

Uvjeti raščinjavanja boksita Bayerovim postupkom i topljivost aluminijske komponente boksita

S. Maričić i M. Mihalić*

Institut za lake metale, Zagreb

Priljeno 23. oktobra 1953.

Ovaj rad prikazuje već prije najavljene pokuse, kojima je korigirana jedna prethodna teoretska analiza ovisnosti ekonomike u tvornici, koja proizvodi glinicu Bayerovim postupkom, o uvjetima raščinjavanja boksita, ako su autoklavi grlo proizvodnje. Rezultati su potvrdili činjenicu, da je stupanj iskorištenja Al_2O_3 iz boksita toliko bolji (kod temperature $170^{\circ}C$), koliko je koncentracija lužine veća, bez obzira na konačni molarni omjer ($Na_2O:A_2O_3$) i mineralni sastav boksita. Osim korištenja ovih rezultata u tehnološke svrhe dobiveni su iz njih i teoretski podaci, naročito vrijedni kod tumačenja strukture aluminatnih otopina. Ukazano je na potrebu određivanja izotermi otapanja hidrargilita i bemitu u natrijevoj lužini kod temperatura iznad $100^{\circ}C$.

UVOD

Iz jednog prethodnog rada¹ može se vidjeti, da u tvornici, koja proizvodi glinicu po Bayer-ovu postupku, a u kojoj su autoklavi grlo proizvodnje, ekonomičnost i njezin kapacitet mogu paralelno porasti, upotrebe li se kod raščinjavanja veće koncentracije lužina ili manji konačni molarni omjeri ($Na_2O_{s1} : Al_2O_3$) od uobičajenih, ili i jedno i drugo. Pritom je bilo pretpostavljeno, da stupanj iskorištenja Al_2O_3 iz boksita ostaje isti bez obzira na uvjete raščinjavanja, s napomenom, da konačni izvod treba korigirati prema rezultatima eksperimenata, budući da je poznato, da taj stupanj iskorištenja i te kako zavisi od uvjeta raščinjavanja. S tim je neposrednim praktičkim zadatkom ovaj rad i bio započet.

EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

Eksperimentalna je tehnika kod takvih pokusa poznata, pa se o njoj obično i ne piše detaljnije. Iznijet ćemo ovdje samo neke primjedbe, koje mogu biti od koristi i od važnosti pri upoređivanju rezultata različitih autora. Pokuse smo vršili u laboratorijskom autoklavu zapremnine 7 l, s mehaničkim miješanjem (mješalica U-oblika) od 30/o/min. Konstrukcija autoklava je omogućavala pražnjenje odozdo ventilom, koji je direktno zatvarao dno, tako da se pri otvaranju automatski razbijala eventualno stvorena kora nad ispusnim otvorom. Grijanje je autoklava bilo plinsko, što se pokazalo kao vrlo praktično za održavanje konstantne temperature (uz pažljiv rad $\pm 0,5^{\circ}C$).

Poznato je, da je za raščinjavanje po Bayerovu postupku mjerodavna temperatura reakcione smjese², pa smo naročito obratili pažnju na način mjerenja temperature, koji može biti uzrok znatnim razlikama³ u rezultatima. Termometar se nalazio u željeznom ulošku, koji je uranjao u reakcionu smjesu. Osim toga je manometrom paralelno mjeren i tlak.

* Kod pokusa su sudjelovali i kem. tehn. Nevena Dadić i Marija Bach.

Obratili smo naročitu pažnju pripremi reakcione smjese, te smo prethodnim miješanjem lužine i boksita pažljivo uklonili sve stvorene grude, a posudu isprali ostatkom čiste lužine. Isto je toliko važan i način uzimanja srednjeg uzorka nakon raščinjavanja. Pošto bi autoklav bio potpuno ispran, spojena je voda od ispiranja s glavnom količinom reakcione smjese. Zatim smo uz neprekidno miješanje uzimali pipetom iz donjih slojeva tri puta po 100 ccm smjese.

