

# Kvantitativna analiza mineralnog sastava bemitno-hidrargilitnih crvenih boksita

## I. Aluminijska komponenta boksita

S. Maričić, I. Lugar i T. Marin

*Institut za lake metale, Zagreb*

Primljeno 19. marta 1954.

Problem kvantitativne analize mineralnog sastava boksita rješavan je kemijskim putem. Pokusi sa selektivnim otapanjem hidrargilita iz boksita nisu doveli do traženog rezultata, i to zbog raznolikosti fizičkih svojstava aluminijske komponente boksita. Pokus s maksimalnim alkalnim raščinjanjem boksita doveo je do jednostavne kemijske metode s točnošću (za  $Al_2O_3$ ) i s brzinom obične kemijske analize boksita.

### UVOD

U posljednja se tri decenija, modernim fizičkim metodama, sve više ispituje i boksit, ta toliko korisna, a ipak nepoznata sirovina. Rezultat svih tih radova je i konačna kvalitativna slika mineralnoga sastava boksita.

U monografiji de Weisse-a<sup>1</sup> nalazimo najiscrpnije podatke o jugoslavenskim boksitima. Iz njih razabiremo, da se u našim boksitima redovito nalazi aluminijev monohidroksid — bemit, ili sam ili u smjesi sa trihidroksidom — hidrargilitom. Pознаvajući i mineralnu pojavu druge najvažnije komponente boksita — željeza, a i silicija, bilo je moguće razraditi jednostavnu računsku metodu određivanja omjera hidrargilit/bemit na temelju kemijske analize boksita, što je za neke tehnološke i ekonomske svrhe dovoljno točno<sup>2</sup>. Na temelju te metode i brojnih rezultata različitih autora o raščinjanju boksita ispitana je ispravnost pretpostavke o izravnom utjecaju mineralnog sastava boksita na njegovo raščinjanje<sup>3</sup>. Utvrđeno je tom prilikom, da razlike u kristalnom obliku kod amuminijevih hidroksida nisu jedini (pa ni primarni) faktor, od kojega bi pod određenim uvjetima zavisilo raščinjanje boksita. Istodobno je istaknuto, da za detaljniju analizu ovoga problema treba u prvom redu točno poznavati kvantitativne odnose aluminijevih i željeznih minerala u boksitu. Prvi se dio zadatka svodi na određivanje količine hidrargilita, odn. bemita, što je predmet ovoga našeg rada. Drugo se pitanje odnosi na omjer željezni monohidroksid — getit (odn. limonit)/željezni oksid — hematit (odn. hidrohematit), što zahtijeva poseban studij.

Rentgenografska i diferencijalnotermička metoda iskorištene su ne samo za kvalitativnu, već i za kvantitativnu analizu mineralnog sastava boksita. Još prije široke primjene diferencijalnotermičke analize (DTA), služio se, međutim, u tu svrhu kod nas R. Broz<sup>4</sup> običnom termičkom analizom u sklopu kemijske analize boksita. Kraj svih neminovnih pogrešaka u nekim njegovim zaključcima (jer se rentgenografska analiza komponenata boksita tada, g. 1926., tek radala) Brozova je radnja pionirsko djelo. On je, kao prvi između kemičara (a dugo godina ostaje i jedini) iz naše sredine, pristupio svestranom ispitivanju jugoslavenskih boksita vrlo skromnom, ali zato i vrlo oštromnom eksperimentalnom tehnikom. Osim nekih njegovih pozitivnih zaključaka, koji su ovdje za nas važni, ostaju kao posebno vrijedni još i njegovi rezultati u vezi s tehnološkom praksom, koje su najnovija istraživanja potvrdila.

I Györki<sup>5</sup> je izvodio kvantitativne zaključke o mineralnu sastavu boksita na temelju dehidratacionih krivulja također uz neke razumljive pogreške.

Ni moderna DTA, premda ima znatnih prednosti pred običnom dehidratacionom tehnikom, ne daje ni u kombinaciji s tom dehidratacionom tehnikom rezultate s manje od nekoliko postotaka (aps.) pogreške. Ne ulazeći detaljnije u kritiku te metode, jer su to već u dovoljnoj mjeri učinili Karšulin i Lahodny<sup>6</sup>, napominjemo samo, da DTA u našem slučaju ne može dati točnije rezultate, i to zbog znatne zavisnosti karakteristične temperature dehidracije pojedinog minerala od načina ispitivanja, pa zbog superponiranja termičkih efekata pojedinih minerala, i konačno zbog »dvostrukoga puta« dehidracije hidrargilita.

Rezultati, koji se mogu dobiti termičkim metodama pokazuju pogreške istoga reda veličine kao i rezultati dobiveni računskim putem iz same kemijske analize boksita<sup>2</sup>. Neosporno je, međutim, da je rentgenografska analiza (RA), osobito za serijska ispitivanja novih nalazišta<sup>7</sup>, najdjelotvornije analitičko oruđe, unatoč sličnoj veličini pogreške, koja se kreće u postocima. U želji za povećanjem točnosti, a i zbog aparativnih teškoća kod ovih dviju posljednjih metoda (osobito na terenu) pristupili smo traženju jednostavne i točne metode, koja bi se u obliku recepta mogla primijeniti za kvantitativnu analizu mineralnog sastava svih bemitno-hidrargilitnih crvenih boksita. Kod toga smo pošli od svojstva natrijeve lužine, da iz boksita selektivno otapa aluminijske hidrokside, pri čemu željezna komponenta zaostaje neotopljena (Bayerov postupak).

#### EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Pokusi s izluživanjem boksita zahtijevaju vrlo jednostavnu aparaturu, koja mora jedino omogućiti rad kod konstantne temperature i spriječiti koncentriranje otopine zbog isparavanja. Posude (1 l), u kojima se nalazila natrijeva lužina s boksitom, bile su željezne. Kod prvih su pokusa te posude bile uložene u termostate od aluminijske, kroz koje je cirkulirala voda iz Höpplerova ultratermostata. Prijenos topline bio je omogućen tankim slojem ulja između vanjske stijenke željeznog uloška i unutarnje stijenke aluminijskog termostata. Kasnije smo umjesto takva uređaja upotrijebili obični vodeni termostat (s kontaktnim termometrom i dvije mješalice), u kojem su se nalazile željezne posude. U oba su slučaja te posude bile zatvorene poklopcem s blagim uleknućem (radi slivanja kondenzata u otopinu) i dva otvora: kroz manji je prolazila osovina s propelerom, koju je preko sistema remenica okretao elektromotor; kroz veći smo otvor (zatvoren inače čepom za vrijeme pokusa) stavljali sitno samljeveni boksit, kad bi se otopine ustalile na željenoj temperaturi. Kod pokusa, pri kojemu je vladala temperatura ključanja, grijana je željezna posuda izravno, a bila je zatvorena poklopcem s povratnim hladilom, jer zbog samoga ključanja nije bilo nužno još i mehaničko miješanje.

Za izračunavanje količine otopljenog  $Al_2O_3$  iz boksita dovoljno je od analitičkih podataka o ishodnom materijalu — boksitu i konačnom produktu — crvenom mulju — imati:  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  i  $Al_2O_3$ . Za prva dva određivanja raspoložemo dovoljno točnim direktnim metodama, no u slučaju aluminijske ne možemo to reći. Calcolari<sup>8</sup> je kritički opisao nekoliko metoda za izravnu analizu  $Al_2O_3$  u boksitu, pa se vidi, da svaka ima svojih nedostataka. Osim tih metoda postoje i dvije neizravne metode. Kod prve se najprije analiziraju sve komponente, koje se u boksitu mogu nalaziti, pa se  $Al_2O_3$  odredi iz razlike do 100%. Kod druge, t. zv. tehničke analize, koja ima široku primjenu, određuje se  $Al_2O_3$  iz »sume oksida« ( $R_2O_3$ ), ako se od te vrijednosti odbije  $Fe_2O_3 + TiO_2$ . Kod našega je rada bilo bitno analizirati jednom te istom metodom i boksit i crveni mulj, jer se tako pogreške u konačnom rezultatu (ako ga izrazimo kao udio hidrargilitnog  $Al_2O_3$  u ukupnom  $Al_2O_3$ ) uglavnom kompenziraju. Držeći se toga principa, možemo inače po volji izabrati bilo koju analitičku metodu. Mi smo se kod cijelog ovog rada služili tehničkom analizom, pri čemu smo — osim spomenute četiri komponente — određivali još i gubitak kod žarenja (kod pojedinih analiza i  $Na_2O$ ). Prema Calcolariju<sup>8</sup>, koji je analizirao upravo naše boksite, najpovoljnija je temperatura žarenja 1000°C, čega smo se uvijek držali.

