bijzondere kenmerken vertoonen. Evenmin aan speciaal slordige bemonstering, daar in deze geen verschil bestaat, tusschen boringen van vroe-

ger of later tijd of verricht door verschillende personen. Er blijft dus nog slechts de mogelijkheid, dat de boormonsters regelmatig blijven, beneden het gemiddelde gehalte van het betreffende terrein, doordat het erts zich speciaal in kleine smalle loopjes geconcentreerd heeft, die bij de boringen niet werden getroffen en die dan ook bij de exploitatie werkelijk worden gevonden.

Dit meevallen der productie wordt nu speciaal bemerkt in terreinen, waar dit verschijnsel van plaatselijke ertsconcentratie zich sterk voordoet. Dit verschijnsel is echter zeer algemeen, waaruit volgt, dat de exploitatieresultaten, vergeleken met de raming, op grond der boringen, zich dus altijd gunstiger voor zullen doen dan zij zijn.

Het bovenstaande samenvattend kan men zeggen:

1°. De resultaten der bemonstering van alluviale tinertsafzettingen zijn belangrijk beneden het werkelijk gehalte.

2°. Het, op grond dezer bemonstering, berekend product is kleiner, dan hetgeen men bij de tegenwoordig gebruikelijke verwerkingsmethoden mag verwachten.

3°. De verliezen bij de verwerking der alluviale afzettingen, zijn vatbaar voor vermindering, door nauwlettend toezicht op de verwassing.

4°. Van de grootte dezer verliezen, kan men alleen zeggen, dat zij bij nauwkeurig werken kleiner zullen zijn, dan die welke optreden, bij de verwassing der vermalen gangertsen, daar uit den aard der zaak, de gemiddelde korrelgrootte, van het in de alluviale lagen aanwezige tinerts, grooter zijn zal en dit tinerts als regel, niet vergroeid met andere mineralen voorkomt.

### **B. Verliezen bij de concentratie van gangertsen.**

Wanneer men de stannienrijke Howell ertsen buiten rekening laat, begint de gewone verwerking der tingangertsen, met een min of meer vergaande, vergruizing, teneinde daarna de zwaardere tinsteendeeltjes door verwassing te kunnen scheiden van het lichtere ganggesteente. Een zich vrijwel altijd voordoende moeilijkheid, vormt het samen met den tinsteen voor-

komen van pyrieten, die weinig in S. G. met hem verschillen. Het S. G. van pyriet is 4.9—5.2, dat van arseenkies 6—6.2, chalkopyriet 4.1—4.3, borniet 4.9—5.1, stannien 4.3—4.5, tinsteen 6.8—7.0. Deze relatief niet groote S. G. verschillen, zijn corzaak, dat bij de verwassing van pyriethoudende gangertsen de concentraten lager en de „tailings” hooger in tingehalte zullen zijn, dan, zonder de aanwezigheid van deze pyrieten, het geval zou zijn. Is stannien aanwezig, dan zou dit, door zijn lager S. G., zelfs voor de pyriet worden weggewassen.

Om dit te voorkomen en om tevens de concentraten zooveel mogelijk van arseen en zwavel te bevrijden, gaat met de concentratie een roosting gepaard, die naar gelang van het pyrietgehalte, aan de vergruizing vooraf kan gaan, of daarop, na gedeeltelijke concentratie, kan volgen.

De pyrieten werden grootendeels in ijzeroxyden omgezet, een groot deel van het arseen vervluchtigt en wordt in den vorm van  $As_2O_3$  opgevangen en verkocht; een deel der zwavel verdwijnt als S of als  $SO_2$ , terwijl een ander deel, sulfaten vormt van koper, ijzer, lood of andere aanwezige metalen. Het roostproduct wordt opnieuw verwassen.

Aan deze bewerkingen zijn bezwaren verbonden:

1°. Is de scheiding toch niet volkomen en bevat het concentraat, wil men althans niet te groote verliezen in de „tailings” lijden, nog steeds arseen-, zwavel- en ijzerverbindingen, in belangrijk grootere hoeveelheid, dan de concentraten van alluvialen oorsprong.

2°. Is het resultaat onvoldoende, indien de tinsteen zeer fijn met de pyrieten is vergroeid. In dit geval, worden de pyrieten door de roosting wel omgezet in ijzeroxyden, doch daarmee wordt het doel, dat de bestanddeelen van het erts nu gemakkelijk door wassing te scheiden zullen zijn, slechts onvolledig bereikt. Hoe ook, zal in dit geval steeds het concentraat een belangrijk gehalte ijzer, de „tailings”, een belangrijk percentage tin bevatten. Dit geval doet zich o.a. voor bij de ertsen van de ader Garoe Medang op Billiton.

3°. Worden bij iedere mechanische concentratie van ertsen verliezen geleden, die in dit geval bijzonder groot worden, om-

dat het concentraat zoo zuiver mogelijk moet worden verwassen, willen de verliezen, bij de later volgende versmelting, niet te groot zijn. Komt het er, bij de concentratie van Cu of Au voerende pyrietten, minder op aan of enkele procenten kiezelzuur of ijzeroxyden, in het concentraat aanwezig blijven, bij de latere versmelting van tinertsconcentraten, geven deze onzuiverheden aanleiding tot buitengewone stijging der verliezen en verwerkingskosten. Speciaal is ook de aanwezigheid van zwavel in het concentraat schadelijk. Terwille van het verkrijgen van zuivere concentraten, zal men dus met de vergruizing en verwassing van tinertsen, verder moeten gaan, dan in een analoog geval, voor de concentratie van een ander metaal, noodig zijn zou. Dit feit vindt dan ook uitdrukking in de bijzondere gecompliceerdheid der tinverwerkingsinstallaties in Cornwall en het herhaaldelijk opnieuw verwerken van tusschenprodukten, zooals dit aldaar geschiedt, met al de ekstrakosten, daaraan verbonden.

Hoe groot deze verliezen bij concentratie op zichzelf zijn, afgescheiden van de extraverliezen, welke optreden bij de latere versmelting van concentraten met onvoldoend hoog tingehalte, is alweer niet bekend.

Voor zoover ik weet, heeft een chemische analyse der Cornwall gangertsen, voor zij in de verwerkingsinstallatie komen, niet plaats. De, wel gebruikelijke, waschproef op het fijngemalen materiaal, mist natuurlijk iedere waarde, behalve dan om te controleeren, wie slordiger werkt, de installatie of de man, die het erts met de hand verwast, zooals terecht door Thibault wordt opgemerkt. Evenals de resultaten, uit boormonsters verkregen voor alluviale afzettingen, geeft ook de waschproef op vermalen gangertsen eenigszins aan, wat men als product uit het onderzochte erts, bij verwassing mag verwachten. De, zoo noodige contrôle op de resultaten der verwerkingsinstallatie, wordt door de waschproef niet gegeven, integendeel geeft zij slechts aanleiding, deze resultaten te gunstig te beoordeelen.

Omtrent tinverliezen, bij de concentratie der gangertsen van Tasmania of van de Maleische Staten, zijn mij geen gegevens in handen gekomen, zoo zij al bestaan. Hetzelfde geldt voor Bolivia.

Er blijft dus alleen over de verliezen na te gaan, die bij concentratie van analoge koperertsen, in de practijk voorkomen, die dus voor de tinertsen, op de reeds boven aangevoerde gronden, vermoedelijk een minimum bedrag zullen aangeven, en de resultaten van laboratoriumproeven.

Wat het eerste betreft, zegt Peters in „Practice of Copper smelting”:

„In spite however of all our modern improvements, the losses „in concentration are very great, especially in the case of low „grade ores, running usually from 20—35 per cent of the total „metal values, contained in the original ore.”

Hierbij kan dan nog worden opgemerkt, dat althans voor zoover Cornwall aangaat, van „modern improvements” niet heel veel questie is, en dat de tinertsen, behalve misschien enkele in Bolivia en Billiton, zeker behooren tot de ertsen met laag gehalte aan te winnen metaal.

Wat de resultaten van laboratoriumproeven aangaat, zijn volgens Beringer de verliezen bij de waschproef in Cornwall  $\pm 20\%$ . Dit zelfde cijfer werd ook in het Delftsche laboratorium gevonden. Door voorafgaande sorteering volgens korrelgrootte in 7 fracties, gelegen tusschen de 50 en 200 zeeven, en afzonderlijke verwassing der fracties, kon dit verlies teruggebracht worden tot  $13\frac{1}{2}\%$ . Het tingehalte der verkregen eindproducten wordt hierbij niet vermeld.

R. Pearce vermeldt in de „Engineering & Mining Journal” proeven door hem en twee anderen genomen met materiaal, bestaande uit fijn gemaakt Boliviaansch tinerts, kwarts, chloriet, pyriet en arsenopyriet, een mengsel, dat dus ongeveer vergelijkbaar was, met het gewone tinerts uit Cornwall. Dit mengsel had een tingehalte van  $\pm 2\frac{1}{4}\%$  Sn. De hoeveelheden verkregen concentraat en het gehalte van dit concentraat liepen bij de 3 onderzoekers belangrijk uiteen. Het rendement der verwassing was echter bij alle drie practisch gelijk, n.l. respectievelijk 78.5, 78.7 % en 78.1 %. Althans bij twee der drie onderzoekers, was het verkregen concentraat rijk genoeg aan tin, voor voordeelige versmelting. Het resultaat is dus, dat bij deze waschproef de verliezen  $\pm 21.5\%$  bedroegen. Bij de beoordeeling van

dit cijfer, mag echter niet vergeten worden, dat bij deze proeven een zeer gunstige, in den regel niet optredende, factor, medewerkte, n.l. de omstandigheid, dat het materiaal geheel bestond uit gescheiden korrels tinerts en ganggesteente.

Uit het aangevoerde volgt, dat men de verliezen, in Cornwall geleden bij de concentratie, niet lager kan schatten dan 25—35 % en dat ook elders weinig kans bestaat deze verliezen belangrijk kleiner te maken; in dit verband, meen ik de verliezen, geleden bij de verwassing van alluviale afzettingen, ook op niet minder dan 15—20 % te mogen stellen.

De opgegeven cijfers gelden niet, waar het eigenaardig karakter der ertsen aanleiding geeft tot extra groote concentratieverliezen.

Een proevenreeks met een monster tinerts uit de ader Garoe Medang op Billiton, verricht door den mijnningenieur A. G. Ferf, had als resultaat, dat niet meer dan ongeveer 62.5 % van het tin uit het erts, in den vorm van verwerkbaar concentraat te winnen was. Verwerkingsproeven meer in het groot, in een drietal Europeesche proefverwerkingsinstallaties hadden, naar ik vernam, nog zeer belangrijk slechtere resultaten. Ook met het in Delft aanwezige ertsmonster, uit deze ader afkomstig, werden door mij waschproeven gedaan.

Een waschproef op het zorgvuldig afgerooste erts, zonder voorafgaande sorteering volgens korrelgrootte, gaf geen bruikbaar resultaat.

Een nieuwe hoeveelheid van 500 gram werd door zeeven verdeeld in 7 fracties. De fracties werden gewogen.

fractie 1	30— 40 zeef	62.7 gram
„ 2	40— 60 „	57.2 „
„ 3	60— 80 „	80.5 „
„ 4	60— 90 „	34.0 „
„ 5	90—100 „	16.7 „
„ 6	100—120 „	8.2 „
„ 7	boven 120 „	231.0 „

Totaal

---

490.3 gram.

Bij het zeeven was  $\pm 10$  gram verloren gegaan.

Deze fracties werden afzonderlijk verwasschen, alleen de fracties 5 en 6 werden te zamen gevoegd. De verwassing had plaats in schaaltes. Het weggewasschene werd geconcentreerd op de doelang en dit concentraat weer op schaaltes verwasschen. Het product werd gevoegd bij het eerstverkregen concentraat. De bewerking werd verschillende malen herhaald.

50 gram der fractie 7 gaven ruim 1 gram concentraat met een gehalte van 45.4 %  $\text{SnO}_2$  en een tweede product, groot  $\pm \frac{1}{3}$  gram, met een gehalte van 26.3 %  $\text{SnO}_2$ . De fracties 5 en 6 gaven een concentraat van  $\pm 1$  gram met een cassiterietgehalte van 66.5 %, terwijl 25 gram der fractie 4 een product gaven, waarin het tin aangerijkt bleek tot 31.6 %  $\text{SnO}_2$ . Daar zelfs deze waschproducten, practisch niet versmeltbaar zouden zijn, werd afgezien van nader onderzoek van de waschproducten der grovere fracties.

Voor een nieuwe waschproef werd eerst het gerooste erts fijngemaakt door de 80-zeef, warbij er, door telkens uitzeven der fijnere deelen, naar gestreefd werd het monster niet fijner te vergruizen, dan noodig was. Desondanks bleken van de 100 gram, waarmede een waschproef zou genomen worden, zich 65 gram, aan de verwassing op schaaltes, te onttrekken, door het blijven zweeven in het waschwater. Onder deze omstandigheden was eenig betrouwbaar resultaat van deze waschproef niet te verwachten.

Al heeft de laatste proef geen definitieve resultaten opgeleverd, meen ik, uit deze proeven de conclusie te mogen trekken, dat van concentratie langs den natten weg, van tinertsen van het type, door dit monster gerepresenteerd, geen bruikbare resultaten te verwachten zullen zijn.

Het roostgoed had een gehalte van  $\pm 4.5$  %  $\text{SnO}_2$ .

In het district Manggar (Billiton) komen in het koelitterrein, behalve het tinerts, grootere en kleinere, tinhoudende, steenen voor van erwt- tot vuistgrootte en grooter, waaruit het tin, bij de gewone ontginning, niet gewonnen wordt. Een enkele maal, wanneer deze steenen bijzonder talrijk zijn of zichtbaar tin bevatten, worden zij door de Chineezzen wel, op hoogst primitieve

wijze, fijn gemaakt en verwasschen. Als regel gebeurt dit echter niet.

Eind 1911 werd een proef genomen met dergelijke steenen, van, naar ik meen, een tiental vindplaatsen, door ze fijn te maken in een droogkogelmolen, door zeeven met 23 mazen op de lineaire inch. Het product werd gegeven aan een paar der meest ervaren Chineesche tinwasschers. Het materiaal had een tingehalte van  $\pm 2-3.5\%$ . In een enkel geval bedroeg het rendement der verwerking, in den vorm van versmeltbaar concentraat,  $\pm 50\%$ , in de meeste gevallen echter slechts  $10-30\%$ . In een paar gevallen werd in het geheel geen versmeltbaar concentraat verkregen. Zeker zal machinale verwassing en vooral fijnere vergruizing van dit materiaal, gunstiger resultaten geven, doch deze practijkproeven geven toch een vingerwijzing, dat bij verwerking van tinertsen, waarin het tinerts fijn vergroeid voorkomt, zooals op Billiton gevonden worden en vermoedelijk ook op Banka aanwezig zijn zullen, op een hoog concentratierendement, niet gerekend mag worden.

Het voorgaande recapitulerende, meen ik, te mogen aannemen, dat de verliezen, geleden bij de concentratie van tinertsen, bedragen voor:

tinertsen van alluvialen oorsprong . . . . .	15—20 %
tinertsen uit gangen afkomstig . . . . .	25—35 %
id. indien zij fijn vergroeid zijn . . . . .	40—50 %

wanneer men tenminste als product verlangt concentraten, die op de gewone manier, met niet te groote verliezen, versmolten kunnen worden.

In enkele gevallen zal dit laatste resultaat wellicht onbereikbaar blijken.

### C. Verliezen bij de versmelting van tinertsconcentraten.

Wat betreft de verdere verwerking van tinertsconcentraten, bestaat er geen principieel verschil of zij van alluvialen oorsprong zijn of uit gangertsen afkomstig. Alleen wordt tegenwoordig nog een groot gedeelte der concentraten van alluvialen oorsprong versmolten in de ouderwetsche Chineesche blaas-

ovens of in Vlaanderen ovens, terwijl het meeste gangertsconcentraat in vlamovens wordt verwerkt.

Of de versmelting in vlam- of in blaasovens plaats heeft, het procédé komt op hetzelfde neer. Het tinoxyde wordt met behulp van kool, hetzij in den vorm van houtskool, hetzij in dien van kulm of anthraciet gereduceerd tot tin, terwijl eventueel aanwezig ijzer zooveel mogelijk verslakt wordt. Wat hierbij het eigenlijke reductiemiddel is, is niet bekend. Sommigen meenen, dat de eigenlijke reductie plaats heeft door KCN, dat uit de kool en hare aschbestanddeelen gevormd zou zijn. Dat deze verbinding in schachtovens inderdaad gevormd wordt, schijnt vast te staan. De betere resultaten, verkregen door reductie van tinerts met houtskool, ten opzichte van reductie met andere koolsoorten, worden wel toegeschreven aan de meerdere vorming van KCN. Deze betere resultaten kan ik mij echter zeer goed verklaarbaar denken, door een lager zwavelgehalte der houtskool. Mij lijkt het waarschijnlijk, dat CO het eigenlijke reductiemiddel is. Interessant zou het zijn, proeven te nemen, omtrent reductie van  $\text{SnO}_2$ , door zuivere koolstof in een neutrale atmosfeer b.v. van een der edele gassen en in een atmosfeer van  $\text{CO}_2$ . Deze proeven vallen echter buiten het kader van dit proefschrift.

Van zeer veel invloed op de resultaten der versmelting, is de hoeveelheid en de soort der, in het te versmelten concentraat aanwezige, onzuiverheden.

Wat het alluviale erts betreft, bestaan deze onzuiverheden gewoonlijk uit:

- Wolframiet.
- Ilmeniet.
- Monaciet.
- Magnetiet.
- Zirkoon.
- Pyriet.
- Sideriet.
- Arseenkies.
- Chalkopyriet.
- Galeniet.

Op Billiton, in het district Lenggang, is in de kaksalaag een enkele maal ook het zeldzame mineraal Hitchcockiet aange troffen.

Van deze onzuiverheden zijn de eerste vier zeer goed met geringe kosten magnetisch van het tinerts te scheiden. Wolframiet levert daarbij een goed verkoopbaar, waardevol, nevenproduct. Monaciet, indien voldoende thoriumhoudend, eveneens. In de monaciet eventueel achtergebleven tinsteen wordt bij de winning van thorium uit de monaciet terugverkregen en kan dus bij den verkoop van de monaciet in rekening worden gebracht.

De tinverliezen bij deze magnetische scheiding zijn niet groot en in ieder geval veel kleiner, dan de meerdere smeltverliezen, welke zouden ontstaan, bij versmelting van dergelijke ertsen zonder voorafgaande scheiding. Komt dus een erts voor magnetische scheiding in aanmerking, dan dient het daaraan zeker te worden onderworpen.

Pyriet, sideriet, welks aanwezigheid eigenaardige bezwaren met zich schijnt te brengen, bij versmelting in Chineesche blaasovens, chalkopyriet en arseenkies kunnen verwijderd worden door roosting en verwassching. Pyriet komt veel meer voor in de alluviale tinertsconcentraten, dan men vroeger meende. In den laatsten tijd is gebleken, dat op Billiton, slechts weinig tinerts geheel pyrietvrij is. Welke tinverliezen dit pyrietgehalte van concentraten, die voor hunne versmelting niet aan roosting worden onderworpen, bij de versmelting, in den loop der jaren, tengevolge heeft gehad, laat zich niet benaderen. Deze verliezen kunnen moeilijk te hoog geschat worden.

Galeniet blijft, bij de roosting en wassching, bij het tinerts, hetzij als  $PbO$ , hetzij als  $PbSO_4$ , hetzij gedeeltelijk onveranderd. Bij de reductie komt het Pb in het tin. Gelukkig komt galeniet in alluviale ertsen, zelden in grootere hoeveelheid voor. De groote splijtbaarheid van dit mineraal is hiervan mede een reden. Aan een verslag, omtrent een onderzoek van Banka-tin op lood, van de hand van den mijnningenieur Ph. W. Timmermans, in het Jaarverslag der tinwinning op Banka over 1910—'11, ontleen ik de mededeeling, dat het tin uit het district

Blinjoe in het algemeen slechts sporen Pb bevatte, tot 0.04 % toe, doch gewoonlijk minder dan 0.01 %. Bepaalde mijnen uit de Loemoetstreek leverden regelmatig tin met 0.04 % Pb. Dit zelfde percentage Pb, bleek ook in het erts aanwezig te zijn. In het handelstin wordt maximum 0.02 % Pb toegelaten. Is dus galeniet in het erts aanwezig, dan is het noodig speciale aandacht aan dit feit te wijden.

Zirkoon zal zonder twijfel door zijn lager S. G. 4.4—4.7 op tafels gemakkelijk van den tinsteen te scheiden zijn. Voorloopig is mij niet bekend, dat het ergens zoo veelvuldig voorkomt, dat voor de oprichting van tafels, speciaal met dit doel, aanleiding zou bestaan. Enkele zeer zirkoonrijke, Billitonsche, tinertsconcentraten of eigenlijk tinhoudende zirkoonconcentraten uit het district Manggar, worden voorloopig niet verwerkt.

Uit het bovenstaande blijkt, dat het verkrijgen van vrij zuiver tinertsconcentraat, uit alluviale afzettingen, over het algemeen geen overwegende moeilijkheden geeft. Een hulpmiddel, dat uitgebreider toepassing daarbij verdient, is het zeeven, eventueel gevolgd door verwassching der fracties. Een onzuiver tinertsconcentraat is dikwijls door eenmaal zeeven, door een, niet te grove zeef, te scheiden in een fijn product van voldoende hoog gehalte en in een grover product, dat door de verwijdering der fijne tinertsdeeltjes met succes verder verwasschen kan worden.

Tengevolge van deze gemakkelijke zuivering heeft de groote massa der alluviale tinertsconcentraten dan ook een tingehalte van belangrijk meer dan 70 %. Zuivere tinsteen bevat 78.8 % Sn. Het gemiddelde gehalte van het Banka-concentraat is boven 73 %. Bij de proeven van Koomans, waarvan later sprake zijn zal, werd een concentraat gebruikt met 72.97 % Sn, waarvan vermeld werd, dat het van iets slechtere kwaliteit was, dan het gemiddelde. Voor Billiton wordt 71 % als gemiddeld gehalte opgegeven.

Met concentraten afkomstig van gangertsen ligt de zaak eenigszins anders. Deze kunnen vrijwel alle elementen bevatten en dikwijls is dan ook het aantal onzuiverheden groot. In verband hiermede stijgt hun gehalte zelden boven 70 %.

*Bolivia*  
 Voor Cornwall geeft de Mineral Industry van 1892 een gemiddeld gehalte op van  $\pm 66\%$ , die van 1896 van  $62.65\%$ . De smelterij te Tostedt versmelt Bolivia-ertsen met  $60-65\%$ . Voor Bolivia-concentraten wordt verder opgegeven  $64-71\%$  gemiddeld  $65\%$ . Ertsen met niet meer dan  $60\%$  Sn uit Bolivia, zijn echter lang niet zeldzaam. De Mount-Bischoff smelterij verwerkt erts, gedeeltelijk van alluvialen oorsprong, met gemiddeld  $70\%$  Sn.

Behalve door hun lager tingehalte, onderscheiden zich gangertsconcentraten, dikwijls ook door hunne grootere fijnheid van korrel. Om bruikbare concentraten te verkrijgen, is het veelal noodzakelijk, de gangertsen veel verder te vergruizen dan tot de gemiddelde korrelgrootte der alluviale concentraten. Dit is bij de versmelting in vlamovens geen bezwaar. Versmelting van fijn erts in Chineesche blaasovens geeft, zooals bekend, zeer ongunstige resultaten.

Welke zijn nu de verliezen, die bij de versmelting der concentraten optreden? Voor de versmelting in blaas- of Vlaanderenovens, bestaan deze uit, of worden opgegeven te zijn:

1°. Verlies door vervluchtiging van metallisch tin, dat daarna buiten den oven verbrandt, of door verbranding van metallisch tin in den oven, onder vorming van fijn  $\text{SnO}_2$ , dat door de blaaslucht wordt meegenomen.

2°. Verlies door vervluchtiging van zwaveltin, dat daarna buiten den oven verbrandt.

3°. Verlies door wegblazen van fijn erts.

4°. Verlies van metallisch tin, dat in den bodem dringt en zich daarin, door zijn laag smeltpunt, over vrij grooten afstand kan voortbewegen.

5°. Verlies aan tin bij de raffinade.

6°. Verlies aan tin als zoodanig, en als tinijzer, in de slak.

7°. Verlies aan tin als stannaat in de slak.

8°. Verlies aan tin als silikaat in de slak.

9°. Verlies door insluiting van ongereduceerde cassiteriet in de slak.

Wat aangaat de verliezen in vlamovens, deze zijn van de-

zelfde soort. Alleen kan men in het algemeen zeggen, dat zij kleiner zijn en dat speciaal de verliezen onder 1°. en 3°. genoemd verminderen. De mogelijkheid zeer fijnverdeelde ertsen te kunnen versmelten, is nu eenmaal een groot voordeel van het gebruik van vlamovens in het algemeen.

Tegenover deze voordeelen, hoort men dikwijls de meening, dat het product der vlamovens, niet aan zulke hooge eischen van zuiverheid voldoet, als dat der Chineesche ovens. Indien dit werkelijk zoo is, ligt dit vermoedelijk meer aan de qualiteit der in de vlamovens versmolten ertsen, dan aan den aard van den oven zelf.

1°. Verlies door vervluchtiging van tin, dat daarna buiten den oven verbrandt en zodoende verloren gaat, of door verbranding van tin in den oven tot fijn  $\text{SnO}_2$ . Bij iederen Chineeschen blaasoven, is rond het mondgat, een aanslag van  $\text{SnO}_2$  zichtbaar. Dit  $\text{SnO}_2$  zou opnieuw verwerkt kunnen worden, al gebeurt dit volgens Fawns niet eens altijd. Deze aanslag vormt het bewijs, dat door het mondgat dampen ontwijken, die tin of tinverbindingen bevatten. Slechts een deel hiervan, zal zich in den vorm van  $\text{SnO}_2$  op den oven afzetten, een ander deel gaat geheel verloren. Hetzelfde is het geval met tin of tinverbindingen, die langs de bovenzijde uit den oven ontwijken. Men tracht dit verlies zooveel mogelijk te verkleinen, door het koel houden van den oventop. Stofkamers zijn in verband met tinblaasovens, voor zoover mij bekend, nooit gebruikt. Hoe groot deze vervluchtigingsverliezen zijn, is onbekend. Mennicke geeft voor de totale smeltverliezen in schachtovens op 15—20 %, waarvan  $\pm 10$  % ten laste der vervluchtiging zouden komen. Dit laatste cijfer lijkt mij zonder twijfel te hoog, althans zeker bij de versmelting van alluviale ertsen, waarvan practisch alleen sprake kan zijn. Proeven op Banka genomen in 1905 door den mijningenieur Koomans, met erts van 73 % Sn, hebben een veel kleiner totaal verlies gegeven, dan 10 % en deze bron van verlies zal wel onafhankelijk zijn, van het tingehalte der concentraten.

Vrijwel algemeen wordt deze aanslag op de blaasovens, en in

het algemeen het tinverlies door vervluchtiging, toegeschreven aan de onder 1°. opgegeven redenen. Tin kookt, volgens opgave van Schnabel, tusschen 1600° en 1800° C. Bij roodgloeihitte verdampt het, volgens Carnelley en Williams, langzaam bij 1450°—1600° C. Vervluchtiging van tin als zoodanig in een blaasoven, is dus niet onmogelijk te noemen, doch ik kan niet gelooven, dat verlies uit dien hoofde, ooit belangrijk zou kunnen worden. Verbranding van metallisch tin in den oven tot fijn  $\text{SnO}_2$ , dat door de lucht en rookgassen wordt meegenomen, is mogelijk, doch in de vlamovens is het metallische tin, door een slakkenlaag, tegen verbranding beschermd, terwijl in een blaasoven, dergelijk medegevoerd  $\text{SnO}_2$ , weer gelegenheid heeft zich, tegen het materiaal van de hoogere lagen der charge, af te zetten. Ik meen dan ook, dat de belangrijke tinverliezen door vervluchtiging, die herhaaldelijk, vooral bij versmelting in blaasovens, werden geconstateerd, behooren tot de tweede categoric.

2°. Verlies tengevolge van vervluchtiging van  $\text{SnS}$ , dat buiten den oven verbrandt en zodoende tin doet verloren gaan. Indien het te versmelten tinerts slechts maar kleine hoeveelheden pyriet bevat, vertoonen zich bij de versmelting in blaasovens direct enorme wolken  $\text{SnO}_2$  bij het mondgat en aan den oventop, gelijk ik herhaaldelijk in de gelegenheid was te constateeren. Dit is dan ook begrijpelijk, wanneer men bedenkt, dat een gewichtsdeel zwavel zich met haast vier gewichtsdeelen tin verbindt tot het vluchtige  $\text{SnS}$ .  $\text{SnS}$  is reeds bij 950° C. merkbaar vluchtig, terwijl een temperatuur van 1050° C. reeds voldoende is, om een tinijzersteen, binnen korten tijd, al zijn tin in den vorm van  $\text{SnS}$  te doen verliezen. Dergelijke temperaturen worden in den blaasoven zeker overschreden. Verder heeft de practijk van het pyritisch en gedeeltelijk pyritisch smelten, reeds geleerd, dat  $\text{SO}_2$ , door gloeiende kool, zelfs in lage schachtovens, gereduceerd wordt tot S. De totale hoeveelheid aanwezige zwavel komt dus, voor het aangaan van de verbinding met tin, in aanmerking. Een gehalte van 1 % zwavel kan dus tinverliezen tot een bedrag van 4 % ten gevolge hebben. Ter vermindering van dezen vorm van tinverliezen, dient men dus ook nauwkeurig

toezicht te houden op het zwavelgehalte der, bij de reductie gebruikte, kool.

Deze beide oorzaken van verlies, verdamping van tin en verfluchtiging van SnS, bestaan natuurlijk ook bij de vlamovens. Tegen de slechte gevolgen er van, kan gemakkelijk gewaakt worden, door het aanbrengen van stofkamers of van een zakkenhuis, waarin het SnO<sub>2</sub> kan worden tegen gehouden. Dat dit in de praktijk zelden of nooit gebeurt doet vermoeden, dat deze verliezen in vlamovens kleiner zijn, dan in schachtovens, ofschoon men hiervan niet te zeker moet zijn. In een vlamoven is minder gelegenheid tot reductie van gevormd SO<sub>2</sub>. Wanneer gangertsconcentraten versmolten worden, is dit materiaal, ter wille van de concentratie, reeds aan zorgvuldige roosting blootgesteld geweest. Beide redenen doen de kans op vorming van SnS verminderen.

3°. Verlies door wegblazen van fijn erts. Deze vorm van verlies mag zoomin als die onder 2°. genoemd, in de praktijk optreden. Zeer fijne ertsen behoort men nu eenmaal niet in blaasovens te verwerken. In vlamovens is de kans op deze soort van verliezen veel kleiner en kan men de schadelijke gevolgen ervan, weer neutraliseeren door den aanleg van stofkamers.

Alhoewel, tengevolge van de drie nu besproken oorzaken, duizenden tonnen tin verdwenen zijn en nog wel zullen verdwijnen, kunnen zij geen van drieën, als onafscheidelijk verbonden aan het toegepaste tinreductie procédé, worden beschouwd. Op eenvoudige manier zijn deze verliezen te voorkomen, namelijk door vervanging der blaasovens door vlamovens met stofkamers.

4°. Verlies van tin, dat in den bodem dringt en zich daarin door zijn laag smeltpunt een eind voortbeweegt. Dit verlies is een gevolg van de omstandigheid, dat bij het toegepaste procédé, tin zich in dun vloeibaren toestand bevindt in vaten, die niet tindicht genoemd kunnen worden. Het tin dringt door scheuren en scheurtjes in het metselwerk der ovens en komt ten slotte in en onder hunne fundamenteen terecht, daar het door zijn laag

smeltpunt, ver van de eigenlijke warmtebron, nog voldoende vloeibaar kan blijven. Om deze verliezen te voorkomen, zijn de moderne tinvlamovens voorzien van een waterkelder onder den haard. Doorsijpelend tin valt in dezen kelder en wordt gegranuleerd. Of de remedie in deze niet erger is dan de kwaal, blijft te bezien. Het aanbrengen van den waterkelder, geeft aanleiding tot afkoeling van den haard van den vlamoven, en dus tot vermeerderd brandstofverbruik. Om deze reden worden de holle ruimten, die onder den haard der kopervlamovens werden aangebracht tot koeling en bescherming van den haard, in moderne ovens weggelaten, als strijdig met het eerste doel der vlamovens: het bereiken van een hooge temperatuur. Daarbij komt, dat dit weggezakte tin weer teruggewonnen kan worden bij het afbreken van den oven. Deze bron van verlies is dus van ondergeschikt belang.

5°. Verlies aan tin bij de raffinade. Ieder tinertsconcentraat bevat een meer of minder groote hoeveelheid ijzeroxyden. Bij de reductie van het  $\text{SnO}_2$  tot Sn, wordt ook een deel dezer oxyden door de kool tot ijzer gereduceerd, te meer naarmate de temperatuur in den oven hooger was. Behalve dit ijzer, neemt het tin een groot deel der overige, in het concentraat, als oxyden aanwezige metalen, in metallischen toestand in zich op. Het tin moet daarom aan raffinade onderworpen worden. Bij deze raffinade is het zeer lastig en duur, eenmaal tot metaal gereduceerde onzuiverheden, te verwijderen, ten minste, indien deze raffinade zooals gewoonlijk door „saigern” en polen moet geschieden. Zeer juist merkt Henry Louis, in zijn bekend artikel, over de „Metallurgy of Tin” in „The Mineral Industry” van 1896 reeds op:

„It must not be forgotten, that the refining of tin, is at best „an imperfect operation and that large quantities of impurities „cannot be separated by it. The quality of the tin ultimately „produced depends therefore very largely upon the purity of „the ore, charged into the smelting furnace and it is therefore „imperative, that any impurities, present originally in the ore, „should be removed, as completely as possible, in the preliminary operations of roasting, dressing, etc., so that the smelter

„may receive the ore in the highest practicable state of purity.”

Deze moeilijkheid, of liever onmogelijkheid, om onzuiver metallisch tin op eenvoudige, goedkoope, manier te raffineeren, vormt een zwak punt van de gebruikelijke methode van tinerts-reductie. Is de hoeveelheid onzuiverheden belangrijk, en zijn zij op zich zelf waardevol, zooals dikwijls het geval is met het onzuivere tin uit Bolivia, dan komt een geheel ander procédé van raffinade in aanmerking, n.l. door electrolyse met zwavelnatriumoplossing als electrolyt, zooals dit door Mennicke uitvoerig beschreven is in „Die Metallurgie des Zinns”. Gewoonlijk is dit niet het geval, waarom men in de practijk, zich houdende aan den regel, door Henry Louis geformuleerd, er zoo veel mogelijk naar streeft, zuivere ertsen te versmelten.

Daartoe worden de concentraten voor de versmelting nog eens geroost en verwasschen, met soda gesinterd, met zuren uitgetrokken of electromagnetisch gescheiden. Desniettegenstaande is gewoonlijk raffinade van een deel van het, uit alluviale ertsen afkomstige, tin noodig en is raffinade van tin uit gangertsconcentraten regel.

Behalve, dat de kosten aan deze raffinade verbonden, de productiekosten van het tin verhoogen, zijn aan de raffinade verliezen verbonden, die voor Banka opgegeven worden te bedragen 2 % van het aan de raffinade onderworpen tin. Het zal echter mogelijk zijn, een deel van deze 2 % weer terug te winnen, door het achtergebleven mengsel van tin, tinijzer en metaal-oxyden, opnieuw op tin te verwerken. Dit gebeurt dan ook met dergelijken afval in de Poeloe-Brani smelterij bij Singapore. Hierbij zijn verliezen in de, bij deze versmelting vallende, slakken niet te vermijden. Dit deel van het raffinade verlies is dus terug te brengen tot verlies in de slak en valt onder de categorieën 6°—8°.

