

16087
Diplom
EESTI NSV TÖÖSTUSE TEADUSLIKU UURIMISE KESKINSTITUUT

№ 9

JAAN ANSO

GLAUKONIIT KAALISoola ALLIKANA

С РЕЗЮМЕ:
ГЛАУКОНИТ КАК ИСТОЧНИК
КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ



RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“

THE END OF THE
WORLD



ESTI NSV TÖÖSTUSE TEADUSLIKU UURIMISE KESKINSTITUUT

№ 9

JAAN ANSO

GLAUKONIIT
KAALISOOLA ALLIKANA

С РЕЗЮМЕ:
ГЛАУКОНИТ КАК ИСТОЧНИК
КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ



RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“
TARTU, 1947



12198

A-16089

Eessõna.

Glaukoniitliivast vees lahustuvate kaalisoolade saamise võimaluste küsimuse uurimine võeti 1940. a. end. Loodusvarade Instituudi töökavasse ja tehti käesoleva töö autori ülesandeks. Tööd alustati 1940. aastal, kuid sõjast tingitud olukordade tõttu tuli see katkestada. Töö viidi lõpule 1945/46. aastal Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituudi temaatilise tööna.

Töös on rõhku pandud peamiselt seni tuntud menetluste järeleuurimisele, et selgitada, kuidas need on kohaldatavad Eestis leiduva glaukoniitliiva keemiliseks töötlemiseks.

Töid teostati alguses Tallinna Polütehnilise Instituudi ja hiljem Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituudi laboratooriumides.

Avaldan siinkohal siiraimat tänu Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituudi direktorile dr. ins. O. Kirret'ile käesoleva töö läbiviimisel osutatud tähelepanu ja nõuannete eest.

August 1946.

J. Anso.

Sissejuhatus.

Mineraalväetistest vajab põllumajandus peaaesjalikult lämmastiku, fosfori ja kaaliumi soolasid. Kogu nende kohalik tarvidus, välja arvatud vähene hulk meie fosforiidiga asendatud fosforhapet, on kaetud impordi teel. Fosforiidi tarvitamise küsimus on juba teatava lahenduse leidnud ja on loota, et edaspidi meie fosforiit, ühel või teisel kujul tarvitatuna, võib rahuldada kogu nõudmise. Ka lämmastikväetiste valmistamise küsimus on meil kõne all olnud, kuid sõjalukorrast tingitud raskuste tõttu on küsimuse lahendamise edasi lükatud. On pööratud tähelepanu ka kaalit sisaldavaile kodumaa mineraalidele nendest vees lahustuvate kaalisoolade saamiseks peaaesjalikult põllumajanduse vajaduste katteks.

Enne Teist Maailmasõda kodanliku vabariigi ajal imporditi Eestisse NSV Liidust ja Saksamaalt ümmarguselt 10 000 t kaalisoola (40% K_2O) (1) aastas. Kui palju imporditi kaalisoolasid sõja-aastail, selle kohta puuduvad andmed, kuid igal juhtumil on see hulk olnud nii väike, et see kaugeltki ei rahuldanud põllumajanduse hädavajalikke nõudeid. Põllumajanduse arendamisel ja intensiivistamisel võib arvata, et juba ligema paari aasta jooksul, kui kaalisoolasid on saadaval küllaldasel määral ja vastuvõetavil tingimustel, tõuseb kaalisoolade tarvitus 1,5- kuni 2-kordseks ennesõjaaegsega võrreldes. See on küllaltki suur kogus, mis õigustaks kohalike nõuete rahuldamiseks vastava tööstuse rajamist, muidugi eeldusel, et olemasolevaist toormaterjalidest vees lahustuvate kaalisoolade saamine on võimalik ja tasuv.

Kaaliumi sisaldavaist silikaatidest lahustuvate kaalisoolade saamise mõtte ei ole kuigi uus ja katsed ning ettepanekud selles suunas ulatuvad XIX sajandi 50-ndaisse aastaisse. Eriti intensiivistusid vastavad katsed Esimese Maailmasõja perioodil, mil Saksamaalt kaalisoolade väljaveo keelu tõttu tõusid kaalisoolade hinnad mitmekordseks, näit. Ameerikas ligi 20-kordseks (1 t 80%-list KCl maksis 1912. a. 30, 1916. a. algul aga 600 dollarit) (2). Niisugune hindade tõus oli tingitud sellest, et Saksamaa käes oli täielik kaali monopol. Rahulepingu sõlmimise järel muutus olukord küll teataval määral, sest Elsassi piirkonna kaevandused läksid üle Prantsusmaale ja sõjaaegsest kaalihädast tingituna otsiti ning leiti uusi kaalisoolade lademeid ning arendati kaalisoolade tööstust ka nendes maades, kus see varem puu-