Radi što boljeg i lakšeg ispiranja crvenog mulja treba ga ireverzibilno koagulirati, a to smo učinili dodatkom određene količine škrobi⁴. Mulj, koji je bio ispran do neutralnosti, osušen je kod 105°C i smrvljen, pa je ponovo uzet srednji uzorak, koji smo nakon sušenja analizirali uobičajenim analitičkim metodama tehničke kemijske analize, kojom je analiziran i ispitivani boksit (Al_2O_3 je određivan iz sume oksida).

Konačni rezultat pokusa smo prikazali kao stupanj iskorištenja. Ima više mogućnosti za računanje ove veličine iz podataka kemijske analize boksita i crvenog mulja⁵. Razlike nastaju zbog toga, što se za bazu računanja može uzeti ukupni Al_2O_3 u boksitu, ili ta vrijednost umanjena za količinu Al_2O_3 vezanu u netopljivom silikatu crvenog mulja, a to je na svaki način teoretski opravdanije zbog netopljivosti tog silikata. U praksi se za računanje te vrijednosti upotrebljavaju različiti empirijski faktori. Zbog toga je upoređivanje rezultata različitih autora otežano, a katkada i nemoguće⁶. Kod naših smo računanja pošli od činjenice, da se SiO_2 u boksitu nalazi u kaolinitu³, a u crvenom mulju u obliku natrijeva-aluminijeva silikata ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁷. Za svaki je konkretni pokus bilo izračunano koliko je Al_2O_3 vezano u ovom posljednjem spoju, te je ta vrijednost (preračunano na boksit) odbijena od ukupne količine Al_2O_3 u boksitu, i na tako dobivenu veličinu računano onda % otopljenog Al_2O_3 (stupanj iskorištenja).

Kod nekih je pokusa namjesto crvenog mulja analizirana titrimetrijski lužina nakon raščinjavanja⁸. Iako točnost ove metode nije provjerena za šire područje koncentracija i molarnih omjera, dobiveni rezultati zadovoljavaju, jer su relativne prirode.

PRIKAZ REZULTATA

U pretežnom broju pokusa upotrebljen je drniški boksit ležišta Kalun. Odabrali smo ovu vrstu boksita, jer je poznato, da se relativno najteže raščinja od svih jugoslavenskih boksita, pa će prema tome i dobiveni rezultati biti donja granica. Osim toga je to jedno od najpoznatijih i najstarijih ležišta drniškog bazena, koje većim dijelom, iako je na izmaku, opskrbljuje tvornicu glinice u Lozovcu.

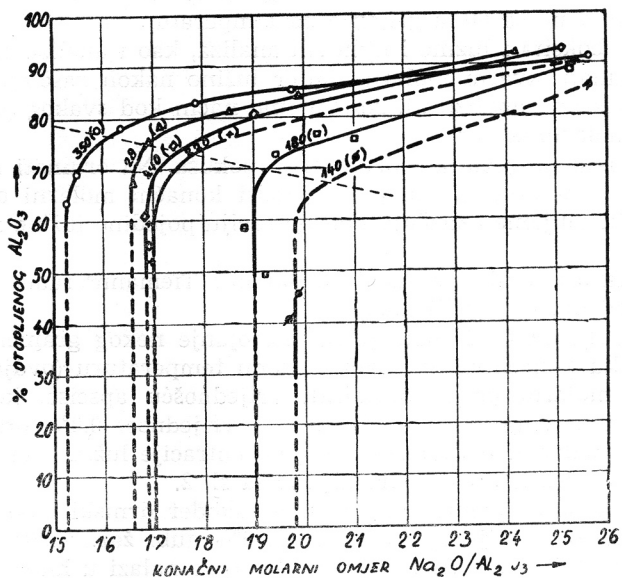
Srednji uzorak tog kalunskog boksita imao je ovaj kemijski sastav: 19,49% gub. žar., 1,50% SiO_2 , 20,9% Fe_2O_3 , 3,15% TiO_2 , 54,0% Al_2O_3 . Metodom selektivnog alkalnog otapanja, koja se upravo provjerava, utvrđeno je, da 21,0% boksita pripada hidrargilitičnom Al_2O_3 .