De verliezen in de slak zijn van tweeërlei aard, die onder 7° en 8° genoemd en die aangevoerd als 6° en 9°. De verliezen, behoorende tot de eerste groep, zijn te wijten aan het eigenaardig gedrag van tinoxide, om in slakken, zoowel als base, als als zuur, te kunnen optreden; de verliezen aan metallisch tin en aan

ingesloten, onveranderde cassiteriet zijn in de eerste plaats een gevolg van dikvloeibaarheid der gebruikelijke tinslakken.

6°. Het verlies aan metallisch tin in de slak, is te wijten aan twee oorzaken, waarvan de voornaamste wel zijn zal onvoldoende dunvloeibaarheid der gebruikelijke tinslakken. Dit zou verbeterd kunnen worden, door verhooging der smelttemperatuur. Doet men dit, dan vervalt men in eene andere moeilijkheid. Door de verhoogde temperatuur, worden ook meer ijzeroxyden uit het erts tot metaal gereduceerd, wat stijging van het ijzergehalte van het geproduceerde tin tengevolge heeft, wat op zijn beurt, weer aanleiding geeft, tot vergrooting van de hoeveelheid te raffineeren tin, met de daaraan verbonden kosten en verliezen. Gesteld echter, dat deze bezwaren, opdrijving der smelttemperatuur niet afdoende verhinderden, zou toch niet, door deze temperatuurverhoging geheel voorkomen worden, dat tin in metallischen toestand in de slak achterbleef.

Ondanks het nog veel hooger S. G. van Au en Ag, ten opzichte van tin, zal men er niet in slagen, uit een zelfsmeltend ertsmengsel, dat deze metalen bevat, doch geen metaalsulfiden of metalen als Cu, Pb of Fe bij de versmelting oplevert, het Au en Ag af te scheiden. De fijne metaaldeeltjes blijven in de, toch veel lichtere, slakmassa zweeven. Om ze te verzamelen, is een z.g. „collector” noodig. Ook als zoodanig treedt, bij de door mij voorgestelde verwerkingsmethode, FeS op, bij de versmelting van slakken, afkomstig van het gewone reductieprocédé, die metallisch tin bevatten.

7°. en 8°. Wat de verliezen aan gebonden tin in de slak betreft, zullen deze afhankelijk zijn van den aard der gevormde slak. Is deze zuur, dan is de kans op vorming van tinsilikaten groot, is zij basisch, dan zal de vorming van stannaten meer op den voorgrond komen. In de praktijk heeft men voornamelijk te doen met silikaten. De ontleding van deze silikaten kan alleen plaats hebben, in tegenwoordigheid van C, door CaO, metallisch ijzer of metallisch ijzer leverende stoffen. Daar het gehalte aan tin, tinijzer, cassiteriet en SnO der, bij het ertssmel-

ten gevormde, slakken altijd belangrijk is, worden deze steeds en gewoonlijk herhaalde malen opgesmolten. Hierbij verzuimt men somtijds CaO of Fe toe te slaan, waardoor het gebonden tin niet teruggewonnen worden kan. De versmelting wordt zoolang voortgezet, als de bewerking loont. De, dan weggeworpen, slak bevat nog steeds een belangrijk percentage tin in verschillende vormen.

9°. Aangaande de verliezen tengevolge van insluiting van onveranderd erts in de slak, kan men zeggen, dat deze, in een goed ingericht bedrijf, wel niet belangrijk zullen zijn. De slakken worden daartoe te herhaaldelijk verwerkt. Verbeek vermeldt in het Jaarboek van het Mijnwezen, dat hij, bij het mikroskopisch onderzoek van Bankaslakken, geen onveranderde deeltjes tinsteen heeft aangetroffen. Henry Louis vermeldt daarentegen een slak van Toboali met 15 % ongereduceerd tinerts, en bovendien nog metallisch Sn bevattend. Dergelijke slakken zullen gewoonlijk opnieuw verwerkt worden.

Omtrent het tingehalte in verschillende vormen, dat weggeworpen slakken bevatten, deelt Henry Louis mede, dat die van Altenburg 3 % SnO<sub>2</sub> analyseeren. In Cornwall zijn slakken met 5 % Sn, niet langer met voordeel op tin verwerkbaar. Wel schijnen zij nog naar Wales verkocht te worden, ter versmelting op soldeer. De weggeworpen slakken van Mount-Bischoff bevatten 5.1—5.2 % Sn, die van Poeloe Brani eveneens ± 5 % Sn. De weggeworpen slakken van Billiton zijn rijker. Verbeek vermeldt een weggeworpen tinslak van Banka met 4.91 % Sn, Berthier een van Poullaouen met 6.62 % Sn. Nog rijkere slakken komen voor. Zooals in de inleiding reeds vermeld, schat dan ook Thibault de jaarlijks, met de slakken, weggeworpen hoeveelheid tin op 10.000 ton, vertegenwoordigende, bij de sterk wisselende tinprijzen, een waarde van 15—25 millioen gulden, en dat wel in den vorm van een materiaal, dat een metaalwaarde bezit van ± f 100.— per ton. Deze verliezen zijn een gevolg van het procédé der tinreductie als zoodanig, al zal zeker een groot deel van deze reusachtige bedragen, op rekening gesteld dienen te

worden van nog middeneeuwsche toestanden in de meeste der tinproduceerende strecken.

Omtrent de resultaten, verkrijgbaar in de meest moderne ovens, wordt het stilzwijgen bewaard. Opgegeven wordt wel, dat het tingehalte der slakken tot 1% kan worden teruggebracht, doch volledige analyses zijn niet gepubliceerd. Welk percentage dit 1% tin in de slak, vormt van het tingehalte van het oorspronkelijke erts, wordt niet opgegeven. Hoe ook de ovens verbeterd worden, steeds zal het bezwaar blijven bestaan, dat bij de laatste slakkenverwerking een collector ontbreekt om eventueel afgescheiden, metallisch, tin te verzamelen, terwijl, ter volledige ontleding der eenmaal gevormde silikaten, overmaat ijzer zou moeten worden toegevoegd. Hierdoor krijgt het gevormde tin, gelegenheid zich met ijzer te verbinden tot het moeilijk smeltbare tinijzer. Vervanging van den ijzertoeslag door overmaat kalk, zal dit bezwaar slechts gedeeltelijk ondervangen, daar CaO, in tegenwoordigheid van kool, in overmaat aanwezig, ook Fe uit de slak zal drijven.

Wanneer wij het bovenstaande samenvatten, kunnen wij de verliezen, optredende bij de versmelting van tinertsconcentraten, dus verdeelen in:

Verliezen door vervluchtiging van SnS en door wegblazen van fijn erts. Deze zijn voor belangrijke vermindering vatbaar en niet een gevolg van het gebruikte procédé.

Verliezen door vervluchtiging of verbranding van metallisch tin en door wegvloeiing van tin. Zij zijn wel een gevolg van het toegepaste procédé, doch niet van overwegend belang.

Verliezen in de slak en door raffinade. Deze zijn een direct gevolg van het toegepaste procédé en van veel belang. Men kan niet verwachten, dat, na de nieuwste ovenverbeteringen, nog veel vermindering van deze verliezen mogelijk is.

Hoe groot zijn nu deze verliezen?

Alweer moet hierop het antwoord luiden, dat men dit, in het algemeen, niet weet. De voornaamste reden hiervan is, dat van een technische contrôle op de resultaten der tinertsversmelting,

in de meeste gevallen, geen sprake is. Daarbij komt, dat waar een dergelijke contrôle wel bestaat, de methoden gebruikt om de hoeveelheid, in de charge aanwezig, tin te bepalen, veelal weinig vertrouwen verdienen.

#### *Bolivia.*

Van metallurgie is hier weinig sprake. De overgrootste meerderheid der ertsen, wordt naar Europa verscheept en in Duitschland en Engeland versmolten. Wanneer er versmelting plaats heeft, geeft Thibault op, dat de verliezen op 20 % geschat kunnen worden. Het product is dan nog zeer onzuiver tin.

#### *Straits Settlements.*

Een groot deel van de productie der Straits en der Maleische Staten, wordt versmolten door de Straits Trading Cy., op het eilandje Poeloe Brani bij Singapore. Deze maatschappij koopt de ertsen op, volgens een vast tarief, waarbij meer, van de tinwaarde van het concentraat, wordt afgetrokken, naarmate het meer onzuiverheden bevat. Behalve een groot deel der genoemde ertsen, wordt door deze maatschappij ook versmolten de halve productie van Billiton en die van Singkep. Wat de eigenlijke smeltverliezen zijn is niet bekend, althans niet gepubliceerd.

Het erts dat aangekocht werd, werd vroeger geanalyseerd volgens de reductie-methode door KCN, en op de resultaten daarvan verhandeld, wat gedurende lange jaren een belangrijke bron van winst voor deze maatschappij geweest moet zijn. Sinds kort wordt ook de waterstofreductiemethode toegepast.

Van de reductiemethode-Hofmann wordt gezegd, dat zij voor ertsen boven 60 % tin 0.30 % fout geeft. Veel wolfram geeft aanleiding tot te hooge analyseresultaten. Deze opmerkingen gelden voor ertsen, waarvan de bijmengsels voornamelijk uit  $\text{SiO}_2$  bestaan. Is er veel Fe aanwezig, dan dient dit, voor de reductie, verwijderd te worden, en in ieder geval dient de verkregen tinkoning, langs den natten weg, op zijn gehalte aan Sn te worden onderzocht, iets wat gewoonlijk wordt nagelaten. Fawns geeft op, dat de methode-Hofmann, met analyse van den tinkoning, te lage resultaten geeft, tot 2—3 % toe, zonder analyse

van den koning, geeft de methode resultaten, die te laag, zuiver of te hoog zijn, tot 4—5 % toe. Nadat de cyaankaliumreductie-methode te Singapore, vervangen was door de waterstof-reductie, waren de resultaten der analyses steeds, en dikwijls een vol procent, hooger. Vermoedelijk zal dus, te Poeloe Brani, wel analyse der tinkoningen, langs den natten weg, hebben plaats gehad.

Van het, op grond der analyse, vastgestelde, z.g. „gross assay” wordt, al naar mate het gevonden gehalte, een zeker percentage afgetrokken. Dit geeft het z.g. netto assay. Deze aftrek bedraagt, volgens de Mineral Industry van 1896, voor ertsen boven 70 %, 2 %, voor ertsen van 67.5—70 %, 3 %, voor die van 65—67.5 %, 4 %, beneden 65 %, 5 %. Zijn er speciale onzuiverheden, dan wordt deze reductie nog verhoogd. Zooals zij hier is opgegeven, representeert zij toch reeds 3—8 % van het tingehalte der concentraten. Bij grootere contracten is deze aftrek tegenwoordig, meen ik, iets kleiner, doch voor de rijkere soorten niet veel. Verder wordt nog afgetrokken voor vocht in het erts en worden de smelkosten apart in rekening gebracht. De Mineral Industry geeft voor dit laatste bedrag aan *f* 30 per ton. De maatschappij maakt goede zaken, zoodat de verliezen bij de versmelting dooreengenomen, minder moeten zijn, dan de opgegeven aftrek. Deze verliezen zullen hier wel niet veel meer dan 4 % bedragen. Opgegeven wordt ruim 2 %, doch deze opgave heeft betrekking op eene berekening, berustende op de KCN-analyse. Men moet bij de beoordeeling van dit resultaat niet vergeten, dat wij hier te doen hebben met een der best ingerichte installaties, die op groote schaal werkt, en grootendeels zeer zuivere alluviale ertsen versmelt.

Zooals reeds vermeld, bevat de weggeworpen slak  $\pm$  5 % tin.

Wat aangaat de verdere productie der Maleische Staten, wordt deze, voor zoover zij in Chineesche handen is, op dezelfde manier verkregen, als op Banka en Billiton en zullen dus de verliezen wel ongeveer dezelfde zijn, als daar ter plaats. Thibault geeft op een rendement van 65 % uit erts, dat 69 % Sn bevatte, een verlies alzo van  $\pm$  6 %. Niet wordt hierbij vermeld, op welke manier het Sn gehalte van dit erts werd bepaald.

*Banka.*

Op Banka zijn enkele malen proefsmeltingen verricht, om de resultaten van het bedrijf te controleeren. Thibault geeft op, dat de ouderwetsche Bankasmelters uit erts van  $\pm 75\%$ , buitengewoon rijk dus, een product verkregen van  $70\%$  van het ertsgewicht, waarvan  $1\%$  uit de slakken. De verliezen op dit rijke erts zouden dus  $\pm 6.6\%$  bedragen hebben.

Een proefsmelting, gedaan in November 1854, had als resultaat, dat in de beste ovens, met het beste personeel, een rendement verkregen werd van  $69.8\%$  van het ertsgewicht. Opgegeven wordt, dat  $\pm 1.2\%$  van het ertsgewicht aan tin, in de slakken verloren ging. Er wordt echter niets opgegeven, omtrent het oorspronkelijk gehalte van het concentraat en omtrent de gebruikte analysemethoden. De verliezen, buiten die in de slak, kunnen dus niet worden vastgesteld. Er zal voor deze proef echter wel geen tweede kwaliteit erts zijn gebruikt en mag men de resultaten vermoedelijk dus wel ongeveer analoog stellen met die, door Thibault opgegeven.

Meer licht geeft een smelting in 1868 uitgevoerd, ten einde de resultaten te vergelijken van de smelting in Vlaanderen ovens, met die van de smelting in de gewone Chineesche blaasovens. Hiervoor werd tinerts gebruikt met  $76.39\%$  Sn, een in het algemeen, abnormaal hoog gehalte. Het resultaat was, dat de oude ovens,  $68.87\%$  van het ertsgewicht aan tin opleverden, de Vlaanderen ovens  $72.13\%$ . Hierbij dient aangeteekend, dat de weggeworpen slakken der gewone ovens nog  $9\%$  Sn bevatten en dus nog voor nadere verwerking in aanmerking hadden kunnen komen. Van het geproduceerde tin wordt niet opgegeven, welk gehalte Fe het bevatte; in zooverre is het rendement dus iets geflatteerd, ofschoon denkelijk niet veel. De Vlaanderen oven, die, tengevolge van deze proeven, algemeen werd ingevoerd, vertoont bij dit exceptioneel rijke erts, dus toch nog een verlies van  $5.6\%$ ; het verlies in den Chineeschen oven was  $9.8\%$ .

In 1905 werd, door den mijnningenieur Koomans, op Banka een proefsmelting verricht met 14 ton tinerts van  $72.97\%$  Sn, vrijwel representeerend het gemiddeld gehalte van het smeltcon-

centraat op Banka, waar men dan ook in veel gunstiger omstandigheden verkeert, dan in smelterijen, die gangerts versmelten met 65 %, maximaal 70 % Sn.

Uit deze zorgvuldig uitgevoerde proeven, die niet geheel ten einde werden gebracht, bleek, dat gerekend had kunnen worden op een totaalopbrengst van 70.9 % Sn, gevende dus een verlies van slechts 2.8 % van het tingehalte. Dat een deel van dit gunstige resultaat zeker op rekening van het geregeld deskundig toezicht moet worden gesteld, behoeft wel geen betoog.

Geregelde contrôle op de versmelting heeft op Banka niet plaats. De zoo belangrijke gegevens, omtrent de versmelting van armere concentraten in blaasovens, ontbreken dientengevolge.

In het jaarverslag van Banka 1910—'11 wordt medegedeeld, dat het verlies bij de raffinade 2.31 % bedroeg. Geraffineerd werden echter nog niet 50.000 pikol, zoodat het raffinadeverlies, omgerekend over de geheele productie, slechts ruim 0.4 % bedraagt.

#### *Billiton.*

De Groot vermeldt in „Herinneringen aan Blitong” als gemiddeld rendement van prijsmeltingen 65.20 en 65.78 % van het gebruikte ertsgewicht, met 68.28 % als maximum waarde. Het rendement der slakkenverwerking is hieronder niet begrepen. Andere gegevens zijn niet aanwezig. In lateren tijd werd de helft der productie ongeveer, op het eiland versmolten, de andere helft aan de Straits Trading Cy. te Singapore verkocht. Met de versmelting der eerste helft bemoeide de Billiton Maatschappij zich tot voor kort niet. De Chineezzen werden betaald per pikol geproduceerd tin. Tegenwoordig is een groot deel der versmelting in eigen beheer genomen en wordt dienovereenkomstig, de groote massa der productie in den vorm van tinerts van de Chineezzen ontvangen. Als voorbeeld van de eigenaardige methoden, waarop tinertsen in de practijk worden verhandeld, zij hier vermeld, op grond van welke tinbepalingsmethode, met de Chineezzen wordt afgerekend. Dit geschiedt n.l. op grond van het soortelijk gewicht. Volgens een methode, die, mits goed uitgevoerd, niet te wenschen laat, wordt het S. G. van het

poedervormige erts bepaald. In een staat is nu aangegeven, welk gehalte aan Sn overeenkomt, met een bepaald S. G. Hoe deze staat is samengesteld, is mij onbekend, vermoedelijk niet op grond van chemische analyse. Een correctiestaat is verder aanwezig, die gebruikt wordt, in verband met de aanwezigheid van verontreinigingen. Deze methode is natuurlijk niet tot op procenten nauwkeurig. Bij verkoop der ertsen naar Singapore, werden, ook ten tijde der analyse volgens methode Hofmann, gewoonlijk hogere tincijfers gevonden, een enkele maal echter ook belangrijk lagere.

Tegenwoordig wordt ter bepaling van het tingealte der concentraten vóór de versmelting, de waterstofreductiemethode gebruikt.

Hoe groot de tinverliezen bij de versmelting op Billiton zijn of zijn geweest is onbekend. Men kan alleen zeggen, dat zij grooter zijn dan op Banka, in verband met het lager gemiddeld tingealte der ertsconcentraten. Het vrijwel constant voorkomen van pyriet in de concentraten, heeft zonder twijfel belangrijke vervluchtigingsverliezen tengevolge gehad.

#### *China en Siam.*

Hieromtrent zijn geen bijzondere gegevens bekend. De versmelting heeft plaats op de oude Chineesche manier en geeft dus analoge verliezen met die op Banka.

#### *Cornwall.*

Tengevolge van de hoogst eigenaardige tinbepaling- en verrekensmethoden, weet niemand anders, en vermoedelijk ook de versmelters niet, wat hier de tinverliezen zijn. Opgegeven wordt 9 %. Men kan zeker zeggen, dat het meer is. 9% moet een minimumwaarde representeren. De z.g. „cornish test” is de grondslag van den plaatselijken handel in tinertsen. Deze is als zoodanig, ten eenenmale onbetrouwbaar. Zij heeft eenige waarde als middel, om te beoordeelen, welke onzuiverheden in het tin, dat bij de versmelting van het onderzochte erts geproduceerd zal worden, aanwezig zullen zijn. Thibault deelt mede, dat de resultaten der proef 10 % onder het werkelijk tingealte blij-

ven. Zijn vreemde metalen aanwezig, dan stijgt het resultaat. In dit geval wordt de handel, op grond dezer bepaling, dus een loterij. Analyse langs den natten weg van den verkregen tinnokoning heeft nooit plaats. Naar het voorkomen van den tinnokoning, worden aard en hoeveelheid der onzuiverheden geschat. De proef staat ten opzichte der versmelting precies eender, als de waschproef ten opzichte der concentratie. Het is eene versmelting in het klein.

*Tasmania.*

Voor de Mount-Bischoff smelterij wordt een gezamenlijk tinverlies bij de versmelting opgegeven van 4.25 %; echter wordt niet vermeld, volgens welke methode het tingehalte der charge wordt bepaald.

De schaarsche gegevens samenvattend, kan men zeggen, dat de tinverliezen bij versmelting van ertsen van 73 % en daarboven, in blaasovens 6—7 % bedragen, doch dat deskundig toezicht dit verlies kan doen verminderen, dat de gemiddelde verliezen bij de verwerking van alluviale concentraten in vlamovens  $\pm$  4 % bedragen, dat de verliezen bij de verwerking van armere concentraten betrekkelijk snel stijgen tot 8—9 % en dat deze verliezen bij verwerking van 65 % concentraat vermoedelijk nog grooter zullen zijn. Hierbij is dan nog geen rekening gehouden met de aanwezigheid van bijzondere onzuiverheden in het ertsconcentraat.

Het smeltrendement voor alluviale concentraten, wordt dus 90—96 %, dat van gangertsconcentraten wellicht 88—92 %.

Voor een gemiddeld gangerts uit Cornwall, met een concentratieverlies van 30 % en een smeltverlies van 10 %, wordt dus het totaal rendement 63 %.

Voor een gangerts, van het type van dat van Garoe-Medang, dat mede als materiaal voor de smeltproeven heeft gediend, meen ik het totaal rendement, bij toepassing van mechanische concentratie, gevolgd door smelten van de onzuivere concentraten, op niet meer dan 50—55% te mogen stellen. Het zou mij echter niet verwonderen, indien het ver beneden deze cijfers bleef.

## HOOFDSTUK II.

### Analyse-methoden en resultaten. Materiaal.

Gedurende den loop der onderzoekingen, werden analyses gemaakt van tinerts, geroost en ongeroost, van tinertsconcentraten, tinslakken, tinijzersteen, pyriet, zwavelijzer, tinhoudende zwavelnatrium oplossingen.

De analyse der tinslakken gaf aanleiding tot bijzondere opmerkingen. Het overige materiaal werd onderzocht volgens de in het Delftsche docimastische laboratorium, gebruikelijke methoden.

#### *Tinerts.*

Geanalyseerd werd in de eerste plaats, een pyritisch tinerts, afkomstig uit het bovenste, sterk aan verweering bloot gestelde, deel van den belangrijken pyritischen tinertsgang van Garoe Medang op het eiland Billiton. Uit het aan de Technische Hoogeschool aanwezige erts, werd een willekeurig monster genomen, groot  $\pm 16$  K.G. Deze hoeveelheid werd fijngemaakt door een zeef met ronde openingen van 9 m.m. diameter. Hieruit werden vervolgens twee monsters genomen, ieder groot 4 K.G. en deze fijngemaakt door de 30 zeef (30 mazen op de lineaire inch). Welk van deze monsters voor een bepaalde smeltproef is gebruikt, is in den overzichtstaat aangegeven door I of II. Toen beide monsters opgebruikt waren, werd ook de resteerende 8 K.G. van het oorspronkelijke monster fijngemaakt. Proeven, waarbij dit materiaal werd gebruikt, zijn aangegeven door III.

Uit monster I werd een nieuw monster getrokken, groot  $\pm 100$  gram. Dit werd fijngemaakt door de 100 zeef (100 mazen op de lineaire inch) en diende voor de volledige analyse.

Ter bepaling van het tingehalte werd uitgegaan van ruim 2 gram stof. Deze hoeveelheid werd behandeld met sterk  $\text{HNO}_3$

en vervolgens door koken met sterk  $H_2SO_4$ , het salpeterzuur verdreven, daarna verdund  $H_2SO_4$  en water toegevoegd en na opkoken het residu afgefiltreerd, gevende een neerslag en een filtraat A. Door het filtraat A werd  $H_2S$  geleid en het hierbij ontstane neerslag B, voornamelijk bestaande uit S en  $As_2S_3$ , afgefiltreerd. Het neerslag B werd verbrand en het residu opgesmolten met  $KHSO_4$ . In de heldere oplossing werd, na toevoeging van  $NH_4OH$ , Cu colorimetrisch bepaald. Duplo bepalingen gaven:

*Cu* 0.10 en 0.12 %.

Sn bleek in het neerslag B afwezig. Het is noodig dit bij analyse van tinertsen te constateeren. Toen een stannien monster uit Cornwall, op geheel dezelfde manier werd behandeld, als hier met het tinerts is gebeurd, bleek een zeer belangrijke hoeveelheid tin in het filtraat A aanwezig.

Het neerslag A werd gegloeid in een waterstofstroom en opgenomen in HCl 1: 1. Behandeling met zuren, aan deze gloeiing voorafgaande, is noodzakelijk, indien in het onderzochte tinerts, S aanwezig is. Wordt tinsteen, in tegenwoordigheid van pyriet, in een H stroom gereduceerd, dan heeft verfluchtiging van SnS plaats, dat zich in een kouder deel der gloeibuis als bruine aanslag afzet (waarneming C. W. A. Lely). Het gereduceerde tin wordt opgelost in HCl, onder afsluiting der lucht, op het waterbad. Na afkoeling wordt gefiltreerd, gevende een filtraat en een neerslag C. Door het filtraat C wordt  $H_2S$  geleid. Bruinzwart SnS slaat neer en wordt afgefiltreerd, gevende het filtraat D. Het neergeslagen SnS wordt verbrand tot  $SnO_2$ , en als zoodanig gewogen. Duplo bepalingen gaven:

*SnO<sub>2</sub>* 3.54 % en 3.61 %.

In dit geval werd afgezien van het opnieuw reduceeren van het neerslag C, teneinde na te gaan of hier nog Sn in was achtergebleven. Deze herhaalde reductie is bij ertsconcentraten noodig.

Het neerslag C werd gegloeid en gewogen, daarna, door tweemaal afdampen met HF en  $H_2SO_4$ , het Si verfluchtigd. Na gloeiing werd opnieuw gewogen en uit het gewichtsverlies  $SiO_2$  bepaald. Duplo bepalingen gaven:

$SiO_2$  21.6 % en 21.3 %.

De gloeirest werd opgesmolten met  $KHSO_4$ . Er bleef, zowel bij opname der smeltmassa in warm, als in koud water, een onoplosbare hoeveelheid achter, die gegloeid en gewogen werd. Hierbij werd een filtraat E verkregen. Duplo bepalingen gaven: 0.48 en 0.51 %.

Voorloopig werd dit neerslag voor een mengsel van  $Nb_2O_5$  en  $Tl_2O_5$  gehouden.

De filtraten B, D en E werden samengevoegd. In een vierde deel werd, door tweemaal neerslaan met  $NH_4OH$ , na uitkoken van het  $H_2S$  en oxydatie der ferrozouten met  $H_2O_2$ ,  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  bepaald. In een ander vierde deel werd Fe door titreeren met  $KMnO_4$  bepaald. Triplobepalingen gaven

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$  52.1 52.1 en 52.7 %.

Fe 33.4 33.6 en 33.4 %.

In een ander deel van dit filtraat werd, in een maatkolf, ijzer en aluminium neergeslagen met  $NH_4OH$ , een deel der heldere vloeistof, na filtrering door een vouwfilter, afgepipeteerd en hierin naar Ca en Mg gezocht. Ca bleek afwezig. Een enkele bepaling gaf:

$MgO$  0.13 %.

Ter bepaling van het mangaancijfer, werd uitgegaan van een grotere hoeveelheid stof en deze op dezelfde manier met zuren behandeld. Het neerslag werd gefiltreerd, met HF het Si vervluchtigd, de gloeirest met  $KHSO_4$  opgesmolten en in water opgenomen. Het hierbij blijvend residu, bestaande uit  $SnO_2$ ,  $Tl_2O_5$  en  $Nb_2O_5$  bedroeg 3.98 %. Door de samengevoegde filtraten werd  $H_2S$  geleid. Het neerslag van  $As_2S_3$ , S en CuS werd gefiltreerd, het filtraat uitgekookt, geoxydeerd met  $H_2O_2$ , daarna met geslibd ZnO het Fe neergeslagen en in het filtraat Mn volgens Volhard getitreerd. Een enkele bepaling gaf als resultaat:

Mn 0.52 %.

Een onderzoek op edele metalen, door middel van de kroesproef, gaf een negatief resultaat:

Ag en Au afwezig.

In afzonderlijke hoeveelheden werden arseen en zwavel be-

paald, S door smelting met  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , As volgens Reich en Richter. Als contrôle werd ook een As-bepaling door distillatie gedaan. Duplobepalingen gaven:

As 2.11 en 2.17 %.

Een viertal zwavelbepalingen gaf:

S. 17.27 17.11 17.05 en 17.20 %.

Ongeveer 1.3 gram stof werden vervolgens gegloeid in een stroom van gewone, zorgvuldig gedroogde lucht, in een glazen buis, waarin zich verder bevonden, gloeiend platina en twee schuiven met loodperoxyde, verwarmd op  $320^\circ \text{C}$ . De, door de buis strijkende, lucht werd geleid door twee  $\text{CaCl}_2$  buisjes en door een buisje met  $\text{NaOH}$  en  $\text{CaCl}_2$ . Uit duplobepalingen volgde:

$\text{H}_2\text{O}$  4.4 en 4.7 %.

$\text{CO}_2$  afwezig.

Bij contrôle bleek, in de  $\text{CaCl}_2$  buisjes, geen As aanwezig. Al het As bleek dus mede, door het  $\text{PbO}_2$ , tegengehouden te zijn. Dit  $\text{PbO}_2$  was dan ook grauw in plaats van wit gekleurd. De tweede schuit met  $\text{PbO}_2$  was, bij beide proeven, slechts weinig veranderd.

Ongeveer 1 gram erts werd gekookt met gedistilleerd water, het residu afgefiltreerd. Het filtraat bleek ferrosulfaat te bevatten. Duplobepalingen gaven:

oplosbaar  $\text{SO}_4$  1.7 en 1.6 %.

Deze analyse resultaten samenvattend, krijgt men:

$\text{SnO}_2$	3.54	3.61			3.57
$\text{SiO}_2$	21.6	21.3			21.5
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	} 0.48	0.51			0.5
$\text{Ti}_2\text{O}_5$			{		
Fe	33.4	33.6	33.4		33.5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	52.1	52.6	52.7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.7
Cu	0.10	0.12			0.1
MgO	0.13				0.1
Mn	0.52				0.5
S	17.27	17.11	17.05	17.20	17.2
As	2.11	2.17			2.1
$\text{H}_2\text{O}$	4.4	4.7			4.6
$\text{SO}_4$	1.7	1.6			1.7

Het ijzer is in dit erts aanwezig als pyriet, arsenopyriet, haematiet, misschien ook als magnetiet en limoniet, verder als melanteriet. Het  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is afkomstig van bijgemengde schiefer, het  $\text{SiO}_2$ , van gangkwarts, kwartsiet of zandsteen. Het tinerts is in dit monster aanwezig als cassiteriet, daar stannien een Sn reactie in het filtraat A had moeten geven. Sporen stannien kunnen aanwezig geweest zijn. Dit mineraal komt in de Garoe Medang gang voor. Het  $\text{MgO}$  is vermoedelijk afkomstig van  $\text{MgSO}_4$ , het Cu van de pyriet.

Berekent men de samenstelling van het erts aan de hand der analysesresultaten en rekening houdende met den aard der gevonden mineralen, dan sluit de analyse niet op 100 %. Daar dit met de analyse van het gerooste erts wel het geval is, de resultaten dezer beide analyses goed overeenstemmen, en speciale zorg is besteed aan de As en S bepalingen in het ongerooste erts, is het tekort vermoedelijk te wijten aan de aanwezigheid van, niet in kokend water oplosbare, ijzersulfaten. Het betreffende erts is afkomstig uit de verweeringszône en bleef eenigen tijd aan de oppervlakte blootgesteld aan den invloed der atmosfeer.

De cijfers, verkregen bij de analyses van steen en slak van de smeltingen 36, 47 en 55, deden vermoeden, dat het Sn gehalte van het Garoe Medang monster III, fractioneel hooger zou zijn, dan dat der beide andere monsters. Een singulobepaling bevestigde deze meening en gaf:

$\text{SnO}_2$      3.72 %.

Ter bepaling van een, bij verwassching van het Garoe Medang erts te verwachten rendement, was het noodig dit erts aan roosting te onderwerpen. Van monster I werden daartoe  $5 \times 100$  gram en  $10 \times 150$  gram, in een gasmoffel voorzichtig afgeroost. Het roostgoed van elke charge werd afzonderlijk gewogen. Deze gewichten bedroegen: 81.2, 80.8, 80.9, 81.0, 80.9, 121.6, 121.7, 121.5, 122.2, 121.5, 122.0, 122.1, 121.0, 121.7 en 121.0 gram. Gemiddeld leverden dus 100 gram ongeroost erts 81.06 gram roostgoed. Bij de roosting viel niet veel bijzonders op te merken, behalve, dat het erts weinig neiging vertoonde samen te bakken, waardoor de verwijdering der S dan ook volledig was.

Het doodroosten duurde 40—45 minuten. Zooals uit de analyse blijkt, werd ongeveer  $\frac{2}{3}$  van het arseen vervluchtigd, kenbaar door dikke witte dampen. Zonder twijfel zou door toevoeging van kool bij de roosting, het percentage achterblijvend arseen verkleind kunnen worden.

Het roostgoed werd weer fijngemaakt door de 30 zeef, vervolgens een monster genomen en dit, na verkleining door de 100-zeef, voor de analyse gebezigd. De analyse van dit materiaal verliep geheel analoog met die van het ongerooste erts en gaf als resultaat:

SnO <sub>2</sub>	4.61	4.44		4.53
SiO <sub>2</sub>	27.1	26.7		26.9
Tl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }	0.58	0.50		0.54
Fe	41.2	41.1		41.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64.6	65.2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1
S	0.06	0.09		0.08
As	0.72	0.68		0.7

Mn, Mg en Cu werden niet afzonderlijk in het roostgoed bepaald. Door omrekening uit de, bij de analyse van het erts gevonden, cijfers, vindt men voor het roostgoed:

MgO	0.16 %
MnO	0.83 %
CuO	0.18 %

De samenstelling van het roostgoed staat ongeveer vast, wat de soort materiaal aangaat. Men krijgt:

Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.82
SO <sub>3</sub>	0.19
CuO	0.18
MgO	0.16
MnO	0.83
SnO <sub>2</sub>	4.53
Tl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> } Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> }	0.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.10
SiO <sub>2</sub>	26.90
	99.36

*Pyriet.*

Voor de smeltingen werd gebruikt een pyriet, afkomstig van Rio Tinto. De analyse gaf, op zichzelf, geen reden tot opmerkingen en had als resultaat:

SiO <sub>2</sub>	7.5 %
Fe	41.0 %
S	40.1 %
Cu	1.2 %
SO <sub>4</sub>	0.34 % oplosb. in H <sub>2</sub> O
Fe	1.73 % „ „ „

De pyriet bevatte verder nog eenig As, dat niet bepaald werd. H<sub>2</sub>O werd niet bepaald. De analyse vertoont een belangrijk tekort aan zwavel, tegenover een pyriet van normale samenstelling FeS<sub>2</sub>, met 7.5 % SiO<sub>2</sub>. Ook de aanwezigheid van CuSO<sub>4</sub> en FeSO<sub>4</sub> wijst op oxydatie. Denkelijk zullen ook nog wel onoplosbare ijzersulfaten aanwezig zijn. Niet al het Cu is als CuSO<sub>4</sub> aanwezig. Op grond der analyse, komt men tot een samenstelling:

FeSO <sub>4</sub> . 7 H <sub>2</sub> O	1.8
CuSO <sub>4</sub> . 5 H <sub>2</sub> O	3.1
FeCuS <sub>2</sub>	1.4
FeS <sub>2</sub>	73.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0
SiO <sub>2</sub>	7.5
As	—
vocht	—
	97.1

Een deel der hierbij, als in den vorm van pyriet aanwezig gerekende zwavel, is vermoedelijk nog geoxydeerd. Men kan in ieder geval zeggen, dat in het onderzochte materiaal niet meer dan  $\pm 75$  % werkzame pyriet aanwezig is.

*Zwavelijzer.*

Analyse van het gebruikte zwavelijzer gaf:

Fe	65.9 %
S	33.6 %
Cu	—
	99.5

Zuiver FeS zou eene samenstelling vertoonen: 63.6 % Fe, 36.4 % S. De samenstelling van het gebruikte zwavelijzer wordt ongeveer weergegeven door de formule  $\text{Fe}_9\text{S}_8$ .

*Tinertsconcentraat.*

Het voor de smeltproeven gebruikte tinertsconcentraat was afkomstig van Oruro, Bolivia. Duplobepalingen gaven

$\text{SnO}_2$  76.4 en 76.8 %

gemiddeld overeenkomende met 60.4 % Sn.

