

TEHNOLOŠKI ČLANCI

Istraživanja dekantacije »crvenog mulja« drniškog boksita

E. HERRMANN, I. DVORNIK, O. KORELIĆ i V. MATKOVIĆ

Upotrebom drniškog boksita kod alkalnog raščinjavanja po Bayer-u nastupaju znatne poteškoće. One sastoje u tome, što se nakon reakcije u autoklavu i razrjeđivanja reakcione smjese taloženje crvenog mulja odvija suviše polagano i neravnomjerno, zbog čega se znatno smanjuje produkcija. Poteškoće pri dekantaciji crvenog mulja dadu se protumačiti mehanizmom reakcije raščinjavanja boksita, te ne predstavljaju svojstvo tvari nego svojstvo stanja. Na temelju ovog zaključka mogu se odrediti takvi reakcioni uslovi, koji omogućuju nesmetani tok agregiranja čestica crvenog mulja u grublje čestice, čime se postiže znatno ubrzanje procesa taloženja. Navest ćemo i u daljnjem diskutirati mnogobrojne faktore, koji utječu na dekantaciju crvenog mulja.

UVOD

Kod studija teoretskih osnova Bayer-ovog postupka nailazi se na niz interesantnih problema, od kojih su samo pojedini bili predmet sistematskih ispitivanja¹⁾. Najveći broj radova, koji su objavljeni u literaturi, odnose se uglavnom na tehnička i ekonomska pitanja ovog procesa. Beljajev²⁾ je učinio prvi pokušaj, da na pretežno naučnoj bazi prikaže osnove dobivanja glinice. Iz njegove se knjige najbolje vidi, koliko je otvorenih pitanja ostalo u istraživanjima na tom području.

Pokusi, o kojima se u ovoj radnji govori, odnose se na proces dekantacije crvenog mulja u aluminatnoj lužini u okviru Bayer-ovog postupka. Poznato je, da se po Bayer-u osušeni i sitno samljeveni boksit raščinjava pod tlakom sa tzv. »povratnom aluminatnom lužinom«. Kod toga aluminijevi hidroksidi prelaze u otopinu stvaranjem natrijevog aluminata. Netopivi sastojci boksita, od kojih jedan dio reagira u čvrstoj fazi sa lužinom za raščinjavanje, stvaraju agregate. Ovako nastali agregati se u tehničkom rječniku nazivaju »crveni mulj«.

Nakon što je boksit raščinjen, slijedi razrjeđivanje reakcione smjese sa dvostrukim ciljem: olakšanje odjeljivanja crvenog mulja dekantacijom i smanjenje topivosti $Al(OH)_3$ u otopini, čime se opet omogućuje izdvajanje hidrata glinice procesom izlučivanja. Iskustva iz industrijske prakse pokazuju, da neke vrste boksita prouzrokuju poteškoće pri odjeljivanju crvenog mulja od aluminatne lužine. Drniški boksit je između jugoslavenških boksita naročito karakterističan za ovakvo ponašanje. Kod toga je vrijedno primijetiti, da ovaj boksit pokazuje vrlo nejednake brzine talo-

¹⁾ O teoretskim osnovama procesa izlučivanja usp. E. Herrmann i J. Stipetić, Rad Jugosl. akad. (u štampi).

²⁾ A. J. Beljajev, Metalurgija legkih metalov (rus.) Moskva 1946.

ženja. Ova je činjenica bila dragocjena uputa u istraživanjima, jer se jaka kolebanja ne mogu svesti na svojstvo tvari, već na svojstvo stanja.

Izraz »dekantacija crvenog mulja« potječe iz tehničke prakse. U ovoj ćemo ga radnji upotrebljavati u tom smislu, da pod njim obuhvatimo sve pojave i procese, koji dovode do taloženja crvenog mulja u aluminatnoj otopini i koji na taj proces utječu.

Potrebno je oštro razlikovati sedimentacioni od dekantacionog procesa.³⁾ Za brzinu padanja čestica oblika kugle u tekućem mediju vrijedi Stokes-ov zakon, koji se može teoretski izvesti:

$$v = \frac{2g}{9\eta} a^2 (\rho - \rho_0) \dots \dots \dots (1)$$

gdje je a radius čestice, ρ njena gustoća, η viskozitet medija, ρ_0 gustoća medija. Stroga primjena jednadžbe (1) vezana je za stanovite pretpostavke. Između dispergiranih čestica ne smiju djelovati ni privlačne ni odbojne sile. Čestice ne smiju koagulirati, t. j. mora se raditi u mediju bez elektrolita. Nasuprot tome kod sistema crveni mulj u aluminatnoj lužini radi se o mediju, koji je jaki elektrolit, a uzrokuje, da se proces dekantacije sastoji iz dva određena dijela, koje treba međusobno oštro razlikovati:

a) proces agregacije (koagulacije) t. j. spajanje manjih čestica u veće agregate.

b) padanje agregiranih čestica pod utjecajem sile teže.

Premda se pojam koagulacije prema definiciji Smoluchovskoga⁴⁾ odnosi na sva prelazna stanja, kod kojih se kinetički neovisni pojedini elementi spajaju u kinetički jedinstvene agregate, a mogu se razlikovati kontinuirani od diskontinuiranih procesa koagulacije⁵⁾ mi ćemo taj pojam kod ovog problema namjerno izbjegavati radi toga, što se riječ koagulacija do sada u literaturi upotrebljavala pretežno za označavanje prijelaza pravog sola u gel. Međutim kod procesa agregiranja crveni se mulj već na početku dekantacije nalazi u stanju gela.

Oštro razlikovanje procesa dekantacije, o kome je riječ, od procesa sedimentacije ima utoliko svoje naročito značenje, što se kod dekantacije u prvom redu ide za tim, da se postigne nesmetano i brzo agregiranje pojedinih čestica crvenog mulja u veće agregate. Stoga je polazna točka naših ispitivanja bio studij svih pojava, koje igraju odsudnu ulogu pri agregaciji crvenog mulja.

Iz nekoliko činjenica, koje ćemo navesti, moglo se naslutiti, da je problem dekantacije ovdje usko vezan za reakcioni mehanizam pri raščinjavanju boksita u autoklavu. Tako je analiza preparata crvenog mulja sa stijenke i zmiye za grijanje autoklava pokazala sasvim drugačiji analitički sastav nego prosječni preparat; kod pojave peptizacije mulja pri ispiranju, isprane su se frakcije također znatno razlikovale u sastavu. Istovremeno smo ustanovili, da se reakcije, koje utječu na dekantaciju, odigravaju već kod zagrijavanja autoklava. Ovi su rezultati dali široku bazu za naučno istraživanje.

³⁾ Usp. E Herrmann, Teška industrija, br. 1—2 (1950) 14.

⁴⁾ M. v. Smoluchovski, Physik. Z. 17 (1916) 557, 585.

⁵⁾ A. v. Buzagh, Kolloidk. Dresden u. Leipzig 1936.

OPIS METODIKE ISTRAŽIVANJA

Obzirom na tehnički značaj problema, kod istaživanja smo se strogo držali okvira Bayer-ovog procesa. Kao sirovina za pokuse služio je drniški boksit slijedećeg sastava (sušen kod 110°C): gub. žar. = 18,42%, SiO_2 = 2,20%, Fe_2O_3 = 22,80%, TiO_2 = 3,53%, CaO = 0,28%, V_2O_5 = 0,16%, P_2O_5 = 0,14%, Cr_2O_3 = 0,08%, Mn_2O_3 = 0,13%, SO_3 = 0,05%, Al_2O_3 = 52,21%. Kao lužina za raščinjavanje služila je tzv. »povratna aluminatna lužina«, čija se koncentracija Na_2O kretala u granicama od 270 do 300 g/l. Pretpokusima je bilo utvrđeno, da unutar ovog koncentracionog područja ne postoji utjecaj na dekantaciona svojstva crvenog mulja. Pod »povratnom aluminatnom lužinom« podrazumijevaju se takve otopine, koje kod Bayer-ovog postupka preostaju iza procesa izlučivanja, te se zatim ponovo koncentriraju na 43°Bé. Molarni omjer Al_2O_3 : Na_2O povratne aluminatne lužine iznosi oko 1 : 3,8. Kod pokusa smo upotrebljavali kako čistu aluminatnu lužinu (pripravljenu otapanjem aluminijskog griza u NaOH), tako i pogonsku lužinu⁶⁾ (sa onečišćenjima kao što su Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CrO_4 , NaVO_4 , Na_3PO_4 , SiO_2 i organske tvari). Na taj način utvrđen je utjecaj stranih soli na dekantaciona svojstva. Ovaj je utjecaj znatan, ali ne igra glavnu ulogu.

a) *Pokusi u autoklavu.* Prije raščinjavanja smo boksit sušili kod 300°C 20 minuta, a zatim u kugličnom mlinu tako sitno samljeli, da ostatak na situ od 900 M/cm² nije iznosio više od 3—4%. Nakon termičke obrade boksit je još imao gubitak žarenjem od 12,8%. Pošto na dekantaciona svojstva utječe također i veličina zrna samljevenog boksita, izveli smo također pokuse sa raznim veličinama zrna. Kod toga su došle u obzir kako pojedinačne frakcije prosijanog boksita, tako i smjesa zrna raznih veličina.