Boksit je samljeven na granulometrijski sastav optimalan za dekantaciju crvenog mulja⁷ i upotrebljen u pokusima u sirovu stanju (osušen na zraku: 1,5% grube vlage).

Lužina za raščinjavanje bila je pripravljena otapanjem pogonskog aluminijskoga hidroksida u tehničkoj NaOH. Od koncentrirane smo otopine (molarnog omjera $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,8$) zatim razređivanjem dobili otopine različitih koncentracija prema potrebi.

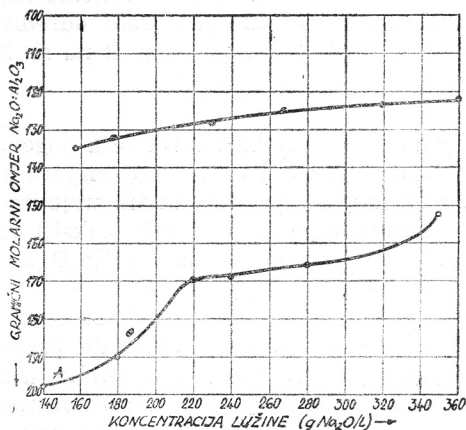
U prvoj seriji pokusa ispitivali smo utjecaj količine boksita na stupanj iskorištenja, kod raščinjavanja s jednom određenom koncentracijom lužine. Poveća li se količina boksita, postiže se smanjenje konačnog molarnog omjera u lužini nakon raščinjavanja, t. j. povećanje koncentracije Al_2O_3 u njoj.

Temperatura raščinjavanja kod svih ovih pokusa je bila 170°C, a odabrana je tako, da pritisak ne bude veći od oko 6 atp, koliko je dopušteno u nekom



Sl. 1. Ovisnost stupnja iskorištenja Al_2O_3 iz boksita (ordinata) o konačnom molarnom omjeru ($Na_2O : Al_2O_3$) u lužini nakon raščinjanja (apscisa) kod raznih koncentracija lužine za raščinjanje i temperature $170^{\circ}C$.

Fig. 1. The relation between the extractibility of bauxite (ordinates) and final caustic ratio ($Na_2O : Al_2O_3$) after digestion (apscae) for various concentrations of digestion caustic at $170^{\circ}C$.



Sl. 2. Ovisnost graničnog molarnog omjera (ordinata) o koncentraciji lužine (apscisa) kod raščinjanja bemitičnog (krivulja A) i hidrargilitičnog boksita (krivulja B) uz temperaturu $170^{\circ}C$.

Fig. 2. The relation between the limiting caustic ratio (ordinates) and the caustic concentration (apscae). Curve A and B were obtained by digesting bauxite containing predominately boehmite and gibbsite resp., at $170^{\circ}C$.

pogonskom autoklavu. Iz sličnih je razloga vrijeme zagrijavanja reakcione smjese bilo određeno sa 60, a grijanje na temperaturi od 170° C sa 30 minuta.

Iz količine boksita i lužine i njihovih analiza, kao i analize crvenog mulja, može se izračunati stvarni molarni omjer lužine nakon raščinjanja, a da ne treba lužinu posebno analizirati. Na taj smo način kod svakog pokusa izračunali konačni molarni omjer.

Slika 1 prikazuje rezultate prve serije pokusa. Na ordinati se nalazi stupanj iskorištenja u procentima, a na apscisi konačni molarni omjer. Brojke na pojedinim krivuljama označuju koncentraciju pojedine lužine za raščinjanje ($\text{g Na}_2\text{O}_{s1}/1$).

Sličnu ovisnost sa sl. 1 našao je nedavno i Tiemann⁹ radeći s drugačijim boksitima i pod drugim prilikama.

Oblik krivulje sa sl. 1 ukazuje na postojanje nekog graničnog molarnog omjera za svaku koncentraciju lužine i danu temperaturu (ovdje 170° C). Taj smo granični molarni omjer definirali vrijednošću apscise, koja se dobije ekstrapolacijom krivulje za danu lužinu na vrijednost 0,0% ordinate. Nanošenjem ovih vrijednosti u zavisnosti od koncentracije lužine, na koju se pojedina krivulja odnosi, dobiva se krivulja A sa sl. 2.