Bij de versmeltingen werd verder gebruikt het erts N° 1004, uit de collectie van het docimastisch laboratorium der T. H. Een tinbepaling, volgens de methode der waterstofreductie, gaf 73.7 % Sn, een, volgens de methode Hofmann, 74.1 % Sn, zonder analyse van den verkregen tinkoning. Het eerste cijfer als juist aannemend, bevat dit tinertsconcentraat 93.5 % cassiteriet. Overigens bestaat het uit ijzeroxyden. Het is een concentraat van alluvialen oorsprong.

*SiO<sub>2</sub>.*

Het gebruikte SiO<sub>2</sub> bestond uit gemalen kwarts.

*Europeesche slak.*

De gebruikte slak was van Europeesche herkomst en verkregen bij ertssmelten. Het tin kan in deze slak dus als Sn, SnO, SnO<sub>2</sub> en als tinijzer aanwezig zijn. Het totale tingehalte bleek overeen te komen met 7.70 % SnO<sub>2</sub>.

Een analyse van Prof. S. J. Vermaes gaf:

SiO <sub>2</sub>	32.7 %
Fe	35.8 %
CaO	10.2 %
TiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub>	7.1 %

Uit deze analyse blijkt direct, dat niet de geheele hoeveelheid der metalen Sn en Fe, in geoxydeerden toestand aanwezig kan zijn. Dit is dan ook niet in een slak, van het tinertssmelten afkomstig, te verwachten. Neemt men de uiterste gevallen, dat alle Sn nog als SnO<sub>2</sub> en dat alle Sn als zoodanig aanwezig is, dan wordt de samenstelling der slak:

SiO <sub>2</sub>	32.7		SiO <sub>2</sub>	32.7
CaO	10.2		CaO	10.2
TiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub>	7.1	of	TiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub>	7.1
SnO <sub>2</sub>	7.7		Sn	6.07
FeO	29.2		FeO	36.6
Fe	13.1		Fe	7.33
	100.0			100.0
metallisch	13.1 %		metallisch	13.4 %

Op grond der analyse kan men aannemen, dat deze slak dus  $\pm 13\%$  metaaldeelen bevat. Bij het fijnmaken werd hiervan niets bemerkt. De veronderstelling ligt dus voor de hand, dat de metalen aanwezig zijn, in den vorm van bros tinijzer.

#### *CaCO<sub>3</sub>.*

Het gebruikte CaCO<sub>3</sub> bestond uit gemalen, zuiveren kalksteen, Het onderzoek toonde slechts een spoor Fe aan.

#### *Tinijzersteen.*

De, bij de proeven verkregen, tinijzersteen werd steeds op dezelfde manier op Sn onderzocht. Ongeveer 1.2 gram stof werd met soda en zwavel gesmolten. De smelt werd opgenomen in water en gebracht in een maatkolf van 250 c.M<sup>3</sup>. Door een droog vouwfilter werd 100 c.M<sup>3</sup> der heldere vloeistof afgefiltreerd, en na verwarming, aangezuurd met verdund H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Door herhaaldelijk omschudden balt het neerslag van SnS<sub>2</sub> en S goed samen en kan gemakkelijk worden afgefiltreerd en uitgewaschen. Met BaCl<sub>2</sub> werd gecontroleerd, of geen SO<sub>4</sub> verbindingen meer in het waschwat aanwezig waren. Daarna werd het neerslag gedroogd, gegloeid en als SnO<sub>2</sub> gewogen. Reeds het geringe Cu gehalte der gebruikte materialen, deed verontreiniging van het neerslag door Cu onwaarschijnlijk zijn. Wanneer Cu in grootere hoeveelheid aanwezig is, in het oorspronkelijke erts, is opsmelting van het verkregen neerslag met KHSO<sub>4</sub>, opname der smelt in veel water, en opnieuw affiltreeren gewenscht. Eventueel medegenomen Fe wordt daardoor tegelijk

verwijderd. De bij de analyse der onderzochte steenen, verkregen neerslagen waren steeds wit van kleur. Aanvankelijk werden voor de steenen duplobepalingen uitgevoerd. Daar deze steeds goed overeenstemmende cijfers gaven:

steen 1	6.29 en 6.43 %	SnS
steen 2	5.95 en 6.03 %	„
steen 3	5.73 5.85 en 5.95 %	„
steen 4	5.03 en 5.04 %	„
steen 5	10.61 en 10.51 %	„
steen 15	8.02 en 8.00 %	„

en de tinbepaling in slak en steen, in verband met het bekende tingehalte der oorspronkelijke charge, een onderlinge contrôle vormde, werd later van het doen van duplobepalingen afgezien.

De tingealte cijfers der slakken en steenen zijn opgegeven in honderdsten van procenten. Bij de bepaling van het tingealte der steenen, werd ten slotte gewogen de tinoxyde hoeveelheid, afkomstig uit  $\pm$  500 mgr. stof; 0.01 % van deze hoeveelheid, wordt gerepresenteerd door 0.05 mgr., een gewicht, dat op de gebruikte balans, die op 0.1 mgr. nauwkeurig weegt, bemerkbaar is. Alhoewel niet van meening, dat de opgegeven tingealte cijfers tot op 0.01 % nauwkeurig zijn, heb ik gemeend deze cijfers niet te moeten afronden, met het oog op den invloed, die deze afronding zou hebben op de rendementcijfers.

S, Fe, Cu en Ca bepalingen in den steen, gaven geen aanleiding tot opmerkingen.

#### *Extractievloeistof.*

De tinbepaling in de extractievloeistoffen, had plaats door aanzuren der vloeistof met verdund  $H_2SO_4$ , na verwarming. Door omschudden balde het, dikwijls volumineuse, neerslag goed samen. Contrôle op het waschwater door  $BaCl_2$  bleek noodig. Ook hier gaf de kleur der gegloeide  $SnO_2$  geen aanleiding tot opsmelten met  $KHSO_4$ .

#### *Tinslakken.*

De analyse der tinslakken, of liever het vinden van een daartoe geschikte methode, gaf de meeste moeite.

Aanvankelijk werd de gebruikelijke methode gevolgd, hierin bestaande, dat de slak in een nikkelen kroes wordt samengesmolten met  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , onder toevoeging van een stukje  $\text{NaOH}$ , om de massa gemakkelijker tot smelten te brengen. De smelt wordt opgenomen in water en daarna  $\text{HCl}$  toegevoegd, totdat alles in oplossing is gegaan. Daarna droog gedampt bij  $100^\circ \text{C}$ . Droging bij  $120^\circ$  om het  $\text{SiO}_2$  geheel onoplosbaar te maken, doet gevaar van vervluchtiging van tinchloride ontstaan. De massa wordt in, met  $\text{HCl}$  aangezuurd, water opgenomen en de groote massa kiezelzuur afgefiltreerd. Door het filtraat leidt men  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{SnS}_2$  wordt neergeslagen met een overmaat  $\text{S}$ , afkomstig van de reductie van  $\text{FeCl}_3$  tot  $\text{FeCl}_2$ . Juist deze  $\text{S}$  maakt het  $\text{SnS}_2$  neerslag goed filtreerbaar. Dit neerslag bevat verder  $\text{SiO}_2$  en wat  $\text{Fe}$  en  $\text{Ni}$ . Na gedroogd en gegloeid te zijn, wordt het gesmolten met soda en zwavel. De smelt wordt opgenomen in water, het neerslag van  $\text{SiO}_2$  en sulfiden van  $\text{Fe}$  en  $\text{Ni}$  afgefiltreerd, en het filtraat aangezuurd met verdund  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na verwarming. Het neergeslagen mengsel van  $\text{SnS}_2$  en  $\text{S}$  wordt afgefiltreerd, zorgvuldig uitgewasschen, gedroogd, verbrand tot  $\text{SnO}_2$  en als zoodanig gewogen.

Bij de toepassing van deze methode, op de zeer zure 53 %  $\text{SiO}_2$  bevattende, slak der smelting 2, bleek het resulterend  $\text{SnO}_2$  cijfer voor de slak, hooger te zijn, dan mogelijk was met het oog op het tingehalte der charge en van den steen. Nader onderzoek bewees, dat het  $\text{SnO}_2$  neerslag voor 20 % uit kiezelzuur bestond. De proef werd herhaald met analoge resultaten. Hiermede verviel dus deze methode.

De volgende methode, welke geprobeerd werd, had tevens ten doel het langdurige indampen te omgaan.

Na smelting met  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en  $\text{NaOH}$ , werd de massa opgenomen in water en in een maatkolf gebracht. Een bepaald deel der heldere vloeistof werd door een vouwfilter afgefiltreerd en in het filtraat met  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , het  $\text{SiO}_2$  door koken neergeslagen. Dit neerslag werd op een vouwfilter afgefiltreerd en zoo goed en zoo kwaad als dit ging, uitgewasschen. Affiltreeren op een gewoon filter was, door den langen daartoe benoodigden tijd, uitgesloten en zou vermoedelijk evenmin tot het doel hebben geleid.

Het filter met neerslag werd in den moffel verascht, het neerslag gegloeid en in een waterstofstroom gereduceerd. De massa werd opgenomen in HCl 1:1, het residu afgefiltreerd, en in het filtraat getracht met H<sub>2</sub>S het tin neer te slaan. Slechts sporen tin werden aangetoond, terwijl het filtraat eene belangrijke hoeveelheid SiO<sub>2</sub> bleek te bevatten. Het geleijge kiezelzuur verhinderde, ook na de gloeiing, de goede reductie van het mee neergeslagen tinoxide, terwijl, door het niet volledig uitwasschen van het neerslag, bij het verasschen en gloeien, gelegenheid bestond tot de vorming van natriumsilikaten, die bij de oplossing van het gereduceerde neerslag in zoutzuur ontleed werden.

Hierna werd getracht, door het vervangen van HCl door HNO<sub>3</sub>, bij het in oplossing brengen der smeltmassa, betere resultaten te bereiken. De oorspronkelijke smelt werd ingedampt met HNO<sub>3</sub> en bij 120° gedroogd, daarna opgenomen in verdund HNO<sub>3</sub> en het onoplosbare SnO<sub>2</sub> en SiO<sub>2</sub> afgefiltreerd en uitgewasschen, wat nu geen moeite gaf. Het gedroogde neerslag werd in een H-stroom gegloeid en gereduceerd, opgenomen in HCl 1:1 en het neerslag afgefiltreerd. Door het filtraat werd H<sub>2</sub>S geleid en het neergeslagen SnS, door gloeien omgezet in SnO<sub>2</sub> en gewogen. Afgescheiden van den last, veroorzaakt door de groote hoeveelheid stof, die aan reductie moest worden onderworpen, in verband met de beperkte capaciteit der schuitjes, waardoor de methode voor arme slakken reeds minder geschikt is, waren ook de resultaten niet kloppend en, zooals later bleek, belangrijk te laag. Bij slak 4 werd 2.5 % SnO<sub>2</sub> gevonden in plaats van 3.72 % en bij slak 2, 1.35 % in plaats van 2.03 of 2.27 %. Vermoedelijk verhindert, ook in dit geval, de groote massa kiezelzuur, oorspronkelijk geleijg met het metatanzuur neergeslagen, een goede reductie van het SnO<sub>2</sub>.

Eerst daarna werd de betere methode gevonden.

De smelt wordt opgenomen in water en aangezuurd met sterk HCl. Eventueel te veel toegevoegd zuur, wordt afgestompt met vast NaOH. Door deze oplossing wordt direct H<sub>2</sub>S geleid. SnS<sub>2</sub> slaat neer, verontreinigd door SiO<sub>2</sub>, FeS, NiS en al het aanwezige CuS, terwijl de groote massa van het SiO<sub>2</sub> in oplossing blijft. Dit neerslag wordt afgefiltreerd, waarbij zorgvuldig uitwas-

sehen niet noodig is, en direct uitgetrokken met warm geel zwavelammonium. Hierbij blijft  $\text{SiO}_2$  achter met de groote massa  $\text{NiS}$  en  $\text{FeS}$ . Men filtreert opnieuw af en zuurt het filtraat aan met verdund  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , na verwarming. Door herhaald schudden en bezinken laten, filtreert het neerslag van  $\text{SnS}_2$  en  $\text{S}$  gemakkelijk af. Uitwasschen van dit neerslag, is weer niet noodig. Het wordt gedroogd, gegloeid en gesmolten met  $\text{KHSO}_4$ . De smelt wordt opgenomen in veel warm water. Hierbij blijft het tin onopgelost. Het neerslag wordt afgefiltreerd, zorgvuldig uitgewasschen, daar het lang kaliumsulfaat vasthoudt, gedroogd, gegloeid en als  $\text{SnO}_2$  gewogen. Duplobepalingen in slak 3 gaven 3.24 en 3.25 %  $\text{SnO}_2$ . Ter contrôle werd het gegloeide neerslag overgebracht in een Pt-kroes en met  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  behandeld. De, hierbij geconstateerde, gewichtsvermindering bedroeg slechts 0.1 mgr. Opnieuw afdampen gaf geen verdere gewichtsvermindering. Onder deze omstandigheden vervluchtigt dus geen tin.

Bij de verdere tinbepalingen in de slakken, werd de beschreven methode toegepast en gaf goede resultaten. Van het doen van duplobepalingen werd later afgezien.

De volledige analyse der slag 36, gaf geene aanleiding tot bijzondere opmerkingen. De verkregen  $\text{SiO}_2$  en  $\text{CaO}$  cijfers zijn iets te laag, het  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cijfer is iets te hoog. Vermoedelijk is dus wat  $\text{CaO}$  en  $\text{SiO}_2$  bij het ijzer-aluminium neergeslagen.

#### *Kroezen.*

Voor alle smeltproeven met Garoe Medang erts, behalve proef 20, waarvoor een L-kroes werd gebruikt, dienden J-kroezen van de Morgan Crucible Co Ltd., Battersea Works, Londen S. W. Deze firma stelde mij welwillend ter beschikking, eene analyse van het materiaal dezer kroezen, volgens welke dit bestaat uit:

$\text{SiO}_2$	70	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25	%
$\text{K}_2\text{O}$	1.52	%
$\text{TiO}_2$	1.20	%

en andere bestanddeelen in kleinere hoeveelheden. Deze kroezen hebben uitstekend voldaan.

## HOOFDSTUK III.

### Smeltproeven.

#### A. Algemeene opmerkingen.

De proeven werden, behalve N<sup>o</sup> 61 en 62, gedaan in eenen dubbelen kroezenoven voor laboratoriumgebruik, gestookt met cokes en zonder ventilator. Voor de proeven 61 en 62 werd een oven met ventilator gebezigd. In eenen oven als de gewoonlijk gebruikte, werden door den mijningenieur Ch. Th. Groothoff, met den pyrometer van Le Chatelier, temperaturen gemeten van 1310° en 1245° C. De kroezen werden koud in den oven gezet, deze werd met houtskool en gas aangestoken, vervolgens bijgevuld met cokes en gevuld gehouden. De verhitting werd voortgezet tot de charge goed was ingesmolten en de, in de gesmolten massa nog plaats hebbende, reacties beëindigd waren. Daarna werd de kroes uit den oven genomen. Hierdoor werd voorkomen, dat het gesmolten sulfidenmengsel, eenmaal afgescheiden zijnde, langer dan noodig, aan de hooge oventemperatuur blootgesteld bleef. Tengevolge van deze manier van werken, was de maximum temperatuur, die bij eene smelting bereikt werd, niet voor alle gelijk. Speciaal was voor de smeltingen van Garoe Medang erts met kalktoeslag, eene lagere temperatuur voldoende en een merkbaar kortere tijd noodig, dan voor die zonder kalktoeslag.

De proeven werden genomen met erts van de ader Garoe Medang, met een Europeesche tinslak en met een concentraat uit Bolivia. De proeven zijn doorlopend genummerd in chronologische volgorde. In tabellen zijn de resultaten vereenigd van de proeven, die met hetzelfde uitgangsmateriaal genomen werden.

*Steen.*

Steen en slak waren, bij de gelukte smeltingen, steeds goed gescheiden. Wanneer dit een enkele maal te wenschen overliet, is het in den overzichtsstaat vermeld. Insluiting van slakdeelen in den steen, is nooit waargenomen. Dit is dan ook onwaarschijnlijk. Het is begrijpelijk, dat een viscosse slak steendeelen verhindert uit te zakken, doch niet, hoe een niet viscosse steen lichtere slakdeelen kan verhinderen op te stijgen. Opvallend was de sterke contractie bij afkoeling. De steen, alhoewel merkbaar taaier, dan de, bij steensmelting in het laboratorium, verkregen kopersteenen, was gemakkelijk fijn te maken tot een donker-grijs poeder. Bij de steenen met hooger tingealte, ging deze kleur van het poeder over in donker blauw-zwart. In geen enkelen steen, werd bij het fijnmaken, dat steeds door de 100 zeef geschiedde, een spoor van metallisch tin aangetroffen. De steen hechtte niet aan den kroeswand en tastte hem niet aan. Grooter was de aanhechting tusschen steen en slak. Hierdoor moesten soms kleine aanhechtende slakdeeltjes met den steen worden gewogen en dan ook met den steen worden fijngemaakt. Bij steen 36 bedroeg deze hoeveelheid mee fijngemaakte slak 0.33 % van het steengewicht. Met het stijgend Sn gehalte der steenen werd hun kleur, niet fijngemaakt, witter.

*Slak.*

Ter bepaling van het juiste gewicht der bij de smeltingen gevormde slak en van de vervluchtigde hoeveelheid materiaal werd de gebruikte kroes leeg gewogen en eveneens de kroes, zooals hij uit den oven kwam. Wanneer het eerste gewicht a gram bedraagt en het tweede b dan is:

$$a + \text{gewicht charge} - b = \text{gewicht vervluchtigd materiaal} = c$$

$$\text{en} \\ \text{gewicht charge} - \text{gewicht steen} - c = \text{gewicht slak}$$

Aanvankelijk werd de kroes voor de smelting in den moffel verhit, alvorens gewogen te worden. Daar echter bij verhitting van een niet voorgewarmden kroes in den oven bleek, dat het gewichtsverlies nog geen gram bedroeg, werd dit voorwarmen verder nagelaten. Een enkele maal was eenig slakkenmateriaal

uit de gebruikte cokes, aan den buitenkant van den kroes aangebakken. Het gewicht b werd daardoor iets te groot, c te klein en het slakgewicht te groot. Deze fout werkt in tegengestelde richting, als die ontstaan door het verwaarloozen van het gewichtsverlies van den kroes. Beide fouten zijn van geen belang. Voor zoover niet het tegendeel vermeld wordt in den overzichtstaat, waren de verkregen slakken homogeen, glasachtig van karakter en zonder zichtbare steeninsluitsels. Alleen aan de oppervlakte was de slak dof, doch dit doffe laagje bleek bij doorslaan van den kroes, nooit eenige noemenswaardige dikte te hebben, behalve bij smelting 55, waar dit dan ook speciaal bij is vermeld. Ook in dit geval was het doffe laagje geen m.m. dik. Alle slakken waren zwart en gaven bij fijnmaken een grijs poeder.

Belangrijke aantasting van den kroeswand, door de gebruikte slakken, kon niet geconstateerd worden, zelfs niet bij de kalkrijkste. De samenstelling van slak en kroeswand maken deze aantasting dan ook niet waarschijnlijk. De slak 2, afkomstig van de insmelting van G. M. erts, zonder eenige toevoeging, had volgens analyse Prof. S. J. Vermaes 53.9 %  $\text{SiO}_2$ . De kroeswand zelf, volgens opgave van den fabrikant, 70 %  $\text{SiO}_2$ . De meest basische slak 18 (19 als niet geheel gelukte smelting buiten rekening latend) is met 35 %  $\text{SiO}_2$  nog altijd zuurder, dan een singulosilikaat.

Aantasting van den kroeswand, toenemend in evenredigheid met den kalktoeslag, werd dienovereenkomstig ook niet waargenomen. Er is geen reden om aan te nemen, dat het berekende slakkengewicht, verhoogd moet worden, met het oog op aan den kroeswand ontleend materiaal. Dit wordt ten overvloede bewezen door de analyse slak 36.

#### *Vervluchting.*

Spoedig na het begin der verhitting trad, bij alle smeltproeven met G.M-erts, eene belangrijke vervluchting van arseenverbindingen op, die in dikke wolken uit den kroes kwamen.

Van de vervluchting van  $\text{SnS}$ , kenbaar door het ontstaan van  $\text{SnO}_2$ , werd gedurende de proeven met gewoon G.-M.-erts

weinig gemerkt. Bij de rijkere charges 48 en 53 was deze vervluchtiging, evenals bij de smeltingen met Oruro-concentraat, tegen het eind der proef zeer goed merkbaar, speciaal wanneer de kroes, in den oven zijnde, geopend werd. Dat ook bij de gewone smeltingen SnS vervluchtiging uit de kroezen plaats had, was zichtbaar door een witten  $\text{SnO}_2$  aanslag in de buurt en aan de binnenzijde van het rookkanaal der ovens.

In den overzichtsstaat, is om de contrôle der cijfers te vergemakkelijken, opgegeven het percentage  $\text{SnO}_2$ , bij de analyse der verschillende materialen verkregen. Dit komt voor den steen overeen met het percentage SnS. In het oorspronkelijke erts was het tin als  $\text{SnO}_2$  aanwezig. Wat de hoeveelheid tin betreft, die vervluchtigd is, verlaat deze als SnS de charge, doch wordt als  $\text{SnO}_2$  opgevangen. In de slak zal het tin wel quantitatief als SnO aanwezig zijn. Van onveranderd  $\text{SnO}_2$  werd bij de analyse der G.M. slakken niets gemerkt. Bij het nagaan van de samenstelling der slak behooren dus de opgegeven cijfers herleid te worden tot SnO.

### **B. Smeltproeven met erts afkomstig van den tinertsgang te Garoe Medang, district Manggar, Billiton.**

De resultaten, verkregen bij de versmelting van dit erts, zijn vereenigd in de tabel N<sup>o</sup>. 1.

De samenstelling van dit erts, is in het vorige hoofdstuk vermeld, evenals die van de verdere, voor de proeven gediend hebbende, materialen. Ten einde de berekeningen niet noodeloos gecompliceerd en onoverzichtelijk te maken werd aangenomen, dat MgO, MnO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en  $\text{Tl}_2\text{O}_5$  quantitatief in de slak gaan en werden zij te samen in rekening gebracht als 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Op dezelfde manier werden zij, voor het gerooste erts, als 7.6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gerekend.

#### *Proef 1.*

Deze bestond uit eene duplosmelting en werd in de eerste plaats ondernomen om na te gaan of het erts van het geanalyseerde

monster zonder eenige toevoeging smeltbaar was. Voor iedere smelting werd 200 gram gebruikt. Het resultaat waren steenen van 74.5 en 75 gram gewicht en goed gesmolten slakken. De steenen werden gezamenlijk fijn gemaakt. Een duplobepaling gaf een tingehalte van 6.43 en 6.29 % SnS. De slak analyseerde 2.08 %. De concentratie bedroeg 2.67 : 1. Het rendement in den steen bedroeg 66.6. %.

*Proef 2.*

Op grond van het bevestigend resultaat van proef 1 werd een nieuwe duplosmelting gedaan met grootere hoeveelheden n.l. van 500 gram.

Verkregen werd in:

kroes a	kroes b
201.4 gram	206.9 gram steen
211.8 gram	205.1 gram slak

Vervluchtigd was respectievelijk 86.8 en 88 gram.

De charge b bleek beter gesmolten, waardoor de steen zich vollediger had kunnen afscheiden. De steenen en de slakken werden samengevoegd en geanalyseerd. De steen analyseerde 5.95 en 6.03 % SnS, de slak 2.27 en 2.03 % SnO<sub>2</sub> (analyse prof. S. J. Vermaes). Berekend op de gemiddelde waarden, geeft dit een rendement van 68.5 % in den steen en van 25.1 % in de slak, terwijl eene hoeveelheid tin, overeenkomende met 1.14 gr. SnO<sub>2</sub> vervluchtigd is, representeerende 6.4 % van het oorspronkelijk in de charge aanwezige SnO<sub>2</sub>. In vergelijk met proef 1 valt op te merken, dat de grootere hoeveelheid schijnbaar gunstig op de steenafscheiding heeft gewerkt. 40.8 % steen werd verkregen tegen 37.4 % bij proef 1. De concentratie is dientengevolge gedaald tot 2.45 : 1. Het rendement in den steen is, ondanks het dalen van het tingehalte, haast 2 % toegenomen.

Het vervluchtigde tin zal in de practijk vrijwel quantitatief gewonnen kunnen worden. Het nuttig rendement der smelting kan dienovereenkomstig op 74.9 % gesteld worden. Daar, zooals later blijken zal, de vervluchtiging alleen afhankelijk is van duur en temperatuur der smelting en zooals gezegd, het vervluchtigde tin evengoed gewonnen wordt, als het in den steen

verzamelde, zijn in het vervolg vervluchtigingsrendement en rendement in den steen te samen opgegeven als nuttig rendement.

Het verkregen rendement, ofschoon op zichzelf niet schitterend, kon in verband met de slechte resultaten der waschproeven zeer bevredigend genoemd worden. Er bestond dan ook voldoende aanleiding om naar een methode tot verbetering van dit rendement te blijven zoeken.

Reeds voor den aanvang mijner proevenserie was ik van meening, dat sterke concentratie onverenigbaar was met welslagen van het toegepaste procédé. Het slechte resultaat door den mijnningenieur A. G. Ferf verkregen bij zijne proefnemingen in 1911 omtrent de onderzochte werkwijze, werd door mij, en terecht, toegeschreven aan de omstandigheid, dat door hem er naar gestreefd was, de concentratie op te drijven.

Alhoewel dus geen gunstig resultaat verwacht werd, dienden de proeven 3 en 4 om den invloed van hoogere concentratie na te gaan.

#### *Proef 3 en 4.*

De charge 3 bevatte 250 gram ongeroost en 81 gram geroost erts en representeerde dus 350 gram gangmateriaal. Charge 4 bestond uit 150 gram ongeroost en 121.5 gram geroost erts, representeerende dus 300 gram ongeroost erts, met 10 gram  $\text{SiO}_2$ . Deze laatste toevoeging met het oog op een anders misschien te basisch karakter der resulterende slak. Het resultaat was, dat steen 3, 110.1 gram woog en 5.84 % SnS bevatte, overeenkomend met een steenrendement van 51.1 % en een concentratie van 3.18 : 1. Steen 4 woog 31.5 gram, bevatte 5.04 % SnS. Het rendement in den steen was slechts 14.6 %, de concentratie bedroeg 9.5 : 1. Uit proef 3 bleek afdoende, dat een geringe vergrooting der concentratie, reeds zeer slechte gevolgen voor het rendement in den steen had en dat vermeerdering der concentratie verder buiten beschouwing kon blijven. In zooverre beantwoordde het resultaat geheel aan de verwachting.

*Proef 9.*

Na de slechte resultaten, verkregen bij proef 3 en 4, lag het voor de hand te onderzoeken welke gevolgen, vermeerdering van de, in de charge aanwezige, pyriethoeveelheid, op het rendement zou hebben. Het Garoe Medang ertsmonster bevatte  $\pm 30\%$  pyriet. Er was geen reden, om te veronderstellen, dat dit toevallig juist de, voor het procédé meest gunstige, verhouding tusschen pyriet en charge zijn zou. Bij proef 9 bestond de charge uit 250 gram erts en 25 gram pyriet. Zooals uit den overzichtstaat blijkt, was het nuttig rendement  $76.3\%$ , dus  $1.4\%$  beter, dan verkregen bij smelting 2, en dat wel met eene kleinere charge. De concentratie was niet veranderd.

*Proef 12.*

Naar aanleiding van de niet vermeerderde steenval bij proef 9, werd nu eene charge samengesteld uit 250 gram erts en 75 gram pyriet. Na afloop der smelting bleken steen en slak slecht gescheiden. De steen, voor zoover afgescheiden, vertoonde een rendement van slechts  $60.1\%$ . Het goede resultaat tegelijkertijd met de smelting 13 verkregen, deed het onderzoek in deze richting voorloopig eindigen. Later werd het echter weer opgevat door:

*Proef 27.*

Bij deze proef werd 250 gram erts samengesmolten met 50 gram pyriet. Het resultaat van deze smelting was zeer gunstig. Verkregen werd 134.9 gram steen, waarvan het gehalte wel is waar daalde tot  $5.12\%$  SnS, doch het rendement in den steen steeg tot  $77.4\%$  en het nuttig rendement tot  $81.6\%$ , naderend dus tot het rendement der kalksmeltingen. Dit gaf dan ook aanleiding tot het doen der smelting 36, welke proef eerst de gezochte, meest geschikte, samenstelling der charge voor versmelting van het onderzochte G.-M.-erts zou opleveren.

Bij de eerste proeven met Garoe Medang erts was vermeden kalk toe te voegen, opdat deze proeven als bewijs zouden kunnen dienen, dat werkelijk de omzetting van cassiteriet in zwa-

veltin door pyriet en zwavelijzer teweeg gebracht wordt, zonder dat b.v. eerst door CaO, onder mogelijke vorming van kalkstannaat, de cassiteriet in een gemakkelijker aantastbaren vorm was gebracht. Van de toevoeging van kalk werden voordeelen verwacht van tweeërlei aard:

1°. dat kalk, eventueel als silikaat gebonden tin, uit de slak zou verdrijven;

2o. dat de kalktoevoeging de slak gemakkelijker smeltbaar en dunner vloeibaar zou maken, waardoor de steen met het daarin opgenomen SnS zich beter zou kunnen afscheiden.

*Proef 13.*

De charge van proef 13 bestond uit 250 gram erts en 80 gram CaCO<sub>3</sub>. Het resultaat was een steen van 107.3 gram met een gehalte van 6.90 % SnS en eene slak met slechts 1.01 % SnO<sub>2</sub>. Het nuttig rendement bedroeg 83.8 %, waarvan slechts 0.9 % voor rekening der vervluchtiging kwam. Tegenover proef 2 was dit een rendementsvermeerdering van ruim 14 % in den steen.

*Proef, 16, 17, 18, 19.*

Deze proeven vormen met proef 13 eene serie, ter bepaling van den invloed van wisselende hoeveelheden CaO. Achtereenvolgens werden met 250 gram erts, 20, 40, 100 en 125 gram CaCO<sub>3</sub> versmolten. De laatste proef gaf aanleiding tot de vorming van eene niet goed gesmolten charge, de slak bevatte veel steen en was niet goed afgescheiden. De hoeveelheid afgescheiden steen was dienovereenkomstig belangrijk minder dan bij de andere proeven. De tinbepaling in de slak werd gedaan in een helder stukje.

Uit deze proevenserie kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

1°. Reeds eene geringe toevoeging van CaO aan de charge,  $\pm 4.5$  %, doet de steenval en vooral het rendement in den steen belangrijk stijgen.

2°. Vermeerdering van kalktoeslag, doet de steenval nog vermeerderen, tot zekere grens ook het gehalte van den steen, en in ieder geval het rendement in den steen.

3°. Vermeerdering van kalktoeslag doet het gehalte van de slak dalen, doch de hoeveelheid begrijpelijkerwijze stijgen. Tusschen een percentsgewijze toevoeging van 40—50 %  $\text{CaCO}_3$  of van 22.4—28 %  $\text{CaO}$  aan de charge, blijft het rendement in de slak, ongeveer constant. Daar dit rendement in de slak het na-deelig rendement van het procédé vormt, heeft het dus geen zin de kalktoevoeging boven deze grens te voeren. Hoe ver men in de practijk met kalktoeslag zal gaan, hangt af van den plaatselijken prijs der kalk, van de smelkosten per ton charge, van het tingehalte der charge en van den prijs van het tin.

Opvallend was, bij deze kalksmeltingen, het bijzonder lage vervluchtigingspercentage van maximum 1 %. De reden ligt echter voor de hand. Door den kalktoeslag, smolt de geheele charge spoedig in en door de dunvloeibaarheid der slak, kregen slak en steen spoedig gelegenheid zich volledig te scheiden, verliep de proef vlug en was de maximum-temperatuur, bij de proef bereikt, lager dan gewoonlijk, waardoor het gevormde  $\text{SnS}$  niet zoo lang en bij lagere temperatuur aan vervluchtiging blootgesteld bleef.

#### *Proef 20.*

Deze proef was eene herhaling van proef 18 op viermaal grootere schaal. De charge was niet geheel gesmolten, ofschoon te oordeelen naar de zuiver viermaal grootere hoeveelheid vervluchtigd materiaal, wel ongeveer uitgewerkt. De afgescheiden steen woog 363.3 gram en analyseerde 6.98 %  $\text{SnS}$  tegen 6.82 % van steen 18. Dit vormt eene kleine aanwijzing, dat bij verwerking van grootere charges, de resultaten gunstiger zouden kunnen uitvallen. Bevestiging van deze mogelijkheid mislukte, daar bij het opnieuw insmelten van het, niet goed gescheiden deel der charge 20, de gebruikte kroes sprong. Proef 55, eene herhaling op dubbele schaal van proef 36, bevestigde deze mogelijkheid niet. Het bovenste laagje der charge was niet goed ingesmolten. Charges van 500 gram, en dus zeker van 1000 gram erts, buiten den toeslag, bleken voor den gebruikten oven, eigenlijk te groot.

*Proef 30.*

Deze proef werd alleen volledigheidshalve genomen, om na te gaan, welke resultaten bereikt konden worden, met vermeerderde concentratie onder kalktoevoeging. De charge was dezelfde, als die van proef 3, doch vermeerderd met 80 gram  $\text{CaCO}_3$ . De steenval steeg dientengevolge slechts 1 %, het gehalte van den steen van 5.84 tot 6.28 % en het rendement in den steen van 51.1 tot 55.7 %.

*Proef 36.*

Op grond van de goede resultaten van de proeven, 13, 16—19, en 27, mede in verband met de inmiddels vastgestelde meening omtrent de, in de charges plaats hebbende reacties, werd proef 36 genomen.

De charge bestond uit 250 gram erts, 25 gram pyriet en 80 gram  $\text{CaCO}_3$ . Het resultaat overtrof de verwachting. Verkregen werd 133.3 gram steen met een gehalte van 6.46 %  $\text{SnS}$ , representeerend een rendement van 92.5 %. De hierbij gevormde slak bevatte slechts 0.50 %  $\text{SnO}_2$  of 0.4 %  $\text{Sn}$  en kan natuurlijk weggeworpen worden. De concentratie is niet belangrijk, nog niet 2 : 1, doch dit is, bij toepassing van het later te vermelden, vervluchtigingsprocédé, voor de verwerking van den tinijzersteen, van ondergeschikt belang. De vervluchtiging was bij deze proef tot niets teruggebracht. Bij de dupleproef 47 werd zij zelf, uit de berekening, negatief. In ieder geval zal zij zeer klein zijn, wat, bij de verwerking van veel arseen houdende ertsen, van belang kan zijn.

Ofschoon het misschien mogelijk zijn zou, door vergrooting van den pyriettoeslag, het rendement in den steen, nog te verhoogen, vallen daarvan geen economische voordeelen te verwachten. Het verkrijgen van een tinvrije slak, is zelfs theoretisch niet mogelijk.

Eene nadere beschouwing der charge 36 leert, dat deze bevatte 250 gram erts met 21.5 %  $\text{SiO}_2$ , 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\pm$  30 % pyriet. Toegevoegd werden 80 gram  $\text{CaCO}_3$  en 25 gram pyriet, bevattende  $\pm$  2 gram  $\text{SiO}_2$  en  $\pm$  19 gram  $\text{FeS}_2$ . De resulterende slak bevatte dus zeker  $\pm$  56 gram  $\text{SiO}_2$ ,  $\pm$  45 gram  $\text{CaO}$ , 15

gram  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en, voor het gemak aannemende, dat de rest uit FeO bestaat, 24 gram FeO.