Za pokuse je služio laboratorijski autoklav na električno grijanje, od oko 5 l radnog volumena, sa uređajem za miješanje. Boksit i aluminatnu lužinu smo miješali u takvom omjeru, da je nakon raščinjavanja postignut molarni omjer Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,9. Pri tome treba uzeti u obzir, da kod temperature raščinjavanja od 180°C, u otopinu prelazi 90% glinice sadržane u boksitu. Mijenjanjem remenica mogli smo podesiti uređaj za miješanje (koji se pokreće elektromotorom preko transmisije) na razne brzine okretanja propelera u autoklavu (21, 28, 62, 100 i 200 o/min). Brzina okretanja vrši naročito kod velikog autoklava (gdje nastupaju velike obodne brzine) znatnu ulogu, jer ona presudno utječe na reakcioni mehanizam kod raščinjavanja boksita, a time i na stanje nastale galerte crvenog mulja. Zagrijavanje autoklava trajalo je prosječno 130 do 140 minuta. Nakon što je postignuta temperatura od 180°C zadržali smo smjesu u autoklavu još jedan sat uz miješanje.

b) *Mjerenje brzine dekantacije.* Nakon završene reakcije u autoklavu, razrjeđivali smo reakcionu smjesu destiliranom vodom na koncentraciju od 100 g Al_2O_3 /l, a razrjeđivanje uvijek kontrolirali analizom aluminatne otopine (titracija sa n/1 HCl uz upotrebu tropeolina 00 i fenolftaleina kao

⁶⁾ Iz tvornice glinice Lozovac-Sibenik.

indikatora⁷⁾. Kod pojedinih pokusa radili smo također i uz druge koncentracije, što je u rezultatima svaki puta navedeno. Razrjeđenu smo reakcionu smjesu držali za vrijeme izvođenja pokusa u termostatu kod 90°C uz stalno miješanje. Mjerenje brzine dekantacije crvenog mulja vršeno je na taj način, da smo cilindre od jenskog stakla od oko 35 cm visine i 3 cm promjera punili reakcionom smjesom i zatim ih stavljali u termostat pri 90°C. Visina je mulja mjerena svakih 5 minuta. Dobivene rezultate preračunavali smo na volumne procenete sloja mulja prema ukupnom volumenu otopine, zatim unašali u koordinatni sistem u ovisnosti o vremenu.

Pri tome se dobiju hiperbolama slične krivulje, iz čijeg se oblika mogu povući daljnji zaključci o raznim zbivanjima kod dekantacije.

c) *Pokusi sa brašnom kao sredstvom za ubrzanje dekantacije.* Za ubrzanje agregiranja crvenog mulja upotrebljavaju se male količine brašna, koje se dodaju reakcionoj smjesi nakon razrjeđivanja. Kod ovih pokusa upotrijebili smo raženo brašno, koje smo dodatkom destilirane vode razmuljili. Kod nekih pokusa stavljali smo brašno već u autoklav, jer se na taj način postižu također bolji rezultati. Nakon dodatka brašna miješali smo reakcionu smjesu 10 minuta, te zatim njome punili cilindre, u kojima je mjerena dekantacija.

d) *Ispitivanja peptizacije crvenog mulja.* Pokusi o peptizaciji crvenog mulja doprinijeli su mnogo razjašnjenju reakcionog mehanizma kod raščinjavanja boksita kao i poteškoća kod dekantacije. Fenomenološki se kod toga radi o slijedećim pojavama: ako se nakon taloženja dekantacijom u lužini (bez dodatka brašna), preparat crvenog mulja ispere destiliranom vodom, peptizirat će ovaj kod neke određene koncentracije OH-jona. Pri tome se mogu odrediti koncentracije, kod kojih se pojavljuje početni i potpuni efekt peptizacije. Te tzv. »granične koncentracije peptizacije« bitno su ovisne o reakcionim uslovima kod raščinjavanja i o podrijetlu boksita. Peptizacijom se na taj način galerta crvenog mulja može reverzibilno prevesti u stanje sola i odrediti procentualni udio peptizata. Peptizirani dijelovi crvenog mulja, koji se iz galerte odjeljuju na početku, u sredini i na kraju pokusa, razlikuju se po kemijskom sastavu (usporedi tab. 1.). Ova je razlika kod crvenog mulja, koji slabo dekantira, jako izražita. Preparati crvenog mulja, koji slabo dekantiraju, pokazuju nadalje inhomogenitet u analitičkom sastavu. Gornji i donji sloj mulja razlikuju se u analizi, a ta je razlika kod muljeva, koji dobro dekantiraju, mnogo manje izražena.

1) *Određivanje granične koncentracije peptizacije (početni i potpuni efekt).* U menzuru sadržaja 100 ccm otpipetirali smo 10 ccm reakcione smjese iz autoklava, razrijedili je na 50 ccm, te 30 ccm odlili. Na taj je način u menzuri ostalo 4 ccm izvornog uzorka. Preostalih 20 ccm razrijedili smo na 40 ccm (razrjeđenje $\frac{1}{5} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{10}$) te odlili 30 ccm (pri tome smo uvijek čekali na taloženje mulja) nakon čega smo dodali više puta po 10 ccm destilirane vode. Svaki smo puta zabilježili postignuto razrjeđenje ($\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{30}$, $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{50}$). Poslije toga smo odlili do 25 ccm tekućine i ponovno sukcesivno dodavali po pet ccm ($\frac{1}{60}$, $\frac{1}{70}$, $\frac{1}{80}$, $\frac{1}{90}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{110}$, $\frac{1}{120}$). U tom području nastupa već pojava peptizacije. Da bi se

⁷⁾ usp. E. Herrmann, Arhiv kem., 21 (1949) 218.

postigla što veća točnost, izabrani su kod ovih koncentracija što je moguće manji intervali razrjeđivanja. Nastupa li peptizacija na pr. upravo kod razrjeđenja 1:100, odijelje se brza tekućina do 10 cm i doda male količine (1—2 cm) vode, dobro promiješa i sačeka. Za vrijeme taloženja crvenog mulja držali smo menzuru uvijek u termostatu kod 90°C, koju je temperaturu imala i voda za razrjeđivanje.

Na ovaj se način može odrediti koncentracija, kod koje peptizacija počinje i kod koje je ona potpuna. Uz održavanje konstantne temperature, konstantnog vremena i konstantne količine crvenog mulja (vidi Ostwald-Buzàgh-ovo pravilo taloga⁸⁾) ležat će granice pogreške ove metode unutar $\pm 5\%$, što predstavlja dostatnu točnost obzirom na svrhu ispitivanja.

Uzorak se uzima odmah nakon ispražnjivanja autoklava, jer vremenom u crvenom mulju nastaju promjene. Sva ispitivanja odnose se na aluminatnu otopinu molarog omjera $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,9$. Koncentracija otopine kod ispitivanja peptizacije uvijek je izražena u g Al_2O_3/l , dok se koncentracija Na_2O , koja ovoj odgovara, može lako izračunati iz tog podatka.

2) *Određivanje količine suhe tvari u crvenom mulju.* Razrjeđenu reakcionu smjesu filtrirali smo kroz metalno sito, da bi se odijelili grubi dijelovi, otpetirali 50 cm, dodali nešto brašna, te isprali velikom količinom vruće vode, dok voda nije više s fenolftaleinom pokazivala crveno objenje. Nakon toga filtrirali smo kroz Büchner-ov lijevak i sadržaj sa filtra (crveni mulj) sušili kod 110°C do konstantne težine.

3) *Određivanje gela u crvenom mulju.* Udio gela odgovara onom dijelu crvenog mulja, koji može peptizirati (bez dodatka brašna), a određuje se iz razlike: udio suhe tvari — ostatak koji ne peptizira. Za peptizaciju upotrebljavali smo hladnu destiliranu vodu. Odatle smo izračunavali procentni udio gela, prema:

$$\frac{\text{g suhe tvari} - \text{g ostatka}}{\text{g suhe tvari}} \cdot 100$$

Ostatak nakon peptizacije sastoji se iz malih zrna, koja ne pokazuju više nikakova svojstva gela (mulja). Ona čine pravi sediment. Ostatak dobiven ispiranjem razmuljenog boksita odstupa također od prosječnog sastava boksita. Kod preparata sa brašnom događa se potpuno isto, tada peptizira samo onaj dio, koji nije ireverzibilno koaguliran. Dodatkom brašna dolazi do ireverzibilne koagulacije (vidi poglavlje: »Agregativno djelovanje brašna«). Za kontrolu rezultata koagulirali smo peptizirani dio crvenog mulja otopinom NH_4Cl , filtrirali i odvagali. Ova ispitivanja primijenjena su također na hercegovačke (Mostar) i bosanske (Bos. Krupa) boksite.

e) *Ispitivanje mehanizma reakcije kod raščinjavanja.* Iz analize kore crvenog mulja sa stijenke i uređaja za grijanje u autoklavu, te analize različitih frakcija, koje peptiziraju pri ispiranju, pronađeno je, da upravo kretnična kiselina pokazuje složeno ponašanje kod raščinjavanja. Prema ispitivanjima Karšulina, Tomičeve i Lahodny-a⁹⁾ drniški boksit ne sadrži kretničnu kiselinu u slobodnoj, nego u vezanoj formi kao kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Za naše je pokuse bilo stoga važno studirati ponašanje kaolinita kod raščinjavanja s povratnom aluminatnom lužinom. Čisti kaolinit¹⁰⁾ (sastava: gub. žar. = 12,85%, $Al_2O_3 = 40,50\%$, $SiO_2 = 45,90\%$) obrađen je aluminatnom lužinom pod istim uslovima kao što je to u po-

⁸⁾ Wo. Ostwald i A. v. Buzàgh, Kolloid-Z., 41 (1927) 165; 43 (1927) 215; 50 (1930) 65.

⁹⁾ M. Karšulin, A. Tomić i A. Lahodny, Rad Jugosl. akad., 276 (1949) 1.

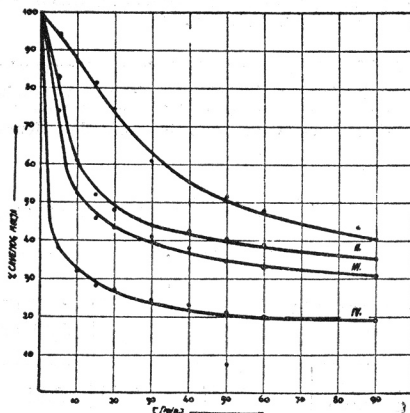
¹⁰⁾ Dobavljen od firme »Elektro-porcelan«, Novi Sad.

glavlju a) opisano. Nakon raščinjavanja talog smo ispirali tako dugo vodom dok voda s fenolftaleinom nije više pokazivala crveno bojenje. Talog smo filtrirali, osušili kod 110°C i analizirali.