Anorganski vezani ugljik ( $CO_2$ ) i organski vezani (huminske tvari) određivali smo apsorpcijom  $CO_2$  (u U-cijevima napunjenim natronskim vapnom) nastalog reakcijom razrijeđene sumporne kiseline s boksitom (prva faza), a zatim apsorpcijom  $CO_2$  stvorenog oksidativnim djelovanjem kromsumporne kiseline na huminske tvari iz boksita (završna faza). U ovom drugom slučaju dobije se količina huminskih tvari množenjem izmjerene količine  $CO_2$  s 0.471. Ovu metodu smatra najtočnijom i Utley<sup>9</sup>, koji se posebno bavio ispitivanjem organske tvari u boksitu.

Rentgenografske su analize izvršene po Straumanisovoj asimetričnoj metodi (modificirana Debye-Scherrerova metoda) uz ove uvjete: X-zračenje  $\text{Co K}_\alpha$  ( $\lambda=1,787 \text{ \AA}$ ) komora cilindrična 57,3 mm  $\varnothing$  ( $180/\pi$ ), asimetrična.

#### PRIKAZ REZULTATA S DISKUSIJOM

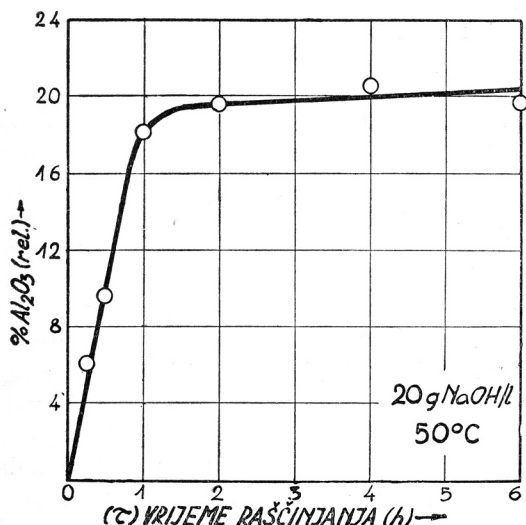
##### A. Selektivno otapanje hidrargilita

Neki podaci iz literature upozoravali su na to, da lužina ne samo da selektivno otapa iz boksita aluminijske hidrokside s obzirom na željeznu komponentu, nego da se o takvoj selektivnosti lužine može govoriti, štoviše, i u odnosu hidrargilita prema bemitu. Niz pokusa iz jedne ranije publikacije<sup>10</sup>, govori za to, da je (pod blagim uvjetima otapanja u natrijevoj lužini) bemit iz boksita netopljiv. Nagai, Ashara i Imai<sup>11</sup> utvrdili su za umjetne smjese hidrargilita i bemita, da se hidrargilit otopi potpuno u 20%-noj NaOH kod 60°C za 4 sata, a bemit da ostaje netaknut. Iz arhiva bivše Centrale za aluminij i boksit<sup>12</sup> i iz usmenih priopćenja ing. Lahodnyja mogli smo razabrati, da je selektivno otapanje hidrargilita primijenjeno i kod analize naših boksita. Radnja Karšulinova i Lahodnyjeva<sup>6</sup> o toj metodi, u kojoj se navodi, da je metoda provjerena »na čitavom nizu boksita s različitih nalazišta u Jugoslaviji«, objavljena je kasnije, kada smo već završili prvi dio pokusa, jer smo držali, da je svakako korisno ispitati vrijednost metode selektivnog otapanja hidrargilita za kvantitativnu analizu mineralnog sastava boksita. U prilog tome govorilo je i iskustvo industrijske prakse, koja se upravo zbog takvih selektivnih odlika lužine kod otapanja aluminijske komponente boksita razvila u dva smjera<sup>3</sup>. I orijentacioni pokusi dali su pozitivan rezultat<sup>2</sup>.

Kod prikazivanja rezultata za sada nas zanimaju samo relativne promjene pri otapanju aluminijske komponente boksita, pa ćemo jednostavnim preračunavanjem količine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz mulja na boksit (na temelju %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u boksitu i crvenom mulju) dobiti potreban podatak za izračunavanje postotka otopljenog  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ispravnost pak pretpostavke, da je kod alkalnog raščinjanja boksita njegova željezna komponenta netopljiva, ne treba posebno dokazivati.

Kod alkalnog raščinjanja boksita možemo ispitivati tri vrste zavisnosti održavajući, izmjenično, po dvije varijable konstantnima:  $F(C)_{T,\tau}$ ;  $F(T)_{C,\tau}$  i  $F(\tau)_{C,T}$  ( $C$  = koncentracija lužine;  $T$  = temperatura;  $\tau$  = vrijeme). Kad bismo u boksitu nalazili uistinu samo homogeni hidrargilit i samo homogeni bemit, s međusobnom velikom razlikom u pogledu topljivosti, bilo bi dovoljno odrediti iz  $F(\tau)_{C,T}$  minimalno vrijeme, u kojemu će se sav prisutni hidrargilit otopiti, što bi svakako najbrže dovelo do traženog jednostavnog analitičkog postupka. Naši su pokusi, međutim, potvrdili sumnju, koju smo s tim u vezi imali u početku kad smo odbacili mogućnost rješenja problema ispitivanjem  $F(\tau)_{C,T}$  — ne zbog toga, što bi »trebalo raditi s relativno velikim količinama lužine«<sup>6</sup>, nego zbog izrazite heterogenosti fizičkih svojstava jednog te istog kemijsko-kristalografskog individuuma — hidrargilita. Pristupili smo stoga, na temelju tada jedino poznatih nam kvantitativnih podataka<sup>11</sup>, ispitivanju zavisnosti raščinjanja od temperature. Pri tome smo željeli dobiti »čistu« sliku  $F(T)$  pa smo najprije — kod najblažih uvjeta (20 g NaOH/l, 50°C i 8,8 g boks./l)

— ispitivali zavisnost  $F(\tau)_{C,T}$ . Po sl. 1, koja prikazuje rezultate tih pokusa (ordinata: postoci otopljenog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od prisutnog u boksitu »Umci«; apscisa:



Sl. 1. Zavisnost otapanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz boksita »Umci« (ordinata) od vremena raščinjanja (apscisa).  
Simbol:  $F(\tau)_{C,T}$

Abb. 1. Die Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Herauslösung aus dem Bauxit »Umci« (Ordinate) von der Zeit (Abszisse).

vrijeme otapanja) možemo zaključiti, da je nakon 3 sata praktički otopljen sav hidrargilit, koji je uz takve uvjete topljiv. Ta je količina mnogo manja od količine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz hidrargilita u boksitu, pa ne bismo mogli očekivati, da će se dalje otapati bemit. Na rezultat može utjecati i zasićenje lužine aluminijem<sup>13</sup>, no ako se male količine boksita raščinjaju čistom NaOH (kao u našem slučaju), onda će (relativno) rezultati biti nezavisni od malih promjena u količini boksita po jedinici volumena lužine. U tablici 1. prikazali smo rezultate pokusa, kod kojih smo uz konstantne uvjete raščinjanja (20 g NaOH/l, 60°C, 3 h) varirali količinu istog boksita (8,8, 11,1 i 13,3 g/l).