Percentsgewijze wordt de berekende samenstelling der slak:

$\text{SiO}_2$	40.0	%
CaO	32.15	%
FeO	17.15	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	10.7	%

Deze slak is dus zuurder dan de grens van 36 %  $\text{SiO}_2$ , waaronder vele metallurgen, bij de beoordeeling van de zuurheid der slak, het  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , buiten rekening laten. Men moet dus met Peters, het  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , althans zeker gedeeltelijk, aan den basischen kant, meerekenen. Doet men dit geheel, dan wordt de zuurstofverhouding voor deze slak 1.2 : 1. De slak blijkt dan zuurder dan een singulosilikaat, maar staat toch dichterbij, dan bij het sesquisilikaat. Laat men  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buiten rekening, dan wordt de zuurstofverhouding 1.64 : 1. De, voor deze slakken belangrijke, verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 2.4 : 1$ .

De verkregen slak werd geanalyseerd en gaf:

$\text{SiO}_2$	39.3	%
CaO	30.7	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12.1	%
FeO	16.7	%
SnO	0.45	%
CuO	—	%

---

99.25 %.

Uit de vergelijking met de berekende samenstelling volgt, dat deze slak geen materiaal aan den kroeswand heeft ontleend.

Berekent men, bij de bepaling van het chargegewicht,  $\text{CaCO}_3$  als CaO, dan worden dus de beste resultaten verkregen, indien:

- 1°. het pyrietgehalte der charge ongeveer 30 % bedraagt;
- 2°. bij de versmelting eene, niet zeer zure, kalkijzeraluminium slak verkregen wordt, waarin aan den basischen kant CaO tegenover FeO de hoofdrol speelt.

### C. Smeltproeven met eene tinlak van Europeesche herkomst.

De resultaten, verkregen bij de versmelting van dit materiaal, zijn vereenigd in de tabel N<sup>o</sup>. 2.

Het voor deze proeven geschikte materiaal was slechts in beperkte hoeveelheid aanwezig, een der redenen, waarom deze proevenreeks van kleinen omvang bleef. Deze proeven vielen alle tusschen de proeven 4 en 16 met Garoe Medang erts. Dit verklaart, waarom, bij de samenstelling der charges, niet gebruik is gemaakt, of kunnen worden, van de eindresultaten der zoo juist beschreven proevenreeks. De charge smolt bij deze proeven niet zoo gemakkelijk, als men dit van reeds gevormde slak, had kunnen verwachten. Dienovereenkomstig waren de vervluchtigingscijfers vrij belangrijk, speciaal bij de proeven 15 en vermoedelijk 14, die bij een bijzonder hooge temperatuur beëindigd werden. De temperatuur, die in den gebruikten kroezen oven bereikt kon worden, was in vrij hooge mate afhankelijk van weersomstandigheden.

#### *Proef 5.*

De charge bestond uit 100 gram slak en 25 gram pyriet. Het resultaat was een steen van 30.9 gram, welke 10.61 en 10.51 % SnS analyseerde en een slak, wegende 89.2 gram, met een gehalte Sn, overeenkomende met 3.73 % SnO<sub>2</sub>, terwijl 1.11 gram SnS vervluchtigd bleek. Het nuttig rendement bedroeg 56.7 %, waarvan 42.3 % in den steen. Dit weinig gunstig resultaat laat zich, gezien de resultaten der G. M.-smeltingen, gemakkelijk verklaren. Berekent men, op grond der bekende samenstelling der charge, de samenstelling der resulterende slak, dan vindt men:

SiO <sub>2</sub>	38.7
WO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	8.0
FeO	38.5
CaO	11.4
SnO	3.33
en voor den steen	
SnS	10.56
Fe. Cu	64.4

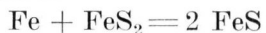
De resultaten van dergelijke berekeningen dienen met de noodige reserve te worden aanvaard, daar één analyse fout belangrijken invloed op het eindresultaat heeft. In dit geval werd het Fe. Cu gehalte van den steen door analyse gecontroleerd en gevonden 64.6 %. De overeenstemming is voldoende, om ook de samenstelling der slak als juist aan te nemen.

Rekent men titaan en wolfram aan den zuren kant mede, dan heeft deze slak het karakter van een zuiver bisilikaat, met eene verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 0.4 : 1$ . Dit verklaart tevens de betrekkelijk moeilijke smeltbaarheid der charge. Neemt men verder in aanmerking, dat het pyrietgehalte der charge slechts  $\pm 15\%$  bedroeg, dan is het slechte resultaat verklaarbaar, omdat:

- 1°. Het percentage pyriet, ten opzichte der charge, te klein was.
- 2°. De slak te zuur was.
- 3°. In deze zure slak nog bovendien de verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO}$  ongunstig was.

Bij deze proef viel het grootte gewicht van den steen op. Eene mogelijke verklaring vormde de oplosbaarheid van Fe en Sn in zwavelijzer. Van het eerste metaal is dit sinds lang bekend. Van tin werd dit door mij in 1909 geconstateerd en wellicht door anderen reeds vroeger.

De reacties



lagen eveneens voor de hand.

#### *Proef 6.*

Bij deze proef werd 100 gram slak opgesmolten met 50 gram pyriet. Het resultaat was belangrijk gunstiger dan bij de vorige proef. Het nuttig rendement bedroeg 68.6 %, waarvan 64.3 % in den steen. Berekent men ook in dit geval de samenstelling der slak, het tin als altijd buiten rekening latend, dan komt men tot eene slak, met eene zuurstofverhouding van 2.3 : 1, belangrijk zuurder dan een bisilikaat, en met eene verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 0.43 : 1$ . Deze slak is nog ongunstiger dan de vorige

en dat haar tingealte desalniettemin lager is, kan dus alleen veroorzaakt worden, door de tweemaal grootere hoeveelheid pyriet, in de charge aanwezig.

*Proef 8.*

Deze was eene herhaling der vorige twee, nu met 75 gram pyriet. Het rendement steeg tot 73.9 %. De samenstelling der slak geeft eene zuurstofverhouding van 2.66 : 1 en eene verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 0.5 : 1$ . Ook nu wordt blijkbaar, de nadeelige invloed van de grootere zuurte der slak, meer dan opgewogen door het grooter %, in de charge aanwezige pyriet, dat nu 32 % bedraagt. Het resultaat is vrijwel gelijk aan dat der smelting 2. Ook de slakken vertoonen zeer veel overeenkomst.

*Proef 7.*

Deze proef werd gedaan om het verschil te doen uitkomen tusschen één smelting met toevoeging van 50 gram pyriet en twee achtereenvolgende smeltingen, ieder met 25 gram pyriet. Er werd 15 gram pyriet toegevoegd in plaats van 12.5 gram, om zodoende de nadeelen, verbonden aan het versmelten van een kleine charge, te neutraliseeren. Vergeleken met smelting 5, zijn de resultaten vrijwel analoog en gaf deze proef een eerste bewijs voor de vooropgestelde meening, dat het rendement eener versmelting, binnen zekere grenzen, onafhankelijk zijn zou, van het tingealte der charge.

Te samen met smelting 5, vergeleken met smelting 6, is het rendement, gelijk te verwachten was, belangrijk gunstiger, met 80.3 % tegen 68.6 %. Wat in de practijk voordeliger zijn zou, zal afhangen van tingealte, tinprijs en smelkosten. Van practisch belang is dit niet, daar door kalktoevoeging nog beter resultaten te verkrijgen zijn, dan door tweemaal smelten.

*Proef 10 en 11.*

vormden een eerste poging, om na te gaan, of  $\text{FeS}$  bij deze smeltingen, met succes  $\text{FeS}_2$  zou kunnen vervangen.

*Proef 14.*

beoogde hetzelfde doel op grootere schaal. De charge bestond uit 100 gram erts en 50 gram FeS. Doordat, tegen het eind der smelting, een scheurtje in den kroesbodem ontstond, liep een gedeelte van den steen weg. Daar er echter nog steen in den kroes, boven den bovenrand der scheur, aanwezig bleef, bleef de geheele voorraad slak in den kroes en viel hieruit het nuttig rendement der smelting te bepalen. Vergeleken met proef 6 bleek de hoeveelheid slak iets grooter, ondanks het feit, dat in het FeS geen  $\text{SiO}_2$  aanwezig was, zooals in de pyriet. Het nuttig rendement, ten opzichte van proef 6, steeg met 4 %. Hieruit bleek, dat FeS, in gelijke gewichtshoeveelheid, pyriet, van de gebruikte qualiteit, met succes kan vervangen. Het rendement naderde zelfs, tot dat, met toevoeging van 75 gram pyriet verkregen. Of ook bij gemakkelijker smeltbare charges, waarbij dus  $\text{FeS}_2$ , alvorens te reageeren, minder S zal verloren hebben, een dergelijk gunstig resultaat van vervanging van  $\text{FeS}_2$  door FeS te verwachten zijn zal, dient nog uitgemaakt.

Het belang van deze proef moet desalniettemin hoog geschat worden. Voor het geval niet pyriethoudend materiaal, volgens het onderzochte procédé wordt verwerkt, is het een groot voordeel, wanneer de daarbij gewonnen steen, na extractie met  $\text{Na}_2\text{S}_2$  of na vervluchtiging van het SnS, mede voor de verwerking van een nieuwe hoeveelheid materiaal, gebruikt kan worden:

1°. vervallen hierdoor de aanschafkosten van de aequivalente hoeveelheid pyriet;

2°. wordt het rendement der extractie, resp. vervluchtiging, daardoor op 100 % gebracht, daar mogelijk niet geëxtraheerd of vervluchtigd SnS in het procédé terugkeert.

*Proef 15.*

Deze proef werd ondernomen, naar aanleiding van de goede resultaten, verkregen bij de versmelting van G. M. erts, onder toevoeging van kalk. De charge bestond uit 100 gram slak, 50 gram pyriet en 30 gram kalk, en kan met die van proef 6 vergeleken worden. De hoeveelheid steen in beide gevallen, ver-

schilde niet noemenswaard. Doordat de charge aan een zeer hooge temperatuur was blootgesteld geweest, was het tingealte van steen 15, zelfs lager dan van steen 6, het nuttig rendement der smelting daarentegen 4 % beter. Berekent men op dezelfde manier als bij de andere slakken, de samenstelling van slak 15, dan komt men tot een zuurstofverhouding 1.57 : 1 en een verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 1.2 : 1$ . Het pyrietgehalte der charge was  $\pm 23\%$ . Om resultaten te bereiken, vergelijkbaar met die van proef 36, had dus zoowel de pyriet-, als de kalktoeslag grooter moeten zijn. Materiaal ontbrak om dit verder na te gaan, doch mede in verband met de resultaten der proeven 2 en 8, behoeft men er niet aan te twifelen, of tinertsen en tinslakken zullen, bij inachtneming der op grond van proef 36 vastgestelde regels, analoge resultaten vertoonen.

Bij de bespreking van de resultaten der proeven met Europeesche slak, is aan een vergrooting der pyriethoeveelheid een overwegende invloed toegeschreven, tegenover den nadeeligen van het zuurder zijn, der uit de charge resulterende slakken. Dat deze invloed werkelijk overwegend is, bleek uit de, niet in deze serie thuis behorende, proef 28. De charge bestond hierbij uit 100 gram slak 22, afkomstig van de versmelting van Oruroconcentraat met pyriet, kalk en kwarts, uit 50 gram slak 19, als vloeimiddel, en uit 100 gram pyriet. Hier steeg dus het percentage  $\text{FeS}_2$ , ten opzichte van de charge, tot 30 %. De slak zal een berekende samenstelling hebben gehad van ongeveer

$\text{SiO}_2$	40 %
$\text{CaO}$	30 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.7 %
$\text{FeO}$	26.3 %

met een zuurstofverhouding 1.6 : 1 en een verhouding  $\text{CaO} : \text{FeO} = 1.3 : 1$ , vrijwel analoog dus met de samenstelling van slak 15. Het rendement van deze smelting was 98.3 %, waarvan 91.3 % in den steen, en het gehalte van de resulterende slak bedroeg slechts 0.5 %  $\text{SnO}_2$ .

In de tabel N<sup>o</sup>. 5, waarin de analyses van eenige tinijzer-

steen verzameld zijn, worden ook opgegeven analyses der steenen 5 en 8. Het zwavelgehalte van steen 5 bleek 24.7 %, dat van steen 8, 29.2 %.

Charge 5 bevatte 10 gram S, de steen 7.65 gram.

Charge 8 bevatte 30.1 gram S, de steen 21.75 gram.

Bij deze smeltingen is dus 23.5 %, respectievelijk 27.7 % van de, in de pyriet aanwezige, zwavel, uit de charge verdwenen.

De steen 8 bevat verder, volgens deze tabel, 43.4 gram ijzer. De voor de smelting gebruikte pyriet bevat 30.7 gram ijzer. De slak bevat tusschen 7.33 en 13.1 gram metallisch ijzer per 100 gram. Beide grenswaarden zijn onwaarschijnlijk. Neemt men dit in aanmerking, dan moet het mogelijk geacht worden, dat pyriet bij deze smelting, gebonden ijzer aan de slak heeft onttrokken, en in den steen overgevoerd.

#### D. Theoretische beschouwingen naar aanleiding van de proeven met Garoe Medang erts en Europeesche slak.

Bij den aanvang der proeven, was bekend, dat zich in de charges konden afspeelen de reacties:

1.  $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$
2.  $5 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 = 11 \text{FeO} + 2 \text{SO}_2$
3.  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeS} = 7 \text{FeO} + \text{SO}_2$

Ter verklaring van de wisselwerking tusschen cassiteriet en pyriet werden, op grond van de, bij deze inwerking gevormde, eindproducten, verondersteld de reacties:

4.  $3 \text{SnO}_2 + 4 \text{FeS} = 3 \text{SnS} + 4 \text{FeO} + \text{SO}_2$
5.  $5 \text{SnO}_2 + 4 \text{FeS}_2 = 5 \text{SnS} + 4 \text{FeO} + 3 \text{SO}_2$

De vergelijking 4 werd verondersteld, het meest juist, de plaats hebbende inwerking weer te geven, gezien de onwaarschijnlijkheid, dat bij de temperatuur, waarop de charge insmelt,  $\text{FeS}_2$  nog als zoodanig zou kunnen bestaan.

Aangenomen werd, dat bij het totstandkomen der reactie tusschen  $\text{SnO}_2$  en  $\text{FeS}$ , een hoofdrol werd gespeeld, door de affiniteit van ijzer voor zuurstof, dat dus  $\text{FeO}$  een noodzakelijk eindproduct van deze inwerking moest zijn, wat weer de aanwezig-

heid van voldoende verslakkingsmiddelen moest doen vóór-  
onderstellen.

Dat, bij deze inwerking, werkelijk FeO gevormd wordt, is  
bewezen door proef 62, en bij de bespreking van die proef  
vermeld.

In de tweede plaats werd verondersteld, dat in de charge aan-  
wezig moest zijn, een collector om het gevormde SnS te ver-  
zamelen. Aangewezen als zoodanig was natuurlijk FeS. Deze  
veronderstelling had als gevolg, dat niet geloofd werd aan de  
mogelijkheid, om belangrijke concentratie met het welslagen  
van het procédé te verbinden.

In de derde plaats werd gemeend, dat, aangezien tin volgens  
mededeelingen in de litteratuur, in slakken, zoowel als silikaat,  
als als stannaat voorkomt, bij dit procédé, in de eerste plaats,  
gewaakt moest worden, tegen de vorming van stannaten, en dat  
dus meer zure slakken de voorkeur zouden verdienen.

De eerste proeven bewezen echter reeds, dat het probleem  
niet zóó eenvoudig was.

Op grond van de samenstelling der charge en de gevonden  
slak- en steengewichten, werd de samenstelling berekend van  
de slakken 2, 3, 4 en 9.

Deze berekening had al resultaat:

	slak 2	slak 3	slak 4	slak 9
SiO <sub>2</sub>	51.6 %	44.3 %	35.0 %	44.1 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.4 %	12.5 %	8.6 %	12.0 %
FeO	± 31.9 %	± 40.0 %	± 52.6 %	± 42.2 %
SnO <sub>2</sub>	2.15%	3.24%	3.72%	1.69%

Al deze slakken zijn zuur, slak 2 is zelfs zeer zuur te noemen.  
Vorming van stannaten was, op zichzelf dus reeds, niet waar-  
schijnlijk en kan in ieder geval niet verklaren, het belangrijke  
verschil in tingehalte der slakken 3 en 9, die overigens bijzonder  
grootte overeenkomst vertoonen. Uit de vergelijking van deze  
twee slakken volgt, dat blijkbaar het tingehalte niet in de *eerste*  
plaats afhankelijk is van de samenstelling der slak.

Een tweede punt dat de aandacht trok, was het lage tingehalte  
van steen 4. Wanneer men aanneemt, dat het slechte resultaat

van deze proef, wat het rendement betreft, geweten moest worden, aan een onvoldoende hoeveelheid collector, had men toch moeten verwachten, dat de verkregen kleine hoeveelheid steen, rijk zou zijn. Door een later genomen proef, genomen toen reeds een beter inzicht in het wezen van het proces verkregen was, werd dit punt opgehelderd. Bedoelde proef zij hier vermeld.

Bij het doen van proeven, omtrent de verwerking van den tinijzersteen, was gebleken, dat door 24 uur extraheeren, met een oplossing, bevattende 7.5 gram  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  per 100  $\text{cM}^3$ ,  $\pm 90\%$  van het, in den tinijzersteen aanwezige  $\text{SnS}$ , in oplossing te brengen was. Op dezelfde manier werd nu slak 3 aan extractie onderworpen. Het resultaat was, dat slechts  $1\frac{1}{3}\%$  van het, in de slak volgens analyse aanwezige, tin in oplossing ging. De onderzochte slakmassa bevatte slechts  $0.04\%$   $\text{SnS}$ .

Uit de resultaten van deze proef kan men de volgende conclusies trekken:

1°. *Dat het in de slakken aanwezige tin, niet in den vorm van  $\text{SnS}$  aanwezig is.*

2°. *Dat bij slak 3 de hoeveelheid ingesloten steenbolletjes buitengewoon klein moet zijn geweest.*

Waar dit onderzoek plaats had, met op één na de rijkste der G. M. slakken, mag de eerste, belangrijke conclusie, wel als voor alle slakken geldend worden aangenomen.

Dit resultaat maakt het natuurlijk onmogelijk, het lager tingehalte der slak 9, tegenover slak 3, aan een gunstigen invloed, van de grootere hoeveelheid, in de charge 9 tegenover charge 3 aanwezige, pyriet, als *collector*, toe te schrijven.

Bij de tinbepaling in de slak, werd zij opgesmolten met  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , bij betrekkelijk lage temperatuur. Cassiteriet wordt door  $\text{Na}_2\text{O}_2$  aangetast, doch moeilijk, en gewoonlijk eerst bij herhaald smelten, bij vrij hooge temperatuur, quantitatief in oplosbaren vorm gebracht. Bij geen der analyses van G. M. slak, werd bij de opname der smelt in  $\text{HCl}$ , onveranderde cassiteriet aangetroffen. Hoewel geen absoluut bewijs leverend, maakt deze waarneming het toch onwaarschijnlijk, dat het tin in de slakken als onaangetast  $\text{SnO}_2$ , aanwezig zou zijn.

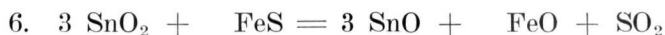
Bij de smeltproeven met kalktoeslag werd geconstateerd, dat

er blijkbaar een zeer nauw verband bestond, tusschen de hoeveelheid aanwezige kalk, en het tingehalte der slak, en dat met name het tingealte der slak sneller daalde, bij toename der toegevoegde hoeveelheid kalk, dan overeenkwam met de vermeerdering van de hoeveelheid collector, of met het gemakkelijker smeltbaar en dunner vloeibaar worden der slak. Hiervan was overigens alleen goeden invloed te verwachten geweest, indien het tin als SnS in de slak aanwezig was geweest, wat door de extractieproef met slak 3 gebleken is, niet het geval te zijn.

De kalk heeft dus tin uit de slak verdreven.

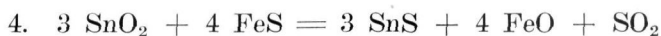
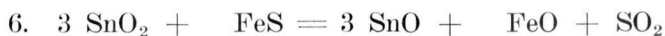
Het tin is niet als SnS in de slak aanwezig, niet als cassiteriet, en natuurlijk evenmin als metaal; het is dus chemisch gebonden en in verband met de verdringing door CaO, dus als *silikaat*, als SnO, aanwezig.

Wil dit mogelijk zijn, dan moet men aannemen, de bestaanbaarheid der reactie:



als inleiding tot de omzetting van SnO<sub>2</sub> in SnS.

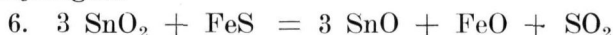
Deze zou dan als volgt voorgesteld kunnen worden:



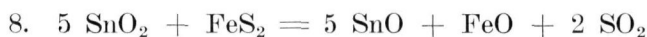
De bestaanbaarheid der reactie 6, werd eerst later door de proef 54, vermeld onder het hoofdstuk: Verwerking van den tinijzersteen, afdoende bewezen. Mijns inziens werd daardoor tevens het bewijs geleverd, voor de juistheid der volgende beschouwing, omtrent de in de charge plaats hebbende reacties.

Al het in de charge aanwezige SnO<sub>2</sub>, wordt door FeS (Fe<sub>7</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>5</sub>S<sub>6</sub> . . . . . FeS<sub>2</sub>) omgezet in SnO. Wat de juiste formule van het, op het oogenblik der reactie aanwezige, ijzersulfide, dat als pyriet is toegevoegd of in het erts aanwezig was, zijn zal, is afhankelijk van de temperatuur waarop de reacties plaats hebben, d. i. dus van de temperatuur, waarop de charge insmelt. Hoe lager deze temperatuur is, hoe meer S dus nog door het ijzer zal zijn vastgehouden, des te meer FeS zal er na afloop

dezer reactie nog in de charge aanwezig zijn. Vergelijk daartoe de vergelijkingen:



en



De meening, dat werkelijk alle  $\text{SnO}_2$  in  $\text{SnO}$  wordt omgezet, vindt steun, in het niet vinden van onveranderd  $\text{SnO}_2$  in de slakken.

Het eenmaal gevormde  $\text{SnO}$  kan nu, hetzij:

1°. zich binden aan kiezelzuur, waarvoor het blijkens het resultaat van proef 52 (verwerking van tinijzersteen), een zeer groote affiniteit bezit, wanneer dit kiezelzuur vrij of aan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebonden aanwezig is, of

2°. het kan door  $\text{FeS}$  verder omgezet worden in  $\text{SnS}$ , terwijl het daarbij gevormde  $\text{FeO}$  zich dan aan het kiezelzuur bindt.

Welke van deze reacties, de overhand zal krijgen, hangt af van de relatieve hoeveelheden slak en steen, en van de geneigdheid der slak om  $\text{SnO}$  op te nemen, dus van de samenstelling der slak.

Men kan de vorming van  $\text{SnS}$  dus begunstigen door:

1°. de hoeveelheid steen te vergrooten, terwijl de hoeveelheid slak gelijk blijft;

2°. de hoeveelheid slak te verkleinen, terwijl de hoeveelheid steen gelijk blijft;

3°. door de slak ongeschikter te maken voor de opname van  $\text{SnO}$ , door haar dus basischer te maken, en dat wel speciaal door de toevoeging van  $\text{CaO}$ .

Uit de gedane smeltproeven is reeds gebleken, dat het eerste middel, vergrooting der steenhoeveelheid, door toevoeging van pyriet, tot het verlangde doel, verbetering van het rendement der versmelting, voert.

Verkleining van de hoeveelheid slak zou kunnen geschieden door verwassching van het erts voor de versmelting. Hiervoor komen de zeer fijn vergroeide pyritische ertsen van Garoe Medang niet in aanmerking. In hoeverre handscheiding eenig nuttig effect zou kunnen hebben, ter verwijdering van loos

nevangesteente, zou in de practijk moeten worden nagegaan. Voor verwassching zouden in aanmerking kunnen komen, zeer kwartsrijke ertsen, met weinig sulfiden en tinerts, waaruit dan de groote massa kwarts door verwassching zou kunnen verwijderd worden. Dergelijke ertsen zijn mij niet bekend.

Wat de derde methode, tot verbetering van het rendement van het procédé betreft, kan men een zure slak natuurlijk ook meer basisch en dus ongeschikter maken voor de opname van  $\text{SnO}$ , door toevoeging van  $\text{FeO}$ , doch hierdoor vermindert tevens de capaciteit van de betreffende slak, om het bij de omzetting tusschen  $\text{SnO}$  en  $\text{FeS}$  gevormde  $\text{FeO}$ , op te nemen. Een basische kalkslak neemt veel gretiger  $\text{FeO}$  op, dan een basische ijzerslak. Ook is een kleinere hoeveelheid  $\text{CaO}$  noodig, om hetzelfde doel te bereiken.

Aan de toevoeging van kalk, zijn ook overigens voordeelen verbonden. Door de toevoeging van kalk wordt de smelttemperatuur lager, blijft er dus meer aan  $\text{Fe}$  gebonden  $\text{S}$  in de charge, wordt de slak dunner vloeibaar, en het  $\text{FeS}$  dus beter in staat gesteld, zijn rol als collector voor het gevormde  $\text{SnS}$  te vervullen, en vermindert, tengevolge van deze lagere smelttemperatuur, de vervluchtiging van  $\text{SnS}$  gedurende het ertssmelten tot een zeer gering percentage, wat bij de verwerking van ertsen, die veel arseen bevatten, van belang is.

Ik beschouw dan ook de kalktoevoeging als een *onmisbare* factor voor een succesvolle toepassing van het onderzochte procédé, op de Garoe Medang-ertsen.

In schijnbare tegenspraak met den gevonden regel, dat een basischer slak gunstiger zijn zal, dan een zure, is het tingehalte der slakken 2, 3 en 4, wanneer men dit alleen op zichzelf beschouwt. Bij deze drie slakken, is het tingehalte grooter, naarmate de zuurte afneemt. De reden hiervan is, dat bij deze drie smeltingen, de goede invloed van het minder zuur zijn der slak, overtroffen wordt door den slechten, van de ongunstiger verhouding tusschen hoeveelheid slak en steen. Het resultaat van proef 9 bevestigt dit.

De eerste factor, voor het welslagen van het procédé, is dan ook een gunstige verhouding tusschen slak en steen, die, zooals uit de proeven blijkt, bereikt wordt, indien het gehalte pyriet in de charge 30 % bedraagt. Zooals mede uit de proeven blijkt, is de rol van het zwavelijzer, niet in de eerste plaats die, van het verzamelen van gevormd SnS, doch is overmaat FeS noodig, om SnS, in voldoende hoeveelheid, te doen *ontstaan*.

De tweede factor voor het welslagen, is de vorming van eene niet zure kalkslag. De vervulling van ook deze conditie, zal in vele gevallen echter pas het procédé, ook economisch bruikbaar maken.

Uit het gezegde volgt:

1°. Dat belangrijke concentratie onmogelijk vereenigbaar zijn moet met goede resultaten. Dit is reeds gebleken.

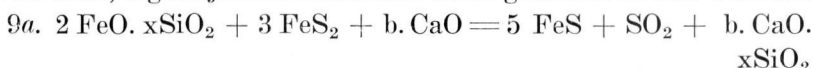
2°. Dat het rendement der smelting, binnen vrij ruime grenzen, onafhankelijk zijn moet, van het tingehalte der charge. Om dit punt te onderzoeken werden de proeven 47, 48 en 53 genomen, wier resultaten vereenigd zijn in tabel 3, en later zullen worden vermeld.

De resultaten der kalksmeltingen geven aanleiding tot nog een opmerking. Bij deze smeltingen viel namelijk de vermeerderde steenval op, bedragende respectievelijk 106.4, 107.8, 107.3 en 109.7 gram, tegen 102.8 gram bij de smelting 2, zonder kalktoeslag. Ofschoon het niet onmogelijk geacht moest worden, dat eenig gevormd SnS met FeS mechanisch ingesloten was gebleven, en zodoende aan de verzameling in den steen 2 zou kunnen zijn ontsnapt, was het zeker niet aannemelijk, dat de slak 2 4—7 % ingesloten steen, met het bloote oog onzichtbaar, zou hebben bevat. Dit zou tevens het toenemen van het steengewicht, met de hoeveelheid toegevoegde kalk, onverklaard laten. Bij de extractieproef met de slak 3, bleek ten overvloede de hoeveelheid ingesloten steen slechts zeer klein te zijn. Zooals bij de bespreking der steenanalyses nader zal worden toegelicht, ben ik van meening, dat ijzeroxyden, in het geval van het Garoe Medang erts speciaal magnetiet, als zoodanig, al dan niet opge-

lost, in den steen aanwezig zijn. De hoeveelheid in de slak aanwezige kalk zal echter wel niet van invloed zijn op de hoeveelheid magnetiet, die onveranderd in den steen oplost. Er blijft dan nog één veronderstelling over, n.l., dat de pyriet er in geslaagd was FeO aan de slak te onttrekken. Een dergelijke veronderstelling is reeds gemaakt bij de bespreking van de resultaten van proef 8. Men zal dus moeten aannemen dat in de charge de reactie



heeft plaats gehad, en dat het verloop van deze reactie, zooals te verwachten is, sterk bevorderd wordt door de aanwezigheid van kalk, eigenlijk dus misschien beter geschreven zou worden:



Aanname van de vergelijking 9 voert, door combinatie met vergelijking 2 tot:



Opmerkelijk in dit verband is verder, de, niet of althans zeer weinig vermeerderde, steenval bij proef 15, tenopzichte van 6. In dit geval was de overmaat zwavel, vermoedelijk reeds verbruikt om, metallisch in de charge aanwezig, Sn en Fe, te binden.

Uit de metallurgie van het tin is bekend de reactie:



Uit de kalkproeven volgt:



De drie reacties, 9a, 11 en 12 kan men gezamenlijk formuleeren door te zeggen:

Kalk is in staat een zwakkere base als SnO of FeO uit een slak te verdrijven, indien in de charge tevens stoffen aanwezig zijn, die met de verdreven base, bij de betreffende temperatuur, reacties aangaan, waaruit metalen of sulfiden resulteren.

### E. Invloed van het tingehalte der charge op het rendement.

Ten einde dezen invloed na te gaan, en tevens een contrôle-proef op smelting 36 te verkrijgen, werden de smeltingen 47, 48 en 53 gedaan, wier resultaten vereenigd zijn in tabel III. De

temperatuur bij proef 48 was bijzonder hoog, wat het abnormale vervluchtigingspercentage verklaart.

Gelijk uit de tabel blijkt, vormt proef 47 een fraaie duplo van proef 36.

*Proef 48.*

Ter verhooging van het tingealte der charge, was beschikbaar een tinertseconcentraat met  $\pm 93.5\%$   $\text{SnO}_2$ . Om de verhouding tusschen pyriet en charge niet ongunstiger te maken dan bij proef 47, werden 30 gram van het Garoe Medang-erts vervangen door  $22\frac{1}{2}$  gram concentraat, en 10 gram pyriet. Hierdoor werd de hoeveelheid slakvormend materiaal kleiner, doch verwacht werd, dat dit eenigszins opgewogen zou worden door vermeerderde vorming van  $\text{FeO}$ , door omzetting van  $\text{SnO}_2$ . Het resultaat beantwoordde niet geheel aan de verwachting, daar de steen 11 gram zwaarder, de slak 10 gram lichter uitviel, dan bij proef 47. Het rendement was  $89.6\%$  tegen  $92.1\%$ , terwijl de beide charges, de toeslag van 25 gram pyriet en 80 gram  $\text{CaCO}_3$ , buiten rekening latend, bevatten  $11.57$  en  $3.72\%$   $\text{SnO}_2$ . Binnen deze zeer wijde gehaltegrenzen, bleef dus het rendement, gelijk op grond der theoretische beschouwingen te verwachten was, vrijwel constant. Men mag niet verwachten, dat, waneer uit een zekere charge, bij een bepaalde verhouding, tusschen steen en slak, een evenwicht resulteert, uitgedrukt door een bepaald gehalte aan tin in steen en slak, uit een andere charge — die met de eerste geheel overeenkomt in hoeveelheid steen en hoeveelheid en samenstelling der slak, doch alleen er mode verschilt, doordat het tingealte b.v. driemaal grooter is — nu ook een evenwicht zal resulteeren, waarbij steen en slak precies driemaal rijker zijn geworden. Behalve dat, zooals wij gezien hebben, de samenstelling der slak, een grooten invloed heeft op het verloop der reacties in de charge, zal, zij het dan ook in veel kleinere mate, de samenstelling van den steen, en wel voornamelijk het percentage  $\text{FeS}$  daarin vervat, invloed hebben op het rendement. Naarmate het  $\text{SnS}$  gehalte van den steen stijgt, daalt het  $\text{FeS}$  gehalte, en wordt dus de verhouding tusschen in de charge resteerend  $\text{FeS}$  en aanwezig  $\text{SnS}$  steeds on-

gunstiger, wat een verplaatsing van het rendementscijfer ten gunste der slak tengevolge moet hebben, te groter, naarmate het tingealte van den steen grooter wordt. Op de bewijskracht van proef 48 zou men kunnen afdingen, door te wijzen op de gunstiger verhouding tusschen steen en slak bij deze proef ten opzichte van proef 47. Daarbij kwam, dat het tingealte van steen 48, zijnde 12.1 % Sn, geheel toevallig het hypothetische maximumgehalte voor tinijzersteen, 12.3 % door Grootthoff aangegeven, zeer nabij kwam. Daarom werd besloten nog een proef te nemen.

*Proef 53.*

Bij de berekening der charge werd ernaar gestreefd om, alhoewel het  $\text{SnO}_2$  gehalte der charge belangrijk werd verhoogd, te komen tot ongeveer gelijke steen- en slakproductie, bij gelijk gewicht der charge en ongeveer gelijke samenstelling der slak. Ten einde dit mogelijk te maken moest behalve  $\text{SnO}_2$  ook  $\text{SiO}_2$  worden toegeslagen, en in plaats van pyriet-zwavelijzer worden gebruikt. Vergelijkt men de resultaten van de proeven 53 en 47, dan blijken de volgende factoren ongunstig op het rendement 53 gewerkt te moeten hebben:

1°. dat de verhouding tusschen slak en steen bij 53 bedroeg 1.21 : 1, bij 47 1.04 : 1;

2°. dat de verhouding tusschen resterend FeS en SnS bij proef 47 bedroeg 14.6 : 1, tegen slechts 2.6 : 1 bij proef 53.

Waar desalniettemin, het verkregen rendement 85.5 % bedroeg, meen ik te mogen aannemen als bewezen, dat het rendement der smelting, binnen vrij wijde grenzen, onafhankelijk is van het tingealte van het erts. Het tingealte van het erts der charge 53, 25 gram FeS en 80 gram kalksteen, als toeslag in rekening brengend, evenals dit bij de proeven 47 en 48, met 25 gram pyriet en 80 gram kalksteen is gebeurd, bedroeg 17.2 %  $\text{SnO}_2$ .

De smelting 53 was ook nog uit een ander oogpunt van belang. Door deze smelting wordt namelijk afdoende het on-

houdbare der hypothese Groothoff bewezen, die meent te moeten aannemen, dat een tinijzersteen met meer dan 12.3 % Sn, opgevat moet worden, als bestaande uit de hypothetische tinijzerzwevelverbinding  $\text{Fe}_{10}\text{SnS}_9$ , waarin metallisch tin, uit de charge afkomstig, zou zijn opgelost. Niemand zal kunnen veronderstellen, mede in verband met de proeven 43, 52 en 49 (verwerking tinijzersteen), dat er in de charge 53 metallisch tin gevormd zijn kan en toch heeft steen 53 een tingehalte van 22 %.

### F. Smeltproeven met tinertsconcentraat.

De resultaten verkregen bij de versmelting van deze concentraten, zijn vereenigd in de tabel N<sup>o</sup>. 4.