Nadalje smo miješali otopine natrijevog silikata različitih koncentracija s otopinama natrijevog aluminata molarnog omjera $Al_2O_3 : Na_2O = 1 : 1,9$, ali različitih koncentracija i pri tom čekali, da se pojavi talog. Utvrdili smo, da talog uvijek nastaje najprije u koloidnim dimenzijama (solovi), a zatim uslijed velike koncentracije OH-jona naglo koagulira. Talog smo ispirali, osušili i analizirali.

PRIKAZ REZULTATA

U slikama 1. i 2. nanoseno je na apscisi vrijeme dekantacije u minutama, a na ordinati procentni udio stupca mulja. Ove slike pokazuju utjecaj veličine zrna samljevenog boksita na brzinu dekantacije.



Sl. 1. Utjecaj umiješanja zrna različite veličine na brzinu dekantacije crvenog mulja (dodatak brašna: 2 g na 16 l razrjedene reakcione smjese).

Krivulja I. Raščinjavanje pogonskom lužinom. Granulometrijska analiza:

> 600 M/cm ²	14,05%
600 - 1000 M/cm ²	7,30%
1000 - 1600 M/cm ²	9,95%
1600 - 5000 M/cm ²	15,95%
< 5000 M/cm ²	52,75%

Krivulja II. Raščinjavanje pogonskom lužinom. Granulometrijska analiza:

< 5000 M/cm ²	100,00%
------------------------------------	---------

Krivulja III. Raščinjavanje pogonskom lužinom. Granulometrijska analiza:

> 1000 M/cm ²	2,70%
1000 - 1600 M/cm ²	16,70%
1600 - 5000 M/cm ²	18,95%
< 5000 M/cm ²	61,40%

Krivulja IV. Raščinjavanje čistom lužinom. Granulometrijski sastav kao kod kriv. III.

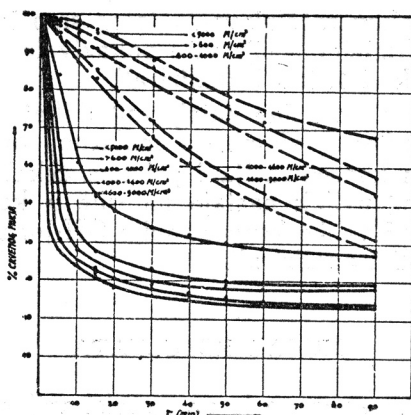
Abb. 1. Einfluss von Kornrössengemischen auf die Dekantationsgeschwindigkeit des Rotschlammes. (Mehlzusatz: 2 g Mehl auf 16 l verd. Reaktionsgemisch)

Kurve I. Aufschluss mit Betriebslauge. (Siebanalyse siehe kroatischer Text.)

Kurve II. Aufschluss mit Betriebslauge. (Siebanalyse siehe kroatischer Text.)

Kurve III. Aufschluss mit Betriebslauge. (Siebanalyse siehe kroatischer Text.)

Kurve IV. Aufschluss mit reiner Lauge. (Siebanalyse wie bei Kurve III.)



Sl. 2. Utjecaj veličine zrna boksita u čistim frakcijama na brzinu dekantacije crvenog mulja.

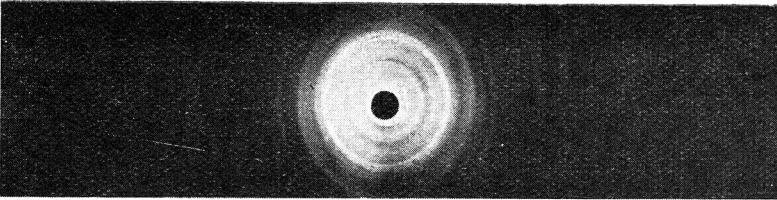
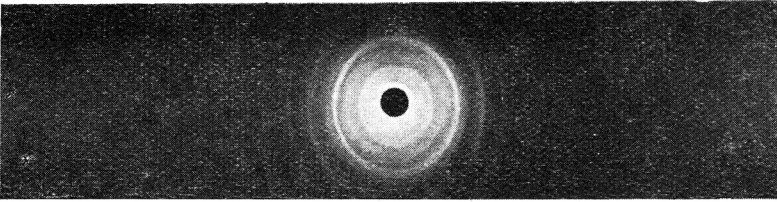
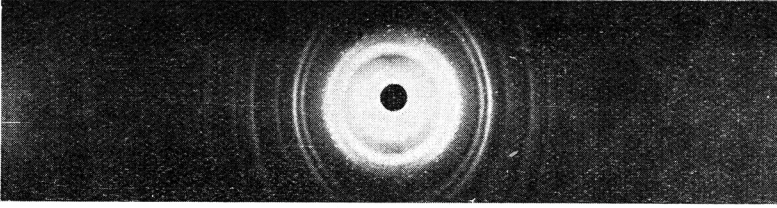
Crkane se krivulje odnose na pokuse bez dodavanja brašna, a izvučene na pokuse, kod kojih je dodano brašno (2 g brašna na 16 l razrijeđene reakcijske smjese). Podaci o veličini zrna pojedinih frakcija su navedeni uz svaku krivulju.

Abb. 2. Der Einfluss reiner Siebfraktionen auf die Dekantationsgeschwindigkeit des Rotschlammes.

Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf Versuche ohne Mehlsatz, die voll ausgezogenen auf Versuche mit Mehlsatz (2 g Mehl auf 16 l verdünntes Reaktionsgemisch). Die verwendeten Siebfraktionen sind jeweils bei den betreffenden Kurve angeführt.

Tab. 1. Rezultati ispitivanja sastava crvenog mulja

Br.	Oznaka preparata		Analiza u %					
			gubitak žarenjem	Si ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
1	Sloj galerte crvenog mulja, koja loše dekantira	gornji dio	9.16	3.81	55.40	7.35	18.26	—
2		donji dio	8.92	3.05	57.87	7.07	17.21	—
3	Sloj galerte crvenog mulja, koja loše dekantira	gornji dio	8.11	2.47	63.23	8.34	13.62	1.05
4		donji dio	7.98	2.58	64.10	8.40	13.10	1.07
5	Osušena kora crvenog mulja sa stijenkama odri	stijenska	5.58	13.00	43.70	5.66	15.84	—



Sl. 3. Rezultati rentgenskih snimanja. a) kaolinit; b) preparat I. c) preparat II. (usp. tab. 3.). Uvjeti snimanja: zračenje Cu-K_d ($\lambda = 1,54$) komora $180/\pi$ mm.

Abb. 3. Die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen. a) Kaolinit; b) Präparat I; c) Präparat II. (vgl. Tab. 3.) Aufnahmebedingungen: Cu-K_d — Strahlung ($\lambda = 1,54$) Kamera $180/\pi$ mm.

Tab. 2. Udio gela u crvenom mulju drniškog krupskog i mostarskog boksita (ispitivanje točnosti metode).

Boksit	suha tvar	težina ostatka			% gela
		I	II	III	
Mostar	2,826 g	0,514 g	0,543 g	0,547 g	81,08
Bos. Krupa	3,020 g	0,920 g	0,918 g	0,883 g	70,00
Drniš	2,065 g	0,676 g	0,665 g	0,675 g	69,50

Tab. 3. Sastav natrijevog aluminijevog silikata.

	I.	II.
Gubitak žarenjam	7,15%	7,17%
S O ₂	32,47%	32,70%
Al ₂ O ₃	34,50%	34,30%
Na ₂ O	26,22%	25,74%

Preparat I. = Natrijev-aluminijev silikat, pripremljen iz kaolinita obradom koncentriranom otopinom natrijevog aluminata.

Preparat II. = Natrijev-aluminijev silikat pripremljen taloženjem otopinom natrijevog silikata iz otopine natrijevog aluminata.

Tabele 1—3 sadrže rezultate ispitivanja sastava crvenog mulja, udjela gela u mulju i sastava natrijevog aluminijevog silikata dobivenog uz različite načine pripremanja. Rezultat u tab. 2. pokazuje istovremeno i točnost metode određivanja udjela gela, koja je obzirom na svrhu ovih istraživanja dovoljna. Radi uspoređivanja određen je uz iste uvjete pokusa i udio gela u muljevima boksita iz Bos. Krupe i Mostara. Nadalje se razmuljivanjem drniškog boksita odijelio vodom finodisperzni dio, te je analizom grubodisperznog ostatka pronađen slijedeći sastav: gub. žar. = 12,19%, SiO₂ = 3,36%, Fe₂O₃ = 25,06%, Al₂O₃ = 55,20%, TiO₂ = 3,27%, CaO = 2,02%. Na preparatima I. i II. iz tab. 3. izvedena su također rentgenska snimanja, čiji se rezultati mogu vidjeti na sl. 3.¹¹⁾

O REAKCIONOM MEHANIZMU KOD RAŠČINJAVANJA BOKSITA U AUTOKLAVU

Problem dekantacije usko je povezan s fizikalno-kemijskim promjenama kod raščinjavanja boksita. Da bi mogli razjasniti poteškoće u procesu dekantacije crvenog mulja i povući praktične zaključke, treba kao polaznu točku daljnjih razmatranja izabrati reakcioni mehanizam kemijske izmjene, koja se odigrava u autoklavu. Kod opisivanja procesa agregiranja pojedinih komponenata crvenog mulja u gel (galertu), od osnovne je važnosti, da se uzme u obzir svaka pojedina reakcija, koja se odigrava kod raščinjavanja boksita. Pokazalo se, da su kod stvaranja agregata crvenog mulja mjerodavni tako mnogobrojni faktori, da se mora, ako ih želimo obuhvatiti barem u principu, početi opisivanje pojedinih reakcija stvaranja sa strukturom i sekundarnom strukturom. S tog gledišta, da bi se razumjelo i shvatilo sve karakteristične momente reakcije, treba da se izdvoje slijedeći faktori:

¹¹⁾ Rentgenska snimanja je izveo ing. A. Lahodny u fizičkom institutu (predst.: Prof. Dr. M. Pačić) prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, na čemu se na ovom mjestu zahvaljujemo.

a) Struktura i sekundarna struktura boksita.

b) Način reagiranja pojedinih komponenata, njihovog nastajanja, kao i reakciono-kinetičke osobitosti tih reakcija.

c) Struktura i raspodjela komponenata u galerti crvenog mulja.

ad a). O strukturi jugoslavenskih boksita izveli su Karšulin, Tomićeva i Lahodny⁹⁾ vrlo opsežna ispitivanja egzaktnom fizikalno-kemijskom metodom. Time su istraživanja na tom području, koja su do tada morala biti prepuštena jedino pogonskom iskustvu prerade boksita, postavljena na strogo naučnu osnovu. Tako su navedeni autori na osnovu diferencijalno-termičke analize dobili za drniški boksit slijedeći mineraloški sastav: hidrargilit = 18,35%, bemit = 48,91%, kaolinit = 3,65%, limonit = 25,54%, TiO_2 = 2,94%, $CaCO_3$ = 0,80%.