Ti su pokusi potvrdili, da kod ovih uvjeta rada ne može biti govora o utjecaju sastava lužine na otapanje hidrargilita iz boksita. Taj zaključak vrijedi i onda, kad se radi kod oštrijih uvjeta (pri kojima će se otapati vjerojatno veća količina hidrargilita) jer je koncentracija zasićenja lužine u tom slučaju veća. Rezultati iz tablice I. služe istodobno i kao orijentacija za točnost same metode. Računamo li kod ta tri pokusa odstupanje od prosječne vrijednosti (za izravno mjerenje, dakle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aps), dobivamo: + 0,1, — 0,1 odn.  $\pm 0,0$ , što znači, da točnost metode selektivnog otapanja hidrargilita iz boksita nije manja od točnosti, kojom se tehničkom kemijskom analizom može odrediti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Odredivši na temelju svih tih pokusa uvjete otapanja hidrargilita, kod kojih će rezultati zavisiti jedino od količine hidrargilita, koji je pod danim uvjetima topljiv, pristupili smo ispitivanju zavisnosti  $F(T)_{C,\tau}$ , kako bismo

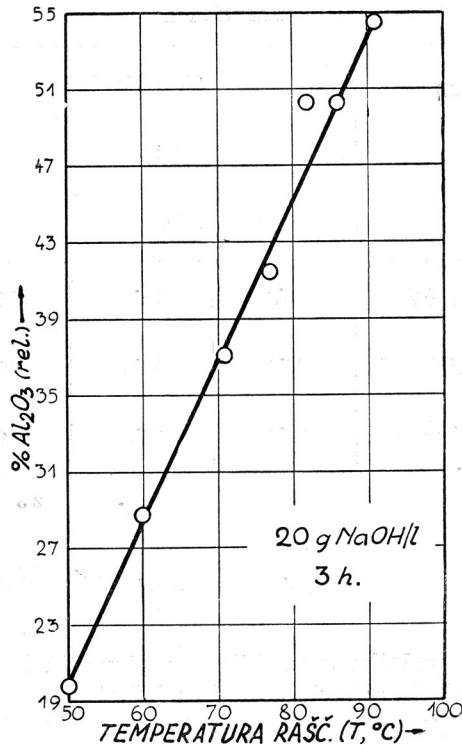
TABLICA I.

$C_{\text{NaOH}}$	20 g NaOH/l		
T	60°C		
$\tau$	3 h.		
$C_{\text{baux}}$ [g/l]	8'8	11'1	13'3
% $\text{Al}_2\text{O}_3$ rel.	29'0	28'4	28'6
% $\text{Al}_2\text{O}_3$ aps.	14'2	14'0	14'1
F	14'1		
f	+0'1	-0'1	$\pm 0'0$

provjerili spomenute podatke o selektivnom otapanju hidrargilita<sup>11</sup>. Trosatno raščinjavanje boksita ležišta »Umci« (Drniš) u lužini koncentracije 20 g NaOH/l kod različnih temperatura dalo je rezultat, koji prikazuje sl. 2.

I kod maksimalne temperature raščinjanja (91°C) u ovom nizu pokusa još uvijek je otopljeno znatno manje hidrargilita, nego li ga ima u boksitu. Kod ispitivanja  $F(T)_{C,\tau}$  morao bi se selektivitet lužine pokazati u određenom infleksionom području, koje bi predstavljalo granicu, do koje se otopio sav hidrargilit, i nakon koje počinje tek otapanje bemita. Iako smo očekivali da se rezultati, dobiveni s umjetnim smjesama hidrargilita i bemita<sup>11</sup>, ne će moći automatski da primjene na boksitima, računali smo, s obzirom na postojanje razlika u topljivosti između hidrargilita i bemita, da ćemo ipak moći utvrditi traženo infleksiono područje, i da će se, kod raznih vrsta boksita, ta granična područja praktički poklapati. Tek na temelju takva stanja mogli bismo da odredimo, u obliku recepta, jedinstvene uvjete, pri kojima će se uvijek otopiti samo hidrargilit, što bi jedino i predstavljalo praktički vrijedan rezultat tih istraživanja. S praktičkih smo razloga prešli na ispi-  
 Kod ispitivanja  $F(T)_{T,\tau}$ . Osim već ispitivanog boksita s ležišta »Umci«, radili smo i s boksitima iz drugih jugoslavenskih nalazišta. Svi se analitički podaci o njima nalaze u tablici II. (redni brojevi u podacima RA označuju procijenjeni slijed prisutnih mineralnih komponenata po količini — od najveće prema manjima).

Kao najpovoljniju temperaturu odabrali smo 75°C, pa smo kod te temperature 3 sata ispitivali raščinjivost boksita kod različnih koncentracija lužine, većih od 20 g NaOH/l. Rezultate toga niza pokusa pokazuje sl. 3 (ordi-



Sl. 2. Zavisnost otapanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz boksita »Umci« (ordinata) od temperature (apscisa).

Simbol:  $F(T)_{C,\tau}$

Abb. 2. Die Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Herauslösung aus dem Bauxit »Umci« (Ordinate) von der Temperatur (Abszisse).

nata: postoci otopljenog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od prisutnog u boksitu; apscisa: koncentracija lužine).

Proširivši područje ispitivanja i do 150 g NaOH/l, nismo za boksit »Umci« mogli dobiti izrazito područje infleksije. Krivulja  $F(C)_{T,\tau}$  za taj boksit pokazuje stalnu, premda sve slabiju tendenciju porasta. Hidrargilitni boksit iz ležišta »Maslenica« pokazao je naprotiv, to područje lijepo. Očekujući, da će i bemitni boksit »Rajić« iz istog (drniškog) bazena pokazati u tom intervalu infleksiju (zbog pretpostavljene netopljivosti bemita pod tim uvjetima), ispitali smo i njega, te smo dobili sasvim neočekivani rezultat: i od toga se boksita u ovom području dobar dio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tj. bemita otapa. Još izrazitiji rezultat u tom pogledu dobili smo radeći s bosanskim boksitom »Čemernica«, koji se ubraja u naše poznate »tvrde« bemitne boksite. Preostala dva boksita, također s drugih nalazišta, sadržavala su, međutim, bemit, koji se nije otapao.

Pokušali smo problem riješiti i drugim putem, iskorišćujući dovoljno velike razlike u koncentracijama zasićenja lužine prema hidrargilitu, odn. bemitu<sup>13</sup>. Upotrijebili smo aluminatnu lužinu, koja bi prema bemitu morala biti zasićena, ali bi još mogla otapati hidrargilit. Kod bemitnoga boksita »Čemer-

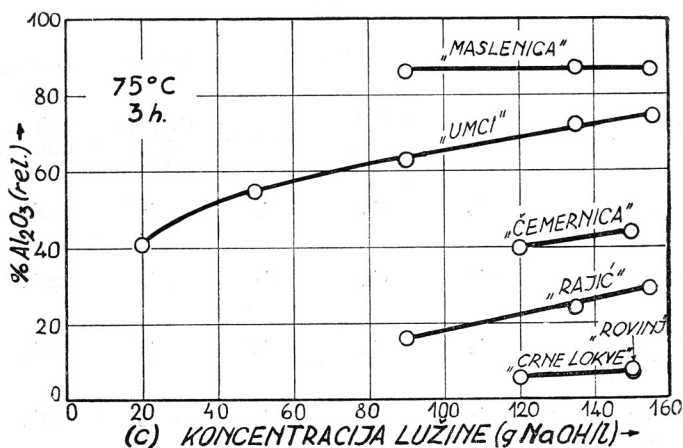
TABLICA II.

Nalazišta		Drniš — Dalmacija			Bosna	Herceg.	Istra
Ležaj		»Umci«	»Masle- nica«	»Rajić«	»Čemer- nica«	»Crne Lokve«	»Rovinj III«
Kemijska analiza	% SiO <sub>2</sub>	1'6	4'3	0'4	0'5	2'5	0'7
	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19'2	20'4	22'7	19'6	25'2	26'8
	% TiO <sub>2</sub>	2'4	2'4	3'3	2'6	3'1	3'2
	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50'7	47'1	60'7	65'4	54'1	56'6
	% (+H <sub>2</sub> O)	25'0	25'1	12'8	12'3	12'7	12'0
	% CO <sub>2</sub>	0'7	0'5	0'4	0'3	0'4	0'1
	% hum. tvari	0'1	0'1	0'1	0'2	0'3	0'1
Rentgenska analiza	Hidrargilit	1	1	—	—	—	—
	Bemit	2	3	1	1	1	1
	Getit	4	2	3	—	3	3
	Hematit	3	—	2	2	2	2
	Kaolinit	—	4	—	—	—	—

nica« ne bi dakle smjelo doći uopće do otapanja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a kod hidrargilitno-bemitnog »Umci« ne bi se smjelo kod rezultata ništa izmijeniti. Rezultati, s potrebnim podacima, prikazani su u tablici III.