De rendementscijfers in de slak, zijn berekend ten opzichte van het tinoxide uit het concentraat.

Het gebruikte concentraat was afkomstig van de Compania minera de Oruro, Bolivia, en had een tinsteengehalte van 76.6 %. Voor de rest bestond het uit ijzeroxyden.

#### *Proef 21.*

De eerste charge bestond uit 200 gram van dit concentraat, 340 gram pyriet, 100 gram  $\text{CaCO}_3$  en 80 gram  $\text{SiO}_2$ . Deze charge was samengesteld in verband met de resultaten der kalksmeltingen met G. M.-erts. Bij het openen der kroes bleek zich een steen van 252.3 gram afgescheiden te hebben, met een gehalte SnS van 39.51 %, een rendement vertegenwoordigend van 65.6 %. De charge bleek slecht gesmolten en niet geheel uitgewerkt te zijn. Wegens dit weinig gunstige resultaat werden wijzigingen in de samenstelling der charge beproefd.

#### *Proef 22.*

Ten opzichte van 21 werd het  $\text{SiO}_2$  percentage in de charge iets vergroot en deze zelf op de helft teruggebracht. Het resultaat was ongeveer analoog met dat van proef 21, zelfs was het rendement in den steen nog belangrijk lager, doch ook deze charge was niet uitgewerkt en goed in slak en steen gescheiden.

*Proef 23—26.*

Bij deze proeven werden verdere wijzigingen in de samenstelling der charge geprobeerd, echter zonder gunstig resultaat. Merkwaardig was de invloed van de toevoeging van 5 gram kool bij proef 23. De smeltingen 23 en 24 waren tegelijk in den oven en verkeerden in gelijke omstandigheden. De charges verschilden alleen door deze kooltoevoeging. Proef 24 leverde een slecht afgescheiden steen van ruim 100 gram, met daarboven een slecht gesmolten massa van slak en steen. Proef 23 daarentegen, leverde een kroesinhoud van homogeen karakter, de geheele massa was gesinterd, echter zonder dat zich eenige steen had afgescheiden. Blijkbaar had de kooltoevoeging de toch reeds moeilijk smeltbare charge geheel verhinderd samen te smelten.

Gezien het weinige resultaat van wijziging in de samenstelling der charge, werd het niet samensmelten, toegeschreven aan de grofheid van het gebruikte materiaal, en aan het niet aanwezig zijn in de charge, van bij de gebezigde temperatuur op zichzelf smeltbare stoffen, in voldoende hoeveelheid.

*Proef 28.*

Bij deze proef werd daarom als vloeimiddel toegevoegd 50 gram reeds gevormde slak. De charge bestond verder uit 100 gram der bij de smelting 22 verkregen, slecht gesmolten slak-massa en 100 gram pyriet. Het beoogde doel werd bereikt, en een zuivere scheiding tusschen slak en steen verkregen. Het rendement bedroeg 98.3 %, waarvan 91.3 % in den steen. Het tingehalte van de slak bedroeg slechts 0.50 %, minder nog dus dan dat van de toegevoegde slak 19. Als slaksmelting op zichzelf is het resultaat van deze proef reeds vroeger besproken. Dit resultaat bewijst, dat bij inachtneming der voor tinertsen, als het meest gunstig bevonden condities, tinslakken in één smelting vrijwel volledig kunnen worden onttind.

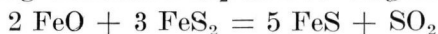
Het gezamenlijk rendement der smeltingen 22 en 28 bedraagt 99.4 %, waarvan 87.2 % in den steen en 12.2 % vervluchtigd, berekend tenopzichte van het in het concentraat aanwezige tin. Op zichzelf beschouwd kan men moeilijk een beter rendement

verlangen, doch iets anders wordt dit, wanneer men nagaat, dat ter bereiking van dit resultaat, per ton concentraat, noodig is de toevoeging van 0.5 ton  $\text{CaCO}_3$ , 0.6 ton  $\text{SiO}_2$ , ruim 3.6 ton pyriet en  $\pm 1$  ton oude slak en dat totaal versmolten moeten worden  $\pm 8.6$  ton charge.

Alhoewel dus voor de smeltingen 22 en 28, is aangetoond, dat volgens de onderzochte werkwijze een belangrijk beter rendement aan SnS verkregen kan worden, dan het rendement aan tin uit ditzelfde concentraat, bij de gewone koolreductie bedraagt, is allerminst uit deze smeltingen tot een beter metallurgisch procédé te besluiten.

Op grond van de goede resultaten, verkregen met de toevoeging van reeds gevormde slak als vloeimiddel, werd bij alle volgende proeven zulke slak gebruikt, hetzij afkomstig van vroegere smeltingen, hetzij speciaal gemaakt en dan van de samenstelling  $\text{CaO.FeO.SiO}_2$ . De bedoeling van deze samenstelling was een slak te verkrijgen, zoowel geschikt om FeO, als om  $\text{SiO}_2$ , op te nemen, terwijl het CaO gehalte moest dienen om het opnemen van SnO zooveel mogelijk te verhinderen.

De proevenserie 29, 32, 34, 35 had ten doel uit te maken, hoe groot de minimum hoeveelheid pyriet was, welke met het oog op een gunstig rendement moest worden toegevoegd. Behalve de pyriet, werd bij al deze proeven 75 gram slak als vloeimiddel toegevoegd en verder een hoeveelheid  $\text{SiO}_2$ , welke grootte steeg naarmate de hoeveelheid pyriet daalde. De bedoeling van deze  $\text{SiO}_2$  toevoeging was, om het bij de reactie tusschen  $\text{SnO}_2$  en ijzersulfiden gevormde FeO te verslakken, zoodat de resulterende slak niet te basisch werd. In toenemende hoeveelheid werd het toegevoegd, in verband met de veronderstelde inwerking tusschen  $\text{FeS}_2$  en FeO volgens:



*Proef 29.*

Het resultaat was een steen van 205.7 gram met een gehalte van 33.6 % SnS en een rendement van 90.2 %. Het totale rendement bedroeg 93.2 %, terwijl een slakhoeveelheid van 127.8 gram

werd gevormd met 4.58 %  $\text{SnO}_2$ . Opmerkelijk is weer de sterke daling van het vervluchtigingspercentage, in verband met het gemakkelijker smeltbaar zijn der charge en dus met den korteren duur der proef en de lagere maximum temperatuur, die bereikt werd. Het betrekkelijk hooge tingehalte der slak, moet zoowel toegeschreven worden aan het hooge tingehalte van den steen, (zie ook proef 53), als aan haar betrekkelijk lage kalkgehalte van  $\pm 20$  %  $\text{CaO}$ .

*Proef 32.*

Deze proef was een herhaling van de vorige, doch met 150 gram pyriet inplaats van 200 gram. Dienovereenkomstig daalde de steenval tot 165.2 gram. Het gehalte van den steen steeg tot 38.01 %  $\text{SnS}$ , doch het totale rendement daalde tot 84.6 %. Het tingehalte van de slak steeg tot 9.30 %  $\text{SnO}_2$ .

*Proef 34 en 35.*

De toegevoegde pyriethoeveelheid werd verminderd tot 125 respectievelijk 110 gram, met verminderden steenval als resultaat en sterk verminderend rendement in den steen. Het  $\text{SnS}$ -gehalte van den steen bleef, ten opzichte van proef 32, ongeveer constant, een aanwijzing, dat ook hier het tin in de slak niet als  $\text{SnS}$  aanwezig is. Het tingehalte der slak steeg daarentegen sterk tot 13.68 en 16.48 %  $\text{SnO}_2$ . Waar de samenstelling der slak bij deze 4 proeven niet belangrijk uiteenliep, hebben wij hier het sterk dalend rendement in den steen, uitsluitend te wijten aan zijne sterk verminderde, relatieve hoeveelheid.

Uit deze proeven volgt, dat het voor de practische toepassing van het procédé niet gewenscht is, de hoeveelheid pyriet, van de gebruikte qualiteit, te doen dalen beneden 200 gram pyriet per 100 gram concentraat, wanneer men zich tot één smelting wil bepalen.

*Proef 42.*

Deze proef werd gedaan om na te gaan, welken invloed het in tweeën toevoegen van deze hoeveelheid pyriet op het resultaat zou hebben. De daartoe beschikbare hoeveelheid slak 32, zijnde 65.1 gram, ongeveer de helft der bij smelting 32 verkregen

hoeveelheid, werd opgesmolten met 25 gram pyriet. Het resultaat dezer smelting sloot zich volkomen aan bij dat der smeltingen 5 en 6. De relatieve hoeveelheid pyriet, bij deze proef gebruikt, ligt tusschen die van deze twee proeven en het dichtst bij die van proef 6. Evenzoo het totaal rendement, zijnde 65.1 %. In verband met proef 32, bedraagt het totaal rendement 94.6 %, in vergelijking met proef 29, dus 1.4 % meer, een vermeerderd rendement, dat wel tegen de vermeerderde smelkosten zal opwegen, maar geen belangrijke winst zal overlaten.

Verbetering der resultaten, werd daarom in een andere richting gezocht en wel door vermindering van de hoeveelheid toetslag en door deze in plaats van uit tinarme, uit tinrijke slak te doen bestaan.

*Proef 41.*

De charge bestond uit 100 gram concentraat, 200 gram pyriet, 20 gram  $\text{SiO}_2$  en 50 gram slak 29, met 4.58 %  $\text{SnO}_2$ . Het resultaat was een steen van 209.1 gram, met 34.03 %  $\text{SnS}$ . Zoowel hoeveelheid, als gehalte van den steen, zijn tegenover proef 29 dus gestegen, en daarmede het totaal rendement tot 95.2 %. De slak heeft een gehalte van 5.68 %, dus slechts  $\pm 1$  % hooger, dan de toegevoegde slak.

*Proef 56.*

ging verder in deze richting. De hoeveelheid toegevoegd  $\text{SiO}_2$  werd van 20 op 10 gram teruggebracht. In plaats van slak 29 werd gebruikt slak 53 met 3.97 %  $\text{SnO}_2$ . Alhoewel het tingehalte van deze slak lager, en zij dus uit dien hoofde ongeschikter was, voor het bereiken van een hoog rendement, werd zij gebruikt ter wille van haar hooger kalkgehalte. De resulterende steen woog 210.3 gram met 34.51 %  $\text{SnS}$  en een rendement van 94.7 %, terwijl de slak slechts 3.48 %  $\text{SnO}_2$  analyseerde, lager dus dan de toegevoegde slak. Het totaal nuttig rendement steeg tot 98.3 %. De ontbrekende 1.7 % zijn aanwezig in den vorm van een vermeerdering der slakhoeveelheid van 44.4 gram met 3.48 %  $\text{SnO}_2$ . Een gering gedeelte van het in deze hoeveelheid aanwezige tin, is afkomstig uit de toegevoegde slak.

Wellicht zal het mogelijk blijken, de hoeveelheid toe te voegen verslakkingsmiddelen, nog te verminderen of het tingealte der resulterende slak nog te drukken, door toevoeging van kalk, waarbij men niet vergeten moet, dat door toevoeging van kalk, de hoeveelheid van, en daarmee het rendement in, de slak weer stijgt. Slak 56 heeft een berekend kalkgehalte van ongeveer 15 % CaO. Of verbetering van het resultaat mogelijk zijn zal, zal in ieder speciaal geval afhangen van de kwaliteit van het concentraat, van den aard der, daarin aanwezige, bijmengselen, van de samenstelling der gebruikte pyriet, die in het beschreven geval reeds  $7\frac{1}{2}$  % SiO<sub>2</sub> bevatte en gedeeltelijk geoxydeerd was. Een verder onderzoek in deze richting, had dus weinig zin en werd dienovereenkomstig nagelaten. Het verkregen resultaat is geheel bevredigend te achten.

In verband met de practische toepassing van het procédé op concentraten, werd proef 57 genomen. Bij de samenstelling der charge, was ik uitgegaan van de overweging, dat bij vervluchting van het SnS uit den, bij versmelting verkregen, steen, ongeveer 130 gram zwavelijzer per 100 gram concentraat, zouden overblijven en dat deze hoeveelheid in staat zou zijn, als toeslag bij de volgende smelting, 130 gram pyriet te vervangen (proef 6 en 14).

*Proef 57.*

De charge bestond uit 100 gram concentraat, 10 gram SiO<sub>2</sub>, 15 gram slak 29, 35 gram slak 53 (van geen van beiden was 50 gram aanwezig), 130 gram FeS en 70 gram pyriet. Het resultaat was een belangrijk grootere steenval, dan bij proef 56, n.l. 241.5 gram en, mede dientengevolge, een lager gehalte van den steen. Het rendement in den steen daalde tot 90.7 en het totaal rendement tot 92.7 %. Het tingealte der slak steeg tot 8.04 % SnO<sub>2</sub>, terwijl de hoeveelheid, in verband ook met het niet aanwezig zijn van SiO<sub>2</sub> in het FeS, iets verminderde. Het verminderde rendement, speciaal in verband met den grooteren steenval en het resultaat van proef 14, was onverwacht. Wel is waar, heeft

het gebruikte zwavelijzer reeds een tekort aan zwavel, doch dit zal ook met den afgewerkten steen het geval zijn. Ook moet opgemerkt worden, dat voor het doen terugkeeren van allen afgewerkten steen in het bedrijf, teneinde het tingehalte daarvan terug te winnen, het noodig zijn zou, den pyriettoeslag nog te verminderen tot wellicht  $\pm$  40 gram, wat den daarmede beoogden, verminderden, steenval ten gevolge zou hebben, maar tevens als gevolg daarvan eene nieuwe rendementsvermindering. Nu is natuurlijk het, in de slak achterblijvende, tin allerminst verloren. Ook bij de versmelting van concentraten uitsluitend met pyriet, zal het mogelijk zijn, nog een belangrijk deel der niet direct gewonnen 1.7 % van het, in het concentraat aanwezige, tin, door opsmelten der slak met pyriet of zwavelijzer te winnen, en nu komt ten voordeele van het opnieuw gebruiken van afgewerkten steen, dat het waarschijnlijk ongeveer evenveel zal kosten, om een slak van 8.04 % als een van 3.48 % terug te brengen, tot een slak van een dergelijk gehalte, dat zij weggevoeren worden kan, b.v. met 0.5 %  $\text{SnO}_2$ . Het rendement der versmelting, ongeveer onafhankelijk zijnde van het gehalte der charge, (proef 47, 48, 53), en zeer afhankelijk van het percentage geproduceerde steen (proef 8, 28), zal een kleine vermeerdering van het, bij de slakversmelting toegeslagen, percentage afgewerkte steen — alleen medebrengeende een kleine verhooging der smelkosten, daar de afgewerkte steen niets kost — het verlangde doel doen bereiken.

De aanschafkosten der pyriet zullen in de practijk, bij het bepalen wat het voordeeligste zijn zal, wel den doorslag geven, in verband met de waarde van het, in den steen achtergebleven, tin. Mogelijk dat een procentsgewijze kleinere toeslag van afgewerkten steen, dan bij proef 57, finantieel het meest gunstige resultaat zal opleveren. De toegeslagen steen kan ook nog eerst gebruikt worden, om te veel geproduceerde slak te onttinnen.

Wanneer men, bij de beoordeeling van het procédé, uitgaat van de resultaten van proef 56 en men daarbij niet rekening houdt met de mogelijkheid, om een gedeelte der, bij het erts-smelten, gebruikte pyriet door afgewerkten steen te vervangen, blijft men zeker beneden de resultaten in de practijk bereikbaar.

Ten einde nog beter inzicht te verkrijgen in de verschillende werking van FeS en FeS<sub>2</sub>, werd een tweetal proeven gedaan met alleen toeslag van FeS. Deze proeven hadden plaats in een oven met ventilator, waardoor de temperatuur bij deze proeven bereikt, hooger was, dan bij de overige proeven. Dit verklaart de hoogere vervluchtigingscijfers.

*Proef 61.*

De charge bestond uit 100 gram concentraat, 200 gram FeS, 10 gram SiO<sub>2</sub> en 50 gram slak 48, met 2.34 % SnO<sub>2</sub>. De verkregen steen woog 232.1 gram, met 27.73 % SnS, de slak woog 113.9 gram en bevatte 7.42 % SnO<sub>2</sub>. Het rendement der smelting bedroeg 90.5 %.

*Proef 62.*

De charge was analoog met die van proef 61, behalve, dat 130 gram in plaats van 200 gram FeS werd toegeslagen. Het rendement van deze smelting was slechts 79.1 %. Een belangrijke daling was natuurlijk te verwachten geweest. In de slak werd geen onveranderd SnO<sub>2</sub> aangetroffen.

Bij de smeltingen 61 en 62 is toegevoegd 10 gram SiO<sub>2</sub> en 50 gram slak. De resulterende slakken wegen 113.9 en 111.8 gram. Bij deze smeltingen is dus respectievelijk 53.9 en 51.8 gram slak uit de bestanddeelen van concentraat en zwavelijzer gevormd. Volgens de vergelijking:



kan uit de, in het concentraat aanwezige, hoeveelheid ijzer-oxyden, ten bedrage van 23.4 %, door inwerking van FeS, maximaal ontstaan zijn 24.6 gram FeO, die in de slak kunnen opgenomen zijn. Verder bevindt zich in slak 61 6.55 gram SnO en in slak 62 14.3 gram SnO, uit het concentraat afkomstig. Er is dus in deze slakken nog aanwezig, minstens 22.7 respectievelijk 12.9 gram materiaal van andere herkomst. Dit kan alleen zijn FeO, ontstaan door de inwerking van FeS op SnO<sub>2</sub>.

*Hiermede is bewezen, dat bij de inwerking van FeS op SnO<sub>2</sub> dus FeO ontstaat.*

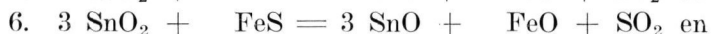
De, door Groothöff opgestelde, vergelijking voor de inwerking van FeS op SnO<sub>2</sub> zijnde:



kan dus niet juist zijn.

Uit deze vergelijking zou tevens volgen, dat per 153 gram SnO<sub>2</sub>, die omgezet werden in een zwavelijzertinverbinding, 64 gram SO<sub>2</sub> uit de charge moeten verdwijnen. Dit wordt, voor de, in de charges 61 en 62 aanwezige, 76.6 gram SnO<sub>2</sub>, 32 gram. Na aftrek van het vervluchtigde tin, is er, uit de charges 61 en 62, slechts respectievelijk 9 en 11.8 gram vervluchtigd.

Volgens de, door mij opgestelde, formule voor de inwerking van FeS op SnO<sub>2</sub>:



zal per 453 gram SnO<sub>2</sub>, 64 gram SO<sub>2</sub> de charge verlaten, per 76.6 gr. SnO<sub>2</sub> dus 10.8 gram. De omstandigheden, waaronder de proeven genomen werden, in aanmerking nemende, kan men zeggen, dat de geconstateerde vervluchtigingscijfers zeer goed met de vooropgestelde theorie overeenkomen en deze dus steunen.

### G. Samenstelling van den tinijzersteen.

Het verschillend gedrag van de steenen 2 en 5 tegenover zwavelnatriumoplossing, was aanleiding, dat een nader onderzoek werd ingesteld naar hun zwavel- en ijzergehalte. Eenige feiten, opgemerkt bij de smeltproeven met concentraat, waren aanleiding, dat dit onderzoek ook werd uitgebreid tot de steenen 56, 57 en 62. Ook de steenen 8 en 36 werden meer volledig geanalyseerd. Het resultaat van deze analyses is vereenigd in tabel 5. Alvorens de resultaten dezer analyses nader te beschouwen, is het gewenscht te vermelden, wat omtrent het gedrag van pyriet bij verhooging van temperatuur, en omtrent de samenstelling van steenen in de litteratuur te vinden is.

In Peters': „Principles of Copper smelting” wordt vermeld, op grond van onderzoekingen van Berzelius, Rammelsberg en

anderen, dat pyriet, bij verhitting in een niet oxydeerende atmosfeer, bij  $\pm 700^\circ$ , ongeveer de helft van zijn zwavel verliest en overgaat in  $\text{Fe}_6\text{S}_7$ . Deze verbinding smelt bij  $925^\circ$  en gaat voort bij stijgende temperatuur zwavel te verliezen, totdat zij bij  $\pm 1200^\circ$  overgegaan is in zuiver  $\text{FeS}$ . Ook daarna gaat het zwavelverlies, bij stijging der temperatuur, voort en bij  $1500^\circ$  is het resultaat een mengsel van  $\text{FeS}$  en  $\text{Fe}$ . Bewezen schijnt het niet bestaan der verbinding  $\text{Fe}_2\text{S}$ . Bij het pyritisch smelten in schachtovens, ontsnapt deze vervluchtigende  $\text{S}$ , vermengd met groote massa's  $\text{N}$  en  $\text{SO}_2$ , uit de charge en verbrandt eerst zoodra zij daartoe gelegenheid krijgt, in dat geval door de koude lucht, welke binnendringt door de laadopeningen. Deze feiten zijn herhaaldelijk door bevoegde waarnemers geconstateerd en behoeft men aan de juistheid dezer waarnemingen niet te twifelen.

Met nadruk wordt door Peters vermeld, dat de groote massa's  $\text{SO}_2$  en  $\text{N}$ , die met de zwaveldamp tegelijk door de charge trekken, verhinderen, dat deze zwavel zich met eventueel nog uit de ingeblazen lucht overgebleven zuurstof, zou verbinden. Hierin ligt direct een belangrijk verschil in omstandigheden, tusschen het pyritisch smelten en de gedane kroesproeven. De, in den kroes aanwezige lucht zal de eerst vervluchtigende zwavel oxydeeren. De stikstof en het  $\text{SO}_2$  worden, door de ontwikkeling van meer zwaveldamp, uit den kroes verdreven, waarin daarna een zuivere zwavelatmosfeer overblijft. Een tweede punt van verschil, is dat de, uit de charge der pyritische versmelting ontsnappende, zwavel, op haren weg naar den schoorsteen, alleen zwavelverbindingen en kwarts tegenkomt, waarmede zij niet kan reageeren. In de kroezen daarentegen, waren verschillende metaaloxiden aanwezig, waarmede deze  $\text{S}$  wel kon reageeren. En dit heeft zij dan ook gedaan.

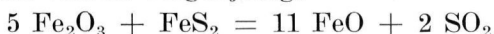
Bij voorbaat moest de aanname, dat ongeveer de helft van de zwavel der pyriet, ook bij deze smeltingen, zonder te reageeren, uit de charge verdween, ontoelaatbaar gelijken. De analyse der tinijzersteen geeft hiervan dan ook direct het bewijs. Ofschoon bij de vaststelling van het percentage  $\text{S}$ , dat uit de charge in den steen is terechtgekomen, het volle zwavelgehalte van het erts en de pyriet in rekening is gebracht, terwijl

een deel van de S uit deze materialen, reeds voor de smelting geoxydeerd was, en de cijfers dus een te ongunstigen indruk geven, is in plaats van de helft 64—76.5 % van de zwavel der pyriet, in den steen bewaard gebleven.

Hieruit volgt, dat een gedeelte althans van de, beneden 700° uit de pyriet vervluchtigende, zwavel, opnieuw in den vorm van een *metaalsulfide* in de charge gebonden wordt en in den steen terugkeert.

Wanneer men daarbij in aanmerking neemt, dat:

1°. de practijk in het Delftsche laboratorium geleerd heeft, dat men bij het berekenen van de grootte der loodkoningen bij goudkroesproeven, juiste resultaten verkrijgt, indien men uitgaat van de vergelijking:

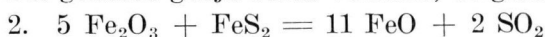


waarbij men dus de volle hoeveelheid pyrietzwavel, als tot de reacties medewerkende, in rekening brengt en

2°. door de reactie tusschen  $\text{SnO}_2$  en  $\text{FeS}$  in ieder geval een deel van de, in de charge aanwezige, zwavel als  $\text{SO}_2$  verdwijnt,

dan meen ik te mogen zeggen, dat de overgrootte massa der, onder 700°, uit de pyriet ontwijkende, zwavel aan de reacties in de kroes deelneemt.

Dit gebeurt gelijk reeds vermeld, volgens de vergelijking



Volgens deze vergelijking wordt echter geen sulfide gevormd, wat blijkens de steenanalyses werd gebeurd is

Dit kan op twee manieren zijn geschied.

1°. Door verdere reductie van  $\text{FeO}$

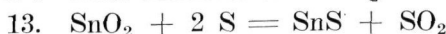


een andere schrijfwijze voor de veronderstelde reactie tusschen  $\text{FeO}$  en  $\text{FeS}_2$ .



welker mogelijkheid reeds, bij de bespreking der kalkproeven met G. M. erts, werd aangenomen.

2°. Door reductie van  $\text{SnO}_2$



Men kan deze vergelijking ook schrijven:

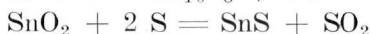


Welke, van deze reacties, plaats heeft of voornamelijk plaats heeft, meen ik in het midden te moeten laten. De waarschijnlijkheid der reactie uitgedrukt door vergelijking 9, is reeds een paar maal gebleken. De reactie 13 is evenmin onwaarschijnlijk, gezien de lage temperatuur, waarbij ook waterstof  $\text{SnO}_2$  reduceert. Bij het versmelten van tinertsconcentraten, als in proef 56, die  $\pm 23.4\%$  ijzeroxyden bevatten, waarvan nog gedeeltelijk kan aangenomen worden, dat zij onveranderd in den steen oplossen, lijkt het mij niet onwaarschijnlijk, dat de reactie, uitgedrukt door vergelijking 13, werkelijk plaats heeft, bij een temperatuur van  $\pm 700^\circ \text{C}$ .

Schijnbaar drukt deze vergelijking eenigszins hetzelfde uit, als de door Groothoff opgestelde vergelijking:



die men ook zou kunnen schrijven



Er is echter een belangrijk verschil tusschen beide reacties, dat gelegen is in de temperatuur, waarbij zij kunnen plaats hebben. De vergelijking, door Groothoff opgesteld, als verklaring voor het ontstaan van tinijzersteen, heeft betrekking op een reactie, die eerst boven  $1200^\circ$  een aanvang nemen kan. Nu zijn wel is waar door genoemden onderzoeker, in den door hem gebruikten oven, temperaturen gemeten van  $1245^\circ$  en  $1310^\circ \text{C}$ ., doch ik meen, dat de temperatuur in den kroes, de  $1200^\circ$  wel niet ver overschreden hebben zal. Dit blijkt uit de, door hem geconstateerde, geringe vervluchtiging van  $\text{SnS}$ , bij de proeven zonder kalktoeslag. Gesteld echter, dat deze temperatuur overschreden werd, en dat werkelijk  $\text{FeS}$  zich bij die temperatuur dus in zijne bestanddeelen splitste, en dat de vrijkomende zwavel aanwezig  $\text{SnO}_2$  zou ontleden onder vorming van  $\text{SnS}$ , wat op grond van de grootere affiniteit van zwavel voor tin, dan voor ijzer, nog aangenomen kan worden, dan toch zou het gevormde  $\text{SnS}$ , dat reeds bij  $950^\circ$  en daar beneden vluchtig is, onmiddellijk uit de charge verdwijnen, zonder vorming van  $\text{Fe}_{10}\text{SnS}_9$ . Dit laatste volgt uit de resultaten der proeven, omtrent de ver-

vluchtiging van SnS uit tinijzersteen, die later zullen worden vermeld.

Een tweede punt, dat de aandacht trekt, bij het beschouwen der analyseresultaten van den tinijzersteen, is dat deze steenen, ook die ontstaan uit smeltingen met overmaat pyriet als steen 56, een surplus aan ijzer tegenover SnS. FeS vertoonen en dat de analyses, zelfs niet bij benadering op 100 % sluiten, wanneer men aanneemt, dat dit Fe als zoodanig aanwezig is. Toch kan niet aangenomen worden, dat deze steenen nog vreemde elementen, in eenigszins belangrijke hoeveelheid, zouden bevatten. As, dat wellicht aanwezig zijn zal, kon kwalitatief niet worden aangetoond. Mogelijk is, dat Tl en Nb gedeeltelijk in den steen gaan; van veel belang kan dit echter ook niet zijn. De hoeveelheid mede fijngemaakte slak, werd voor steen 36 bepaald en zal voor de andere steenen wel niet belangrijk grooter zijn. Men komt dus tot de gevolgtrekking, dat een groot deel van het overtollige ijzer, in dit geval niet als zoodanig, doch als ijzeroxyde in den steen aanwezig is.

Op zichzelf is dit niet onwaarschijnlijk. Peters ontleent aan Keller een serie analyses van kopersteenen, waaruit blijkt, dat van 16 steenen er 6,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bevatten, in hoeveelheden tot 12.60 % toe. Deze  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  was daarbij nog in den oven ontstaan, terwijl zij hier reeds in het oorspronkelijke G. M.-erts aanwezig was en zijnde een zwakke base, zeer goed, bij de betrekkelijk lage temperatuur, bij de smeltingen gebruikt, aan aantasting door kiezelzuur kan zijn ontkomen.

Het surplus aan Fe in de steenen 5 en 8, kan ongedwongen verklaard worden, uit het aanwezig zijn van metallisch ijzer in de charge, terwijl het aanwezig zijn van onaangetaste ijzeroxyden, afkomstig uit het Oruroconcentraat, in de steenen 56, 57 en 62 evenmin onmogelijk geacht moet worden en dat wel in sterk toenemende mate, naar mate minder pyriet, respectievelijk FeS, in de charge aanwezig was.

Peters vermeld, dat  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  den steen taai maakt. Direct bij de eerste smeltproeven werd geconstateerd, dat de verkregen steenen belangrijk minder bros waren, dan die, welke bij steen-

smeltingen op kopersteen in het laboratorium, verkregen worden. Deze breken gewoonlijk bij het stukslaan der kroezen. Bij den verkregen tinijzersteen was dit nooit het geval en was het integendeel mogelijk de, aan den steen hechtende, slak door slaan met een hamer te verwijderen.

Ook dient in dit verband nog opgemerkt, dat het surplus aan ijzer van gewonen kopersteen, verband zal houden met de omstandigheid, dat FeS boven  $1200^{\circ}$  S verliest. De hier bedoelde steenen zijn niet aan zulke hoge temperaturen blootgesteld geweest en zou dus de aanwezigheid van metallisch ijzer, behalve dan in 5 en 8, moeilijk verklaarbaar zijn.

Vermeldenswaard is ten slotte de aanwezigheid van *Ca* in steen 36.

#### H. Beschouwingen, omtrent de resultaten der smeltproeven met tinertsconcentraat.

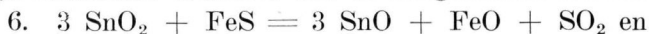
De conclusies, getrokken uit de analyse der tinijzersteenen, stellen in staat, enkele punten, de versmelting der concentraten betreffend, nader op te helderen.

##### *Proef 62.*

Gaat men na, welke slak- en steengewichten, op grond der vroeger gevonden vergelijkingen, te verwachten zouden zijn bij deze versmelting, dan komt men tot een belangrijk kleiner steenen grooter slakgewicht. Het groote steengewicht, bij de smeltingen 57, 61 en 62 verkregen, was direct opgevallen.  $\text{SnO}_2$  werd in de slakken niet aangetroffen. Men mag dus aannemen, dat alle  $\text{SnO}_2$  in  $\text{SnO}$  is omgezet. De charge 62 bestond uit 76.6 gr.  $\text{SnO}_2$ , 23.4 gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 130 gram  $\text{Fe}_9\text{S}_8$ , 10 gram  $\text{SiO}_2$  en 50 gram slak 56, een ijzerrijke niet zeer zure slak.

76.6 gram  $\text{SnO}_2$ , die in  $\text{SnO}$  worden omgezet, verbruiken daartoe 14.6 gram FeS, onder vorming van 12 gram FeO. Voor de vorming van 60.55 gram SnS, waarvan 4.87 gram vervluchtigd zijn, zijn noodig geweest  $\pm$  35 gram FeS en worden gevormd 28.5 gram FeO. Van de toegevoegde hoeveelheid FeS, zouden hierna nog 80.4 gram overblijven, gevende met de 55.68 gram

SnS, een steen van 136.08 gram. De verkregen steen is belangrijk zwaarder. Wanneer dus de aangenomen formules juist zijn



dan is men gedwongen aan te nemen, dat de steen, naast de opgenoemde bestanddeelen, nog andere bevat. Dit kunnen, in dit geval, alleen zijn ijzeroxyden, afkomstig, hetzij uit het concentraat, hetzij uit de slak.

Wij zagen reeds, dat het vervluchtigingscijfer zeer goed met de aangenomen formules 6 en 7 overeenkomt.

Gaan wij na, wat de samenstelling der slak, moest zijn, dan vinden wij dat deze zou bevatten:

± 40 gram FeO uit de omzetting tusschen SnO<sub>2</sub> en FeS

± 16 gram SnO

10 gram SiO<sub>2</sub>

50 gram slak 56

23.4 gram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Laten wij deze 23.4 gram ijzeroxyden, uit het concentraat afkomstig, buiten rekening, dan wordt dit een zeer ijzerrijke basische slak, waarvan het niet behoeft te verwonderen, dat zij de oxyden uit het concentraat niet heeft aangetast. Zij zijn onveranderd door de charge gezakt, toen deze insmolt en in den steen terecht gekomen, waardoor het zwaardere gewicht van den steen is verklaard, Op grond van deze veronderstelling zal dus de steen bevatten: 80.4 zwavelijzer, 55.7 gram SnS en 23.4 gram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dit zwavelijzer is ontstaan, doordat aan 130 gram Fe<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 49.6 gram FeS zijn onttrokken.

De steen bevat dus:

55.7 gram SnS met 11.8 gram S

80.4 gram zwavelijzer met 25.8 gram S en 54 gram Fe

23.4 gram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> met ± 16.5 gram Fe

of te samen 37.6 gram S en 70.5 gram Fe

overeenkomende met ± 23 % S en 43.6 % Fe. De analyse geeft 21.2 % S en 42.8 % Fe. De overeenstemming is voldoende groot, om aan te kunnen nemen, dat de verklaring voor het vergrootte steengewicht de juiste is.

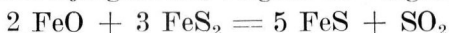
Vergelijking der smeltingen 61 en 62, leert, dat de, met 70

gram vergrootte, hoeveelheid FeS toeslag ook  $\pm 70$  gram steenvermeerdering heeft gegeven. De meerdere hoeveelheid aanwezig FeS heeft alleen aanleiding gegeven, dat de reactie tusschen SnO en FeS vollediger plaats had.

*Proef 57, 61, 62.*

Bij de vergelijking van de resultaten van deze proeven, valt direct op de vermindering in hoeveelheid slak bij proef 57, tegenover de beide andere proeven en dat wel ondanks het feit, dat de, bij proef 57, toegevoegde, hoeveelheid pyriet  $\pm 5$  gram SiO<sub>2</sub> bevat.

De hoeveelheid vervluchtigd SnS, als tot den steen behorend mederekenend, heeft vergeleken met proef 62, de toevoeging van 70 gram zwavelijzer, de steenhoeveelheid met 70.7 gram, 70 gram pyriet de steenhoeveelheid met 76.6 gram doen toenemen. De pyriettoevoeging heeft een gewichtsvermindering der slak tengevolge gehad van  $\pm 25$  gram. De pyriet heeft dus materiaal aan de slak onttrokken. Dit kan mijns inziens alleen zijn gebeurd volgens de vergelijking:



een reactie, die door het zeer ijzerrijke karakter der slakken 62 en 61, zeker bevorderd zal worden. Een tweede eigenaardigheid wordt hierdoor meteen verklaard. Door deze reactie wordt de slak zuurder en meer geschikt om SnO op te nemen. Dit verklaart dan het hooger tingehalte van slak 57 tegenover 61, ondanks de gunstiger verhouding tusschen steen en slak bij de eerste proef. Alhoewel bij de bespreking der resultaten van proef 8, het waarschijnlijk gebleken is, dat pyriet onder zekere omstandigheden in staat is FeO aan reeds gevormde slak te onttrekken, is het toch waarschijnlijk, dat voor deze omzetting door FeS<sub>2</sub> het eerst in aanmerking komt, een deel van het door de reactie tusschen SnO en FeS gevormde FeO. Deze overweging kan van belang zijn voor de practische toepassing van het procédé.