Za ovaj je problem od naročitog interesa struktura kremečne kiseline, koja se nalazi vezana u obliku kaolinita, i struktura željeznog oksida, koji se nalazi u obliku limonita. Prema rentgenografskim ispitivanjima Böhm-a¹²⁾ imaju getit i limonit jednaku kristalnu rešetku. Ipak se oba minerala razlikuju u fizikalno-kemijskom ponašanju¹³⁾, a također i u sastavu. Limonit sadrži uvijek više vode, nego što to odgovara formuli $Fe_2O_3 \cdot 1 H_2O$. Tako su na pr. Hüttig i Zörner¹⁴⁾ pronašli kod izobarnog odvodnjavanja getita i limonita za posljednji mnogo nižu temperaturu raspadanja. Ovaj se nalaz dovodi u vezu s manjom veličinom kristalita (primarnih čestica). U literaturi se često smatra, da je limonit amorfan. U stvari je on samo prividno amorfan, jer rentgenografskim ispitivanjem daje uvijek interferentne krugove, iako su ovi slabi i rašireni. Time se dotiče pitanje sekundarne strukture boksita, t. j. raspored, prorastanje i prije svega, stepen disperziteta primarnih čestica, pojedinih mineralnih komponenata boksita. Egzaktni se brojevi mogu dobiti samo (u ovom slučaju naročito teškom) rentgenskom strukturnom analizom, dok se iz rezultata o udjelu gela (vidi tab. 2.) ipak može zaključiti, da je koloidni karakter najjače izražen kod drniškog boksita. Do ovog se zaključka može doći i na drugi način.³⁾

ad b). Kod raščinjavanja boksita u autoklavu nastaju slijedeće reakcije:

1. — Otapanje aluminijevog hidroksida (bemit, hidrargilit) iz pojedinih čestica samljevenog boksita, pri čemu nastaje otopina natrijevog aluminate. Na osnovu razlike topivosti hidrargilita i bemita, obzirom na temperaturu, dolazi do procesa otapanja u dva stepena. Do 100°C treba računati s potpunim otapanjem hidrargilita, dok otapanje bemita zahtijeva temperaturu od 160—180°C. Otapanjem aluminijevih hidroksida dolazi do potpunog raspada sekundarne strukture boksitnih zrna. Primarne se čestice drugih komponenata oslobode, ali se odmah formiraju u nove agregate.

2. — Limonit priđe pod reakcionim uslovima u autoklavu u tekućinom bogatu galertu. Stvaranje ove galerte nastaje u zoni graničnih površina čestica, vezanjem tekućine. Ova je reakcija po svom karakteru

¹²⁾ J. Böhm, Z. Krist., 68 (1928) 567.

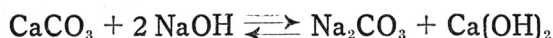
¹³⁾ Usp. krivulje zagrijavanja po: N. S. Kurnakov i E. J. Rode, Z. anorg. Chem., 169 (1928) 57.

¹⁴⁾ G. F. Hüttig i A. Zörner, Z. Elektrochem., 36 (1930) 259.

topokemijska. Step en disperziteta čestica limonita prenosi se na nastalu galertu. On je dakle s obzirom na konačni produkt vezan na mjesto¹⁵⁾, te u velikoj mjeri određuje koloidno-kemijska svojstva cijelog agregata crvenog mulja. Posebno naglašavanje funkcije disperziteta komponenata crvenog mulja je od naročitog značaja iz razloga, koje ćemo kasnije razjasniti.

3. — TiO_2 prelazi kvantitativno u natrijev metatitanat (NaHTiO_3). Reakcija je dakle povezana sa stanovitim gubitkom NaOH . Raspodjela spomenutog spoja bila je kod naših pokusa uvijek ravnomjerna, iz čega se može izvući zaključak, da je i ova reakcija topokemijska.

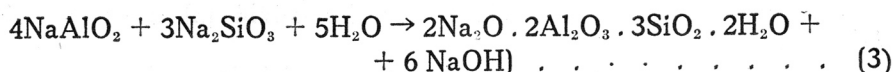
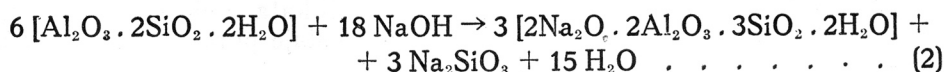
4. — Kalcij dolazi kao karbonat, a ovaj reagira djelomično po slijedećoj jednadžbi:



Glavna je posljedica ove reakcije, da se tehnička aluminatna lužina u kružnom toku s vremenom obogati natrijevim karbonatom.

5. — Reakcione karakteristike prijelaza kaolinita u natrijev-aluminijev silikat, sa pri tom nastalim međustanjima, imaju najveći utjecaj na svojstva galerte crvenog mulja.

Iz rezultata u tab. 1. i 3. slijedi, da se reakcija može prikazati slijedećim jednadžbama:



Natrijev silikat, koji je nastao prema jednadžbi (2), reagira dalje s aluminatnom lužinom, pri čemu ponovno nastaje natrijev-aluminijev silikat istog sastava. Tok reakcije u jednadžbi (2) bitno se razlikuje od onog u jednadžbi (3). U prvom se slučaju radi o topokemijskoj reakciji, tj. o stvaranju čvrstog produkta u zonama graničnih površina čvrste tvari; pri tome nastupaju svi karakteristični znakovi ove vrsti reakcije. Proces prikazan jednadžbom (3) predstavlja, međutim, taložnu reakciju. Karakteristika nastajanja natrijevog aluminijevog silikata prema jednadžbi (3) odlikuje se time, da se ovaj intermedijarno pojavljuje u koloidnim dimenzijama. Pri tome su svakako uvjeti reakcije takovi (visoka temperatura i velika koncentracija OH -jona), da najvećim dijelom nastupa odmah po tom koagulaciji i agregirane se čestice istovremeno izmiješaju sa nastalim crvenim muljem.

Pod naročitim okolnostima mogu nastati smetnje u procesu koagulacije. U reakciji prema jednadžbi (3) ne radi se naime o taloženju i koagulaciji u slobodnom prostoru; istodobno treba uzeti u obzir i druge reakcije navedene pod 2. — 4., koje također dovode do stvaranja čvrstih produkata. Pod određenim uslovima može doći do »hvatanja« koloidno-disperznog međustanja. Pri tome se natrijev-aluminijev silikat adsorbira u obliku koloidnih diskontinuiteta na čestice crvenog mulja prije, nego li je

¹⁵⁾ V. Kohlschütter, Kolloid-Z., 50 (1930) 1; H. Hohlschütter, Handbuch der Katalyse IV. Bd (1943) S. 400.

koagulirao. Ti uslovi, pod kojima dolazi do »hvatanja« koloidnih čestica prijelaznog stanja, sasvim su naročiti. U tome može imati bitnu ulogu brzina okretanja miješala u autoklavu,¹⁶⁾ i brzine reakcija navedenih u točkama 1.—5. Povoljni uslovi za koagulaciju natrijevog-aluminijevog silikata postoje uz velike brzine reakcija prema jednadžbama (2) i (3), a isto tako uz malu brzinu miješala u autoklavu. Stoga se kao najpovoljniji postupak obzirom na brzinu dekantacije može smatrati onaj, po kojem bi se boksit ubacivao u lužinu predgrijanu na 180°C. Dakako, ovo je u praksi tehnički teško izvedivo, pošto ne postoje takve konstrukcije autoklava.

ad c). Hvatanje koloidnih diskontinuiteta natrijevog-aluminijevog silikata ima odlučni utjecaj na sekundarnu strukturu i raspodjelu komponenata u galerti crvenog mulja. Inhomogenitet u raspodjeli pojedinih komponenata crvenog mulja nastaje zato, što se adsorpcija ne zbiva na svim mjestima istovremeno. To se daje utvrditi iz slijedećih eksperimentalnih rezultata:

1. U mulju, koji je dekantirao, postoji razlika u analitičkom sastavu između gornjeg i donjeg sloja.

2. Kora crvenog mulja, koja se hvata na stijenke i ogrjevnu zmiyu autoklava, razlikuje se po sastavu vrlo mnogo od običnog preparata (usp. tab. 1.). Činjenica, da upravo ovdje nastupa pojačana adsorpcija koloidno-disperznog natrijevog-aluminijevog silikata, objašnjava se time, da crveni mulj na tim mjestima gubi vodu i postaje porozan. Na taj način on dobiva naročitu sposobnost adsorbiranja.¹⁷⁾

Obje mogućnosti reakcije prema jednadžbi (3) mogu se ukratko izložiti prema slijedećoj šemi

Reakciona mogućnost A.: Molekularno-disperzna otopina
→ kondenzacija → koloidno-disperzno prijelazno stanje → koagulacija
→ jednolična raspodjela koagulata u galerti crvenog mulja.

Reakciona mogućnost B.: Molekularno-disperzna otopina
→ kondenzacija → koloidno-disperzno prijelazno stanje → hvatanje koloidno-disperznih međuprodukata adsorpcijom na galertu crvenog mulja
→ inhomogenitet u raspodjeli komponenata galerte crvenog mulja.