Ni ovakvim načinom rada ne mijenja se u biti slika, što su je dali prijašnji pokusi. Hidrargilit iz boksita »Umci« otopio se neznatno manje, ali se iz boksita »Čemernica« i opet otopilo 31,40% prisutnog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Napominjemo, da je krivulja zasićenja za bemit, kojom smo se kod ovih pokusa služili, dobivena s boksitom iz kalunškoga ležišta<sup>13</sup>, koji je kod orijentacionih pokusa selektivnog otapanja hidrargilita<sup>2</sup> bio dao pozitivan rezultat.

Uzmemo li, prema sl. 3., podatke o raščinjanju boksita »Maslenica«, »Umci«, »Crne Lokve« i »Rovinj«, koji odgovaraju za koncentraciju lužine



Sl. 3. Zavisnost otapanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz boksita »Maslenica«, »Umci«, »Čemernica«, »Rajić«, »Crne Lokve« (ordinata) od koncentracije lužine (apscisa). Simboli:  $F(C)_{T,\tau}$

Abb. 3. Die Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Herauslösung aus dem Bauxit »Maslenica«, »Umci«, »Čemernica«, »Rajić« »Crne Lokve« und »Rovinj« (Ordinate) von der Konzentration der Lauge (Abszisse).

TABLICA III.

T	95°C				
$C_{\text{baux}}$	20 g/l				
$\tau$	6 h	24 h.	24 h.	24 h.	
$C_L$	gNa <sub>2</sub> O/l	200	200	200	200
	gAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /l	172	172	143	172
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rel.	71'9	71'5	72'5	31'4	
baux.	»Umci«			»Čemernica«	

140 g NaOH/l, i provedemo li dalje računsku analizu, uzimajući u obzir i netopljivi silikat u crvenom mulju (o tome vidi kasnije), dobivamo rezultate koji zadovoljavaju. Takve bismo rezultate vjerojatno dobili i za ostala dva boksita, da smo ispitali i područje nižih koncentracija lužine, u kojemu bi trebala biti tražena infleksija krivulje. Mi to nismo činili zbog toga što su



ovi pokusi već dokazali, da se kod razliĉnih vrsta boksita (pa ĉak i iz istog bazena) podruĉja infleksije, kojima je definirano potpuno selektivno otapanje hidrargilita, ne nalaze u istom koncentracionom intervalu. Zbog toga je nemoguće dati jednostavan propis, pa metoda selektivnog otapanja (u ovom obliku) gubi svoje praktiĉno znaĉenje. Istodobno su ovi pokusi dokazali, da ta metoda daje rezultate s toĉnošću kvantitativne kemijske analize boksita (kod boksita »Maslenica« na pr. apsolutna su odstupanja triju mjerenja, navedenih u sl. 3., od prosjeĉne vrijednosti:  $\pm 0,0\%$ ,  $+ 0,2\%$  i  $- 0,1\%$ ), pa drȳimo (suprotno zakljuĉku Karšulina i Lahodnyja<sup>6</sup>), da ova metoda moȳe sluȳiti za egzaktnu kvantitativnu analizu mineralnog sastava boksita. Glavni je nedostatak te metode ĉisto praktiĉne, a ne teoretske naravi, jer su aluminatne luȳine nastale otapanjem malih koliĉina hidrargilita potpuno u stabilnom podruĉju. Za odreĉivanje infleksionog intervala (bilo to i »zgodnim odabiranjem vremena otapanja«<sup>6</sup>) potreban je naime niz pokusa, što isuviše komplicira metodu, a da bismo je mogli predloȳiti (u ovom obliku) za primjenu u praksi.

Pokusi, o kojima smo do sada govorili, potvrdili su hipotezu o uloȳi i vaȳnosti sekundarne strukture boksita<sup>3</sup>. Pod tim izrazom podrazumijevamo skup fiziĉkih svojstava aluminijske komponente u boksitu, koji su nezavisni od njezina kristalnog oblika. Ispitivanje zavisnosti  $F(\tau)_{C,T}$  kod razliĉnih koncentracija luȳine i kod temperature od oko  $70^{\circ}\text{C}$  (ĉime se automatski dobije i zavisnost  $F(C)_{T,\tau}$ ), kakvo je ovom prilikom djelomiĉno primijenjeno, zapravo je ispitivanje sekundarne strukture boksita. Zato će ovi rezultati biti drugom prilikom tumaĉeni posebno s toga stanovišta.

### B. Maksimalno otapanje aluminijevih hidroksida

Toĉnost metode selektivnog otapanja, kako smo je prikazali u prethodnom poglavlju, temelji se jedino na potpunom otapanju samo hidrargilita, dakle na promjeni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nastojeći da postavljeni problem riješimo jednostavnim kemijskim putem (a toĉnost toga puta već smo dokazali), pokušali smo doći do valjanog rezultata i pokusima, kod kojih bismo aluminijsku komponentu boksita otopili maksimalno, t. j. uvijek sav hidrargilit i što više bemita. Pri tome nam nisu bili dovoljni samo već prije spomenuti analitiĉki podaci, pa smo morali odrediti i gubitak ȳarenjem kod boksita i crvenoga mulja. Izraĉunavajući ne samo promjenu kod  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zbog otapanja, već i istodobnu promjenu u gubitku kod ȳarenja, mogli bismo iz tih dviju (»otopljenih«) veliĉina jednostavnim raĉunom dobiti koliĉinu hidrargilita, odn. i bemita u boksitu. Pri tome se pojavljuju još neka pitanja, koja smo nastojali riješiti narednim pokusima.

Ispitali smo najprije, što sve moȳe utjecati na promjenu gubitka kod ȳarenja izvan samog otapanja aluminijevih hidroksida. Raĉunavajući, da ćemo zbog što potpunijeg otapanja aluminijevih hidroksida (jer to poveća va toĉnost metode), raditi kod temperature vrijenja, ispitali smo kako se kod boksita »Umci« mijenja gubitak pri ȳarenju nakon 5-satnoga kuhanja u vodi (uz kljuĉanje). Raĉena su dva paralelna pokusa, i to tako, da su oba uzorka, pošto su kuhana i ofiltrirana, ostavljena 20 h da se suše kod  $105^{\circ}\text{C}$ , zajedno s dva uzorka sirova boksita. Nakon sušenja sva su ĉetiri uzorka ȳarena zajedno, i rezultati su prikazani u tablici IV.

TABLICA IV.

		»UMCI« (baux.)	
		Original.	+ H <sub>2</sub> O 100°C, 5 h.
(+ H <sub>2</sub> O)	1	23'96%	24'20%
	2	24'04%	24'24%
	F	24'00%	24'22%

Držali smo, da možemo na temelju ovog orijentacionog pokusa, unatoč razlici od 0,2% (koja bi se duljim sušenjem vjerojatno dala umanjiti, i koja je ionako reda veličine pogreške metode alkalnog raščinjanja), nastaviti pokuse u započetom smjeru.

Druga mogućnost neželjenog utjecaja na gubitak kod žarenja leži u djelotvornoj dehidraciji željeznih minerala prisutnih u boksitu. R. Broz<sup>4</sup> navodi u svojoj radnji, da se željezni hidroksid nije mijenjao pri kuhanju u natrijevoj lužini. Böhm<sup>14</sup> je kod temperature od 150°C u lužini dobio getit iz Fe(OH)<sub>3</sub>-gela, pa je getit prema tome pod tim uvjetima još stabilan. Iako su temperature dehidracije prirodnih željeznih hidroksida još više, adsorptivnu (odn. uklopljenu) vodu otpuštaju ti spojevi kontinuirano već i poslije 100°C. U sklopu nekih ranijih ispitivanja bili su u Institutu za lake metale izvedeni pokusi, kojima je provjerenno vladanje limonita i hidrohematita u uvjetima alkalnog obrađivanja kod 160°C. Nismo stoga ovog puta to posebno ispitivali uz uvjete, koji su drugačiji, ali blaži (temperatura vrijenja). Navodimo ovdje pokus s limonitom. 100 g uzorka (koji smo dobili susretljivošću ing. Jurkovića iz Mineraloškog zavoda Tehničkog fakulteta, za što mu se ovom prilikom zahvaljujemo) bilo je stavljeno s 3 l lužine koncentracije 457 g NaOH/l u autoklav i zadržano u njemu, uz miješanje, 4 h kod temperature od 160°C. Nakon toga je postupak do analize tekao kao i kod raščinjanja boksita<sup>13</sup>. Djelomična kemijska analiza, i rentgenografska analiza sirovog uzorka i produkta, dana je u tablici V.