Bij verwerking van tinslakken, zal de toeslag aan pyriet ongeveer 30 % van de charge moeten bedragen. De charge zal insmelten en de voornaamste omzettingen zullen plaats hebben.

vanaf het oogenblik, dat het smeltpunt der slak bereikt is. De gebezigde tinslak bleek moeilijk smeltbaar en zal bij de temperatuur, waarop de geheele charge insmelt, de pyriet reeds ongeveer in  $\text{FeS}$  zijn overgegaan, terwijl de ontsnappende zwavel, voor zoover geen gelegenheid vindende zich met metalen uit de slak te verbinden, ongebruikt verdwijnt. In dit geval zal dus het gebruik van pyriet, in plaats van zwavelijzer of afgewerkten steen, geen belangrijk voordeel geven.

Bij de versmelting van concentraten daarentegen, bestaat de groote helft der charge uit materiaal, dat reeds bij  $925^\circ$  smelt. Bij deze temperatuur beginnen de reacties en bestaat de pyriet nog uit minstens  $\text{Fe}_6\text{S}_7$ . Bovendien is reactie tusschen de ontwijkende zwavel en de oxyden van tin en ijzer aangetoond. Inwerking van S damp op een ijzersilikaat, daarentegen, is wel hoogst onwaarschijnlijk. Bij de versmelting van concentraten zal dus aan het gebruik van pyriet boven zwavelijzer of afgewerkten steen, wel voordeel verbonden zijn.

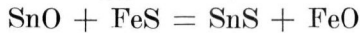
Steun vindt deze redeneering in de vergelijking der resultaten der proeven 5, 8 en 14, met die der proeven 56 en 61.

*Proef 56 en 57.*

Reeds bij de vermelding der resultaten van proef 57, is medegedeeld, dat het slechter rendement tegenover 56, onverwacht was, in verband met het resultaat van proef 14. Alhoewel uit het zoeven aangevoerde volgt, dat de gelijke werking van  $\text{FeS}$  en  $\text{FeS}_2$ , ten opzichte van slakken, vermoedelijk zijn reden vindt in minder nuttig effect van pyriet, ten opzichte van slak, dan ten opzichte van erts, en het slechtere resultaat daarom achteraf niet bevreemdend genoemd kan worden, vindt het ook een directe verklaring uit de steenanalyses.

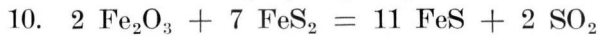
De hoeveelheid slak is in beide gevallen ongeveer gelijk, de slak 56 is echter zuurder en de verhouding tusschen steen- en slakhoeveelheid bij 57 gunstiger voor een laag tingehalte der slak. Ter verklaring van het hooger Sn gehalte van slak 57, rest dus alleen, dat de samenstelling van den steen 57 ongunstiger is voor de omzetting tusschen  $\text{SnO}$  en  $\text{FeS}$ , dan die van steen 56. De analyse van den steen bewijst dit direct. Steen 57 bevat

15.8 %, niet als FeS, gebonden ijzer, overeenkomende met 21.8 % opgeloste ijzeroxyden, steen 56 slechts 5.8 %, of 8 % oxyden. De aanwezigheid in de charge van groote hoeveelheden ijzeroxyden, die niet gretig door de toch reeds ijzerrijke slak worden opgenomen, moet de omzetting:

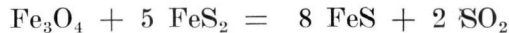


nadeelig beïnvloeden.

Blijkens de analyseresultaten, is een groot deel van de, in de steenen 62 en 57 onveranderd opgeloste, ijzeroxyden der concentraten, door de overmaat pyriet bij steen 56, omgezet in FeS, waaruit weer de vergelijking volgt:



en



### I. Toevoeging van kool.

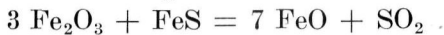
Kool kan, indien belangrijke hoeveelheden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in de charge aanwezig zijn, deze tot FeO helpen reduceeren, dat dan verslakken kan, zonder dat voor deze reductie  $\text{FeS}_2$  of FeS wordt verbruikt. Men kan dus veronderstellen, dat kooltoevoeging tot aan de hoeveelheid, noodig om alle ferrioxyden tot ferrooxyd te reduceeren, den steenval zal vergrooten.

De vergelijking, volgens welke ferrioxyden en  $\text{FeS}_2$  op elkaar inwerken is:



1 %  $\text{FeS}_2$  reduceert dus 6.6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Evenzoo volgens:



reduceert 1 % FeS ± 5.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Enkele procenten pyriet zullen dus altijd in staat zijn, om al het, in het tinerts aanwezige,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te reduceeren. Bij verwerking van ruwe pyritische tinertsen zal het dus altijd wel eenvoudiger zijn, de hoeveelheid toegeslagen steen wat te vergrooten, tegenover toevoeging van kool. Het bij extractie in den steen achtergebleven SnS, wordt zodoende teruggewonnen en de aanschafkosten der kool vervallen.

Bij verwerking van slakken komt reductie van  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  natuurlijk niet voor, terwijl ook bij de verwerking van concentraten, die misschien 50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kunnen bevatten, het goedkoopere zijn zal, enkele procenten meer, oude steen toe te slaan, die niets kost en wiens tingehalte teruggewonnen wordt.

Noodig kan kooltoeslag dus nooit zijn.

Een gunstige werking op het tingehalte van den steen, door reductie van  $\text{SnO}$  door kool, is uitgesloten, daar het tingehalte der slak afhankelijk is van het tingehalte van den steen en dus hetzelfde blijven zal, als men hoeveelheid slak en steen en hun samenstelling niet wijzigt.

Over blijft dan nog de schadelijke werking der kooltoevoeging, n.l. het de charge minder vloeibaar maken. Een bekend feit is, dat kool, die niet in de gelegenheid is te reageeren, de slak taai maakt. Als illustratie van dit feit, dienen de resultaten der smeltingen 23 en 24. Beide charges bestaan uit volmaakt hetzelfde materiaal en bevonden zich tegelijkertijd in denzelfden oven. Alleen was bij charge 23, 5 gram kool toegevoegd. De charge was moeilijk smeltbaar en de proef gaf een eigenaardig resultaat. Kroes 24 vertoonde bij het openen, een gesmolten massa met onderin een flinken steen, doch overigens waren slak en steen slecht gescheiden. De temperatuur was blijkbaar iets te laag geweest, om de materialen der slak goed samen te doen smelten; de voornaamste reacties hadden echter plaats gehad. Kroes 23 vertoonde daarentegen een geheel ander beeld. Over de geheele hoogte vertoonde de inhoud hetzelfde voorkomen, eenigszins gesinterd. Van steenafscheiding geen kwestie. Alleen de sulfiden der charge waren gesmolten en door de toevoeging der kool, waren deze verhinderd, samen te vloeien en reacties met de overige componenten der charge aan te gaan, of deze componenten voldoende tot het aangaan van reacties, met elkander in aanraking te brengen. Een tweede conclusie, die men uit het resultaat dezer proeven, zou kunnen trekken, is, dat de temperatuur, die voldoende is, om de reacties tusschen  $\text{FeS}_2$  en  $\text{SnO}_2$  of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in te leiden, onvoldoende is, voor de reacties tusschen kool en  $\text{SnO}_2$  of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Indien dit juist is, zal door de kooltoevoeging bij ertscharges, het doel, reductie van

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , niet eens bereikt worden, daar, voor dat deze reductie plaats kan hebben, het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reeds gereduceerd is door  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$  of uit het  $\text{FeS}_2$  ontsnappende  $\text{S}$ , aannemende, dat voldoende  $\text{FeS}_2$  aanwezig is om de charge bij lage temperatuur te doen insmelten.

In dit geval blijft alleen over de schadelijke werking der kool, namelijk het verhinderen van een insmelting bij lage temperatuur en het taai maken der slak, en deze omstandigheid verklaart tevens, het schijnbaar gunstiger resultaat, indertijd door toevoeging van kool bij de versmelting van een rijk tinerts verkregen, welk feit in de inleiding vermeld werd. Bij de beoordeeling van het resultaat, werd toentertijd alleen gelet op het rendement in den steen. Door kooltoevoeging was de charge minder gemakkelijk smeltbaar, de reacties werden vertraagd en daar de kroezen met en zonder overmaat kool evenlang in den oven bleven, had de steen, ontstaan door versmelting van het erts, zonder overmaat kooltoeslag, langer gelegenheid, om door vervluchtiging zijn tin te verliezen. Analyse der slak had vermoedelijk aangetoond, dat het rendement daarin, bij beide smeltingen, gelijk was of wellicht zelfs iets lager bij de smelting zonder, als met overmaat kool.

Ik meen te mogen concludeeren, dat kooltoevoeging nooit noodig is, niet het procédé goedkooper zal maken en vermoedelijk steeds schadelijk werken zal.

---

## HOOFDSTUK IV.

### Verwerking van den tinijzersteen op tin.

Men kan, bij het zoeken van een goede verwerkingsmethode voor den tinijzersteen, hetzij gebruik maken van de oplosbaarheid in water van natriumsulfostannaat, hetzij van de lage vervluchtigingstemperatuur van  $\text{SnS}$ .

Volgens een mededeeling in Thibault's „Metallurgy of Tin”, hebben Vortmann en Spitzer, voor de verwerking van tinerts en tinafval, een procédé uitgedacht, dat ook voor tinijzersteen geschikt zou kunnen zijn, hierin bestaande, dat het tinhoudende materiaal met soda en zwavel wordt samengesmolten. Na extractie van het gevormde natriumsulfostannaat met water, worden aan de verkregen vloeistof, ammoniumzouten toegevoegd en het tin door electrolyse daaruit gewonnen. Borchers vermeldt, dat er geen materiaal bestaat, dat weerstand biedt aan de inwerking van gesmolten sulfostannaten. Dit procédé zou, mede om deze reden, dan ook nog geen toepassing in de praktijk hebben gevonden.

Bij het Oxford-proces voor verwerking van nikkelkoperijzersteen, wordt dit materiaal in schachtovens samengesmolten met natriumsulfaat en kool. De gesmolten massa laat men in potten loopen. Na afkoeling, vindt men een duidelijke scheiding in twee lagen, waarvan de onderste voornamelijk bestaat uit zwavelnikkel met kleine hoeveelheden zwavelkoper, zwavelijzer, zwavelnatrium en natron, terwijl de bovenste laag uit deze laatste materialen is samengesteld, met zeer weinig nikkelsulfide.

De smelting 31 werd gedaan, om na te gaan, of de tinijzersteen zich wellicht tegenover  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$  eenigszins analoog gedroeg. Daartoe werd 100 gram steen 2, met  $\pm 6\%$   $\text{SnS}$ , in een Battersea H-kroes, samengesmolten met 30 gram  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 6 gram kool. Het resultaat der smelting was een homogene massa en dus negatief. De smelting had in korten tijd en bij

vrije lage temperatuur plaats. Van aantasting van den kroeswand, werd niets bemerkt. Borchers' uitspraak heeft dan ook betrekking op de vorming van sulfostannaten uit cassiteriet. Waarschijnlijk verloopt deze reactie bij belangrijk hogere temperatuur, dan voor de samensmelting van tinijzersteen met natriumsulfaat en kool noodig is. Op grond der proef 31, meen ik, dat het vinden van geschikt ovenmateriaal, geen overwegend bezwaar zou vormen, tegen de toepassing van het procédé Vortmann en Spitzer op tinijzersteen.

Thibault vermeldt verder een procédé, door hem beproefd, ter verwerking van de tinkoperconcentraten en tinhoudende kopersteen van de Conrad Mines Ltd., Howell, New South Wales. Wie de uitvinder is, wordt niet vermeld. Het procédé bestaat daarin, dat het fijn gemaakte materiaal met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en kool wordt gesinterd. De saangebakken massa wordt met heet water uitgetrokken, om het gevormde sulfostannaat in oplossing te brengen. Het onoplosbare residu wordt verder versmolten. Uit de sulfostannaat oplossing wordt het tin als sulfide, door  $\text{SO}_2$  neergeslagen, waarbij het neerslag verontreinigd wordt door, met het tin in oplossing gegaan zijnde, metalen. De sulfiden worden afgefiltreerd, de vloeistof ingedampt en het overblijvende sulfiet en sulfaat opnieuw gebruikt. Het geprecipiteerde tinsulfide wordt uitgewasschen, gedroogd, geroost en ten slotte gereduceerd.

Dit procédé werd op grootere schaal geprobeerd voor de concentraten en in het klein, voor den tinhoudenden kopersteen.

Bij de verwerking der concentraten, was de, voor de sintering meest gewenschte, temperatuur, slechts even beneden het smeltpunt der charge gelegen, waardoor het steeds voor kwam, dat deze temperatuur plaatselijk overschreden werd en gedeelten der charge gesmolten geraakten. Dit gaf, bij de latere extractie met water, moeilijkheden, doordat gevormd gelatineus kiezelzuur het filtreren bemoeilijkte. Bij de verschillende proeven werd uitgegaan van materiaal met 9 % tin. De gebruikte hoeveelheden kool en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , varieerden tusschen 20 en 50 %. Eenig verband tusschen de gebruikte hoeveelheid kool en natriumsulfaat en het percentage tin, dat in oplossing is ge-

gaan, is uit de proevenreeks niet op te maken. De kleinste gebruikte hoeveelheid zou ook denkelijk ruim voldoende zijn geweest, om al het tin in oplossing te brengen, gesteld, dat het langs dezen weg in oplossing te brengen ware.

Het tingehalte van het geëxtraheerde residu, liep uiteen tusschen 1.50 en 8.37 % tin en bedroeg gemiddeld 5 %.

Thibault zegt, naar aanleiding van deze proeven: „These unsatisfactory results are too obvious to need commenting upon”.

Hierin vergist hij zich, althans in zooverre, dat de verklaring van deze slechte resultaten zeer voor de hand ligt, doch door hem over het hoofd werd gezien. Ware dit niet zoo, dan had hij de geheele proevenreeks met concentraten achterwege gelaten en zijn aandacht alleen gewijd aan de proeven met tinhoudenden kopersteen. Thibault vermeldt zelf, dat van het tingehalte der stannienconcentraten,  $\frac{1}{3}$ , dus 3 %, aanwezig was, in den vorm van conradiet, van welk mineraal hij verder mededeelt, dat het door smelting met alkalisulfiden niet wordt ontleed. Een ander deel van het tin uit de concentraten, was nog aanwezig als cassiteriet, die evenmin door sintering met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en kool ontleed wordt. Het slechte resultaat der proeven met deze z.g. stannienconcentraten, was dus wel van te voren te voorspellen geweest.

De proeven op kleinere schaal, met den tinhoudenden kopersteen, een materiaal van dezelfde soort als de tinijzersteen, hadden succes. Het overschrijden van de, voor de reactie noodige, temperatuur, gaf ook hier extractie moeilijkheden, door Thibault toegeschreven aan ontleding van het sulfostannaat. Als gemiddeld tingehalte van het residu uit 5 proeven, werd gevonden 0.89 % Sn. Het materiaal, waarmede de proeven genomen werden, bevatte oorspronkelijk 6—8 % tin. De extractie bedroeg dus  $\pm 87.5$  % en wordt door Thibault terecht zeer bevredigend genoemd. Uit de oplossing der sulfostannaten werd nu door Thibault met  $\text{SO}_2$  het tinsulfide neergeslagen, het neerslag werd afgefiltreerd, gedroogd, geroost en gereduceerd. Ongunstig voor de practische toepassing van het procédé, op het onderzochte materiaal, was de omstandigheid, dat hierbij

zeer onzuiver metaal verkregen werd. Na herhaalde pogingen tot raffineeren, analyseerde het materiaal: Sn 96.60 %, Cu 0.86 %, Pb 2.50 %, Ag 0.044 %. De reden hiervan, is te zoeken in de oplosbaarheid van koper-, lood- en zilverbindingen in de extractievloeistof. Deze metalen worden, met het Sn, door SO<sub>2</sub> neergeslagen en komen ten slotte in dezelfde verhouding, als waarin zij met het tin in oplossing waren gegaan, in het verkregen eindprodukt. De aanwezigheid van Cu wordt toegeschreven aan de oplosbaarheid van kopersulfide in zwavelnatriumoplossing, welk feit door V. Hassreidter vermeld wordt in het „Journal of the Chemical Society N<sup>o</sup>. D-X April 1905.”

Bij de beoordeeling van deze resultaten, moet niet vergeten worden, dat de behandelde tinhoudende kopersteen, 30—40 % Cu bevatte, dus ongeveer vijfmaal zooveel koper als tin. De, bij de versmelting der Garoe Medang ertsen en Oruro concentraten, verkregen tinijzerstenen daarentegen, bevatten slechts zeer weinig Cu, wat de laatsten betreft nog uitsluitend afkomstig uit de gebruikte pyriet. Het bezwaar van de onzuiverheid van het verkregen tin, vervalt met het niet aanwezig zijn van oplosbare metalen, behalve tin, in den behandelde steen.

Een ander bezwaar, door Thibault vermeld, bestaat daarin, dat het terugwinnen der natriumzouten, door verdamping uit de extractievloeistof, in de practijk duur zal blijken. Deze opmerking heeft betrekking op de bewerking der concentraten, waarbij, voor de extractie der gelatineuse massa, soms veel vloeistof noodig was. Ingeval het procédé toegepast wordt op tinijzersteen, zal dit bezwaar in ieder geval minder gevoeld worden.

De mijn ingenieur Ch. Th. Groothoff paste deze verwerkingsmethode toe op den tinijzersteen, bij proeven in het Manggarsche laboratorium verkregen. De resultaten waren gunstig. Na 24 uur uittrekken in de warmte, bedroeg de extractie 90 %, tegenover 87½ %, door Thibault verkregen. Slechts sporen Cu gingen in oplossing, doch ook de behandelde tinijzersteen was koperarm. De, na de extractie overblijvende, ijzersulfiden bevatten nog 1 % Sn. Is de tinijzersteen afkomstig van een niet-pyriethoudend uitgangsmateriaal, als slakken, dan is dit gehalte aan tin, dat in

den tinijzersteen achterblijft, mits niet te hoog, vrij onverschillig. Het geëxtraheerde zwavelijzer wordt, bij de volgende smelting, weer gebruikt en het daarin vervatte tin gaat niet verloren. Eenigszins anders wordt dit, als de tinijzersteen afkomstig is van de verwerking van pyritueuse tinertsen, zooals die van Garoe Medang, waar bij de versmelting, pyriet of zwavelijzer niet behoeven toegevoegd te worden of indien wél, althans in eene hoeveelheid, veel kleiner, dan de hoeveelheid steen, die bij het ertssmelten wordt verkregen. In dit geval, moet men het, in de geëxtraheerde zwavelijzermassa achterblijvende, tin, gedeeltelijk als verloren beschouwen, voor dat deel namelijk, wat zich bevindt in de hoeveelheid zwavelijzer, die niet bij een volgende ertssmelting, kan worden toegeslagen.

Men zou een deel van den steen kunnen afroosten en deze dan in den vorm van een mengsel van  $\text{FeS}$  en ijzeroxyden, aan de charge kunnen toevoegen. Dit vermeerdert de grootte der charge, dus de smelkosten, vergroot de hoeveelheid slak, dus de verliezen daarin, en maakt deze slak basischer door vergrooing van het gehalte aan  $\text{FeO}$ . Dit laatste zou een voordeel kunnen zijn, bij de versmelting van ertsen, die zeer zure slakken opleveren. A priori is niet te zeggen, of het voordeel van het terugwinnen van het tin uit den geëxtraheerden steen, zelfs bij de versmelting van zure slak leverende ertsen, tegen de opgenoemde nadeelen opweegt. Al geloof ik wel, dat het besproken procédé geschikt is, voor de verwerking van weinig  $\text{Cu}$  bevattenden tinijzersteen, zal men dus bij de beoordeeling van deze geschiktheid, de mogelijkheid van tinverliezen in den geëxtraheerden steen, bij de versmelting van pyriethoudend uitgangsmateriaal, niet uit het oog moeten verliezen.

Naast het procédé Vortmann en Spitzer (samensmelting met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{C}$ ) en het procédé door Thibault geprobeerd (sintering met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{C}$ ), bestaat nog een derde methode om het, in den tinijzersteen vervatte,  $\text{SnS}$  in den vorm van sulfostannaat, in oplossing te brengen. Door mij werd en wordt de tinijzersteen, niet als eene verbinding beschouwd. Neemt men dit als juist aan, dan is er ook geen reden om te veronderstellen, dat het in den tinijzersteen vervatte  $\text{SnS}$ , niet in eene oplossing

van natriumpolysulfiden, zou oplossen. Een eerste proef in deze richting, door mij in 1909 gedaan, gaf gunstig resultaat, gelijk in de inleiding vermeld. Proeven van den mijningenieur A. G. Ferf in Juni 1911 gaven slechts een extractierendement van 62 %. Dit lage cijfer is mij niet verklaarbaar. Bij een, naar mijne aanwijzing, in 1912 door den mijningenieur Groothoff uitgevoerde proef, was volgens zijne mededeeling, door 24 uur koken met een 10 % zwavelnatriumoplossing, het tin uit den tinijzersteen, quantitatief in oplossing gebracht.

Ook door mij werden in deze richting nadere proeven gedaan. Voor deze proeven werd allereerst gebruikt de steen N°. 2, met 5.99 % SnS. Telkens werden  $\pm 2$  gram van dezen steen afgewogen en in een maatkolf van 150 c.M<sup>3</sup>. gebracht, met 100 c.M<sup>3</sup>. van een zwavelnatriumoplossing van wisselende sterkte. Daarna bleef de kolf ruim 24 uur staan, waarvan  $\pm 10$  uur op het waterbad. De oplossingscondities waren dus ongunstiger, dan bij de proef door Groothoff genomen, daar de oplossing niet kookte, daardoor dus een lagere temperatuur had en ook niet in beweging bleef. Na afloop der extractie, werd de maatkolf tot de streep gevuld, na goede menging 100 c.M<sup>3</sup>. der vloeistof afgefiltreerd en hierin de aanwezige hoeveelheid tin, op de reeds beschreven manier, bepaald.

De zwavelnatriumoplossing was bereid door 500 gram zwavelnatriumkristallen op te lossen in 1 L. water. Zij was flauw geel van kleur. Bij de eerste proevenreeks werden respectievelijk 3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 35 en 50 c.M<sup>3</sup>. van deze oplossing verdund tot 100 c.M<sup>3</sup>. en voor de extractie gebruikt. De gebruikte kristallen bevatten 9 molekulen kristalwater. Al deze oplossingen zijn vrij sterk verdund te noemen.

De resultaten waren, dat bij behandeling van 2 gram steen 2, in oplossing gingen, van het aanwezige tin, door extractie met:

1.	100 cM <sup>3</sup> oplossing	1½ %	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	29.6 %
2.	100 cM <sup>3</sup>	3 %	„	50.4 %
3.	100 cM <sup>3</sup>	4½ %	„	77.2 %
4.	100 cM <sup>3</sup>	6 %	„	82.8 %
5.	100 cM <sup>3</sup>	7½ %	„	89.2 %
6.	100 cM <sup>3</sup>	10 %	„	82.0 %

7.	100 cM <sup>3</sup> oplossing	12½ % Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	89.4 %
8.	100 cM <sup>3</sup> „	17½ % „	88.0 %
9.	100 cM <sup>3</sup> „	25 % „	89.6 %

Uit deze proeven volgt, dat een oplossing van 7½ % Na<sub>2</sub>S. 9 H<sub>2</sub>O, dus van ongeveer 2½ % Na<sub>2</sub>S voldoende sterk is, dat althans meer geconcentreerde oplossingen, geen belangrijk betere resultaten geven. De eerst zes proeven werden tegelijk genomen, evenzoo de laatste drie. De omstandigheden waren bij beide series gelijk en de resultaten dus zuiver vergelijkbaar. De verkregen sulfostannaat oplossingen waren groen gekleurd.

De verkregen extractie is dezelfde, als die, welke verkregen werd, door sintering van den steen met Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en kool, en extractie gedurende 24 uur van de gesinterde massa met water. Hieruit volgt, dat men deze sintering gerust achterwege kan laten, wat het procédé eenvoudiger en goedkooper maakt.

Bij een derde proevenserie, werd alleen van 7½ % Na<sub>2</sub>S. 9 H<sub>2</sub>O oplossing gebruik gemaakt. De proeven 10—12 hadden betrekking op steen 2, de proeven 13—15 op steen 5. De omstandigheden, waaronder de extractie plaats had, waren iets ongunstiger, dan die, waaronder de proeven 1—9 werden genomen, in zoverre, dat de extractie niet volle 24 uur duurde en de tijd op het waterbad inkromp tot 5 uur. Dit verklaart het ongunstiger resultaat van proef 10, ten opzichte van haar duploproef 5. Bij proef 10 werd 2 gram, bij proef 11 en 12, 10 gram steen gebruikt, bij de laatste bovendien 1 gram S.

10.	2 gram steen 2,	100 cM <sup>3</sup> oplossing	Rendement	83.0 %
11.	10 gram „	2, 100 cM <sup>3</sup> „	„	80.7 %
12.	10 gram „	2, 100 cM <sup>3</sup> „	1 gram S „	80.8 %

Blijkens de resultaten van 11 en 12 heeft de toevoeging van zwavel, geen invloed gehad op de extractie. Blijkbaar zijn in de gebruikte oplossing, per 100 cM<sup>3</sup>, polysulfiden in voldoende hoeveelheid aanwezig geweest, om het tinsulfuur ook van 10 gram steen in oplossing te brengen. De oplossingen 10 en 11 waren groen, 12 geel. De vijfmaal grootere hoeveelheid steen, heeft geen noemenswaardig verschil gegeven, in het rendement der extractie. Oplossing 12 bevatte dan ook nog slechts ± 4 gram tin per L.

Tegelijk werden de proeven 13—15 genomen. Steen 5 bevatte 10.56 % SnS en was afkomstig van versmelting van een tinslak.

13.	2 gram steen 5,	100 cM <sup>3</sup> oplossing	Rendement 50.3 %
14.	5 gram „	5, 100 cM <sup>3</sup> „	55.8 %
15.	5 gram „	5, 100 cM <sup>3</sup> „ 1 gram S „	<b>91.2 %</b>

De oplossingen 13 en 14 waren groen, 15 geel. Opvallend is het gunstige rendement van proef 15, tegenover dat der beide andere proeven en het ongunstige van deze twee, op zich zelf beschouwt.

Vergelijkt men de resultaten van de proeven 5 en 15, dan blijkt de rijkere steen 5, onder ongunstiger omstandigheden, gelijk uit proef 10 met 5 vergeleken blijkt, nog 2 % beter rendement gegeven te hebben. Mede in verband met de resultaten door Groothoff verkregen, met geconcentreerdere oplossing, meen ik, dat het niet onmogelijk zijn zal, alle tin uit den tinijzersteen, door in beweging houden, herhaald extraheeren en verwarming, ten slotte in oplossing te brengen. Zooals reeds vroeger opgemerkt, is deze quaestie alleen van belang, indien de afgewerkte steen, niet in het procédé terugkeert.

Het eigenaardige resultaat der extractie van steen 5, gaf aanleiding tot nader onderzoek der steenen 2 en 5. Voor de hand lag de veronderstelling, dat in steen 5, met het oog op de oplossing van metaal uit de slak, een tekort aan S aanwezig zijn zou. Zooals uit de tabel V blijkt, heeft steen 5 werkelijk ruim 2 % minder zwavel, dan steen 2, doch ook deze vertoonde tegenover een steen van de samenstelling SnS. FeS, een zeer belangrijk overschot aan ijzer. In den steen 2 is dit overschot aan ijzer, vermoedelijk toe te schrijven aan mechanisch ingesloten, of opgeloste ijzeroxyden, terwijl het bij steen 5 toe te schrijven is, aan de oplossing van metallisch ijzer en tin in den steen. Alle tin uit steen 2 is oorspronkelijk als SnS in den steen gekomen. Of aan deze verschillen tusschen beide steenen, werkelijk het verschil in extractie te wijten is, werd niet nader opgehelderd. Inmiddels hadden proeven in een geheel andere richting, kans geopend op een, zooveel eenvoudiger en goedkooper, verwerkingsmethode van den tinijzersteen, dat van verder onderzoek in deze richting werd afgezien.

Uit de extractieresultaten valt in ieder geval te besluiten, dat het rendement van het uitloogprocédé met zwavelnatriumoplossing, gelijk is aan, of beter dan, dat van het sinterprocédé.

Een, overigens geheel op zichzelf staande, proef, zij hier als behoorende tot de extractieproeven vermeld. Een monster, uit Cornwall afkomstige, stannien werd fijngemaakt door de 100 zeef en werd, op dezelfde manier als de tinijzerstenen, aan extractie met zwavelnatriumoplossing onderworpen. Het gelukte niet, om in de extractievloeistof een spoor tin aan te toonen. Het resultaat van deze proef geeft steun aan mijne meening, dat tinijzersteen niet als een verbinding beschouwd moet worden.

Wat de verdere verwerking der verkregen sulfostannaatoplossing betreft, bestaat er, naast de door Thibault beschreven methode, nog een andere. In verband met het procédé Vortmann en Spitzer, is reeds de mogelijkheid vermeld, het tin door electrolyse uit sulfostannaatoplossingen te winnen, onder toevoeging van ammoniumzouten. Fabriekmatig is dit, voor zoover mij bekend, niet toegepast. Dit is wel het geval met een methode, tot het raffineeren van onzuiver tin, door middel van electrolyse met zwavelnatriumoplossing als electrolyt. Deze methode is uitvoerig beschreven in H. Mennicke: „Die Metallurgie des Zinns”, Monographiën über angewandte Elektrochemie, XXXIX Band. Toegepast door de Penpoll Tin Smelting Co, werd zij, tengevolge van moeilijkheden met de verwerking van het anodenslib, opgegeven. Deze moeilijkheden werden later overwonnen en het procédé, volgens mededeeling van Mennicke, in 1910, in het groot, in Frankrijk toegepast. Als electrolyt dient een heldere, gefiltreerde, 10 %, zwavelnatriumoplossing, die op 90° C. gehouden wordt. Als kathode moet een glimmende plaat zuiver tin gebruikt worden, als anode dient het onzuivere tin. Bij de beschrijving van de verwerking van het waschwater, wordt medegedeeld, dat het mogelijk is, de, in kleine hoeveelheden opgeloste, vreemde metaalsulfiden, zich te doen afzetten, door de zwavelnatriumoplossing gedurende 12 uur op 60° C. te verwarmen en daarna te laten afkoelen, vooral wanneer de oplossing tot 20 % Na<sub>2</sub>S wordt geconcentreerd en later weer verdund.

Bij de verwerking van de, bij looging of sintering van den tinijzersteen, verkregen sulfostannaatoplossing, zal het noodig zijn, gebruik te maken van onoplosbare anoden; de moeilijkheden van de verwerking van het anodenslib vervallen. Vreemde metalen zijn in de oplossing, indien tenminste niet koperrijke steenen verwerkt worden, niet aanwezig en indien wel aanwezig, blijft de door Mennicke aangegeven methode om ze te verwijderen over. Aanwezigheid van As, Sb en misschien Au blijft alleen bezwaarlijk. Gezien echter de resultaten der tinraffinade, is er geen reden om er aan te twijfelen, dat bedoelde methode een practisch bruikbaar procédé voor verwerking der, van de extractie van den tinijzersteen afkomstige, oplossingen zal opleveren. Het Delftsche laboratorium was niet ingericht voor uitgebreide proeven in deze richting.

Het bovenstaande samenvattend kan men zeggen:

1°. Het zwaveltin uit den tinijzersteen kan op drie manieren in sulfostannaatoplossing worden omgezet:

- a). door smelting met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en C en opname in water;
- b). door sintering met  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en C en opname in water;
- c). door looging met oplossing van natriumpolysulfiden.

Van deze 3 methoden bieden de eerste twee, geen enkel voordeel boven de derde. Deze laatste zal dus uit hoofde van mindere kosten, het best aan het doel beantwoorden.

Het extractierement kan minstens op ongeveer 90 % gesteld worden. Bij verwerking van niet pyriet houdende grondstoffen op tinijzersteen is het 100 %.

2°. Uit de verkregen sulfostannaatoplossing kan op twee manieren het tin gewonnen worden:

a). volgens de methode, door Thibault vermeld, door inleiding van  $\text{SO}_2$ , affiltrering, drooging en roosting van het neergeslagen tinsulfide en reductie van het gevormde  $\text{SnO}_2$ , met verwerking van het filtraat op  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , die weer bij de sintering worden gebruikt of door middel van reductie met C, verwerkt worden op zwavelnatriumoplossing;

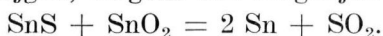
b). door directe electrolyse, al dan niet onder toevoeging van ammoniumzouten.

Bij alle procédés, uit onderlinge combinatie van deze moge-

lijkheden gevormd, blijft aanwezigheid van As een bezwaar. Cu hindert, indien in grootere hoeveelheid aanwezig, voornamelijk bij toepassing van procédés, waarin de methode 2a is opgenomen. Pb schijnt bezwaarlijk te zijn in het sinterprocédé. Arseen zal voor een groot deel, indien in het erts aanwezig, reeds bij de versmelting op tinijzersteen, vervluchtigen, doch de aanwezigheid van As en Cu in den steen zal bij de tot nu toe besproken methoden, indien men zeer zuiver tin wil verkrijgen, bezwaarlijk blijken.

Alvorens over te gaan, tot het aangeven van de verwerkingsmethode van tinijzersteen, waarbij de aanwezigheid van As en Cu geen bezwaar vormt, wil ik eerst eenige proeven vermelden, genomen om eventueel een verwerkingsmethode voor den tinijzersteen te vinden, die niet tot het gewenschte doel hebben geleid, doch die mij interessant toelijken, met het oog op de vaststelling, welke reacties medewerken tot de vorming van tinijzersteen.

Bedoelde proeven hadden ten doel na te gaan, of het mogelijk was, door directe samensmelting van SnS en SnO<sub>2</sub> tin te verkrijgen, volgens een mogelijke vergelijking:



Aanleiding tot deze proef, was de bekende inwerking van Cu<sub>2</sub>S op koperoxyden, onder vorming van metallisch koper.

*Proef N°. 39.*

Bij de eerste proef in deze richting, diende bij gebrek aan rijkeren steen, als uitgangsmateriaal, steen 29, met 33.6 % SnS. Als SnO<sub>2</sub> was beschikbaar het erts 1004 met 93.5 % SnO<sub>2</sub>. De charge bestond uit:

80 gram steen 29

145 gram erts 1004.

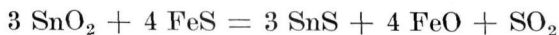
35 gram slak CaO.FeO.SiO<sub>2</sub>.

30 gram kwarts.

Tot de samenstelling van deze charge, had de volgende redeneering geleid:

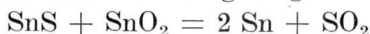
80 gram steen 29, met 66.4 % FeS, bevat 53 gram FeS.

Om deze hoeveelheid FeS om te zetten in SnS volgens:



is noodig, 68.3 gram  $\text{SnO}_2$ . Hierbij wordt gevormd 68.3 gram  $\text{SnS}$ , 43.5 gram  $\text{FeO}$  en 9.7 gram  $\text{SO}_2$ .