Prirodno je, da između idealnih graničnih slučajeva A i B postoji kontinuirani prijelaz. U praksi se o takvom prijelazu uvijek i radi.

Prema mogućnosti A. nastaje gel crvenog mulja, koji lako agregira, pa zato dobro dekantira. Prema mogućnosti B. dobije se naprotiv gel mulja, koji teže agregira, te mu je i dekantacija lošija. Nadalje on pokazuje prema stanju A. povećani viskozitet¹⁸⁾, a kod ispiranja mulja peptizacija nastupa ranije¹⁹⁾.

Pojave slabe dekantacije ne mogu se stoga svesti na svojstva tvari, već na svojstva stanja crvenog mulja.

¹⁶⁾ Kod velikih autoklava treba uzeti u obzir obodnu brzinu miješala.

¹⁷⁾ Pri tome je bez daljnega moguće, da osušena kora adsorbira djelomično natrijev-aluminijev silikat koji je nastao prema jednadžbi (2), pa se i time daje tumačiti povećani sadržaj SiO₂.

¹⁸⁾ Mjerenja strukturnog viskoziteta crvenog mulja u aluminatnoj lužini bit će publicirana u posebnoj radnji.

¹⁹⁾ Usp. poglavlje. »Pojava peptizacije crvenog mulja kao pomoćno sredstvo za upoznavanje njegovih svojstava«.

STRUKTURA GELA CRVENOG MULJA

Obzirom na različite definicije gela (galerte)²⁰⁾, koje se nalaze u literaturi, potrebno je nešto poblize opisati svojstva crvenog mulja sa stanovišta koloidne kemije.²¹⁾ To je zbog toga nužno, jer se crveni mulj ponaša drugačije u koncentriranoj, a drugačije u razrijeđenoj lužini. Pojava peptizacije crvenog mulja pri ispiranju dopušta zaključak, da su pojedine mineralne komponente boksita koloidnih dimenzija. Pri raščinjavanju će primarne čestice biti za kratko vrijeme slobodne, ali se trenutno formiraju u čestice crvenog mulja. Nastupa dakle spajanje koloidnih čestica, pri čemu nastaju koloidni agregati. Pošto peptizirane čestice pokazuju već tipičan sastav crvenog mulja, to se kod ovih radi — prema definiciji Zsigmondy-a²²⁾ — o koloidnim sekundarnim česticama. I u samom autoklavu dolazi do daljnjeg agregiranja, tako da nakon raščinjavanja imamo čestice crvenog mulja, koje su prekoračile područje koloidnih dimenzija. Usprkos toga je daljnje agregiranje otežano debelim slojem tekućine (liosfere) u području koncentracija od 250—300 g Na₂O/l pa do dekantacije uopće ne dolazi. Tek razrjeđivanjem počinje daljnje agregiranje, a krupnije se čestice talože iz tekućine. Pri tome je brzina ovog taloženja funkcija koncentracije lužine i svojstava gela. Gel ne pokazuje povezanu strukturu, pojedini su agregati razdvojeni međusobno slojevima tekućine. Za takve se vrste gela često upotrebljava izraz »suspensoidni gel«²³⁾, koji označuje, da se radi o tvarima bez povezane strukture, ali ipak sa svojstvima gela.²⁴⁾

Način stvaranja crvenog mulja iz boksita može se prema sistematici Wo. Ostwalda²¹⁾ označiti kao nastajanje kemogene galerte, najvećim dijelom topokemijskom reakcijom boksita s aluminatnom lužinom.

Naša su ispitivanja vrlo jasno pokazala, da je brzina taloženja galerte funkcija stanja (isp. sl. 4. i 5.)

Kao posljedica adsorpcije natrijevog-aluminijevog silikata na galerti crvenog mulja nastupa djelovanje sila, koje smetaju i sprječavaju proces agregiranja crvenog mulja. O prirodi ovih sila je teško poblize govoriti prvo zato, jer je crveni mulj u aluminatnoj lužini vrlo komplicirani sistem, a drugo, što o ovom kompleksu pojava postoji do sada premalo eksperimenata. Sa sasvim fenomenološkog gledišta ovdje se radi o nekoj vrsti djelovanja zaštitnog koloida. Usprkos tome, postoji slijedeća vrlo važna razlika: pod pojmom »zaštitni koloidi« podrazumijevaju se takvi koloidi, koji su sami u velikoj mjeri zaštićeni prema koagulaciji elektrolitima (liofilni solovi), te to svojstvo prenose na liofobne solove. U našem slučaju, međutim, jedan sol (natrijev-aluminijev silikat) zaštićuje jedan liogel

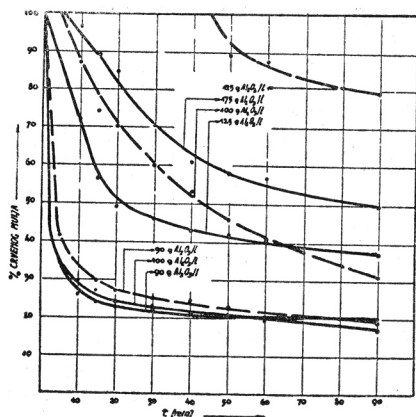
²⁰⁾ Prema A. Kuhn-u, Kolloidchem. Taschenbuch, Leipzig 1944, str. 331, izraz galerta je sinonim za gel.

²¹⁾ Autori se drže definicije Wo. Ostwald-a, Kolloid-Z., 46 (1928) 248: »Gele sind flüssigkeitsreiche Systeme verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen aber vorwiegend kolloiden Dispersitätsgrades. Die Strukturelemente der Gele unterteilen das System so, dass der grösste Teil der Flüssigkeit in Lyosphären aufgeteilt ist.«

²²⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Leipzig 1925.

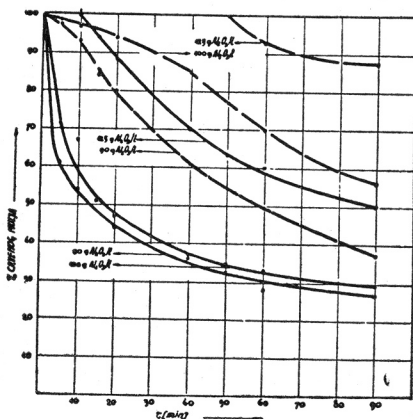
²³⁾ W. K. Lewis, L. Squires i G. Broughton, Industrial Chemistry of Colloidal and Amorphous, New-York 1943, s. 240.

²⁴⁾ na pr. također i suzpenzije kaolina i montmorilonita.



Sl. 4. Dekantaciona svojstva crvenog mulja (nastalog pretežno reakcijom prema mogućnosti A) u ovisnosti od koncentracije aluminatne otopine. Crtkane se krivulje odnose na pokuse bez dodatka brašna, a potpuno izvučene na pokuse s dodatkom brašna.

Abb. 4. Die Dekantationseigenschaften des Rotschlammes (entstanden grösstenteils nach Reaktionsmöglichkeit A) in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung. Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf Versuche ohne, die vollausgezogenen auf Versuche mit Mehlsatz.



Sl. 5. Dekantaciona svojstva crvenog mulja (nastalog pretežno reakcijom prema mogućnosti B) u ovisnosti od koncentracije aluminatne otopine. Crtkane se krivulje odnose na pokuse bez dodatka brašna, a potpuno izvučene na pokuse sa dodatkom brašna.

Abb. 5. Die Dekantationseigenschaften des Rotschlammes (entstanden grösstenteils nach Reaktionsmöglichkeit B) in Abhängigkeit von der Konzentration der Aluminatlösung. Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf Versuche ohne, die vollausgezogenen auf Versuche mit Mehlsatz.

(crveni mulj) od brze agregacije. Crveni mulj, a također i natrijev-aluminijev silikat su tvari koje (po svom karakteru) stoje na granici između liofobnih i liofilnih koloida. Ukazivati na sličnost sa zaštitnim djelovanjem liofilnih koloida na liofobne moguće je za sada samo s fenomenološkog gledišta, a nikako s gledišta reakcionog mehanizma tog djelovanja.²⁵⁾ Na temelju dosadanih rezultata može se samo reći, da se adsorpcijom natrije-

²⁵⁾ usp. P. A. Thiessen, Kolloid-Z., 101 (1942) 241 »Umhüllungsschutz« i »Haftschutz«.

vog-aluminijevog silikata imobiliziraju veće količine tekućine, te liofilni kvalitet galerte dolazi više do izražaja, što otežava agregiranje mulja u veće čestice.

Izričito treba naglasiti, da se negativno djelovanje natrijevog aluminijevog-silikata pojavljuje samo onda, ako on postoji u koloidnim dimenzijama. S tim smo u vezi ispitali i djelovanje solova $\text{Al}(\text{OH})_3$ te pronašli da i oni jako otežavaju agregiranje. Praktički smo ovo izveli tako, da smo mjesto vode za razrjeđivanje upotrijebili otopinu sola $\text{Al}(\text{OH})_3^{26)}$. Suprotno tome, nikavo osobito djelovanje nije zapaženo nakon dodavanja otopine, u kojoj je $\text{Al}(\text{OH})_3$ bio doduše fino disperzan, ali ne u obliku sola. Iz ovog se rezultata može zaključiti, da djelovanje solova na agregiranje crvenog mulja počiva na jednom općem principu.

AGREGATIVNO DJELOVANJE BRAŠNA

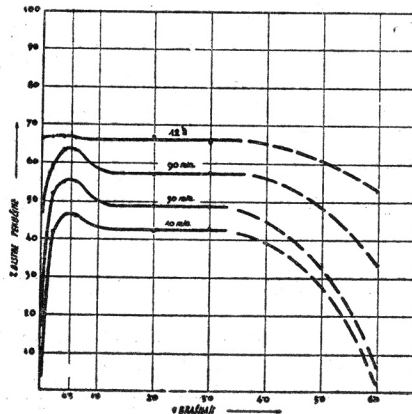
Promatramo li proces dekantacije u nekom staklenom cilindru, možemo vremenom opaziti slijedeće pojave: 1) agregiranje čestica mulja u veće agregate; 2) padanje čestica pod utjecajem sile teže i 3) ugušćavanje mulja uz stalno smanjivanje volumena.