Kvalitativno (R. A.) se, dakle, nije ništa promijenilo. Gledano kvantitativno, došlo je do neznatnog smanjenja prisutne vode, koje praktički ne utječe na konačni rezultat naše metode. To onda pogotovo vrijedi kod nižih temperatura, kakve smo u svim ostalim pokusima ovdje upotrebljavali (cca 120°C).

Utley<sup>9</sup> je detaljno ispitivao organsku tvar boksita, te je utvrdio, da se radi o huminskim spojevima. Prilikom svojih eksperimenata upotrijebio je za kvantitativno otapanje tih spojeva iz boksita natrijevu lužinu; pritom on spominje i industrijsku praksu alkalnog raščinjanja boksita, u kojoj dolazi do nagomilavanja organskih tvari u lužini, jer se ona iz boksita neprestano otapa. Držimo

TABLICA V.

	Limonit	
	Original.	+NaOH (475 g/l) 160°C, 4 h.
(+ H <sub>2</sub> O)	11'96%	11'40%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85'9 %	86'4 %
SiO <sub>2</sub>	0'27%	0'07%
Rentg. anal.	Getit	Getit

stoga, da ni u crvenim muljevima kod naših pokusa nema više organskih tvari, odnosno, da i eventualno zaostale količine možemo zanemariti.

Budući da se CO<sub>2</sub> u boksitu najvećim dijelom nalazi u CaCO<sub>3</sub>, razumljivo je, da će umjesto njega u mulju biti, zbog kaustifikacije Ca(OH)<sub>2</sub>, koji će kod žarenja otpuštati vodu u količini ekvivalentnoj CO<sub>2</sub> iz boksita, pa to treba uzeti u obzir kod kasnijeg iskorišćivanja analitičkih podataka dobivenih kod pokusa.

Posljednje pitanje, koje je još trebalo riješiti, pitanje je, kako se vladaju Si i Ti u boksitu kod alkalnog raščinjanja. Već smo više puta citirali<sup>2, 3</sup> i drugdje izvore, po kojima se Si iz boksita nalazi vezan u kaolinitu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), a ovdje samo napominjemo, da je i tu činjenicu konstatirao već R. Broz<sup>4</sup>. Kaolinit obrađen u autoklavu (cca 180°C) s aluminatnom lužinom, prelazi u spoj sastava 2Na<sub>2</sub>O · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, koji se i kod normalne temperature dobije reakcijom vodenog stakla s aluminatnom lužinom<sup>15</sup>. Schneiderhöhn<sup>16</sup> je računskom obradbom nekih ranijih radova o djelovanju NaOH kod 100—220°C na kaolin utvrdio, da nastaju spojevi sastava Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O. Upotrijebimo li umjesto NaOH vodeno staklo, povećat će se udio SiO<sub>2</sub> na 4 mola. Zaključili smo, dakle, da u našem slučaju ne možemo upotrebiti prvu formulu Na-Al-silikata, jer je u njoj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zastupan jače vjerojatno zbog aluminatne lužine, u kojoj se taj spoj nastao, kao što u drugom slučaju postoji, vjerojatno, analogan utjecaj s obzirom na Si. Budući da je u posljednjoj formuli molarni udio H<sub>2</sub>O nedefiniran, morali smo izravnim pokusom s kaolinitom ispitati, u koji oblik prelazi kaolinit pri obrađivanju u lužini kod temperature vrijenja. U tablici VI. navedena je analiza sirovog kaolinita (dobivenog od ing. Piljak, za što joj se ovdje zahvaljujemo) i produkta dobivenog 3-satnim obrađivanjem 60 g kaolinita u 0,4 l lužine koncentracije cca 400 g NaOH/l kod temperature vrijenja (cca 120°C).

TABLICA VI.

	Kaolinit			
	Original.		+ NaOH (~ 400 g/l) ~ 120°C, 3 h.	
	%	mol	%	mol
Na <sub>2</sub> O	—	—	17'6	0'90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38'1	1'00	32'1	1'00
SiO <sub>2</sub>	46'6	2'08	38'0	2'01
(+H <sub>2</sub> O)	12'3	1'83	7'6	1'34

Po ovim posljednjim rezultatima možemo zaključiti, u saglasnosti sa spomenutom Schneiderhöhnovom<sup>16</sup> formulom, da je i u natrijevu aluminijevu silikatu, koji nastaje kod obrađivanja kaolinita u lužini, molarni omjer SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 : 1, t. j. kao i u kaolinitu, a SiO<sub>2</sub> : Na<sub>2</sub>O da dolazi u omjeru 2 : 1. Za molarni smo koeficijent H<sub>2</sub>O na temelju ovih rezultata stavili x = 1.

Kod preračunavanja analiza crvenih muljeva, dobivenih kasnijim pokusima, ustanovili smo, da prema formuli Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O pripada prisutnom siliciju praktički sav Na<sub>2</sub>O iz crvenog mulja, tako da ne preostaje ni izdaleka dovoljna količina Na<sub>2</sub>O, koja bi eventualno morala odgovarati formuli NaHTiO<sub>3</sub>. Nije do sada razjašnjeno u kojem se obliku u crvenom mulju<sup>17</sup> nalazi titan, a naši dosadašnji pokusi nisu dovoljni za definitivno rješenje tog pitanja. Na osnovu analize rezultata naših pokusa došli smo ipak do zaključka, da se Ti u boksitu nalazi vjerojatno u spoju, koji ne utječe na veličinu gubitka žarenjem boksita, niti se alkalnim raščinjanjem mijenja, pa zato u našim računima ne dolazi direktno u obzir.

Zaključne pokuse pri ovom radu izveli smo raščinjanjem triju uzoraka različnih boksita kod istih uvjeta kao i pri pokusu s kaolinitom. Prvi je uzorak bio »Umci«, dakle boksit s mješavinom hidrargilita i bemita, koji nije imao izraženu infleksiju kod ispitivanja selektivnog otapanja hidrargilita (vidi poglavlje A.). Na ovom smo boksitu provjerili i koliko je minimalno potrebno vremena, da dođe do što potpunijeg otapanja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Drugi je boksit bio tipično hidrargilitan (»Maslenica«) s jasno izraženom infleksijom selektivnog otapanja hidrargilita, a treći je boksit bio čisto bemitni »Rajić«, koji je pokazao znatno otapanje bemita i pod blagim uvjetima. Sva tri uzorka pripadaju različnim ležištima istoga — drniškog — boksitnog područja. Kemijske analize crvenih muljeva tih boksita prikazuje tablica VII.

TABLICA VII.

baux.	»Umci«			»Masle- nica«	»Rajić«
	~400 g NaOH/l, ~100 g baux/l, ~120°C				
C <sub>L</sub> , C <sub>B</sub> , T					
τ	3 h.	6 h.	8 h.	3 h.	3 h.
% SiO <sub>2</sub>	3'0	3'5	4'6	10'3	0'9
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63'8	61'4	64'0	49'2	64'7
% TiO <sub>2</sub>	7'1	7'1	7'3	6'6	10'7
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12'3	12'1	12'6	17'2	15'4
% (+H <sub>2</sub> O)	9'4	8'5(?)	9'1	9'1	6'3
% Na <sub>2</sub> O	1'8	—	2'5	5'0	—

Prije nego prijedemo na konačno računanje rezultata promotrit ćemo najprije kvalitativno neke podatke iz ove posljednje tablice. Tako na pr. udara u oči crveni mulj boksita »Umci« dobiven 6-satnim raščinjanjem. Nismo mogli utvrditi uzrok preniskom gubitku pri žarenju (+H<sub>2</sub>O), pa rezultate toga pokusa ne možemo upotrebiti kod izračunavanja. Naveli smo ih ipak zato, da se vidi, kako je 3-satno raščinjanje dovoljno, te da zaista postoji porast % SiO<sub>2</sub> od 3 do 8 sati, što se može tumačiti naknadnim taloženjem natrijeva aluminijska silikata<sup>17</sup>.