U drugoj je seriji pokusa upotrebljen također drniški boksit, ali drugog ležišta (Maslenica), kemijskog sastava: 25,10% gub. žar., 4,30% SiO_2 , 20,4% Fe_2O_3 , 2,40% TiO_2 i 47,1% Al_2O_3 ; 39,7% Al_2O_3 se nalazi u hidrargilitu.

Ova se serija od prethodne razlikovala u tome, što je vrijeme zagrijavanja bilo najmanje moguće (20 min.), a samo grijanje na 170° C 60 min., te što je molarni omjer lužina za raščinjanje bio 4,84.

Minimalni teoretski molarni omjer u lužini nakon raščinjanja može biti 1,00, pa je kod ovih pokusa i bilo stavljeno toliko boksita, da bi konačni molarni omjer morao (teoretski) biti 1,00. Time se nalazimo na onom području krivulje sa sl. 1, koje ekstrapolacijom daje granični molarni omjer, a to i želimo dobiti. Broj pokusa je time smanjen, a vrijeme skraćeno analiziranjem samo aluminatne lužine nakon raščinjanja, radi određivanja graničnog molarnog omjera. Rezultat je prikazan krivuljom B na sl. 2.

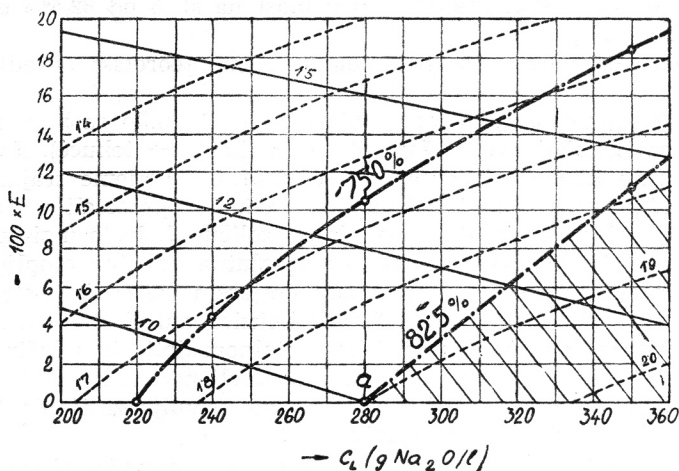
DISKUSIJA

U citiranom radu¹ uzet je kao baza računanja pogon, koji raščinja boksit lužinom koncentracije 280 g $\text{Na}_2\text{O}_{s1}/1$ i molarnog omjera 3,8, odnosno konačnog 1,90. Iz sl. 1 se može vidjeti, da se pod takvim uvjetima uz temperaturu od 170° C postiže stupanj iskorištenja (za kalunski boksit) od 82,5%. Uz isti stupanj iskorištenja, ali koncentraciju od 350 g $\text{Na}_2\text{O}_{s1}/1$ postiže se molarni omjer 1,78.

Iz teoretskog grafa 1. citiranog rada¹ prikazali smo ovdje na sl. 3. samo područje, koje nas neposredno interesira. Ordinata predstavlja mjeru ekonomičnosti, t. j. pojeftinjenje proizvodnje u procentima, a apscisa koncentraciju lužine za raščinjanje. Crtkane se linije odnose na konstantne molarne omjere, a izvučene na faktor povećanja proizvodnje. Punktirana linija spaja na tom grafu točke s uvjetima raščinjanja (koncentracija lužine i molarni omjer), koji daju osnovni stupanj iskorištenja (82,5%). Prema tome će za sve kombinacije molarnih omjera i lužine za raščinjanje ispod ove granične linije (šrafirano područje) vrijediti teoretski izvodi iz prijašnje publikacije, ako se za bazni slučaj (a) uzme u račun 82,5%-tni stupanj iskorištenja. U tom će području

ekonomski efekt biti uvijek bolji, nego što ga određuje ordinata na sl. 3, a najmanje takav biti će na graničnoj liniji. Druga punktirana linija ograničava pak područje, u kojem izvod vrijedi uz 75⁰/₀-tni stupanj iskorištenja.