Tok agregiranja određuje u velikoj mjeri brzinu procesa, koji slijede iza njega. Ugušćavanje mulja u biti je postepeni prijelaz vodom bogatijeg gela u vodom siromašniji, tj. prijelaz liogela u kserogel. Taj proces, poznat pod nazivom sinereza, jako je ovisan o svojstvima gela. On je reverzibilan samo u nekom ograničenom vremenskom razmaku. Zapaženo je, da mulj koji uz nižu koncentraciju aluminatne lužine stoji dulje vremena gubi sposobnost peptizacije. Paralelno s ugušćavanjem dolazi do izvjesnog stvaranja strukture, t. j. u početku kinetički neovisne čestice povezuju se u kinetički jedinstvene agregate, njihove liosfere zasijecaju jedna u drugu i čitav sistem poprima izvjesnu čvrstoću i elasticitet. Sposobnost agregiranja crvenog mulja je izrazito ovisna o koncentraciji aluminatne otopine. Polazeći od koncentracije lužine za raščinjavanje, opažamo samo neznatnu težnju k spontanom stvaranju većih agregata. Ta se težnja postepeno povećava porastom razrjeđenja. U području koncentracija između 10—70 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ opaža se maksimum sposobnosti agregiranja s paralelnim porastom veličine agregata. Iz izlaganja o reakcionom mehanizmu vidi se, da i uslovi reakcije za vrijeme raščinjavanja imaju pri tome izvjesni utjecaj. Odlučujuću ulogu ima ipak pr'roda boksita. Za drniški boksit je karakteristično, da se crveni mulj kod koncentracije 100 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ taloži dovoljno brzo samo uz dodatak brašna.

Dodavanje brašna djeluje općenito tako, da ubrzava proces agregiranja malih agregata u velike. Dodavanjem razmjerno neznatnih količina tok krivulje dekantacije dobiva sasvim izmijenjenu sliku (usp. sl. 2., 4. i 5). Dok o djelovanju elektrolita na koagulaciju postoji vrlo opširan i svestran eksperimentalni materijal (on sačinjava najvažnije poglavlje u elektrokemiji koloida), vrlo je malo poznato o djelovanju neelektrolita.

²⁶⁾ Da ne bi dalje proširivali ovu radnju, objaviti ćemo rezultate ovih pokusa posebno.

U našim smo pokusima ispitivali u prvom redu djelovanje brašna u ovisnosti o dodanoj količini. Nadalje smo proveli istraživanja o najboljem načinu dodavanja. Sl. 6. prikazuje djelovanje brašna na brzinu dekantacije u ovisnosti o dodanoj količini. Do 0,5 g brašna/l ustanovljen je



Sl. 6. Djelovanje raženog brašna na dekantaciju crvenog mulja u ovisnosti o dodanoj količini. Rezultati se odnose na koncentraciju od 100 g Al_2O_3 /l. Apscisa: g brašna/l razrijeđene reakcione smjese. Ordinata: volumni procenti bistre tekućine. Pojedine krivulje se odnose na dekantaciju nakon 10, 30 i 90 min, te nakon 12 sati.

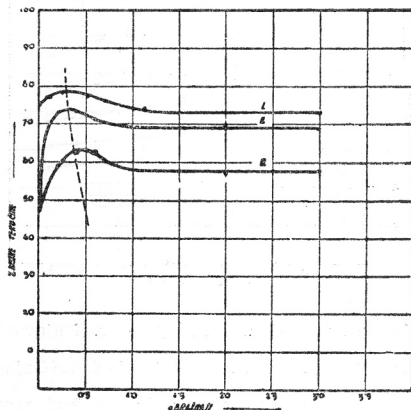
Abb. 6. Die Wirkung von Körnmehl auf die Dekantation von Rotschlamm in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge. Die Resultate beziehen sich auf eine Konzentration von 100 g Al_2O_3 /l. Abszisse: Anzahl Gramme Mehls pro Liter verdünntes Reaktionsgemisch. Ordinate: Prozentualer Anteil geklärter Lösung. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf eine Dekantationszeit von 10, 30 und 90 Minuten, sowie von 12 Stunden.

strmi uspon, a kod daljnjih dodataka dolazi do postepenog opadanja u djelovanju. Tada slijedi područje, u kome povećani dodaci ne dovode do nikakove promjene u brzini taloženja. Poslije 3 g brašna nastupa strmi pad i djelovanje je negativno. Umjesto agregiranja javlja se želatiniziranje mulja, čija je posljedica imobiliziranje velikih količina tekućine. Mulj stvara povezan skelet gela i potpuno nestaje tendencija raspadanja u pojedine manje agregate. U takovom mulju je odjeljivanje vode sinezom vrlo dugi proces.

Djelovanje brašna ipak mnogo ovisi o prilikama kod stvaranja crvenog mulja, t. j. o uslovima reakcije kod raščinjavanja (reakciona mogućnost A, odnosno reakciona mogućnost B.). Svojstva stanja utječu na dekantacionu sposobnost mulja i usprkos dodatka brašna. To znači da mulj, koji sadrži više adsorbiranog natrijevog-aluminijevog silikata, ne dostiže uz isti dodatak brašna onu brzinu taloženja, koju ima mulj dobiven prema reakcionoj mogućnosti A. (usp. sl. 7.)

Rezultati istraživanja o djelovanju brašna na proces dekantacije stoje u izvjesnoj analogiji s dosadašnjim znanjem o zaštitnim koloidima. Poznato je, da je kod mnogih zaštitnih koloida primjećena povećana sposobnost koaguliranja, ako je dodana količina znatno manja od »zaštitnog broja«. Ova je pojava nazvana senzibilizacijom, ali za nju do sada ne postoji objašnjenje, koje bi potpuno zadovoljilo.

Nadalje je vrlo karakterističan nalaz, da brašno ima veće djelovanje samo u određenim područjima koncentracija aluminatne otopine. Tako mu je na pr. kod koncentracije 200—300 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ djelovanje slabo, kod oko 120 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ dobro, dok na primjer kod koncentracija ispod 10 g



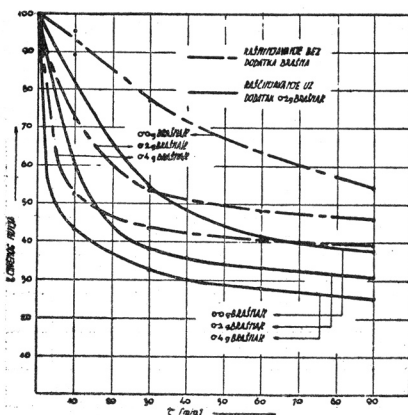
Sl. 7. Djelovanje brašna u ovisnosti o svojstvima gela crvenog mulja. Apscisa: grami brašna na litru razrijeđene reakcione smjese. Ordinata: volumni postotci bistre tekućine. Krivulje I, do III, odgovaraju raznim reakcionim uslovima kod raščinjavanja, a odnose se na dekantaciju nakon 90 minuta.

Abb. 7. Die Wirkung des Mehls in Abhängigkeit von den Zustandseigenschaften des Rotschlammgels. Abszisse: Anzahl Gramme Mehl pro Liter verdünntes Reaktionsgemisch. Ordinate: Prozentualer Anteil geklärter Lösung. Die Kurven I.—III. entsprechen verschiedenen Reaktionsbedingungen beim Aufschluss und beziehen sich auf eine Dekantationszeit von 90 Minuten.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ uopće ne djeluje. Isto tako ne da se ni peptizirani crveni mulj koagulirati brašnom ili škrobom rastopljenim u vodi. Naročito nas ovo posljednje svojstvo dovodi do zaključka, da brašno, odnosno škrob ne djeluju kao elektroliti. To je razumljivo već i zato, što je crveni mulj — u onim područjima koncentracija kod kojih dolazi u praksi do dekantacije — dispergirani u jakom elektrolitu. Orijentacioni pokusi pokazali su, da je brašno gotovo kvantitativno adsorbirano na crvenom mulju. Ovom se adsorpcijom postiže, da čestice mnogo gube na sposobnosti adsorpcije disperzionog sredstva (aluminatne lužine). Solvatni je ovoj, da tako kažemo, djelomično istisnut iz adsorpcionog sloja, pa se radi toga javlja povećana sposobnost agregiranja.

Iz poznavanja mehanizma reakcije kod stvaranja gela crvenog mulja iz boksita, mogu se izvući još slijedeći zaključci: za nesmetani su proces koagulacije natrijevog-aluminijevog silikata uslovi to povoljniji, što je nastala galerta više agregirana u autoklavu. To se može postići dodatkom brašna u autoklav, prije raščinjavanja. Pokazalo se, da je dio brašna korisno dodati već kod raščinjavanja (usp. sl. 8.).

Da bi se moglo upoređivati dobivene rezultate o djelovanju brašna, potrebno je uvijek izlučiti one rezultate, koji odgovaraju istoj ukupnoj količini brašna (u autoklavu + kod razrjeđivanja). Kako je u autoklav dodano 2 g brašna na 4 l lužine za raščinjavanje, odgovara to 0,2 g/l razrijeđene reakcione smjese. Mogu se dakle usporediti slijedeće krivulje: crkana krivulja sa 0,2 g i izvučena sa 0,0 g brašna/l. Nadalje, crkana krivulja sa 0,4 g i izvučena sa 0,2 g/l.

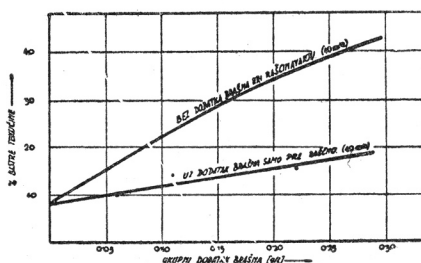


Sl. 8. Agregativno djelovanje brašna kod dodatka prije raščinjavanja. Crtkane krivulje odgovaraju pokusima, u kojima je brašno dodano samo kod razrjeđivanja reakcione smjese, a izvučene krivulje onima, u kojima je brašno dodano kako kod raščinjavanja, tako i kod razrjeđivanja. Rezultati se odnose na koncentraciju od 100 g Al_2O_3/l . Na slici su svaki puta nanesene one količine brašna u g/l, koje su dodane kod razrjeđivanja.