Da izračunamo koliko Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O pripada hidrargilitu, a koliko bemitu, treba najprije da odredimo — na temelju kem. analize boksita i crvenog mulja — koliko je otopljeno Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, koji pripada svom hidrargilitu i topljivom bemitu. Tu ćemo vrijednost označivati sa: Al<sub>2</sub>O<sub>3(Σ)</sub> = Al<sub>2</sub>O<sub>3(h)</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3'(h)</sub>. Druga je veličina, koju dobijemo na temelju istih analiza, H<sub>2</sub>O, koji pripada otopljenom hidrargilitu i bemitu: H<sub>2</sub>O<sub>Σ</sub> = H<sub>2</sub>O<sub>(h)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>'(h)</sub>. Općeniti prikaz cjelokupnog računanja popratit ćemo odmah praktičnim primjerom s rezultatima, koji se odnose na 3-satno raščinjanje boksita »Umci«. (Vidi tabl. II. i VII.).

a) Izračunavanje Al<sub>2</sub>O<sub>3(Σ)</sub>

U boksitu se nalazi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u hidrargilitu, bemitu i kaolinitu. Zbog jasnoće ćemo i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz kaolinita podijeliti na dio, koji će prijeći u netopljivi silikat u crvenom mulju (Al<sub>2</sub>O<sub>3''(Si)</sub>) i topljivi dio (Al<sub>2</sub>O<sub>3'(Si)</sub>):

$$Al_2O_{3(B)} = Al_2O_{3(h)} + Al_2O_{3'(h)} + Al_2O_{3''(Si)} + Al_2O_{3'(Si)} + Al_2O_{3'(Si)} \quad (1)$$

U crvenom mulju nalazit će se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od neotopljenog bemita i neotopljenog Na-Al-silikata. Množenjem tih vrijednosti s omjerom  $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  u boksitu i crvenom mulju ( $f_{\text{Fe}} = \% \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{B}) : \% \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{M})$ ) dobivamo veličine, koje odgovaraju veličinama u boksitu, pa možemo pisati:

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{M} \rightarrow \text{B}) = \text{Al}_2\text{O}'_{3(\text{b})} + \text{Al}_2\text{O}''_{3(\text{Si})} \quad (2)$$

Iz (1) i (2) se dobije:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3(\Sigma) &= \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{h})} + \text{Al}_2\text{O}'_{3(\text{b})} = \\ &= [\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{B})} - (\text{Al}_2\text{O}'_{3(\text{Si})} + \text{Al}_2\text{O}''_{3(\text{Si})})] - [\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{M} \rightarrow \text{B})} - \text{Al}_2\text{O}''_{3(\text{Si})}] \end{aligned} \quad (3)$$

Jednadžba (3) praktički znači, da od ukupnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u boksitu treba najprije odbiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , koji pripada kaolinitu. Od ukupnog  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u crvenom mulju odbije se pak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  iz Na-Al-silikata; dobivenu vrijednost preračunavamo na boksit množeći sa  $f_{\text{Fe}}$ , i zatim odbijemo od  $\text{Al}_2\text{O}_3$  izračunanog na početku za boksit (vidi tabl. VII. i II.):

$$50,7 - 0,85 \times 1,6 = 49,3\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ u hidrargilitu i bemitu boksita.}$$

$$12,3 - 0,85 \times 3,0 = 9,7\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ u neotopljenom bemitu iz crvenog mulja.}$$

$$9,7 \times 19,2/63,8 = 2,9\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ u neotopljenom bemitu iz mulja preračunano na boksit.}$$

$$\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3(\Sigma)} = 49,3 - 2,9 = \boxed{46,4\% \text{Al}_2\text{O}_3} \text{ u otopljenom hidrargilitu i bemitu.}$$

#### b) Izračunavanje $\text{H}_2\text{O}(\Sigma)$

Gubitak pri žarenju kod boksita ( $+\text{H}_2\text{O}$ ) sastoji se od: vode hidrargilita, bemita (topljivog i netopljivog), željeznog hidroksida, odnosno oksida, kaolinita (otopljenog i neotopljenog),  $\text{CO}_2$  i od huminskih tvari:

$$\text{H}_2\text{O}(\text{B}) = \text{H}_2\text{O}_{(\text{h})} + \text{H}_2\text{O}'_{(\text{b})} + \text{H}_2\text{O}''_{(\text{b})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Fe})} + \text{H}_2\text{O}'_{(\text{Si})} + \text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})} + \text{CO}_2 + \text{hum. tv.} \quad (4)$$

Od toga će u crvenom mulju sačinjavati gubitak kod žarenja ( $+\text{H}_2\text{O}$  crvenog mulja) voda neotopljenog bemita, željeznog hidroksida, odnosno oksida, Na-Al-silikata i  $\text{H}_2\text{O}$  od kaustificiranih karbonata boksita, što možemo, sve preračunano s  $f_{\text{Fe}}$  na boksit, pisati:

$$\text{H}_2\text{O}(\text{M} \rightarrow \text{B}) = \text{H}_2\text{O}''_{(\text{b})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Fe})} + \text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})} + \text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2) \quad (5)$$

Iz (4) i (5) dobijemo:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\Sigma) &= \text{H}_2\text{O}_{(\text{h})} + \text{H}_2\text{O}'_{(\text{b})} = [\text{H}_2\text{O}(\text{B}) - \\ &- (\text{H}_2\text{O}'_{(\text{Si})} + \text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})} + \text{CO}_2 + \text{hum. tv.})] - [\text{H}_2\text{O}(\text{M} \rightarrow \text{B}) - (\text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})} + \text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2))] \end{aligned} \quad (6)$$

U drugoj uglatoj zagradi jednadžbe (6), koja se odnosi na podatke o crvenom mulju, imamo i vrijednost  $\text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)$ . Budući da se ta vrijednost ionako dobije računski iz  $\text{CO}_2$  boksita, možemo je odmah prebaciti u prvu uglatu zagradu, koja se odnosi na podatke o boksitu:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O}(\Sigma) &= [\text{H}_2\text{O}(\text{B}) - (\text{H}_2\text{O}'_{(\text{Si})} + \text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})} + \text{CO}_2 + \text{hum. tv.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{CO}_2)] - \\ &- [\text{H}_2\text{O}(\text{M} \rightarrow \text{B}) - \text{H}_2\text{O}''_{(\text{Si})}] \end{aligned} \quad (7)$$

Prema ovoj posljednjoj jednadžbi treba gubitak kod žarenja boksita ( $+\text{H}_2\text{O}$ ) povećati za  $\text{H}_2\text{O}$ -ekvivalent  $\text{CO}_2$  i umanjiti za sumu vode iz kaolinita,  $\text{CO}_2$  i huminskih tvari, pa od dobivene vrijednosti odbiti razliku između gubitka kod žarenja ( $+\text{H}_2\text{O}$ ) i vode Na-Al-silikata crvenog mulja (preračunano na boksit):

$$\begin{aligned} 25,0 + 0,41 \times 0,7 &= 25,3\% [\text{H}_2\text{O}_{(\text{B})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{CO}_2)}] \\ 0,30 \times 1,6 &= 0,5\% \text{H}_2\text{O} \text{ iz kaolinita} \\ &0,7\% \text{CO}_2 \\ &0,1\% \text{hum. tv.} \end{aligned}$$

$25,3 - 1,3 = 24,0\%$  H<sub>2</sub>O (vrijednost prve uglate zagrade u 7)  
 $9,4 - 0,15 \times 3,0 = 8,9\%$  H<sub>2</sub>O u spojevima crvenog mulja osim Na-Al-silikata.  
 $8,9 \times 19,2/63,8 = 2,7\%$  H<sub>2</sub>O u spojevima c. m. osim Na-Al-sil. prer. boks.

$$\boxed{\text{H}_2\text{O}(\Sigma)} = 24,0 - 2,7 = \boxed{21,3\% \text{H}_2\text{O}} \text{ iz otoplj. hidrar. i bemita}$$

c) *Konačni rezultat*

Premda se pod analizom mineralnog sastava podrazumijevaju količine pojedinih minerala u boksitu, ovdje ćemo konačno izračunavanje izvesti s obzirom na količine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O pojedinih aluminijskih minerala, jer je to zgodnije za prikazivanje rezultata u našem slučaju. Potpuno analogni račun možemo izvesti i tako, da stehiometrijske omjere računamo na sumu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O; tako ćemo izravno dobiti postotak hidrargilita, odnosno bemita.