Konačno se može teoretska temeljna jednadžba (cit. 1, jedn. 9.) korigirati uvođenjem stupnja iskorištenja na idući način. Smanjenjem stupnja iskorištenja Al₂O₃ iz boksita raste potrebna količina boksita po jedinici finalnog proizvoda, a time i svi troškovi oko operacije u vezi s boksitom. Iz grupe vari-



Sl. 3. Ovisnost stupnja ekonomičnosti (ordinata) o koncentraciji lužine za raščinjanje (apscisa) uz konstantne konačne molarne omjere (crtkane krivulje) i s naznačenim pravcima konstantne proizvodnje, te eksperimentalno ograničenim područjem, u kojem dijagram vrijedi za minimalni stupanj iskorištenja u točki a (krivulja 82,5% odn. 75%).

Fig. 3. The relation between the economy-factor (ordinates) and the concentration of the digestion caustic (apscissae) for constant final caustic ratios (dotted curves), with assigned constant-production-lines and experimentaly limited area for a given minimum extractibility at point a (82,5% resp. 75%).

jabilnih troškova¹ bit će to: boksit, orašasti ugljen, dio pregriijane pare i električne energije, te koagulator crvenog mulja. U slučaju b (koji se razlikuje po uvjetima raščinjanja od onog, koji je uzet kao baza) treba izraz za varijabilne troškove množiti s faktorom

$$F_i = \frac{i_a}{i_b} \cdot \frac{v_i}{v_u} \tag{1}$$

gdje je i_a/i_b omjer stupnjeva iskorištenja za slučaj a i b, a v_i/v_u omjer troškova naprijed nabrojanih operacija i ukupnih varijabilnih troškova. Na taj će način temeljna jednadžba 9 iz rada¹ glasiti sada:

$$E = \left[1 - \frac{1}{F_i} \right] - k \left[\frac{1}{F_i} - \frac{C_a \cdot M_a}{C_b \cdot M_b} \right] + p \left[\frac{1}{F_i} + \left(\frac{C_b - C_m}{C_a - C_m} \cdot \frac{C_a \cdot M_a}{C_b \cdot M_b} \right) \right] \tag{2}$$

Iz rezultata prikazanih na sl. 1 izlazi još osnovni zaključak, da je stupanj iskorištenja toliko bolji, koliko je koncentracija lužine veća. (Jedino se krivulja za 350 g Na₂O₃₁/l križa s drugima, i to u području, koje nije od interesa za praksu. Do toga je moglo doći možda i zbog djelomične pogreške jednoga

od dva pokusa, koji nisu imali potpuno isti početni molarni omjer lužine za raščinjanje). Osim toga se još zaključuje, da količina boksita stavljena u reakcioni sistem, ne smije prijeći neku granicu, jer iza toga dolazi do naglog smanjenja stupnja iskorištenja (vidi crtkanu liniju sl. 1).

Što se tiče praktične strane pitanja, može se reći na temelju nekih pokusa tehnološko-praktične naravi, koji ovdje nisu navedeni, da će za prosjek jugoslavenskih boksita, te jednosatno zagrijavanje i jednosatno raščinjanje na temperaturi od cca 175° C, granična vrijednost na sl. 3 od 82,5% ustvari biti najmanje 90%.

U drugom dijelu ove diskusije pokušat ćemo teoretski obraditi izložene rezultate.

Postojanje graničnog molarnog omjera sa sl. 1, kako smo ga ovdje definirali, može se tumačiti ravnotežom otapanja (kruto → tekuće). Imamo li u sistemu dovoljnu količinu boksita, da se u kratko vrijeme trajanja pokusa aluminatna lužina zasiti aluminijskom komponentom, preostali se boksit ne će moći više raščiniti, pa svako dalje povećanje količine boksita u sistemu dovodi do naglog pada stupnja iskorištenja, jer apsolutna količina otopljenog Al_2O_3 (određena koncentracijom, t. j. molarnim omjerom zasićenja) ostaje ista. U neraščinjenom, ili djelomično raščinjenom boksitu nalazi se preostala aluminijska komponenta (kruto), koja se, iako u stalnom doticaju s lužinom (tekuća faza), više ne otapa, pa je prema tome uspostavljena ravnoteža kruto/tekuće. Zato se krivulja A sa sl. 2 može shvatiti kao krivulja zasićenja aluminatne lužine kod 170° C u određenom slučaju.