Abb. 8. Die aggregierende Wirkung des Mehls bei Zugabe vor dem Aufschluss des Bauxits. Die gestrichelt gezeichneten Kurven entsprechen Versuchen, wo nur Mehl beim Verdünnen des Reaktionsgemisches, die voll ausgezogenen Kurven Versuchen, wo Mehl sowohl beim Aufschluss, als auch beim Verdünnen, zugegeben wurde. Die Resultate beziehen sich auf eine Al_2O_3 -Konzentration von 100 g/l. Auf der Abbildung sind jeweils nur diejenigen Mengen in g/l eingezeichnet, welche beim Verdünnen zugegeben wurden.

Prema tome, dodatkom brašna ne postizava se nikakvo djelovanje u prvih 10 minuta procesa dekantacije, ali se mulj bolje ugušćava, što je važno za tehničku praksu. Isti se rezultat može vidjeti i u slici 9.

Ukratko se iz slika 8., 9. i 10. može zaključiti slijedeće: Dodatak brašna u autoklav djeluje na taj način, da se već za vrijeme i poslije rašči-

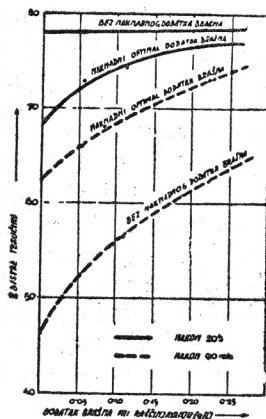


Sl. 9. Razlika u djelovanju brašna kod dodatka u autoklav i kod razrjeđenja, poslije 10 minuta dekantacije, u ovisnosti o dodanoj količini. Apseisa: grami brašna na litru razrjeđene reakcione smjese. Ordinata: volumni postoci bistre tekućine. Gornja krivulja odgovara pokusima, kod kojih je brašno dodano samo kod razrjeđivanja, a donja onima, kod kojih je brašno dodano samo u autoklav.

Abb. 9. Die Unterschiede in der Wirkung des Mehls bei Zugabe in den Autoklaven und bei der Verdünnung nach 10 Minuten Dekantationszeit in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge. Abszisse: Anzahl Gramme Mehl per Liter verd. Reaktionsgemisch. Ordinate: prozentualer Anteil geklärter Aluminatlösung. Die obere Kurve entspricht Versuchen, bei denen Mehl nur beim Verdünnen zugegeben wurde, die untere Kurve Versuchen wo nur Mehlezusatz in den Autoklav erfolgte.

njavanja u autoklavu stvore veći agregati, tako da natrijev-aluminijev silikat, koji se eventualno oslobađa u koloidnim dimenzijama, zatekne male adsorpcione površine. Neovisnost konačnog volumena mulja o dodanoj količini, ukazuje na to, da se kod raščinjavanja razara adsorpcioni sloj škrob — crveni mulj. Usljed većih koncentracija aluminatne lužine djelovanje u smislu desolvatacije je znatno slabije, nego dodatkom kod razrjeđenja.

Dodatak brašna kod razrjeđivanja ima razmjerno veliko djelovanje na proces agregiranja (djelomična desolvatacija). Konačni volumen mulja raste s povećanjem dodane količine brašna. To nas upozorava na postojanje adsorpcionog sloja škrob — crveni mulj.



Sl. 10. Utjecaj brašna dodanog kod raščinjavanja na volumen crvenog mulja. Krivulje se odnose na razna vremena dekantacije. Apscisa: grami brašna dodanog pri raščinjavanju u autoklavu (preačunato na g/l razrijeđene reakcione smjese). Ordinata: volumni postoci bistre tekućine. Otrkane krivulje se odnose na vrijeme dekantacije od 90 minuta, a izvučene na vrijeme od 20 h.

Abb. 10. Der Einfluss des Mehls beim Autoklavauflschluss auf das Volumen der Rotschlamm nach verschiedener Zeit des Absetzens. Abszisse: Anzahl Gramme Mehl, die beim Aufschluss in Autoklaven zugegeben wurden. (Umgerechnet auf g/l verd. Reaktionsgemisch.) Ordinate: Prozentualer Anteil geklärter Aluminatlösung. Die gestrichelt gezeichneten Kurven beziehen sich auf eine Dekantationszeit von 90 Minuten, die voll ausgezogenen auf eine Zeit von 20 Stunden.

U djelovanju brašna kod raščinjavanja i kod razrjeđivanja postoji još slijedeća vrlo važna razlika. Onaj dio brašna, koji se dodaje kod raščinjavanja ne povećava konačni volumen mulja (na pr. nakon 20 h), dok se dodatkom brašna nakon razrjeđivanja takovo djelovanje može ustanoviti. (usp. sl. 10.) Iz rezultata također proizlazi (naročito nakon dekantacije od 90 min.), da je kod naknadnog dodatka brašna (pri razrjeđivanju) volumen mulja to manji, što je veća količina brašna dodana pri raščinjavanju.

POJAVE PEPTIZACIJE CRVENOG MULJA KAO POMOĆNO SREDSTVO ZA UPOZNAVANJE NJEGOVIH SVOJSTAVA

Da bi neka tvar mogla peptizirati, potrebno je da ili već od prije postoje čestice koloidnih dimenzija, ili da je tvar labilno građena. U posljednjem je slučaju peptizaciono sredstvo, ako dolazi kao jonogeni spoj ono, koje djelomičnom kemijskom reakcijom stvara koloidne čestice.

Kao primjer može se navesti peptizacija aluminijskog hidroksida sa solnom kiselinom. Kod ispiranja galerte crvenog mulja ne može se računati sa bilo kakovom kemijskom reakcijom između aluminatne lužine i crvenog mulja. Koloidne se čestice dakle nalaze već od prije u crvenom mulju. Općenito dovodi pojava peptizacije crvenog mulja do zaključka, da su veličine primarnih čestica mineraloških komponenata boksita koloidnih dimenzija. Pri tome se istodobno može vidjeti iz rezultata u tabeli 2., da je koloidni karakter kod drniškog boksita najjače razvijen. Iz ovog se rezultata može zaključiti, da kod gore opisane reakcije mogućnosti B, za adsorpciju natrijevog-aluminijevog silikata u koloidnim dimenzijama, postoje kod drniškog boksita naročito povoljni uslovi.

Boksit i crveni mulj stvaraju heterodisperzne sisteme, u kojima je najveći dio čestica, koje izgrađuju boksit i crveni mulj, koloidnih dimenzija. Naši su pokusi pokazali, da granična vrijednost peptizacije dakle ona koncentracija, kod koje peptizacija počinje, predstavlja funkciju stanja galerte crvenog mulja. Budući da kod naših pokusa nije t. zv. granična vrijednost neka oštra granica, to smo odabrali kao karakteristične dvije vrijednosti: T. zv. početni efekt, kod kojeg nastupa jasno zamućenje i potpuni efekt, kod kojeg peptizira glavna količina. Uzrok da sve čestice nemaju istu graničnu vrijednost, razumljiv je iz daljnjih izvoda. Pokazalo se naime, da što je viša koncentracija aluminatne otopine kod koje crveni mulj peptizira, to je on većim dijelom nastao prema reakcionoj mogućnosti B. Pri tome peptiziraju najprije čestice, koje su najbogatije na SiO_2 i Al_2O_3 (isp. tab. 1.), što znači da one sadrže najviše adsorbiranog natrijevog aluminijevog silikata.

Iako su razlike u graničnim vrijednostima ili koncentracijama razmjerno male, imaju te vrijednosti za dekantaciona svojstva mulja odlučujuće značenje tako, da se može direktno postaviti jasan odnos između granične koncentracije i dekantacionih svojstava.²⁷⁾ Iz velikog broja pokusa, koji su izvedeni sa drniških boksitom pod različitim reakcionim uslovima pri raščinjavanju u autoklavu, (ali pod inače istim okolnostima) dobiva se, da se granična koncentracija kreće u granicama

1,51 — 2,46 g Al_2O_3 /l

za početni efekt,

a u granicama

0,92 — 1,34 g Al_2O_3 /l

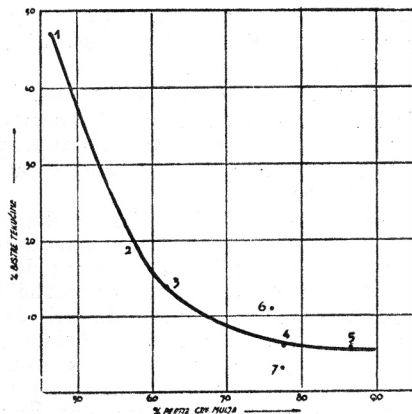
za potpuni efekt.

Optimum sposobnosti peptizacije odgovara određenoj količini adsorbiranog peptizatora i određenom ζ -potencijalu. Kod većih koncentracija aluminatne otopine djeluje ovaj u smjeru koagulacije, dok kod nižih koncentracija (one koje leže u području niže od koncentracije potpunog efekta) peptizacija prestaje, jer je ζ -potencijal ispod kritične vrijednosti. Iz rezultata proizlazi da adsorpcija natrijevog-aluminijevog silikata u koloidnim dimenzijama na galertu crvenog mulja, utječe na ζ -potencijal. Slično su zapazili Buzàgh i Kneppó²⁸⁾ kod pokusa adsorpcije koloidnog

²⁷⁾ Publikacija ovih rezultata je u pripremi.

²⁸⁾ A. v. Buzàgh und E. Kneppó, Kolloid-Z., 82 (1938) 150.

željeznog hidroksida na finodispergiranom kremenom prahu. Paralelno s adsorpcijom su mjerili i kataforetsku brzinu kretanja čestica kremen. Čestice kremen mijenjaju u solu naboj, i njihova pozitivna brzina kretanja mijenjala se sa rastućom koncentracijom sola.