dus või oli vähe arenenud. Nii on praegu nimetamisväärsed kaalisoolade kaevandusi ja tööstusi peale Saksamaa NSV Liidus Solikamskis, Hispaanias, Galiitsias (Poola alal), Palestiinas, Ameerikas, kes juba poole oma tarvitusest katab Uus-Mehhikos asutatud tööstustega, jne. Kõigest sellest hoolimata on maad, millede produktsioon ei ulatu tarvituse katmiseks, ikkagi sõltuvad kaalisoolade lademete poolest rikaste maade produktsioonist ja poliitikast. Samuti etendab ka küllalt tähtsat osa transpordi küsimus, sest väga pikkadest vedudest tingitud kaalisoolade kõrge hinna tõttu muutub nende tarvitamine vähetasuvaks.

Kõigil neil kaalutlustel on püütud jõuda võimalusteni rahuldada kaalisoolade tarvitust kaaliumsilikaatides leiduva kaaliumi vees lahustuvaks muutmise teel, sest vastavaid silikaate on leida peaaegu kõikjal. Seni ei ole aga silikaatidest kaaliumisoolade saamise viisid leidnud kuigi suurt tööstuslikku rakendamist. Nii näiteks annavad kokku kõik teised K_2O allikad, nagu puutuhk, Itaalia leutsiit, tsemendi- ja kõrgahjude tolm jne. vaid 10% kogu kaaliumi produktsioonist (3). Asjaolu, miks kaaliumi sisaldavaist silikaatidest vees lahustuvate K-soolade saamise tööstus on vähe arenenud, on arvatavasti sellega seletatav, et silikaatide töötlemine on komplitseeritum ja tulukus vabriku kui niisuguse seisukohalt võttes on väike, s. t. mahutatud kapital ei anna otse käegakatsutavat tulu. Kui aga arvestada kõiki rahvamajanduse tegureid, peaks selle tööstuse arenemiseks siiski pinda olema.

Ka on ÜK(b.P XVIII kongress juhtinud tähelepanu asjaolule, et igas vabariigis, kraisis ja oblastis leitaks võimalusi kohapealsetest toorainetest produktide valmistamiseks, mis rahuldaksid kohalikke nõudeid, sellega kergendades transpordi ja vabastades mujal produktsiooni maadele, kus toorainete puudusel oma tööstuse rajamine ei ole võimalik. See otsus on olulise tähtsusega ja kohustab veel enam vastavate menetluste otsimiseks kohalike toorainete rakendamiseks. Et uues viisaastaku plaanis on meil väävelhappevabriku ehitamine ette nähtud, siis on otse soovitatav, et selle produktsiooni määramisel arvestataks ka juba käesolevas töös toodud võimalusi, mis oleks sammuks edasi meie tööstuse arenemisel.

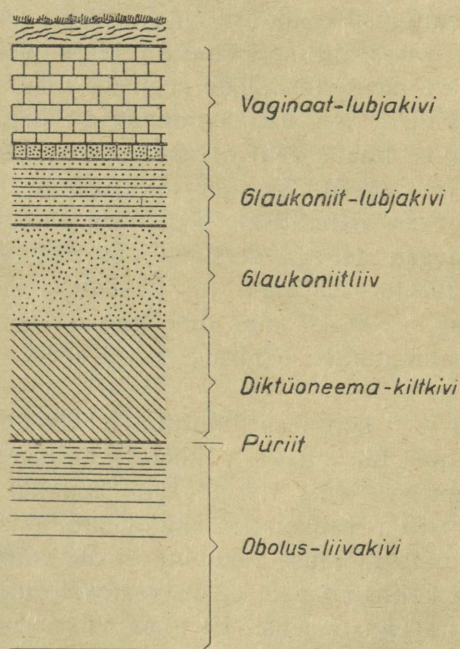
Kaaliumi sisaldavaid silikaate leidub maakooses üldiselt väga laialdaselt. Nendest on tähtsamad:

1. kaalipõldpagu (ortoklass), $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — sisaldades 10—16% K_2O ;
2. leutsiit, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ — sisaldades 15—21% K_2O ;
3. kaalivilk (muskoviit), $K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ — sisaldades 8—10% K_2O ;

4. glaukoniit, sisaldades 2—15% K_2O (4), ja peale nende meie olude kohaselt

5. diktüoneema-kiltkivi, milles on umbes 20% orgaanilist substantsi ja pärast selle ärapõletamist tuhas A. Kupffer'i (5), N. Rägo (6) ja J. Kuuse (7) analüüsi andmeil 8,95—10,18% K_2O , viimase suuruse olenedes kohast, kust diktüoneema-kiltkivi proov on võetud.