Aangenomen werd, dat van het reeds gevormde  $\text{SnS}$  en van dat, wat volgens deze reactie ontstond, een belangrijk deel zou vervluchtigen. Verwacht werd, dat de charge, tengevolge van de aanwezigheid van groote hoeveelheden, bij de gebruikte temperatuur, op zichzelf onsmeltbare stoffen, n.l.  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SiO}_2$ , lastig zou insmelten. De vervluchtiging werd op  $\pm 35\%$  gesteld. Voor omzetting in  $\text{Sn}$  bleven dan  $\pm 66.5$  gram  $\text{SnS}$  over, die voor deze omzetting volgens:



ook 66.5 gram  $\text{SnO}_2$  noodig zouden hebben, produceerende ruim 28 gram  $\text{SO}_2$ . Totaal moest toegevoegd worden 68.3 en 66.5 gram of 134.8 gram  $\text{SnO}_2$ . Hiervoor zijn noodig 144.2 gram van een erts met 93.5%  $\text{SnO}_2$ .

Te verslakken vielen 6% van dit toegevoegde erts 1004, die als ijzeroxyden aanwezig waren en 43.5 gram  $\text{FeO}$ , bij de omzetting tusschen  $\text{SnO}_2$  en  $\text{FeS}$  ontstaan. Om deze  $\pm 50$  gram  $\text{FeO}$  te verslakken, werden toegevoegd 30 gram  $\text{SiO}_2$ , en ten slotte, om de geheele charge gemakkelijker te doen insmelten, 35 gram reeds gevormde slak, welke toevoeging bij de Orurosmeltingen nuttig was gebleken.

Het resultaat der proef beantwoordde niet aan de verwachting:

1°. bleek de vervluchtiging veel kleiner dan verwacht werd en bedroeg slechts 20 gram in plaats van  $\pm 73$  gram (37.7 gram  $\text{SO}_2$  en 35.4 gram  $\text{SnS}$ );

2°. bleek, bij het stukslaan der kroes, daarin aanwezig te zijn een steen en een slak, doch geen spoor van een tinkoning. Bij het fijnmaken van den steen, werd evenmin metallisch tin gevonden; de steen analyseerde ten slotte slechts 65.6%  $\text{SnS}$ .

Ik meende de verklaring van dit feit te moeten zoeken, in de aanwezigheid van de toegevoegde hoeveelheden slak en kiezelzuur, die het tin gelegenheid hadden gegeven om te verslakken, alvorens  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SnS}$  voldoende op elkaar hadden kunnen inwerken.

*Proef 43.*

De charge bestond in dit geval uit 50 gram van den zoo pas verkregen steen 39, met 80 gram erts 1004. Deze verhouding was vastgesteld, uitgaande van dezelfde veronderstellingen, als bij de vorige proef, alleen was rekening gehouden met de geconstateerde, zeer geringe vervluchtiging van SnS, en was om verslakking van tin te voorkomen, geen vloeimiddel toegevoegd.

Ook nu was het resultaat anders, dan verwacht werd. Bij stuk slaan bleek de kroes niet alleen geen spoor metallisch tin te bevatten, doch ook slechts een minimale hoeveelheid steen van  $\pm \frac{3}{4}$  gram. De rest van den inhoud werd gevormd, door een vrijwel homogene slakmassa, die sterk aan den kroes hechtte. Deze massa werd, met aanhechtende deelen van den kroes en de kleine hoeveelheid steen, fijngemaakt en in dit materiaal een S-bepaling gedaan. De massa bevatt slechts 0.05 % S, overeenkomende met een hoeveelheid van 117 mgr. Dit zwavelgehalte was blijkbaar afkomstig van de mede fijngemaakte,  $\frac{3}{4}$  gram steen. Oorspronkelijk bevatte de charge  $\pm 12.5$  gram zwavel, die vrijwel quantitatief verdwenen bleek.

Bij de beoordeeling van dit resultaat valt op te merken:

1°. dat de slak homogeen en glazig was, zoodat van suspensie van onveranderd SnO<sub>2</sub>, in belangrijke hoeveelheid, geen quaestie was.

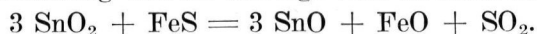
2°. dat voor verslakking van SnO<sub>2</sub> als zoodanig geen aanleiding was.

3°. dat vrijwel alle SnS verdwenen was. Bij de proef werd vervluchtiging van SnS geconstateerd, doch niet in die mate, dat hieruit het verdwijnen van alle SnS te verklaren valt.

4°. dat metallisch tin niet aanwezig was.

Men moet op grond hiervan aannemen, dat al het tin, dat eerst als SnS en SnO<sub>2</sub> aanwezig was, nu als SnO zich in de charge bevindt.

Ter verklaring van dit feit ligt voor de hand de reactie:



Niet verklaard is hiermede, het verdwijnen van het SnS. Daartoe is noodig, de aanname, dat er wel een reactie tusschen

$\text{SnO}_2$  en  $\text{SnS}$  mogelijk is, doch dat deze niet tot de vorming van tin, maar tot die van  $\text{SnO}$  leidt.

*Proef 47a.*

Om de inwerking van  $\text{SnS}$  op  $\text{SnO}_2$  nader te bestudeeren, werd in den moffel, 50 gram erts 1004 met 50 gram  $\text{SnS}$  uit den handel, verhit. De charge sinterde alleen samen. De temperatuur van den moffel, was voor het tot stand komen der mogelijke reactie, dus te laag.

*Proef 49.*

60 gram  $\text{SnS}$  werden met 50 gram erts 1004 in een G-kroes in den oven verhit, onder toevoeging van 5 gram slak 1, om de 6 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  van het erts 1004 te verslakken. De 13 gram, overmaat  $\text{SnS}$  werden genomen om tegen vervluchtigingsverliezen op te wegen. Het resultaat was een steen van 44.2 gram en een slaklaag, geen tin. De reactie had zeer vlug na het aanleggen van den oven, en dus bij betrekkelijk lage temperatuur, vermoedelijk niet veel boven de moffeltemperatuur, plaats. Dientengevolge, was de vervluchting van  $\text{SnS}$  onbelangrijk. Onveranderd  $\text{SnO}_2$  werd niet waargenomen. De verklaring van deze proef, in verband ook met proef 43, lijkt nog slechts op een manier mogelijk, namelijk door aannahme van de reactie:



Aanwezig in de charge, was 47 gram  $\text{SnO}_2$ . Voor de omzetting volgens deze formule zouden zij noodig hebben 15.66 gram  $\text{SnS}$ . Verbruikt is in werkelijkheid 15.8 gram  $\text{SnS}$ .

Men mag mijns inziens als bewezen aannemen dat:

1°.  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SnS}$  op elkander inwerken, onder vorming van  $\text{SnO}$ , volgens de aangegeven formule.

2°. dat overmaat  $\text{SnS}$  niet verder op  $\text{SnO}$  inwerkt.

Men vindt hier dus een zeer beslist verschil tusschen het gedrag der oxyden en sulfiden van tin en dat der gelijksoortige koperverbindingen.

Tot nadere contrôle der opgestelde vergelijkingen:



werden nu de proeven 52 en 54 gedaan, waarbij de charge in overeenstemming met deze vergelijkingen, was samengesteld.

*Proef 52.*

90 gram erts 1004 werden samengesmolten met 30 gram SnS. Gewichtsvermindering der gevulde kroes 15.5 gram. Op grond van de vergelijking, was een vervluchtiging van  $\pm 13$  gram  $\text{SO}_2$  te verwachten geweest. Met het oog op een geringe, ook waargenomen vervluchtiging van SnS, beantwoordt het gevonden cijfer dus aan de verwachting. Bij het stukslaan van den kroes, bleek de inhoud te bestaan uit een homogene massa van het voorkomen van loodglit, zoowel wat kleur als doorschijnendheid betreft. De kroes was gelijkmatig vrij sterk aangevreten.

Bij het onderzoek der verkregen stof, bleek zoowel HCl als koningswater een belangrijke hoeveelheid tin in oplossing te doen gaan, met achterlating van een deels vlokkig residu. Smelting met soda en zwavel, deed slechts een geringe hoeveelheid tin in oplossing gaan, overeenkomende met  $3\frac{3}{4}\%$  Sn. Door smelting met  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en verdere behandeling, als voor de tinslakken gebruikelijk, ging alles in oplossing en werd een tingehalte der massa van  $70\%$   $\text{SnO}_2$  of  $62.6\%$  SnO vastgesteld. De onderzochte stof was een zeer rijke tinoxydslak. De gevormde slakhoeveelheid woog meer dan 155 gram. Ruim 50 gram materiaal was dus aan den kroes ontleend. In de charge was aanwezig een hoeveelheid tin, overeenkomend met  $\pm 114$  gram  $\text{SnO}_2$ . De slak, voor zoover deze verzameld kon worden, bevatte reeds een hoeveelheid tin, overeenkomende met 108.5 gr.  $\text{SnO}_2$ . Er kan dus slechts weinig tin vervluchtigd zijn.

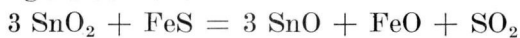
De kroeswand was zeer gelijkmatig aangevreten. Men mag dus aannemen, dat de materialen daaruit in dezelfde verhouding, door het SnO zijn opgenomen, als zij in dezen kroeswand voorkwamen. Op grond der, vroeger reeds vermelde, analyse der Battersea kroezen, komt men tot een samenstelling voor de verkregen slakmassa van SnO.  $\text{SiO}_2$ .  $\frac{1}{5}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  met:

SnO	62.6 %
$\text{SiO}_2$	26.2 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	9.35 %

Wanneer wij op deze slak zonder meer, de door Peters in „Principles of Copper smelting” gegeven regel toepassen, dat wij, in slakken met minder dan 36 %  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als een neutrale stof kunnen beschouwen, dan blijkt deze slak een bisilikaat te zijn. Ik meen echter, dat, met het oog op het kleine % O in de verbinding  $\text{SnO}$ , in een slak als deze, het % kiezelzuur, waarboven  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als base moet worden medegeteld, lager gesteld moet worden en dat men daarom deze slak als een sesquisilikaat moet beschouwen. In ieder geval blijkt, dat  $\text{SnO}$  zich als een sterke base gedraagt, daar het in staat is gebleken, aan den moeilijk aantastbaren kroeswand, zooveel materiaal te onttrekken, dat het resultaat een zure slak is.

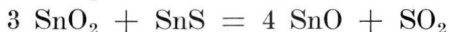
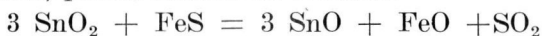
*Proef 54.*

50 gram erts 1004, met 93.5 %  $\text{SnO}_2$ , werden samengesmolten met 10 gram  $\text{FeS}$ . De vervluchtiging bedroeg hierbij meer dan 5.5 gram. Juiste weging was niet mogelijk, aangezien de kroes aan den buitenkant bedekt was met slak uit de gebruikte cokes. Volgens de formule:

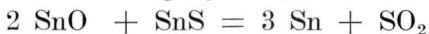


had de vervluchtiging ruim 6.5 gram moeten bedragen. Het resultaat der smelting was, evenals bij proef 52, een zuivere, glasachtige, aan de kanten doorschijnende slak, nu donkergroen gekleurd. De kroeswand was weer sterk, doch gelijkmatig aangetast.

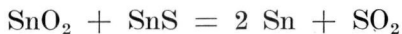
Op grond der proeven 39, 43, 47a, 49, 52 en 54 meen ik te mogen zeggen, dat in tegenwoordigheid van verslakkingsmiddelen, plaats hebben de reacties:



en dat *niet* mogelijk is een reactie:



of



Het resultaat dezer proeven, uit een oogpunt van het vinden van een verwerkingsmethode voor tinijzersteen, was dus negatief.

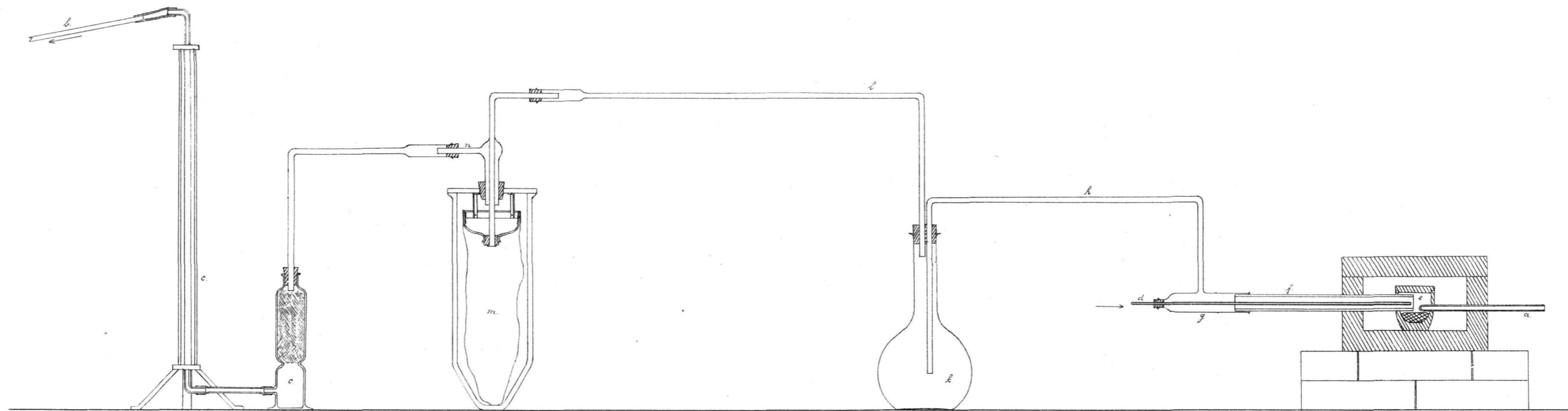
Bij de versmeltingen, gedaan met Garoe Medang erts, Oruro-concentraat en slakken, was het opgevallen dat er blijkbaar geen direct verband bestond tusschen de hoeveelheid tin, die vervluchtigd werd en de samenstelling der charge, wel echter tusschen deze vervluchtiging, de temperatuur van den oven, en den tijd, gedurende welke de charge aan de hooge temperatuur blootgesteld bleef. Indirect had de samenstelling der charge natuurlijk belangrijken invloed. Zoo hadden de charges 2, 3, 4, 9 en 27 met hunne zeer zure slakken een hooge temperatuur noodig om in te smelten en verbleven zij, in verband hiermede, langer in den oven, dan de charges 13, 16, 17, 18, 36, 55, 47 en 53 met hunne gemakkelijker smeltbare slakken. Het verschil in het percentage vervluchtigd tin, bij deze beide groepen is opvallend. De smelting 48 vertoont een abnormaal hooge vervluchtiging en was aan een zeer hooge oventemperatuur blootgesteld geweest. Om dezelfde reden vertoont ook 15 zeer belangrijke vervluchtiging. De slakkensmeltingen vertoonen over het algemeen hoogere vervluchtigingscijfers. Sterke vervluchtiging had ook plaats bij de, niet goed gesmolten, charges 21—26.

Deze waarnemingen brachten op het denkbeeld, het tin uit den tinijzersteen te winnen, door eenvoudige vervluchtiging. Eenmaal aannemend, dat de tinijzersteen geen verbinding is, doch een sulfidenmengsel, is er reden om te verwachten, dat door eenvoudige verhitting buiten toetreding der lucht, het SnS quantitatief uit den steen te drijven zal zijn, terwijl de vrij belangrijke vervluchtiging bij sommige charges geconstateerd, reden geeft voor het vermoeden, dat de, voor deze vervluchtiging noodige, temperatuur niet zeer hoog zijn zal.

De eerste proeven in deze richting 40, 40a, 40b, 44 en 46 voerden niet tot een definitief resultaat, doordat de gebruikte temperatuur niet hoog genoeg was, de omstandigheden der proef goede waarneming verhinderden, het materiaal van de kroezen niet tegen de verhitting bestand bleek of de gesmolten sulfidenmassa opzooog.

*Proef 50.*

In een dikwandige Battersea kroes, werden, in een kroes-



oventje met zuurstof-gasvlam, 50 gram steen 41, met 34.03 % SnS, verhit. Toen de proef gestaakt werd, was nog eenige vervluchtiging merkbaar, hoewel niet veel. De gebruikte temperatuur was voor dezen oven niet zeer hoog. De resteerende massa werd uitgegoten. Zij was homogeen en had het karakter van steen. Bij analyse, bleek zij nog slechts 0.33 % SnS te bevatten. De proef had nog geen 2 uur geduurd. In dezen korten tijd was ruim 99 % van het in den steen aanwezige tin dus vervluchtigd, terwijl zwavelijzer achterbleef. De vervluchtiging werd bevorderd, door het onderhouden van luchtcirculatie in den kroes. Waar bij het eind der proef de tinvervluchtiging nog niet geheel was opgehouden, meen ik, dat het in de practijk mogelijk zijn zal, door verhitting den tinijzersteen geheel van tin te bevrijden.

Voor de herhaling der vervluchtigingsproef, werd het hiernaast geschetste toestel in elkaar gezet. Het was hierbij mogelijk, te meten, bij welke temperatuur de vervluchtiging plaats had, en een indruk te krijgen, omtrent het practisch te verwachten product. Voor de verhitting werd terecht een met lucht, in plaats van met zuurstof, aangeblazen gasvlam, voldoende geacht. De temperaturen werden gemeten met een pyrometer van Le Chatelier; a stelt de pyrometerbuis voor. De luchtstreaming in den kroes, werd verkregen door de buis b met één, later met twee waterluchtpompen te verbinden. De hoeveelheid lucht, die per uur doorgezogen werd, werd gemeten door den rotameter c. De lucht treedt door de porceleinen buis d, in den kroes e. f is een kwartsbuis, die de aangezogen lucht met de vervluchtigingsproducten afvoert, in de eerste stofkamer g brengt en vervolgens door de buis h, in de groote ballon k. De afvoerbuis l mondt binnen den zak m. De lucht en de vervluchtigingsproducten moeten door dezen zak van fijne pluizige stof heen dringen en komen daarna door n in den cylinder o, gevuld met watten, om tenslotte na den anemometer c gepasseerd te zijn, door de luchtpompen te worden weggezogen.

*Proef 58.*

In den kroes werden gebracht 150 gram steen 56, met 34.51 %

SnS. De proef begon ten 10.25. Bij 900° werd een begin van vervluchtiging geconstateerd, door het optreden van SnO<sub>2</sub> nevel bij g. Bij de temperatuur van 1000° werden de dampen zwart en bleven dit verder. Om 11 uur was de temperatuur 1200°. De anemometer gaf een luchtstroom van 200—225 L. per uur aan. Ten 11.5 geraakte de kwartsbuis, door afzetting van SnS, verstopt. Toen dit verstoppingen zich telkens herhaalde, werd de proef om 11.25 gestaakt. De luchtstroom bleek niet voldoende, om de gevormde SnS damp, te oxydeeren of snel genoeg, om deze zware damp mee te voeren. Bij analyse bleek de achtergebleven steen nog 23.4 % SnS te bevatten. In den korten tijd voor de proef gebruikt was  $\pm \frac{1}{3}$  van het tin, uit den steen verdwenen.

*Proef 59.*

De proef werd nu herhaald met 100 gram steen 34. De luchtstroom werd verstrekt tot 400 L per uur, de inleidbuis door een wijdere vervangen, en een inrichting gemaakt, waardoor tegelijk met de lucht ook zuurstof kon aangezogen worden. De SnO<sub>2</sub> dampen werden zichtbaar, toen de pyrometer 840° aanwees. Tusschen 1040° en 1080°, was de vervluchtiging zeer sterk. Aanvankelijk waren de dampen zuiver wit. Toen zich een eenigszins grauwig tint vertoonde, werd de zuurstofaanvoer geopend. De damp bleef verder wit. Het SnO<sub>2</sub> sloeg voornamelijk neer in g, h en k, veel minder in het zakkenhuis m. Tegen het eind der proef, verstopte de kwartsbuis, zooals later bleek door SnO<sub>2</sub>. Terwijl getracht werd de verstopping te verwijderen, werd de zuurstofaanvoer een oogenblik onderbroken, wat aanleiding gaf tot het produceeren van SnS damp. Eigenaardig was, dat hierdoor de, nog in de stofkamers g en k zweevende, SnO<sub>2</sub> nevel, direct werd neergeslagen. Na het staken der proef bleek de achtergebleven steen sterk geoxydeerd, vermoedelijk, doordat in verband met de verstopping der kwartsbuis, O in den kroes gedrongen was.

Hoewel deze proef nog niet in allen deele geslaagd genoemd kon worden, kan men er uit opmaken, dat de groote massa SnO<sub>2</sub>, bij toepassing van het vervluchtigingsprocédé in de practijk, in de stofkamers, hier door de ballon k en de ruimte g gerepre-

senteerd, zal neerslaan. De groote massa  $\text{SnO}_2$  werd in de kwartsbuis f gevonden. Het feit, dat de vorming van  $\text{SnS}$  damp het neerslaan van  $\text{SnO}_2$  nevel schijnt te bevorderen, kan in de practijk van belang blijken. Verder is gebleken, dat de vervluchtigingstemperatuur van  $\text{SnS}$ , ver ligt beneden de maximum temperatuur, die in vlamovens bereikt wordt. Bij een derde proef, 63, bleef de temperatuur, gedurende de geheele proef, beneden  $1050^\circ$  en werd het  $\text{SnS}$  vrijwel quantitatief uit den steen verdreven in 1 uur 40 minuten. De gebruikte steen bevatte 34.48 %  $\text{SnS}$ . Het gevormde  $\text{SnO}_2$  pakte goed samen.

Op grond van deze vervluchtigingsproeven, valt nu een procédé voor verwerking van den tinijzersteen samen te stellen, dat verre de voorkeur verdient, boven de vroeger behandelde, door eenvoud en geringe kosten. De ertsversmelting geschiedt in een gewone vlamoven. Van de geaardheid der charge, zal afhangen, welke temperatuur daarvoor noodig is. Liefst moet deze zoo laag mogelijk gehouden worden, daar eventueel uit den steen vervluchtigend  $\text{SnS}$ , boven de slak tot  $\text{SnO}_2$  verbrandt en opnieuw in de slak zou kunnen worden opgenomen. Nadat de charge is uitgewerkt, laat men de slak afloopen. Is er geen As in de charge aanwezig geweest, dan zal het eenvoudigste zijn, nu de temperatuur op te drijven, totdat alle  $\text{SnS}$  vervluchtigd is, waarbij het noodig zijn zal, eenige overmaat lucht in den oven te blazen om het  $\text{SnS}$  te oxydeeren. Het gevormde  $\text{SnO}_2$  wordt in hetzelfde zakkenhuis en dezelfde stofkamers opgevangen, die ook dienen om weggeblazen erts en vervluchtigingsproducten van het ertssmelten tegen te houden. Geeft het ertssmelten daarentegen aanleiding tot de vorming van veel vluchtige producten, b.v. arseenverbindingen, die om de een of andere reden moeten worden opgevangen, dan kan het misschien voordelig zijn, het ertssmelten en  $\text{SnS}$  vervluchtigen, in verschillende ovens te doen plaats hebben, zoodat de vervluchtigingsproducten van beide smeltingen gescheiden kunnen worden verzameld. Eventueel aanwezig arseentrioxjde wordt uit het opgevangen  $\text{SnO}_2$  verwijderd, door verhitting op  $200\text{--}300^\circ \text{C}$ . In den steen aanwezig Cu blijft achter en verontreinigt, zelfs

indien in groote hoeveelheid aanwezig, het eindproduct niet. Het opgevangen  $\text{SnO}_2$  stof wordt gebriketeerd en gereduceerd. Wanneer men zorgt voor de reductie zooveel mogelijk aschvrij materiaal te bezigen, zal het mogelijk zijn, als eindproduct vrijwel chemisch zuiver tin te verkrijgen. Verontreiniging door ijzer is met name uitgesloten. Wat het rendement betreft, zal dit bij dit procédé geheel beheerscht worden, door dat van het erts smelten. Het rendement der vervluchtiging is 99—100 % en indien het uitgangsmateriaal geen pyriet bevat, komt het er bovendien niet op aan of in den steen, wat  $\text{SnS}$  achterblijft. Het opvangen van het zware  $\text{SnO}_2$  stof, zal bij de tegenwoordige, volmaakte stofopvanginstallaties niet tot verliezen aanleiding geven, terwijl ten slotte de reduceerende smelting van het vrijwel zuivere  $\text{SnO}_2$ , geen slakvorming en verliezen dientengevolge met zich brengt. Dit  $\text{SnO}_2$  reduceert bovendien veel gemakkelijker, dan de natuurlijke tinsteen.

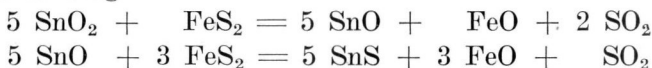
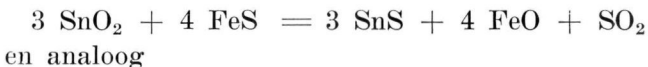
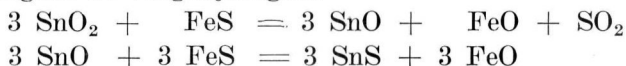
---

## HOOFDSTUK V.

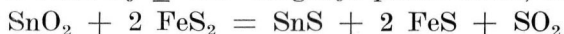
### Conclusies. Practische toepassing van het procédé.

Op grond van het verrichte onderzoek, meen ik te mogen vaststellen:

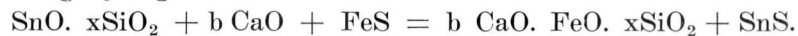
1°. dat de reacties tusschen  $\text{SnO}_2$  en ijzersulfiden verlopen volgens de vergelijkingen:



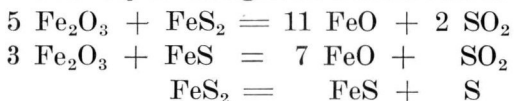
2°. dat bij  $\pm 700^\circ$  mogelijk plaats heeft, een reactie:



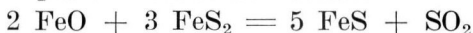
3°. dat het gunstige resultaat van den kalktoeslag berust op de vergelijking:



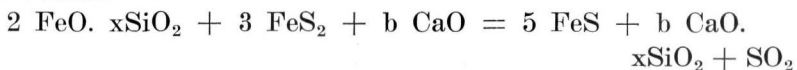
4°. dat bij smeltingen in kroezen behalve de bekende reacties



ook plaats hebben de reacties:



en vooral:



5°. Dat  $\text{SnO}_2$  en  $\text{SnS}$  op elkaar inwerken volgens de vergelijking:



en dat *niet* mogelijk is een reactie:



6°. dat bij versmelting van ertsen de meest gunstige slak zal zijn, een niet zure, kalkijzeraluminium slak, waarin aan den basischen kant, kalk tegenover ijzer de hoofdrol speelt en het aluminiumgehalte, mits niet te hoog, van weinig invloed zal zijn.

7°. dat concentratie alleen in zooverre mogelijk zijn zal, als verenigbaar met de conditie, dat de charge voor ongeveer 30 % uit pyriet bestaat.

8°. dat het rendement dezer versmelting, binnen vrij wijde grenzen onafhankelijk is, van het tingehalte der charge.

9°. dat bij versmelting van slakken, zwavelijzer of afgewerkte steen, van met  $\text{FeS}$  overeenkomende qualiteit, met succes pyriet kan vervangen, en dat de versmelting van slakken overigens aan dezelfde regels gebonden is, als de versmelting van ertsen.

10°. dat bij versmelting van concentraten, er naar gestreefd moet worden, de hoeveelheid slak zooveel mogelijk te beperken, en dat bij deze versmelting pyriet voordeelen heeft boven zwavelijzer, zoodat toeslag van afgewerkten steen, slechts in beperkte hoeveelheid, voordeelig zal blijken.

11°. dat kooltoevoeging niet voordeelig, wellicht nadeelig zal werken.

12°. dat de vervluchtiging van  $\text{SnS}$ , uitsluitend afhankelijk is van de temperatuur, die bij het versmelten der charge is bereikt en van den tijd, gedurende welke, de reeds gevormde tinijzersteen aan deze temperatuur is blootgesteld gebleven.

Aangaande de practische toepassing van het onderzochte procédé en de beantwoording der in de inleiding gestelde vragen, kan het volgende worden gezegd:

De eerste vraag: „Of een beter rendement dan bij de nu gebruijkelijke methoden te verwachten zijn zal, wanneer voor het verwerken van gangertsen, een geheel nieuwe weg wordt inge-

„slagen, n.l. door ze direct, al dan niet onder toevoeging van „pyriet en verderen toeslag te versmelten op tinijzersteen?” kan zonder eenig voorbehoud bevestigend beantwoord worden. Zooals wij uit Hoofdstuk I zagen, is het rendement van de tegenwoordige bewerking van dergelijke ertsen, zeker niet veel meer dan 63 %, en zou het rendement voor het onderzochte Garoe Medang erts wellicht 50—55 % bedragen. Deze cijfers worden door die, bij het onderzochte procédé behaald, verre overtroffen.

Of aan de behaling van het hoogere rendement, economische voordeelen verbonden zijn en vooral, hoe groot deze zijn, is in belangrijke mate, afhankelijk van de samenstelling van het erts en van zijn tingehalte.

Zooals wij zagen, worden de beste resultaten bereikt, indien de hoeveelheid pyriet ongeveer 30 % der charge bedraagt, eventueel toegevoegd  $\text{CaCO}_3$  als  $\text{CaO}$  in rekening brengend. Heeft men zeer pyrietrijk materiaal, dan kan dus een deel geroost worden toegevoegd, waardoor de concentratie kan worden opgevoerd. Is te weinig pyriet aanwezig, dan kan afgewerkte steen worden toegeslagen. Wordt het percentage pyriet nog kleiner, dan dient ook pyriet, met den afgewerkten steen, toegevoegd. Dit verhoogt dan de kosten van het procédé. Is kalk niet in het erts aanwezig, dan moet dit materiaal worden aangevoerd of aangekocht. Voor de versmelting van ertsen, uitsluitend bestaande uit kwarts en ongeoxydeerde pyrieten, zou toeslag van ijzeroxyden, in den vorm van geroosten steen, noodig blijken, wat de smelkosten verhoogt. Om deze redenen is het procédé, in de eerste plaats geschikt voor zelfsmeltende pyritische ertsen. Zijn deze kalkloos, dan is toeslag van kalk noodig, doch kan het economisch blijken, zooals reeds opgemerkt is, minder kalk toe te slaan, dan volgens proef 36 het gunstigst voor het rendement is gebleken.

Kwartstinertsersten komen, als zij pyrietvrij zijn, niet voor versmelting volgens het nieuwe procédé in aanmerking. Ook zullen deze ertsen het minst van concentratieverliezen te lijden hebben en dus volgens het oude procédé, nog het meest gunstige rendement verkrijgen, dat mogelijk is. De concentraten zullen

zuiver zijn. Eerst de bij versmelting van deze concentraten, volgens het oude procédé, vallende slak, komt voor versmelting volgens de nieuwe methode, maar dan ook zeker, in aanmerking.

Kwartstinertspyrietertsen zullen vermoedelijk het beste verwerkt worden, door ze eerst te concentreeren, tot een pyriet-tinertsconcentraat, en dit volgens het nieuwe procédé te versmelten. Deze methode zal zeker aanbeveling verdienen, indien het tinerts en de pyriet fijn met elkaar vergroeid zijn.

Zelfsmeltende, niet pyriethoudende, ertsen zullen voor verwerking in aanmerking komen, in verband met de plaatselijke aanschafkosten van pyriet, en met hun tingehalte. De afgewerkte steen zal in dit geval, vermoedelijk met voordeel in zijn geheel, in de charge terugkeeren en zoo de aanschafkosten der pyriet verkleinen.

Wat de zelfsmeltende pyritische tinertsen betreft, moet onderscheid gemaakt worden tusschen armere ertsen, van het type, dat voor de meeste proeven gebruikt werd en rijke, zooals gerepresenteerd kunnen worden door de charge van proef 53.

Armere pyritische ertsen.

Wanneer wij als type hiervoor nemen, het ertsmonster, dat voor de ertssmeltproeven werd gebruikt, en uitgaan van de resultaten van proef 36, dan is bij de versmelting noodig per ton erts, toeslag van 0.32 ton kalksteen en van 0.1 ton ouden steen. Het rendement van de versmelting bedraagt 92.5 %. De slak bevat nog 0.4 % tin, representerend een metaalwaarde van f 6—10 per ton. Deze slak wordt als waardeloos weggeworpen. De steen wordt door vervluchtiging van zijn SnS beroofd. Neemt men aan, dat deze vervluchtiging, volgens proef 50, tot 0.33 % SnS in den steen kan gaan, dan bedraagt het rendement dezer bewerking 95 %. Ongeveer  $\frac{1}{5}$  van den afgewerkten steen, keert in het procédé terug. Het verlies door het wegwerpen van afgewerkten steen, bedraagt 4 %. Dit materiaal heeft nog een tinwaarde van f 4—6 en is vermoedelijk te gebruiken, bij het verwerken van de slakken van het koolreductieprocédé. Of langdurige uittrekking in de koude, met verdunde zwavelnatriumplossing, nog eenig economisch nut kan hebben, zou geprobeerd kunnen worden. Dit buiten rekening latende, kan

dus verkregen worden als rendement van vervluchtiging en versmelting 88.8 %. Ik geloof, dat bij de opvang van het  $\text{SnO}_2$  en bij de reductie, geen verliezen geleden behoeven te worden, doch al bedroegen deze verliezen 5 %, waardoor het rendement der verwerking op 84.4 % zou dalen, dan is dit rendement toch nog 20 % boven dat der gewone gangertsverwerking en 30 % boven dat, wat met verwerking der Garoe Medangertsen te verwachten valt.

Tegenover dit meerder rendement, staan de aanschafkosten per ton erts van 0.32 ton kalksteen en het verschil in kosten, tusschen het versmelten van 1.42 ton erts en het fijnmaken en concentreren van 1 ton, terwijl ten voordeele komt het verval der raffinadekosten en de mindere kosten van reductie van het  $\text{SnO}_2$ -stof tegenover cassiteriet. Wanneer men dit laatste buiten rekening laat, de smelt- en vervluchtigingskosten per ton charge met het oog op hooge brandstofprijzen op f 7.— stelt en de prijs van kalksteen op f 10 per ton, dan bedraagt, bij een tinprijs van f 2 per kilo, de meerdere winst, bij toepassing van het nieuwe procédé, f 3.75 per ton, vermeerderd met de volle concentratiekosten. Bij een tingehalte van 5 %, het gemiddelde van den Garoe Medanggang op het bovenste niveau, wordt deze meerwinst per ton ongeveer zeventien gulden, vermeerderd met de concentratiekosten.

In dit speciale geval, zal vermindering van den kalktoeslag economisch misschien voordeelig blijken.

Afschrijfkosten op de verwerkingsinstallaties zijn in beide gevallen gelijk gerekend. Denkelijk kan deze afschrijving bij de nieuwe installatie kleiner zijn.

Rijke pyritische ertsen;

Nemen wij als type hiervan, het erts gebruikt bij proef 53, en houden wij ons aan de resultaten van deze proef, dan bedraagt het rendement der ertssmelting 85.5 %. Wordt door vervluchtiging het  $\text{SnS}$ -gehalte van den steen op 0.33 % teruggebracht en rekt men, dat 20 % van den afgewerkten steen in het procédé terugkeert, dan wordt het vervluchtigingsrendement ruim 99 % en het rendement der eerste smelting met vervluchtiging 84.6 %. De waarde van den afgewerkten steen wordt

buiten rekening gelaten. De verkregen slak, ten bedrage van ruim 60 % der verwerkte ertshoeveelheid, heeft een metaalwaarde van  $\pm f 60$ ; en is dus zeker nog voor verdere verwerking geschikt. Hiervoor kan gebruikt worden de, bij de erts-smelting en vervluchtiging overgebleven, steen. Aan de hand van proef 28, kan men aannemen, dat door deze slak samen te smelten met dezelfde hoeveelheid afgewerkten steen, het tingehalte der slak terug te brengen is, op 0.5 %  $\text{SnO}_2$ , zoolang de, bij deze smelting resulterende, steen geen hooger gehalte dan  $\pm 10.5$  %  $\text{SnS}$  bezit. Dezelfde steen kan dus driemaal gebruikt worden, voor hij, door vervluchtiging van het  $\text{SnS}$ , van zijn tin beroofd behoeft te worden. Hierbij blijft 0.33 %  $\text{SnS}$  in den steen, dat daarin oorspronkelijk aanwezig was. Het vervluchtigingsrendement van dit slakkensmelten, is dus 100 %. Het smeltrendement zelf, bedraagt  $100 \times \frac{3.47}{3.97} = 88$  %. Hiervoor is noodig, de versmelting per ton erts, van 1.2 ton slak en steenmengsel en de vervluchtiging van  $\text{SnS}$  uit 0.2 ton steen.