Slično je i s krivuljom B sa sl. 2, jer je na temelju prije rečenog i količine boksita u sistemu kod svakog pokusa (kako je već navedeno, stavljeno je toliko boksita, da bi konačni molarni omjer teoretski morao biti 1,00) bilo uvijek dovoljno aluminijske komponente, da dođe do zasićenja.

Razlike između ovih dviju krivulja potječu od razlika u mineralnom sastavu ispitivanih boksita. Spomenuto je, da 21,0% kalunskog boksita pripada hidrargilitičnom dijelu Al_2O_3 . Kod pokusa, u kojem je (iz prve serije pokusa na kalunskom boksitu) bilo otopljeno najmanje Al_2O_3 , otopljeno je upravo 21,0%, pa, dakle, sav preostali Al_2O_3 pripada bemitu. (Ni rentgenografski nije mogao biti identificiran hidrargilit u crvenom mulju iz tog pokusa).* Kod svih je ostalih pokusa stupanj iskorištenja bio veći, te je u tim slučajevima bila pogotovu izlužena hidrargilitična komponenta (i jedan dio bemitične). Prema tome je krivulja A sa sl. 2 u principu ravnotežna krivulja otapanja bemit → aluminatna lužina za 170° C.

Od boksita iz Maslenice je naprotiv samo 3,8% bemitični Al_2O_3 , dok je preostali Al_2O_3 u hidrargilitu (i kaolinitu). U ovom nizu pokusa ni onda, kad je bilo otopljeno najviše Al_2O_3 , još uvijek nije bio otopljen sav hidrargilit, što vrijedi onda pogotovu za sve ostale rezultate. Iz toga izlazi, da se krivulja B sa sl. 2 može smatrati ravnotežnom krivuljom otapanja hidrargilit → aluminatna lužina za 170° C. Granična temperatura hidrotermalnog prijelaza hidrargilit/bemit je 155° C¹⁰. Unatoč tome, što je temperatura kod naših pokusa bila prema navedenom podatku u području stabilneta bemita, nije vjerojatno, da je došlo do hidrotermalnog prijelaza hidrargilit/bemit zbog relativno kratkog vremena,¹⁰ u kojem je naš sistem bio kod 170° C, kao i zbog toga, što je i ova

* Zahvaljujemo se ing. S. Težaku, koji je izvršio rentgenografsku analizu crvenih muljeva.

temperatura blizu spomenute granice. Konačno ostaje kao činjenica izrazito bolja topljivost u slučaju B, koja može biti jedino posljedica već poznate bolje topljivosti hidrargilita. Uz pretpostavku, da je čak i veći dio preostalog hidrargilita prešao u bemit (rentgenografskih snimaka, za ovaj slučaj, nažalost nemamo), stanje otopine fiksirano u početku procesa, kada se hidrargilit otopio, ne može time biti izmijenjeno u suprotnom smjeru.

Dakako da tehnika našeg rada ne dopušta tvrdnju o teoretskoj ispravnosti i kvantitativnoj točnosti ovih krivulja topljivosti. Ono, što se međutim ni preciznijim metodama ne bi smjelo izmijeniti, je različiti karakter tih dviju ovisnosti.

Budući da ni krivulja topljivosti hidrargilita nema maksimuma, to znači, da će i za hidrargilitične boksite vrijediti pravilo, da je pod takvim uvjetima raščinjanja stupanj iskorištenja uvijek veći, ako je koncentracija lužine veća.

Tumačenje kvalitativnih razlika kod dobivenih krivulja zahtijeva opširniji eksperimentalni materijal i dublji studij, koji svakako vodi k rješenju pitanja o strukturi aluminatnih otopina koncentracionog područja obuhvaćenog ovim pokusima.