Rješenje postavljene problema počiva na činjenici, da se alkalnim raščinjanjem otopio iz boksita sav hidrargilit i dio bemita. Vrijednosti Al<sub>2</sub>O<sub>3(Σ)</sub>, koja tome odgovara, pripada H<sub>2</sub>O<sub>Σ</sub>. Na temelju tih dviju veličina i stehiometrijskih omjera Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O u trihidroksidu i monohidroksidu možemo postaviti ovu jednadžbu:

$$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{h})} \cdot f_3 + (\text{Al}_2\text{O}_{3(\Sigma)} - \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{h})}) \cdot f_1 = \text{H}_2\text{O}(\Sigma), \quad (8)$$

gdje f<sub>3</sub>, odnosno f<sub>1</sub> znače omjer H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za trihidroksid, odnosno monohidroksid. Ako ovu jednadžbu riješimo po Al<sub>2</sub>O<sub>3(h)</sub>, što je u njoj jedina nepoznanica, pa uvrstimo li apsolutne vrijednosti stehiometrijskih omjera, dobit ćemo:

$$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{h})} = 2,84 \cdot \text{H}_2\text{O}(\Sigma) - 0,50 \cdot \text{Al}_2\text{O}_{3(\Sigma)} \quad (9)$$

U primjeru, koji smo odabrali, bit će:

$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{h})} = 2,84 \times 21,3 - 0,50 \times 46,4 = 37,3\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz hidrargilita u boksitu »Umci«. Vrijednost za bemit dobit ćemo odbijanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3(h)</sub> od ukupnog Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz boksita, umanjenog za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaolinita, što je već na početku bilo izračunano:  
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{b})} = 49,3 - 37,3 = 12,0\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iz bemita u boksitu »Umci«.

Na isti smo način izračunali i sve ostale podatke, koji su prikazani u tabl. VIII. Podatke iz poglavlja A. (o selektivnom otapanju hidrargilita) nismo mogli upotrebiti na sličan način, jer smo kod onih pokusa crveni mulj uvijek koagulirali škrobi, što ovdje nismo namjerno činili, kako ne bismo morali ponovno određivati organsku tvar u crvenom mulju.

Iz ove posljednje tablice možemo razabrati, da se rezultati dvaju pokusa, koji su zapravo paralelni pokusi na boksitu »Umci« (premda im je vrijeme raščinjanja različito), razlikuju za cca 0,6%, što bi značilo, da će odstupanje pojedinog mjerenja od prosječne vrijednosti biti oko ± 0,3%. Posljednji podatak u ovoj tablici (Δ) predstavlja ostatak od gubitka kod žarenja, koji pripada željeznom oksidu, odnosno hidroksidu. Kod tih spojeva ne postoje stehiometrijski odnosi, jer osim kristalne vode u hidroksidu, vezane po formuli FeOOH (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1H<sub>2</sub>O), susrećemo tu još i neodređenu količinu uklopljene vode (tako i kod Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pa možemo samo kvalitativno zaključivati o ispravnosti rezultata. U boksitu »Umci« i »Rajić« nalazimo smjesu hematita i getita, s nešto više hematita (vidi RA tabl. II.), pa bi preostala voda (Δ) upravo odgovarala toj činjenici, to više, što je Δ kod boksita »Rajić« manji nego kod boksita »Umci«, a to je u saglasnosti sa RA, jer je boksit »Rajić« tipični bemitni boksit s pretežnom količinom hematita. Kod boksita »Maslenica« slaganje je također dobro, jer je Δ veće od količine vode, koja bi odgovarala monohidroksidu željeza, koji je prema RA (vidi tabl. II.) jedino prisutan. Zbog toga i smatramo te rezultate točnijima nego rezultate dobivene selektivnim otapanjem (vidi poglavlje A.),

TABLICA VIII.

Baux.	»Umci«						»Maslenica			»Rajić«		
$C_L, C_B, T$	~400 g NaOH/l, ~100 g baux/l, ~120°C											
$\tau$	3 h.			8 h			3 h.			3 h.		
	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%(+H <sub>2</sub> O)	Σ	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%(+H <sub>2</sub> O)	Σ	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%(+H <sub>2</sub> O)	Σ	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%(+H <sub>2</sub> O)	Σ
Hidrargilit	37'3	19'7	57'0	37'8	20'0	57'8	37'4	19'8	57'2	1'4	0'7	2'1
Bemit	12'0	2'1	14.1	11'5	2'0	13'5	6'0	1'1	7'1	59'0	10'4	69'4
Kaolinit	1'4	0'5	1'9	1'4	0'5	1'9	3'7	1'3	5'0	0'3	0'1	0'4
CO <sub>2</sub> +Hum. tvari	—	(0'8)	—	—	(0'8)	—	—	(0'6)	—	—	(0'5)	—
Σ		23'1			23'3			22'8			11'7	
(+H <sub>2</sub> O) <sub>B</sub>		25'1			25'0			25'1			12'8	
Δ		2'0			1'7			2'3			1'1	

gdje je  $Al_2O_{3(th)} = 39,0$ , iz čega proizlazi, da je  $\Delta = 1,9$ , što je manje od teoretski potrebne vrijednosti za monohidroksid željeza. Skloni smo da te razlike kod tih svojih pokusa prije pripišemo činjenici, da sve analize nije radila ista osoba, negoli netočnosti same metode, jer smo ovdje već u tri navrata pokazali, da odstupanja paralelnih određivanja od prosječne vrijednosti nisu veća od  $\pm 0,3\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aps.).

Upotrebom u praksi provjeravaju se i poboljšavaju analitičke metode. Kod ove naše metode postoje još neispitane mogućnosti pojednostavnjenja i s obzirom na prosječan sadržaj CO<sub>2</sub> i hum. tvari u našim boksitima i u primjeni drugačijih analitičkih metoda za određivanje samo onih komponenata, koje su neophodno potrebne kod izračunavanja rezultata. Nove uzorke boksita treba ionako kemijski analizirati. Zgodnom raspodjelom posla može se paralelno obaviti i sav rad oko određivanja hidrargilita, odnosno bemita alkalnim raščinjavanjem. Bilo bi stoga za praksu korisno, a za nas zanimljivo, kad bi različni analitički laboratoriji provjerili metodu, za koju dajemo ovu jednostavnu uputu:



UPUTA ZA ODREĐIVANJE HIDRARGILITA, ODNOSNO BEMITA U CRVENIM  
HIDRARGILITNO-BEMITNIM BOKSITIMA METODOM ALKALNOG RAŠČINJANJA  
BOKSITA

### 1) Raščinjanje boksita

a) Aparatura: staklena Erlenmeyerova tikvica (500—1000 ccm) od vatrootalnog stakla, koje je i otporno prema lužini, zatvorena gumenim čepom, kroz koji prolazi povratno hladilo. Gdje nema staklene tikvice traženih svojstava, može poslužiti i bilo kakva željezna posuda zatvorena na isti način. Grijanje je izravno (plinsko ili električno).

b) Rad: prema količini boksita, kojim raspolažemo, uzmemo 30—50 g (pripremljenog kao za kem. analizu) i stavimo u 300—600 ccm otopine lužine koncentracije cca 400 g NaOH/l. Smjesu u posudi dobro homogeniziramo miješanjem, da se ne stvore grudice, zatvorimo je povratnim hladilom i izravnim je grijanjem zadržimo na temperaturi vrijenja 3 sata. Reakcionu smjesu razrijedimo nakon toga destiliranom vodom, talog (crveni mulj) zatim još 3—4 puta isperemo vrućom vodom dekantiranjem, a onda smjesu prebacimo kvantitativno na Büchenrov lijevak s dvostrukim filtarskim papirom, pa ispiremo dalje vrućom vodom do neutraliteta (reakcija na fenolftalein!). Dođe li prije do peptizacije, prestanemo s ispiranjem, filtrat prokuhamo i vruć propustimo preko taloga na lijevku. Isprani talog ostavljamo cijelu noć, da se suši kod 105°C.

### 2) Analiza boksita

U uzorku boksita, koji je na uobičajeni način pripremljen za analizu i (istodobno s crvenim muljem) osušen kod 105°C, odredimo bilo kojom kvantitativnom analitičkom metodom:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $+\text{H}_2\text{O}$  (guibatak pri žarenju kod 1000°C), te  $\text{CO}_2$  i huminske tvari (vidi u tekstu — eksp. tehn.).