Het totaal rendement der verwerking bedraagt  $84.6 + \frac{88}{100} \times 14.5 = 97.4$  %.

Hiervoor is noodig, de versmelting per ton erts van 1.42 ton ertscharge, 1.2 ton steen- en slakmengsel en de vervluchtiging van  $\text{SnS}$  uit 0.83 ton steen. Deze kosten vallen, tegenover het vermeerderd rendement, bij een dergelijk rijk erts, als het hier behandelde, geheel weg. Bij een dergelijk rijk erts van 13.5 %  $\text{Sn}$ , een gehalte dat in de practijk wel zelden voor zal komen, zou de meerwinst per ton, bij toepassing van het nieuwe procédé, zeker  $f 60$  te boven gaan.

*Voor zelfsmeltende pyritische ertsen, is het nieuwe procédé aangewezen. De meerwinst per ton, tegenover het oude procédé, stijgt met het gehalte van het erts.*

Van driemaal smelten is nooit questie, daar uit proef 28 blijkt, dat een slak met 13 %  $\text{SnO}_2$  zelfs, in één smelting, tot op 0.5 %  $\text{SnO}_2$  kan onttind worden. Of een erts voor tweemaal smelten in aanmerking komt, zal geheel van het tingehalte afhangen der resulterende slak. In een twijfelachtig geval, zal het aanbeveling verdienen, na te gaan, of vergrooting van den

steenval bij de eerste smelting, door toevoeging van meer afge-  
werkten steen, economisch voordeel kan geven, tegenover twee-  
maal smelten.

Al zullen alluviale ertsen, als zoodanig, nooit voor een smelt-  
procédé, in aanmerking kunnen komen, is dit wel het geval met  
waschproducten daarvan. In sommige streken is het alluviale  
concentraat altijd onzuiver en vallen, bij het zoo goed mo-  
gelijk concentreeren, vrij veel tinhoudende nevenproducten,  
wier verwerking niet meer loont. Het zal vermoedelijk voordee-  
lig zijn, deze alluviale afzettingen te verwasschen op onzuiver  
arm tinertsconcentraat, en dit volgens het onderzochte procédé  
te versmelten.

De tweede, in de inleiding gestelde vraag: „Op welke wijze de  
tinijzersteen het beste kan worden verwerkt?“, is reeds door het  
gezegde in Hoofdstuk IV beantwoord. Verschillende procédés  
kunnen bruikbaar blijken, doch het vervluchtigingsprocédé zal,  
met het oog op eenvoudigheid, kosten en zuiverheid van het  
product, de voorkeur verdienen.

De derde vraag: „Of uit de, bij het gewone smeltprocédé, ver-  
kregen slakken en verderen tinafval met meer voordeel tin kan  
worden gewonnen, door ze op tinijzersteen te versmelten, dan  
volgens het tegenwoordige procédé?“, zal zeker bevestigend  
beantwoord zijn, indien aangetoond kan worden, dat wegge-  
worpen slakken van het oude procédé, nog met belangrijk voor-  
deel, volgens het nieuwe kunnen verwerkt worden.

Als voorbeeld wil ik hiertoe beschouwen, de door Verbeek  
vermelde tinslak N°. 359, afkomstig uit de mijn N°. 10 Pangkal-  
pinang, Banka, die met 4.91 % Sn wel ongeveer een juist beeld  
zal geven, van de soort slak, die op Banka niet meer met voor-  
deel te verwerken valt. De samenstelling van deze slak is:

SiO <sub>2</sub>	44.03	} Sn = 4.91
Sn	0.09	
SnO <sub>2</sub>	0.38	
SnO	5.23	

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.40
FeO	6.60
MnO	0.98
CaO	12.13
MgO	2.49
Na <sub>2</sub> O	0.71
K <sub>2</sub> O	4.60

---

 97.64

Analyse Prof. Winkler. Freiberg.

Voor de berekening van den noodigen toeslag, kan men voor deze slak, eene in de plaats stellen met:

SiO <sub>2</sub>	44.0 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.4 %
FeO (MnO)	7.6 %
CaO	20.0 %
Sn	4.91 %

Wanneer men deze slak opsmelt met 25 % CaCO<sub>3</sub>, dan is het resultaat een slak met:

SiO <sub>2</sub>	38.6 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9 %
FeO	6.7 %
CaO	29.8 %

De slak 36 bestond uit:

SiO <sub>2</sub>	39.3 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.1 %
FeO	16.7 %
CaO	30.7 %

Om een, met charge 36 vergelijkbare, samenstelling der charge te verkrijgen, moet deze slak dus opgesmolten worden, met 25 % CaCO<sub>3</sub> en ± 55 % pyriet. Een deel van deze pyriet, kan met succes vervangen worden, door den afgewerkten steen der vorige smelting. De aanname, dat bij iedere smelting, 30 % nieuwe pyriet toegevoegd moet worden, is zeker niet te laag. Op grond der proeven 6 en 15 mag een steenval verwacht worden, ongeveer gelijk aan de hoeveelheid toegevoegde sulfiden. Het rendement der smelting zal 92.5 % zijn, verzameld in den

steen of direct vervluchtigd. Wanneer wij dit laatste buiten rekening laten en aannemen, dat de steen weer tot 0.33 % SnS ontind kan worden, dan is het rendement der vervluchtiging 96 %. Ongeveer de helft van den afgewerkten steen, keert in het proces terug. De verliezen van het vervluchtigingsprocédé bedragen dus 2 %, en het totale rendement van versmelting en vervluchtiging 90.6 %. Wanneer men in aanmerking neemt, dat het geproduceerde SnO<sub>2</sub>, in dit geval, door niets verontreinigd wordt, behoeft men zeker niet te rekenen op verliezen, bij de verzameling en reductie van het op te vangen SnO<sub>2</sub>. Van de 4.91 % Sn zullen dus  $\pm 4.45$  %, in den vorm van zeer zuiver tin, worden gewonnen. Het zou te ver voeren, een nauwkeurige schatting te maken der bedrijfskosten. Verschillende belangrijke factoren daarvoor zijn mij onbekend. Neemt men aan voor den prijs van pyriet op Banka, *f* 30 per ton en van kalksteen (karang) *f* 10 per ton, voor de smelkosten *f* 7 per ton en stelt men de kosten van verzamelen en reduceeren van het SnO<sub>2</sub> op *f* 25 per ton (de tegenwoordige kosten ongeveer van het reduceeren van cassiteriet te Poeloe Brani), wat zeker te hoog is, dan geloof ik, bij de berekening boven de werkelijke onkosten te blijven.

Deze onkosten bedragen dan per ton slak:

0.3 ton pyriet	<i>f</i> 9
0.25 ton karang	<i>f</i> 2.50
1.8 ton smelkosten	<i>f</i> 12.60
0.045 ton reductiekosten	<i>f</i> 1.35
	totaal <i>f</i> 25.45

Het product heeft, bij een tinprijs van *f* 1.50—*f* 2.50 per K.G., een waarde van *f* 66.75—*f* 111.25. Bij iederen tinprijs kan men dus zeggen, dat een ruime marge latende voor algemeene onkosten en afschrijving op de installatie, het verwerken van tegenwoordig, als niet met voordeel verwerkbaar, weggeworpen tin-slakken, volgens het nieuwe procédé een zeer loonend bedrijf zijn zal, zelfs in strecken, waar de aangenomen eenheidsprijzen *f* 10 voor kalksteen, *f* 15 voor brandstof en *f* 30 voor pyriet, hooger mochten zijn, dan hier aangenomen is. De kosten van fijnmaken zijn in de aangenomen eenheidsprijzen begrepen

gerekend. De slak zal gegraneerd moeten zijn. Het in rekening brengen dezer factoren, waar de cijfers, die voornamelijk de bedrijfskosten beheerschen, niet met zekerheid kunnen worden opgegeven, heeft geen zin.

De bedoeling dezer becijfering is alleen, om aan te toonen, dat ook de derde vraag in de inleiding gesteld, bevestigend moet worden beantwoord.

Wat de vierde vraag betreft, moet onderscheid gemaakt worden, tusschen concentraten van alluvialen en van anderen oorsprong.

Uit smelting 56 blijkt, dat door een éénmalige versmelting, 98.3 % van het, in het concentraat aanwezige, tin gewonnen wordt, in den vorm van zeer zuiver  $\text{SnO}_2$ . Daarbij wordt als nevenproduct verkregen, een hoeveelheid slak van 944 K.G., per ton verwerkt concentraat. Bij de smelting werd toegevoegd 500 K.G. slak. Van de smelting zelf, zijn dus 444 K.G. slak afkomstig. Deze slak heeft nog een metaal waarde van  $\pm f$  55 per ton en zal met voordeel verder verwerkbaar zijn. Opgemerkt moet worden, dat bij een continu procédé, het kalkgehalte der slak, indien oorspronkelijk aanwezig, bij het voortdurend terugkeeren in het proces van een deel der slak, dalen zal, indien niet ook, van tijd tot tijd, wat kalk bij de smelting wordt toegevoegd, waardoor de slakhoeveelheid stijgt. Daartegenover staat, dat de gebruikte pyriet, allesbehalve uit zuiver  $\text{FeS}_2$  bestond, daar zij 7.5 %  $\text{SiO}_2$  bevatte en verder voor een kleine 20 % bestond uit ijzeroxyden en sulfaten, die in het procédé alleen de schadelijke rol, van vermeerdering der slakhoeveelheid en smelkosten, spelen. Het zal gewenscht zijn, in de practijk zoo zuiver mogelijke pyriet, bij het verwerken van concentraten te bezigen. Rekent men, dat de slakvermeerdering, tengevolge van de kalktoevoeging, opweegt tegen de vermindering, tengevolge van het gebruik van betere kwaliteit pyriet, dan moet dus, per ton concentraat,  $\pm$  450 K.G. slak apart verwerkt worden. Ik neem aan, dat door versmelting, met  $\pm$  450 K.G. afgewerkten steen en 100 K.G.  $\text{CaCO}_3$ , het tingehalte van deze slak op 0.5 %  $\text{SnO}_2$  teruggebracht kan worden. De geheele te versmelten hoe-

veelheid, zal, per ton concentraat, dus ook ongeveer 1 ton bedragen. Het product der slaksmelting, wordt niet op zich zelf onttind, doch wordt bij het ertssmelten toegeslagen, ter vermindering van de daartoe noodige hoeveelheid pyriet. Het rendement van dit slaksmelten, zal gezien het gehalte van slak 56, ongeveer 85 % zijn. Het totale smeltrendement wordt zodoende  $98.3 + 0.85 \times 1.7 = 99.7$  %. Het rendement der vervluchtiging bedraagt ruim 99 %. Een vierde van den afgewerkten steen, keert in het proces terug. Het rendement van het geheele procédé wordt 99 %.

Er is geen reden, om aan te nemen, dat dit rendement afhankelijk zijn zal, van het gehalte der charge, voor de grenzen, waartusschen dit bij tinertsconcentraten varieert. Ook zullen de verwerkingskosten per ton concentraat niet belangrijk uiteenloopen, alleen zal bij zeer arme concentraten, de hoeveelheid te verwerken slak en de kalktoeslag denkelijk iets toenemen. Waar bij het gewone procédé, het rendement sterk daalt en de kosten toenemen, ook per ton concentraat, naarmate het gehalte van dit concentraat daalt, volgt hieruit direct, dat het nieuwe procédé vergeleken met het oude, te voordeeliger zijn zal, naarmate het gehalte van het concentraat lager is.

Voor de zeer rijke alluviale concentraten, die bij het oude procédé, bij versmelting in vlamovens van het nieuwste type, een rendement van 96 % vertoonen, geloof ik niet, dat het nieuwe procédé voor directe versmelting der concentraten, in aanmerking komen zal. Het meest economisch zal vermoedelijk zijn, deze volgens het oude procédé te verwerken en de daarbij vallende slakken en afval, volgens de nieuwe methode. Voor de armere gangertseconcentraten, die een veel lager rendement vertoonen en dan nog in den vorm van onzuiver tin, wordt dit anders. Voor deze concentraten mag, zooals wij zagen, gerekend worden, op een rendement van ten hoogste 88—92 %, wanneer ten minste het tingehalte niet daalt beneden 60 %. Voor een 60 % erts, is een rendement van 88 %, maximaal te noemen. Vergeleken met het rendement van het nieuwe procédé, geeft dit een nadeelig verschil van 11 %. Voor een 70 % concentraat, met een rendement van hoogstens 92 %, wordt dit nadeelig ver-

schil 7 %. Het meerdere product bedraagt in het eerste geval 6.6 %, in het tweede geval 4.9 % van het concentraat gewicht in tin. Hiertegenover staat, dat de verwerkingskosten volgens het nieuwe procédé, door de meerdere aanschafkosten van toeslag en de, per ton concentraat gerekend, grootere hoeveelheid, te versmelten charge, grooter zullen zijn.

Ik neem aan, dat bij de verwerking van 60 % tinertsconcentraat, dezelfde resultaten bereikt zullen kunnen worden, wanneer bij deze versmelting de 200 gram gebruikte pyriet, vervangen worden door 50 gram afgewerkte steen en door 120 gram zuivere pyriet. De gebruikte pyriet bevatte  $\pm$  150 gram  $\text{FeS}_2$ .

Voor de verwerking van 10 ton concentraat van 60 %, is dan nodig, de aanschaffing van 12 ton pyriet, 1 ton zand, 1 ton kalksteen, de versmelting van 33 ton ertscharge en van  $\pm$  10 ton slak en steen, de vervluchting van het  $\text{SnS}$  uit 21 ton steen en de reductie van  $\pm$  7.6 ton  $\text{SnO}_2$ . Hiertegenover staan, bij verwerking volgens het oude procédé, de aanschafkosten van kalksteen en kiezelzuur voor de verslakking der ijzeroxyden, en de verwerking der slak, belangrijke raffinadekosten, en de reductiekosten van 7.6 ton cassiteriet, terwijl het eindproduct onzuiverder is en dus minder waard. Laat men de aanschafkosten van kalksteen en kiezelzuur, in beide gevallen, tegen elkaar wegvallen, en laat men de reductiekosten van de cassiteriet, met de raffinadekosten van het daaruit verkregen tin, opwegen, tegen de vervluchtigingskosten van het  $\text{SnS}$  uit den verkregen steen en de reductiekosten van 7.6 ton  $\text{SnO}_2$ , wat zeker niet, een voor het nieuwe procédé, belangrijke geflatteerde voorstelling zijn zal, dan staat, tegenover het meerder rendement aan tin, de aanschafkosten van 12 ton pyriet en de insmeltkosten van 33 ton ertscharge en van 10 ton slak- en steenmengsel. Wanneer men op een pyrietprijs van  $f$  15 rekent en op een bedrag aan smeltkosten van  $f$  6 per ton, dan worden deze meerdere kosten, per 10 ton concentraat  $f$  438. Ten laste van het nieuwe procédé, komt tenslotte vermoedelijk een wat hooger bedrag aan afschrijvingskosten op de installatie, daar de ovens een kleinere capaciteit zullen bezitten, bij toepassing van het nieuwe, dan bij toepassing van het oude procédé, en de inrich-

ting van een zakkenhuis noodig is. Deze meerdere kosten zullen met  $f$  10 per ton wel zeer ruim berekend zijn. De meerdere winst per ton concentraat van 60 %, wordt, bij een aanname van een tinprijs van  $f$  2 per K.G., ruim  $f$  78, bij een tinprijs van  $f$  1.50,  $f$  45 en bedraagt, bij de tegenwoordige prijzen van  $\pm f$  2.25, ongeveer  $f$  95 per ton.

Op grond van deze schematische berekening, meen ik, dat ook de vierde, in de inleiding gestelde vraag, bevestigend beantwoord moet worden.

Tabel I. Smeltproeven met erts van den tinertsgang te Garoe Medang.

SMELTING.		1	2	3	4	9	27	12		16	17	13	18	20	19	30	36	55						
charge	Ongeroost erts . . .	200 I	500 II	250 I	150 I	250 I	250 II	250 II		250 II	250 II	250 II	250 II	1000 II	250 II	250 II	250 III	500 III						
	Geroost erts . . .	—	—	81	121.5	—	—	—		—	—	—	—	—	—	81	—	—						
	SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	40	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—						
	Pyriet . . . . .	—	—	—	—	25	50	75		—	—	—	—	—	—	—	25	50						
	Kalksteen . . . .	—	—	—	—	—	—	—		20	40	80	100	400	125	80	80	160						
	bevat gram SnO <sub>2</sub>	7.14	17.85	12.59	10.86	8.93	8.93	8.93		8.93	8.93	8.93	8.93	35.72	8.93	12.59	9.31	18.62						
steen	Gewicht . . . . .	74.75	204.15	110.1	31.5	100.1	134.9	117.2 ?		106.4	107.8	107.3	109.7	363.3	92.5 ?	111.6	133.3	226						
	Gehalte . . . . .	6.36	5.99	5.84	5.04	5.99	5.12	4.58		6.84	6.77	6.90	6.82	6.98	6.75	6.28	6.46	6.33						
	bevat gr. SnS . . .	4.75	12.23	6.43	1.59	6.05	6.91	5.37		7.28	7.30	7.40	7.48	—	6.24	7.01	8.61	16.84						
	Rendement . . . .	66.6 o/o	68.5 o/o	51.1 o/o	14.6 o/o	67.7 o/o	77.4 o/o	60.1 o/o?		81.5 o/o	81.7 o/o	82.9 o/o	83.8 o/o	—	70.0 o/o?	55.7 o/o	92.5 o/o	90.4 o/o						
slak	Gewicht . . . . .	—	208.45	170.6	214.1	124.7	112.4	150.5 ?		111.1	121.5	143.4	154.4	—	182.6 ?	215.3	140.2	281.2						
	Gehalte . . . . .	2.08	2.15	3.24	3.72	1.69	1.46	—		1.62	1.28	1.01	0.88	—	0.75	—	<b>0.50</b>	0.61						
	bevat gr. (SnO <sub>2</sub> )	—	4.48	5.53	7.96	2.11	1.64	—		1.80	1.55	1.45	1.36	—	1.37	—	0.70	1.69						
	Rendement . . . .	—	25.1 o/o	43.9 o/o	73.5 o/o	23.6 o/o	18.4 o/o	—		20.2 o/o	17.4 o/o	16.2 o/o	15.2 o/o	—	15.3 o/o?	—	7.5 o/o	9.1 o/o						
vervluchtigd	Gewicht . . . . .	—	87.4	50.3	36.9	50.2	52.7	57.3		52.5	60.7	79.3	85.9	344.0	99.9	84.1	81.5	162.8						
	bevat gr. SnO <sub>2</sub> . .	—	1.14	0.63	1.31	0.77	0.38	—		- 0.15	0.08	0.08	0.09	—	—	—	—	0.09						
	Rendement . . . .	—	6.4 o/o	5.0 o/o	12.0 o/o	8.6 o/o	4.2 o/o	—		- 1.7 o/o	0.9 o/o	0.9 o/o	1.0 o/o	—	14.7 o/o?	—	—	0.5 o/o						
Nuttig rendement .	—	74.9 o/o	56.1 o/o	26.6 o/o	76.3 o/o	81.6 o/o	—		79.8 o/o	82.6 o/o	83.8 o/o	84.8 o/o	—	84.7 o/o?	—	<b>92.5 o/o</b>	90.9 o/o							
Opmerkingen.	Kroes voor de smelting niet gewogen.								De slak bevatte steenbolletjes. Analyse slak van een helder stukje. Vervluchtigd is in werkelijkheid iets kleiner.								Steen en slak slecht gescheiden.							
	Niet geheel gesmolten. Rest opgesmolten, 2de kroes gesprongen, 2de steen weggevoerd.								Slak niet glasachtig bevat veelsteendeelen. Gedeelte charge aan den wand blijven hangen. Analyse slak van een helder stukje.								Bovenste laagje der charge slecht gesmolten.							

Tabel II. Smeltproeven met tinslakken.

SMELTING.		5	7	6	8	10		11	14	15		28
charge.	Europ. slak . . . .	100	—	100	100	—		—	100	100		—
	Pyriet . . . . .	25	15	50	75	25		—	—	50		100
	FeS . . . . .	—	—	—	—	—		25	50	—		—
	Kalksteen . . . . .	—	—	—	—	—		—	—	30		—
	Slak 5 . . . . .	—	44.6	—	—	—		—	—	—		—
	Slak 2 . . . . .	—	—	—	—	50		50	—	—		—
	Slak 22 . . . . .	—	—	—	—	—		—	—	—		100
	Slak 19 . . . . .	—	—	—	—	—		—	—	—		50
	Bevat gram SnO <sub>2</sub> .	7.70	1.66	7.70	7.70	1.09		1.09	7.70	7.70		12.94+0.38
steen	Gewicht. . . . .	30.9	15.1	55.1	74.5	18.1		14.7	22.5 ?	55.7		111.3
	Gehalte . . . . .	10.56	5.17	8.98	7.18	2.07		1.69	7.34	8.0		10.61
	Bevat gr. SnS . . .	3.26	0.78	4.95	5.22	0.37		0.25	—	4.46		11.81
	Rendement. . . . .	42.3 o/o	46.9 o/o	64.3 o/o	67.8 o/o	34.3 o/o		22.9 o/o	—	58.0 o/o		91.3 o/o
slak	Gewicht. . . . .	89.2	43.2	86.8	83.6	53.4		56.3	89.5	101.5		120.1
	Gehalte . . . . .	3.73	1.75	2.79	2.41	—		—	2.57	2.07		0.5
	Bevat gr. (SnO <sub>2</sub> ). .	3.33	0.75	2.42	2.01	—		—	2.10	2.10		0.22+0.38
	Rendement. . . . .	43.2 o/o	45.4 o/o	31.4 o/o	26.1 o/o	—		—	27.3 o/o	27.3 o/o		1.77
vervluchtigd	Gewicht. . . . .	4.9	1.3	8.1	16.9	3.5		4.0	38.0 ?	22.8		18.6
	Bevat gr. SnO <sub>2</sub> . .	1.11	0.13	0.33	0.47	—		—	—	1.14		0.91
	Rendement. . . . .	14.4 o/o	7.7 o/o	4.3 o/o	6.1 o/o	—		—	—	14.7 o/o		7.0 o/o
Nuttig Rendement . .	56.7 o/o	54.6 o/o	68.6 o/o	73.9 o/o	—		—	72.7 o/o	72.7 o/o		98.3 o/o	
Opmerkingen.	Rendement = 80.3 o/o						zeer	hooge temperatuur.				Rendement berekend ten opzichte van het tin-gehalte van van slak 22.

kroes lek,  
deel van  
den steen  
weg-  
gevoerd.

**Tabel III. Invloed van het tingehalte der charge op het rendement.**

SMELTING.		36	47	48	53
charge.	Ongeroost erts . .	250 III	250 III	220 III	150 III
	Pyriet . . . . .	25	25	35	—
	FeS . . . . .	—	—	—	62
	Kalksteen. . . . .	80	80	80	80
	Erts 1004. . . . .	—	—	22.5	40
	SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	23
	bevat gram SnO <sub>2</sub> .	9.31	9.31	29.22	43.02
steen	Gewicht . . . . .	133.3	134.0	145.0	130.0
	Gehalte . . . . .	6.46	6.41	15.36	27.93
	Bevat gram SnS .	8.61	8.59	22.27	36.31
	Rendement . . .	92.5 o/o	92.3 o/o	76.3 o/o	84.3 o/o
slak	Gewicht . . . . .	140.2	140.0	130.0	157.0
	Gehalte . . . . .	0.50	0.53	2.34	3.97
	Bevat gr. (SnO <sub>2</sub> ) .	0.70	0.74	3.04	6.23
	Rendement . . .	7.5 o/o	7.9 o/o	10.4 o/o	14.5 o/o
vervluchtigd	Gewicht . . . . .	81.5	81.0	82.5	68.0
	Bevat gram SnO <sub>2</sub> .	—	- 0.02	3.91	0.48
	Rendement . . .	—	- 0.2 o/o	13.3 o/o	1.2 o/o
Nuttig Rendement . .		92.5 o/o	92.1 o/o	89.6 o/o	85.5 o/o
Opmerkingen.		temperatuur zeer hoog.			

Tabel IV. Smeltproeven met tinertsconcentraat.

SMELTING.		21	22	28	23	24	25	26	29	32	42	34	35	41	56	57	61	62	
charge.	Oruroconcentraat . . .	200	100	—	100	100	100	100	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	
	Pyriet. . . . .	340	170	100	170	170	250	250	200	150	25	125	110	200	200	70	—	—	
	CaCO <sub>3</sub> . . . . .	100	50	—	100	100	50	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	SiO <sub>2</sub> . . . . .	80	60	—	80	80	60	80	15	20	—	30	35	20	10	10	10	10	
	Kool a FeS b . . . .	—	—	—	5 a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	130 b	200 b	130 b	
	Slak 22 12.94 o/o . . .	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Slak 19 0.75 " . . . .	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Slak 18 0.88 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO.FeO.SiO <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	75	—	—	—	—	—
	Slak 13 1.01 o/o . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—
	Slak 32 9.30 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65.1	—	—	—	—	—	—	—
	Slak 29 4.58 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	15	—	—
	Slak 53 3.97 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	35	—	—
	Slak 48 2.34 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
Slak 56 3.48 " . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	
Bevat gram SnO <sub>2</sub> . . .	153.2	76.6	12.94+0.38	76.6	76.6	76.6	76.6	76.6	76.6+0.66	76.6+0.76	6.05	76.6	76.6	76.6+2.29	76.6+1.99	76.6+2.07	76.6+1.17	76.6+1.74	
steen	Gewicht . . . . .	252.3	112.4	111.3	—	—	—	—	205.7	165.2	21.1	146.3	128.0	209.1	210.3	241.5	232.1	161.5	
	Gehalte . . . . .	39.51	39.1	10.61	—	—	—	—	33.6	38.01	14.62	37.7	39.2	34.03	34.51	28.76	27.73	34.48	
	Bevat gram SnS. . . .	99.68	43.95	11.81	—	—	—	—	69.11	62.79	3.08	55.16	50.18	71.16	72.57	69.46	64.36	55.68	
	Rendement . . . . .	65.6 o/o	57.4 o/o	91.3 o/o	—	—	—	—	90.2 o/o	82.0 o/o	50.9 o/o	72.0 o/o	65.5 o/o	92.9 o/o	94.7 o/o	90.7 o/o	84.0 o/o	72.7 o/o	
slak	Gewicht . . . . .	—	193.6	120.1	—	—	—	—	127.8	135.3	63.5	143.2	154.3	105.2	94.4	88.5	113.9	111.8	
	Gehalte . . . . .	—	12.94	0.5	—	—	—	—	4.58	9.30	3.32	13.68	16.48	5.68	3.48	8.04	7.42	15.91	
	Bevat gram (SnO <sub>2</sub> . . .	—	25.05	0.22+0.38	—	—	—	—	5.19+0.66	11.82+0.76	2.11	19.59	25.43	3.68+2.29	1.29+1.99	5.64+2.07	7.27+1.17	16.05+1.74	
	Rendement . . . . .	—	32.7 o/o	1.7 o/o	—	—	—	—	6.8 o/o	15.4 o/o	34.9 o/o	25.6 o/o	33.2	4.8 o/o	1.7 o/o	7.3 o/o	9.5 o/o	20.9 o/o	
vervluchtigd	Gewicht . . . . .	—	74.0	18.6	96.3	95	89.5	112.1	56.5	44.5	5.4	40.5	37.7	55.7	55.3	30.2	14.0	16.7	
	Bevat gram SnO <sub>2</sub> . . .	—	7.6	0.91	—	—	—	—	2.4	2.0	0.86	1.85	1.0	1.76	2.74	1.50	4.96	4.87	
	Rendement . . . . .	—	9.9 o/o	7 o/o	—	—	—	—	3 o/o	2.6 o/o	14.2 o/o	2.4 o/o	1.3 o/o	2.3 o/o	3.6 o/o	2.0 o/o	6.5 o/o	6.4 o/o	
Nuttig Rendement . . .		—	67.3 o/o	98.3 o/o	—	—	—	—	93.2 o/o	84.6 o/o	65.1 o/o	74.4 o/o	66.8 o/o	95.2 o/o	98.3 o/o	92.7 o/o	90.5 o/o	79.1 o/o	
Opmerkingen.		De charge was slecht gesmolten en niet uitgewerkt.		99.4 o/o		Charge alleen gesinterd, geen spoor van steenafscheiding. Tegelijk in oven met 24.		Charge gesmolten, maar steen en slak niet volledig gescheiden. Tegelijk in oven met 23.		Veel SnS vervluchtigd. Steen en slak slecht gescheiden.		Steen en slak slecht gescheiden.		94.6 o/o		Temperatuur zeer hoog. Oven met ventilator.		Temperatuur zeer hoog. Oven met ventilator.	

Tabel V. De tinijzersteen.

Steen N <sup>o</sup> .	2	5	8	36	56	57	62
Sn. . . . .	4.72	8.32	5.66	5.09	27.19	22.66	27.17
Fe . . . . .	60.02	63.5	58.3	57.05	42.0	47.6	42.8
S . . . . .	26.93	24.7	29.2	27.44	28.3	24.3	21.2
Cu . . . . .	—	1.1	1.2	0.6	1.2	—	—
Ca . . . . .	—	—	—	0.6	—	—	—
As . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
Onoplosbaar . . . .	—	—	—	0.33	—	—	—
Gewicht . . . . .	204.15	30.9	74.5	133.3	210.3	241.5	161.5
Bevat gram S. . . .	55.—	7.65	21.75	36.6	59.5	58.7	34.2
Charge bevat gram S.	86.—	10.—	30.1	53.—	80.2	71.8	43.7
Steen bevat % S uit charge . . . . .	64.0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	76.5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	72.3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	69.1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	74.2 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	82.0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	78.3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
Samenstelling :							
SnS. . . . .	5.99	10.56	7.18	6.46	34.51	28.76	34.48
Cu <sub>2</sub> S . . . . .	—	1.37	1.50	0.75	1.50	—	—
CaS. . . . .	—	—	—	1.08	—	—	—
FeS. . . . .	70.56	61.05	75.30	69.96	56.9	50.—	38.2
Fe . . . . .	15.1	24.65	10.40	12.53	5.8	15.8	18.5
Onoplosbaar . . . .	—	—	—	0.33	—	—	—
Totaal. . . . .	91.65	97.63	94.38	91.11	98.71	94.56	91.18
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	20.9	—	—	17.30	8.0	21.8	25.5
Totaal. . . . .	97.45	—	—	95.88	100.91	100.56	98.18

Door een — is aangegeven, dat de aanwezigheid van een stof is geconstateerd doch dat de hoeveelheid daarvan aanwezig, als zijnde te klein, niet is vastgesteld.

STELLINGEN.

## STELLINGEN.

---

### I.

Er is geen reden om aan te nemen, dat tinijzersteen een verbinding is.

### II.

De, bij het versmelten van tinertsen op tinijzersteen, meest geschikte concentratie, is onafhankelijk van het tingehalte van het erts.

### III.

Bij de versmelting van tinertsen op tinijzersteen, is toevoeging van kalk, indien niet reeds in het erts aanwezig, een onmisbare factor voor het bereiken van de economisch meest gunstige resultaten.

### IV.

De, door Groothoff bij zijne onderzoekingen geconstateerde, belangrijke, vervluchtiging van tin, bij smeltingen met Garoe Medang erts onder toevoeging van kalk, was niet een noodzakelijk gevolg van deze kalktoevoeging, maar een gevolg van het feit, dat deze onderzoeker zijn kroezen te lang in den oven hield.

## V.

De door Groothoff, voor de inwerking tusschen cassiteriet en zwavelijzer onder vorming van tinijzersteen, opgestelde formule



is onjuist.

## VI.

De meening, dat door het toevoegen van kool aan de charge, voorkomen kan worden, dat, in een vlamoven met eenigszins oxydeerende atmosfeer, S door verbranding uit de charge verloren gaat, is onjuist.

## VII.

De regel, zooals deze volgt uit de practijk van het pyritisch smelten in schachtovens, dat pyriet bij verhitting boven  $700^\circ \text{C}$ ., ongeveer de helft van zijn zwavel verliest en dat deze zonder te reageeren uit de charge verdwijnt, is niet op smelting in kroezen en vermoedelijk evenmin op smelting in vlamovens toepasselijk.

## VIII.

De verliezen, geleden doot vervluchtiging van tin, bij de versmelting van tinertconcentraten in schachtovens, zijn in de eerste plaats te wijten aan de aanwezigheid van zwavel in erts of brandstof.

## IX.

Er zijn geen aanwijzingen bekend, die het waarschijnlijk maken, dat eenig deel der op Billiton bekende granieten van ouderen datum is, dan de sedimentaire gesteenten. Hoogstwaarschijnlijk zijn zij contemporair met de plooiing der lagen.

## X.

Het is niet waarschijnlijk, dat gedurende de kwartaire periode het land van Billiton ongeveer 40 M. lager was dan nu of dat het niveau der zee evenzoo veel hooger was dan tegenwoordig, zooals door Verbeek wordt aangenomen.

## XI.

Ten onrechte heeft men tot nu toe met Verbeek aangenomen, dat men in de kaksa der kollong-ontginningen moet zien, een door rivieren ver van de oorspronkelijke ligplaats verwijderd tinerts, afgerond door het transport en fijner van korrel naar mate het verder van zijn oorsprong is verwijderd. Meer waarschijnlijk moet in deze kaksa een, ter plaatse gevormd, concentratieproduct der verweeringskorst gezien worden. In de meeste gevallen had de concentratie plaats door zeewater.

## XII.

Het is onwaarschijnlijk, dat het tinerts van Banka en Billiton is afgezet uit waterige, al dan niet koolzuurhoudende, oplossingen, die behalve een uiterst geringe hoeveelheid tinzuur ook kiezelzuur en ijzerverbindingen in oplossing bevatten.

## XIII.

De primaire tinertsafzetting op Banka en Billiton was temporair met of volgde althans spoedig op de oprichting der lagen. Zij had op twee manieren plaats:

A. In dislocatiespleten en lensvormige ruimten, vooral op de voegvlakken der sedimentaire gesteenten, door de oprichting ontstaan of in scheuren der graniet, in den vorm van pyritueuse of kwartsrijke gangen en lenzen, in karakter overeenkomende met andere bekende tinertsafzettingen. Wij moeten in de veelal aangetroffen ijzerertsbanken den ijzeren hoed zien van deze gangen en lenzen.

B. In dunne spleten en vergruisde deelen der sedimentaire gesteenten en granieten, door ontleding van vluchtige tin, ijzer, en siliciumverbindingen door waterdamp, waarbij de chloriden tegenover de fluoriden de hoofdrol speelden.

#### XIV.

Het tinerts van Banka en Billiton is waarschijnlijk alleen afkomstig van ertsgangen of ertsimpregnaties als in de vorige stelling bedoeld.

Onderzoek naar het erts- en tingehalte van de granietkong van rijke koelitvelden blijft gewenscht.

#### XV.

Banka bezit ertsgangen en lenzen analoog met die van Billiton.

Spoedige exploratie hiernaar is gewenscht.

#### XVI.

Bij deze exploratie kunnen diamantboringen in kollongterreinen van veel nut zijn.

#### XVII.

Het, in de rookgassen eener tinsmelterij met het oog op de hinderwet toelaatbaar, zwavelgehalte kan hooger gesteld worden dan dat, wat in overigens gelijke omstandigheden voor glasfabrieken wordt aangenomen.

---