Zasada se može reći samo malo i općenito. Tako se na pr. ističu apsolutno niže vrijednosti za krivulju zasićenja za bemit u poređenju s hidrargilitom. Budući da se pod tim uvjetima diaspor praktički uopće ne otapa^{5c}, možemo ovu smanjenu topljivost pripisati razlikama u kristalnoj strukturi samog bemita, odnosno hidrargilita. Međutim, osim ove apsolutne razlike, krivulje su i kvalitativno drugačije.

Hidrargilit se, na primjer, to bolje otapa, što je koncentracija lužine veća, pa se to može jednostavno tumačiti povećanjem koncentracije (aktivne) OH⁻ komponente. (Ustvari bi molarni omjer zasićenja morao biti neovisan o koncentraciji, ako bi joj topljivost hidrargilita bila upravo proporcionalna). Kod bemita, međutim, dolazi prvo do naglog porasta topljivosti (do 220 g Na₂O/l), zatim je taj porast znatno polaganiji (približno proporcionalan konc. lužine), da se konačno opet poveća (iznad 300 gr Na₂O/l). To navodi na pomisao, da je »otpornija« kristalna struktura bemita »omogućila« da dođu do izražaja i promjene u lužini (porastom koncentracije i alkalne i aluminijske komponente). Dok se mjesta porasta topljivosti kod ove krivulje mogu kvalitativno tumačiti kao i prije, infleksiono područje pokazuje međutim djelovanje nekog suprotnog faktora u otopini. U tom pogledu preostaje mogućnost postojanja takvih statističkih asocijacija aktivne (lužnate) i pasivne (aluminijske) komponente u otopini, kojima može djelomično biti blokirano djelovanje prve zbog povećanja koncentracije druge. Na taj način, unatoč apsolutnom povećanju OH⁻ koncentracije, njezino je djelovanje relativno smanjeno, dok opet (nakon infleksije krivulje A slika 2) ne prevlada ponovo utjecaj visoke OH⁻ koncentracije.

Dosad je objavljeno relativno malo radova o izotermama topljivosti aluminijskih hidroksida u lužini, a ono što je objavljeno, pretežno obrađuje topljivost hidrargilita^{11, 12}. Čini se, da bi upravo paralelno određivanje te topljivosti za bemit i hidrargilit kod temperatura iznad 100°C dalo vrijedne podatke potrebne kod tumačenja strukture aluminatnih otopina.

ZAKLJUČCI

1) Eksperimentalno je određeno područje praktične primjene analize ovisnosti ekonomike pogona o uvjetima raščinjanja boksita po Bayeru za slučaj, kad su autoklavi tvornice glinice grlo proizvodnje.

2) Potvrđena je činjenica, da je pod uvjetima »evropskog Bayerova postupka« stupanj iskorištenja boksita kod raščinjanja bolji, koliko je koncentracija lužine za raščinjanje veća. Na temelju rezultata ekonomske analize i ovih eksperimenata moguće je ukloniti grlo proizvodnje kod autoklava bez novih dodatnih investicija.

3) Kao eksperimentalni prilog ispitivanju strukture koncentriranih aluminatnih otopina korišteni su rezultati tumačenjem otapanja hidrargilita i bemita u aluminatnoj otopini kod 170°C.

LITERATURA

1. S. Maričić i I. Dvornik, *Tehnički pregled*, poseban broj Instituta za lake metale, oktobar 1952, str. 16.
2. B. Neumann i O. Reinsch, *Z. angew. chem.* **39** (1926) 1543.
3. E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić, S. Maričić i S. Ferjančić, *Tehnički pregled*, poseban broj Instituta za lake metale, oktobar 1952, str. 12.
4. I. Dvornik i E. Herrmann, *Kolloid-Z.* **182** (1952) 75.
5. a) Fulda-Ginsberg, *Tonerde und Aluminium*, Berlin 1951; b) J. de Lapparent, *Ann. mines* **5** (1949) 6; c) A. A. Delyanis, *Metall u. Erz* **34** (1937) 476.
6. S. Maričić, »Kristalni oblik aluminijeva hidroksida u boksitu i raščinjanje boksita po Bayerovu postupku«, *Tehnika* (1953) u štampi.
7. E. Herrmann, I. Dvornik, O. Korelić i V. Matković, *Arhiv kem.* **23** (1951) 82.
8. E. Herrmann, *Arhiv kem.* **21** (1949) 218.
9. T. D. Tiemann, *J. Metals* **3** (1951) 389.
10. A. W. Laubengayer i R. S. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 247.
11. F. F. Volf i S. I. Kuznecov, *Zhur. Priklad. Khim.* **26** (1953) 298.
12. E. Herrmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, u štampi.