Eelnimetatud kolme mineraali suuremaid lademeid Eestis ei esine, kuna aga glaukoniitliiva ja diktüoneema-kiltkivi lademed on suhteliselt küllalt laialdased, moodustades tüksteisel lasuvaid kihte, mis avanevad



Joon. 1.

Põhja-Eesti paekalda kogu ulatusel, nende paksuse (tüseduse) kahanedes läänest idasse. Nii on glaukoniitliiva kihi paksus Pakerordis 4,5 m, Narva uures aga umbes 2 cm; diktüoneema-kiltkivi kihi paksus Paldiski poolsaarel 4,8 m, Tallinna ümbruses 5—6 m ja Narva juures 2—3 cm. Ülevaate kihtidest ja nende järjestusest annab joonis 1, profiil Pakerordi juures [A. Kupffer'i (5) järgi].

Kuigi toorainete tagavarade kohta puuduvad täpsemad arvutused, võib siiski juba eeltoodu põhjal arvata, et need on enam kui küllaldased ja neile

kasutamisevõimaluste otsimine, milledest üheks olekski vees lahustuvate kaalisoolade saamise võimalus, on täiesti õigustatud. Et diktüoneema-kiltkivi kasutamise võimalused on komplitseeritumad temas orgaanilise aine ja muude lisandite sisalduse tõttu, on käesolevas töös käsitletud ainult glaukoniitliiva.

I. Glaukoniitliiv.

Glaukoniitliiv koosneb peaaesjalikult tumerohelisest mineraalist glaukoniidist ja kvartsiivast, mille terad on osaliselt läbipaistvad, osalt kaetud raudoksüüdi pruunika või kollaka kihiga. Nii glaukoniidi kui ka kvartsiivast terad moodustavad enamvähem lahtise või võrdlemisi kergesti pudeneva segu, mille üldvärvus on glaukoniidist tingituna roheline. Niiskes olekus on glaukoniidi roheline värvus märksa tumedam kui kuivalt. Kvartsiivaterad on peaaegu regulaarselt ümmargused või ovaalsed, kuna glaukoniiditerade kujud on väga mitmekesised: ümmargused, lopergused, piklikud, neerukujulised, väikeste nõgudega terades jne., kusjuures kõigil neil vormidel on piirjooned enamvähem kõverjoonelised ja teravate nurkadeta. Glaukoniiditerad on läbipaistmatud (opaaksed), mati läikega ja muutuvad võrdlemisi lühiajalise (viie- kuni kümneminutilise) vees seismise järel võrdlemisi läbipaistvaks.

Vees lahustuvate kaalisoolade saamise katseteks kasutatud glaukoniitliiv oli toodud Maardu fosforiidikaevandusest. Osalt on see lahtine liiv, osalt tükkides, mis pudenevad sõrmede vahel; kogu mass läheb sõelumisel läbi 1,2-mm-liste aukudega sõela. Proovis on üksikuid pesi, mis on värvuselt tumedamad ja koosnevad peaaesjalikult ainult glaukoniiditerakestest; samuti on võrdlemisi suurel hulgal merglitükke, mis sõrmede vahel kergesti pudenevad. Mikroskoobilisel vaatlusel (suurendus kuni 50 korda) ja sõelumisel saadud jämedamais fraktsioonides on ka palja silmaga näha, et glaukoniitliivas on peale eelmainitu ka *Obolus*-karpide tükikesi ja peeni püriidikristalle, osalt vabalt, osalt glaukoniiditerakestel kinni. Suurema hulga glaukoniitliiva sõelumisel oli leida üksikuid kuni herneterasuurusi tükikesi, mille tuumaks oli mergel, kaetud peente glaukoniiditerakestega, ja need omakorda peente püriidikristallidega.