Sl. 11. Odnos između dekantacionih svojstava i udjela crvenog mulja, koji peptizira. Apscisa: količina mulja, koji peptizira, istražena u postocima. Ordinata: volumni postotak bistre tekućine nakon 10 min. dekantacije. Točka 1.: 0,22 g/l, točka 2.: 0,1 g/l, točka 3.: 0,06 g/l brašna (dodanog u autoklav) u odnosu na razrijeđenu reakcionu smjesu. Točke 4., 5., 6. i 7. su bez dodatka brašna, ali uz različite uslove raščinjavanja.

Abb. 11. Die Beziehung zwischen Dekantationseigenschaften und peptisierbarem Anteil des Rotschlammes. Abszisse: prozentualer Gehalt des peptisierbaren Schlammes. Ordinate: prozentualer Anteil geklärter Lösung nach 10 Minuten Dekantation. Punkt 1.: 0,22 g/l. Punkt 2.: 0,1 g/l. Punkt 3.: 0,06 g/l Mehl (Zugabe in den Autoklaven) bezogen auf verd. Reaktionsgemisch. Punkt 4., 5., 6., 7. ohne Mehlzugabe, aber verschiedene Aufschlussbedingungen.

Dodatkom brašna peptizacija se može potisnuti, odnosno optimalnim dodatkom potpuno odstraniti. Istovremeno će to bitno utjecati u povoljnom smjeru na dekantaciona svojstva. Tako već mala količina brašna dodana u autoklav dovodi do smanjenja onog dijela crvenog mulja, koji peptizira. Pri tome se bitno povećava brzina dekantacije (usp. sl. 11.)

INSTITUT ZA LAKE METALE

ZAGREB

TVORNICA GLINICE I ALUMINIJA

LOZOVAC — ŠIBENIK

Primljeno 29. prosinca 1950.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen über die Dekantation von Rotschlamm aus Drniš-Bauxit

E. HERRMANN, I. DVORNIK, O. KORELIĆ, V. MATKOVIĆ

Die vorliegende Arbeit berichtet von Versuchen, welche sich mit dem Dekantationsprozess von Rotschlamm in Alumnatlösung im Rahmen des Bayer-Verfahrens befassen. Erfahrungen aus der industriellen Praxis zeigen, dass einige Bauxit-Sorten Schwierigkeiten bei der Trennung des Rotschlammes von der gebildeten Alumnatlösung verursachen. Von den jugoslawischen Bauxiten ist der Drniš-Bauxit (Dalmatien) besonders für dieses Verhalten charakteristisch. Dabei ist bemerkenswert, dass dieser Bauxit sehr unregelmässige Werte in der Absetzgeschwindigkeit aufweist. Der Aus-

druck »Dekantation des Rotschlammes« stammt aus der technischen Praxis und wird in der vorliegenden Arbeit in dem Sinne gebraucht, dass darunter alle Erscheinungen und Vorgänge zusammengefasst werden, die zum Absetzen des Rotschlammes in der Aluminatlösung führen und welche diesen Vorgang beeinflussen. Gegenüber Sedimentationsvorgängen ist eine scharfe Abgrenzung nötig. Der Dekantationsvorgang besteht aus zwei wesentlichen Teilvorgängen, die voneinander getrennt werden müssen.

a) Einem Aggregierungs (»Koagulations«)-prozess, d. h. der Vereinigung von kleineren Teilchen zu grösseren Aggregaten.

b) Dem Fallen der aggregierten Teilchen unter dem Einfluss der Schwerkraft.

Die Trennung des Dekantationsvorgangs von Sedimentationsprozessen hat insofern seine besondere Bedeutung, da es bei der Dekantation in erster Linie darauf ankommt, eine störungsfreie und schnelle Aggregation einzelner Rotschlammteilchen in grössere Aggregate zu erreichen.

Bei den Untersuchungen wurde, mit Rücksicht auf die technische Bedeutung des Problems, der Rahmen des Bayer-Verfahrens streng eingehalten. Zahlreiche Resultate gaben Hinweise dafür, dass das vorliegende Problem mit dem Reaktionsmechanismus beim Aufschluss des Bauxits im Autoklaven eng zusammenhängt. Deshalb wurde dieser zum Ausgangspunkt der Untersuchungen gewählt, da sich daraus die Schwierigkeiten beim Dekantationsvorgang erklären und praktische Folgerungen ziehen lassen. Zur Beschreibung des Aggregierungsvorgangs der einzelnen Rotschlammkomponenten zu einem Gel ist die Einbeziehung aller Einzelreaktionen, die sich beim Aufschluss des Bauxits abspielen, von grundlegender Wichtigkeit. Zur Erfassung aller Reaktionsmerkmale erweist es sich als notwendig folgende Faktoren heranzuziehen:

a) Die Struktur und Sekundärstruktur des Bauxits.

b) Die Art des Ablaufs der Reaktionen der Einzelkomponenten, ihre Bildungsweisen und reaktionskinetischen Merkmale.

c) Die Struktur und Aufteilungszustände der Rotschlammgallerte.

Beim Aufschluss des Bauxits sind unter anderen folgende Reaktionen in Betracht zu ziehen: Die Auflösung der Tonerdehydrate (Hydrargilit, Böhmit) in Natriumaluminat; die topochemische Umwandlung des Limonits in ein flüssigkeitsreiches Gel; die topochem. Umwandlung des TiO_2 in Natriummetatitanat. Die Umwandlung des Kaolinitis in Natriumaluminiumsilikat zeigt einen besonders komplizierten Verlauf. (vgl. Gleichung (2) u. (3)). Es findet eine topochemische und eine Fällungsreaktion statt. Da es sich bei der letztgenannten Reaktion um keine Fällung in freiem Raum handelt, sondern die gleichzeitig stattfindenden topochemischen Umsetzungen berücksichtigt werden müssen, kann unter besonderen Umständen ein »Abfangen« kolloider Teilchen des entstehenden Natriumaluminiumsilikats durch Adsorption an der gleichzeitig sich bildenden Rotschlammgallerte eintreten. Eine solche Adsorption hat auf die Zustandseigenschaften des Rotschlammgels einen sehr grossen Einfluss. Für die industrielle Praxis ist wichtig, dass die Adsorption des Natriumaluminiumsilikats in kolloiden Dimensionen durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen verhütet werden muss.

Schematisch lassen sich die Reaktionsmöglichkeiten folgendermassen wiedergeben:

Reaktionsmöglichkeit A: Molekulardisperse Lösung \rightarrow Kondensation \rightarrow Kolloiddisperse Zwischenzustände \rightarrow Koagulation \rightarrow Regelmässige Verteilung des Koagulats in der Rotschlammgallerte.

Reaktionsmöglichkeit B: Molekulardisperse Lösung \rightarrow Kondensation \rightarrow Kolloiddisperse Zwischenzustände \rightarrow »Abfangen« der kolloiddispersen Zwischenzustände durch Adsorption auf der Rotschlammgallerte \rightarrow Inhomogenitäten im Aufteilungszustand der Rotschlammgallerte.

Dabei gibt es natürlich zwischen A und B, die ideale Grenzfälle darstellen, kontinuierliche Übergänge. Praktisch ist stets mit Übergängen zwischen A und B zu rechnen.

Nach Reaktionsmöglichkeit A erhält man ein Rotschlammgel, welches leicht aggregierbar ist und daher auch gut dekantiert. Nach Reaktionsmöglichkeit B erhält man dagegen ein Rotschlammgel, welches schwerer aggregiert und deswegen auch schlecht dekantiert.

Die Erscheinungen der schlechten Dekantation sind daher auf keine Stoff-, sondern auf eine Zustandseigenschaft des Rotschlammes zurückzuführen.

Über die Natur der Kräfte, welche die Aggregation behindern, ist es zunächst schwer sichere Aussagen zu machen. Es wird vom rein phänomenologischen Standpunkt auf die Ähnlichkeit mit der Wirkung von Schutzkolloiden hingewiesen und unter diesen Gesichtspunkten diskutiert.

In der technischen Praxis wird zur Beschleunigung des Aggregierungsvorgangs (in das verdünnte Reaktionsgemisch) eine geringe Menge Mehl zugegeben. Die Wirkung des Mehls ist stark von der zugegebenen Menge abhängig, ferner davon, ob der Schlamm nach Reaktionsart A oder B entstanden ist. Ein Schlamm, welcher mehr Natriumaluminiumsilikat adsorbiert enthält, erreicht, bei gleicher Menge Mehlgabe, nicht die Werte der Absetzgeschwindigkeit, wie ein Schlamm nach Reaktionsmöglichkeit A. Die gewonnenen Resultate lassen den Schluss zu, dass das Mehl nicht als Elektrolyt wirkt. Orientierende Untersuchungen haben gezeigt, dass das Mehl nahezu quantitativ am Rotschlamm adsorbiert wird. Durch diese Adsorption wird vermutlich erreicht, dass die einzelnen Rotschlammteilchen stark an Adsorptionsfähigkeit gegenüber dem Dispersionsmittel (Aluminatlösung) einbüßen, die Solvathülle sozusagen aus der Adsorptionsschicht teilweise herausgedrängt wird, wodurch eine gesteigerte Aggregationsbereitschaft eintritt.

Untersuchungen über die Peptisation des Rotschlammes zeigen, dass die sog. Grenzkonzentration der Peptisation, (d. h. jene Konzentration in der Lösung bei der die Peptisation beginnt) ebenfalls davon abhängt, ob die Reaktionsmöglichkeit A oder B vorliegt. Durch die Zugabe von Mehl kann die Peptisation zurückgedrängt, bzw. bei einer optimalen Zugabe ganz beseitigt werden.

Die Resultate über die Peptisation lassen ferner den Schluss zu, dass die mineralischen Komponenten des Bauxits die Grösse kolloider Dimensionen besitzen.

INSTITUT FÜR LEICHTMETALLE
ZAGREB
TONERDE- UND ALUMINIUMFABRIK
LOZOVAC — ŠIBENIK
(KROATIEN)

Eingegangen am 29. Dezember 1950.