ABSTRACT

The Extractibility of Bauxite by Bayer Process and the Solubility of Aluminium Component

S. Maričić and M. Mihalić

In a previous publication¹ a theoretical analysis of the problem was performed resulting in the following equation:

$$E = 1 - \left(k \cdot \frac{C_a \cdot M_a}{C_b \cdot M_b} \right) - v - \left(p \cdot \frac{C_b - C_m}{C_a - C_m} \cdot \frac{C_a \cdot M_a}{C_b \cdot M_b} \right) \quad (a)$$

where E = the price difference in cases a and b divided by the price in case a ; k , v and p = constant expenses, variable expenses, and expenses for concentrating the caustic liquor, respectively ($k + v + p = 1$); C_a and C_b = concentrations of caustic soda solutions in cases a and b , resp.; C_m = concentration of caustic soda solution after precipitation of aluminium hydroxide; M_a and M_b are factors depending on the final molar ratio for the two cases. This equation shows that the economic efficiency (E) of the process can be increased by increasing the concentration of caustic liquor keeping the final molar ratio constant (if $k/p \geq C_m/C_a - C_m$). However, this equation was derived on the assumption that the extractibility of bauxite does not change. This condition is, of course, not fulfilled in practice. It was necessary, therefore, to perform some experiments the results of which are reported in the present paper.

The results shown in Fig. 1 support the assumption that the extractibility increases with increasing concentration of the caustic solution regardless of the final molar ratio. The limiting molar ratios are obtained by extrapolating the curves to (Fig. 1) the zero extractibility. If these limiting values are plotted against the concentration of the caustic solution a curve shown in Fig. (A) is obtained. On the basis of the mineral composition of bauxite and the analysis of the red mud it can be

concluded that this curve represents the saturation curve for the system boehmite \rightarrow aluminate solution. Similarly, curve B in Fig. 2. represents the saturation curve for them system gibbsite \rightarrow aluminate solution at the same temperature (170°C).

From the technological point of view one can use the experimental results shown in Fig. 1. to correct the equation (a). The correction factor (F_i ; see the equation 1 in the Croatian text) is defined as the product of the extractibility ratio (i_i/a_i) and the production costs ratio (= production costs depending on the extractibility divided by the total variable costs). The corrected equation is given in the Croatian text (2).

The curve marked 82.5% (Fig. 3) shows the limit below which the extractibility exceeds 82.5% if at the point a the extractibility is 82.5%.

There are also some theoretical conclusions which may be drawn from Fig. 2. First, it seems that the quantitative differences between the two curves are caused by the differences in the crystal structure of boehmite and gibbsite^{3c}. Second qualitative differences in Fig. 2 may be ascribed to the changes in structure of the aluminate solution. The gibbsite structure which is »weak« does not register changes in aluminate solution except the constant increase of the solubility with increasing concentration of the caustic solution. The boehmite lattice is »more sensitive«. Every increase in OH^- concentration (i. e. the active component of the solution) has a strong influence on the solubility of boehmite in the range from 140 to 220 g $\text{Na}_2\text{O}/1$ (see Fig. 2). The inflection of curve A could have been caused by a factor which works against the caustic component. As a tentative explanation it can be assumed that the ratio of both components in this region is such that the active component (OH^-) is blocked by the Al-component. With increase in OH^- -concentration (above 300 g $\text{Na}_2\text{O}/1$) the influence of the active component predominates again causing a further increase in solubility of boehmite.

The authors believe that the determination of solubility curves for gibbsite and boehmite at high temperatures ($> 100^\circ\text{C}$) could give useful data for elucidation of the structure of aluminate solutions.