### 3) Analiza crvenoga mulja

Od crvenoga mulja, osušenog i smrvljenog u tarioniku, uzmemo srednji uzorak za analizu, pošto smo ga podvrgnuli kontrolnom sušenju kod 105°C. Istom metodom, kojom je analiziran i boksit, odredimo u crvenom mulju:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $+\text{H}_2\text{O}$ .

### 4) Izračunavanje rezultata

Na temelju podataka kemijske analize boksita i crvenoga mulja dobit ćemo tražene rezultate prema primjeru, koji je prikazan u tekstu.

Zahvaljujemo se kolegama, koji su nam u pojedinim fazama rada pomogli, da se što više približimo željenoj cjelovitosti. Tako je sve rentgenografske analize izradio ing. S. Težak. Određivanja  $\text{CO}_2$  + huminske tvari obavila je ing. I. Marković, a jedan dio crvenih muljeva analizirale su kem. tehn. N. Dadić i M. Bach.

#### LITERATURA

1. J. G. de Weisse, *Les Bauxite de L'Europe centrale (Province dinarique et Hongrie)*, Lausanne 1948.
2. S. Maričić, *Tehnički pregled* 5 (1953) 61.
3. S. Maričić, *Kemija u industriji* 3 (1954) 201.
4. R. Broz, *Tehnički list* 8 (1926) 263, 286.
5. J. Györki, *Földtani Közlöny* 61 (1932) 64.
6. M. Karšulin i A. Lahodny, *Glasnik hem. društva Beograd* 18 (1953) 341.
7. R. H. Black, *Anal. Chem.* 25 (1953) 743.
8. C. Calcolari, *Istituto geofisica, Trieste, Pubblicazioni* 1948.
9. D. Utley, *Ind. Eng. Chem.* 30 (1938) 35.

10. B. Neumann i O. Reinsch, *Z. angew. Chem.* **39** (1926) 1543.
11. S. Nagai, T. Ashara i M. Imai, *J. Ceram. Assoc. Japan.* **51** (1943) 617, cit. prema *C. A.* **45** (1951) 5575 i.
12. M. Karšulin, »CEBA« — *izvještaj* 8. XII. 1947.
13. S. Maričić i M. Mihalič, *Arhiv kem.* **25** (1953) 241.
14. J. Böhm, *Z. anorg. allgem. Chem.* **149** (1925) 212.
15. E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić i V. Matković, *Arhiv kem.* **23** (1951) 82.
16. H. Schneiderhöhn, *Neues Jahrb. Mineral., Geol.; Beilage Bd.* **40** (1915) 189 (cit. prema *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Aluminium* (Teil B), Berlin, 1934).
17. Fulda-Ginsberg, *Tonerde und Aluminium*, I. dio, Berlin 1952.

## ZUSAMMENFASSUNG

### Die quantitative Analyse der mineralogischen Zusammensetzung des Bauxits

#### I. Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Komponente des Bauxits

*S. Maričić, I. Lugar und T. Marin*

Eine quantitative Ermittlung der mineralogischen Zusammensetzung eines Bauxits durch Differentialthermoanalyse mit hohen Anforderungen an die Genauigkeit stößt noch auf sehr große Schwierigkeiten<sup>6</sup>. Die Röntgenanalyse ist besonders für umfangreiche Untersuchungen von neuentdeckten Lagerstätten geeignet und auch relativ rasch durchführbar. Leider sind aber die dabei zu erzielenden Genauigkeiten (diese hängen auch vom Typ der Röntgenapparatur ab) meist auch noch recht unbefriedigend.

Wir stellen uns die Aufgabe die Struktur von Bauxiten durch eine rein chemische Methode zu ermitteln, wobei das Bestreben vorherrschte ohne besondere apparative Hilfsmittel gleichzeitig eine größere Genauigkeit als bei den oben genannten Methoden zu erreichen.

Anfangs wurden Experimente durchgeführt, welche die selektive Trennung von Hydrargillit und Böhmit im Bauxit mittels NaOH-Lösung zum Gegenstand hatten. Es zeigte sich jedoch als äußerst schwierig eine einfache und einheitliche Methode zu finden, die für alle Bauxite anwendbar ist, obwohl in vielen Fällen Genauigkeiten erzielt wurden, die mit der rein chemischen Analyse gut vergleichbar sind. Die Schwierigkeiten, welche sich einer selektiven Trennung von Böhmit und Hydrargillit entgegenstellen, sind in der Hauptsache durch die Verschiedenartigkeit des kristallinen Gefüges von Böhmit in jugoslavischen Bauxiten bedingt.

Bekanntlich ist Hydrargillit in NaOH viel leichter löslich als Böhmit. Durch geeignete Wahl von Konzentration der NaOH-Lösung, Temperatur, Zeit und Mengenverhältnis Bauxit/Lösung kann man erreichen, daß der Hydrargillit selektiv aus dem Bauxit gelöst, der Böhmit jedoch noch nicht angegriffen wird. So kann man aus dem Drniš-Bauxit (Lager »Umci«) auf diese Weise den Hydrargillit selektiv lösen (vgl. Abb. 3). In gleicher Weise läßt sich auch der überwiegend hydrargillitische dalmatinische Bauxit »Maslenica« behandeln (vgl. Abb. 3). Wir waren nun geneigt zu glauben, daß bei den gewählten Reaktionsbedingungen ein rein böhmischer Bauxit von dem Lösungsmittel nicht angegriffen wird. Dies zeigte sich in der Tat bei zwei Beispielen [vgl. Abb. 3 — »Crne Lokve«/Herzegowina und »Rovinj«/Istrien]. Dagegen ging aber bei zwei anderen böhmischen Bauxiten [»Čemernica«/Bosnien und »Rajčić«/Drniš] ein Teil des Böhmits bereits in Lösung. Diese Ergebnisse geben gleichzeitig Hinweise für die Wichtigkeit der Sekundärstruktur eines Bauxits. Es wird zu einem späteren Zeitpunkt zu dieser Frage noch eingehender Stellung genommen.

Bei den weiteren Experimenten wurde so verfahren, daß Hydrargillit und ein Anteil von Böhmit durch einen Aufschluß weitgehend aus dem Bauxit gelöst wurde. Arbeitsvorschrift: 30—50 g Bauxit werden mit 300—600 cm<sup>3</sup> siedender NaOH-Lauge (cca. 400 g NaOH/l) 3 Stunden lang behandelt. Nach dem Auswaschen des Rot-schlammes bis zur Neutralität wird bis zur Gewichtskonstanz bei 105<sup>0</sup> getrocknet und analysiert.

Aus den chemischen Analysen von Bauxit und Rotschlamm lassen sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Sigma$ ) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Sigma$ ) ermitteln. (Das sind die Werte, welche dem gänzlich herausgelöstem Hydrargillit und dem teilweise gelöstem Böhmit entsprechen). Mit Hilfe dieser beiden Werte kann man leicht rechnerisch (Gl. 9) den Anteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welcher im Hydrargillit vorhanden ist, bestimmen. Das angeführte Rechenbeispiel im Text bezieht sich auf Bauxit Drniš—»Umci« — Tab. II und VII (3 h). Bei der Ausführung der Rechnung sind folgende Umstände zu beachten: (Diese lassen sich teilweise aus den vorliegenden Versuchen feststellen)

1) Im Bauxit ist das  $\text{SiO}_2$  in der Regel als Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) vorhanden, welcher sich mit  $\text{NaOH}$  unter den genannten Umständen in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  umwandelt.

2) Die Eisenhydroxyde bzw. Oxyde (Goethit bzw. Limonit, Hämatit bzw. Hydrohämatit) sind keinen Veränderungen unterworfen. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für Ti.

3) Die organische Substanz aus dem Bauxit wird praktisch mit  $\text{NaOH}$  ganz herausgelöst<sup>9</sup>, während sich die Karbonate kaustifizieren.

Bei der Rotschlammanalyse wird nur  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der Glühverlust bestimmt, während man beim Bauxit auch noch den anorganisch und organisch gebundenen Kohlenstoff ermitteln muß. Alle Bestimmungen mit der genannten Methode kann man gleichzeitig mit der Bauxitanalyse durchführen. Die erreichbare Genauigkeit beträgt  $\pm 0,3\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (absolut).

INSTITUT FÜR LEICHTMETALLE  
ZAGREB, KROATIEN, JUGOSLAVIEN

Eingegangen am 19. März 1954