Eelmainitud glaukoniitliiva keemilise analüüsi andmed on toodud tabelis 1 lahtris a. Peale selle on tabelisse võrdluseks võetud A. Kupffer'i (5) ja J. Kuuse (7) analüüside andmed Eestis leiduva glaukoniitliiva kohta, samuti J. W. Turrentine'i, C. W. Whittaker'i ja E. J. Fox'i (8)

ning R. N. Shreve'i (9) analüüside andmed Ameerikas leiduvate glaukoniitliivade kohta*).

Tabel 1.

	Eesti glaukoniitliiv			Ameerika glaukoniitliiv				
	Maardust fosforiidikae- vanduse juurest. Erikaal 2,80. J. Anso analüüs	Paldiski juurest 11,6 m sügavusest. A. Kupfferi (5) analüüs**)	Harkust Mäeküla juurest. J. Kuuse (7) analüüs	Glaukoniitliiv Mansfield'ist J. W. Turrentine, C. W. Whittaker ja J. Fox (8)			Tüüpiline gl.-liiv New Jerseys. R. N. Shreve'i (9) analüüs	
	a	b	c	d	e	f	g	
H ₂ O üle 110 °C	3,34	1,47		H ₂ O 9,98	H ₂ O 9,08	H ₂ O 8,58		
SiO ₂	38,31	13,51	} 57,95	51,83	50,74	50,32	49,8	
Kvartslüiv	18,54	68,53						
TiO ₂	0,21		} 14,93	6,23	1,93	7,53	9,8	
Al ₂ O ₃	7,34	2,63		} +1,62	17,15	17,36	18,38	18,0
Fe ₂ O ₃	12,26	3,44				2,93	3,34	3,02
FeO	3,07	1,29						
MnO	jäljed							
CaO	3,30	2,11	2,34	0,52	2,86	0,65	0,9	
MgO	3,13	1,55		3,06	3,76	3,82	7,7	
K ₂ O	6,49	2,11	7,05	6,60	6,68	7,88	7,4	
Na ₂ O	0,20	0,01		0,76	1,53	0,22	0,4	
CO ₂	2,15	2,10		0,36	0,88	0,15		
P ₂ O ₅	0,87			0,31	1,79	0,34	0,25	
SO ₃	0,22						H ₂ SO ₄ 0,24	
FeS ₂	0,81	Niiskus, kuumutus- kadu 7,40					Kuumutus- kadu 5,6	
K o k k u	100,24	100,36	96,96	100,33	99,95	100,89	100,1	

Tabelis 1 lahtris a toodud analüüsiandmeile tuleb juurde lisada, et peenendatud glaukoniitliiva (vt. tab. 3 lahtrit III) vesivannil 1/2 tundi 0,1 N-soolhappaga soojendamisel läks lahusesse

*) Glaukoniitliivast vees lahustuvate kaalisoolade saamise katseid on suuremal määral teostatud Ameerikas, mispärast võrdluseks ongi valitud Ameerika glaukoniitliiva analüüside andmed.

***) Analüüsi andmeist [Kupffer (5), lk. 58] on tehtud kokkuvõte.

SiO ₂	—	0,52 %
CaO	—	3,25 %
Al ₂ O ₃	}	— 1,68 %
Fe ₂ O ₃		
P ₂ O ₅		
MgO	—	0,20 %
K ₂ O	—	0,52 %
Na ₂ O	—	0,13 %

Teisi komponente ei määratud.

Glaukoniitliiva töötlemisel kontsentreeritud sool- ja lämmastikhappega jääb järele lahustumatu jääk, mis koosneb glaukoniidi lagunemisel vabanevast ränihapendist (SiO₂), kvartslivast ja happeis mittelagunevaist silikaatidest. Selle jäägi töötlemisel naatriumkarbonaadiga läheb ränihapend (SiO₂) lahusesse, kuna muu osa jääb lahustumatuks (10). Viimase, ränihapendist vabastatud lahustumatu osa koostis on:

kvartsliv + SiO ₂ soolhappes mittelagunenud silikaatidest	18,54 %
Fe ₂ O ₃	0,24 %
Al ₂ O ₃	0,70 %
K ₂ O	0,29 %
TiO ₂	0,12 %
MgO	0,06 %

Samast glaukoniitliivast läks vesivannil 1-tunnise soojendamise järel vesilahusesse 0,14% K₂O*). Teisi komponente ei määratud.

Nagu on näha tabelis 1 toodud analüüside andmeist, esineb glaukoniitliivade koostistes erinevusi. Need on tingitud peasjalikult lisandina leiduvast kvartslivast, mitte aga glaukoniidi enda koostisest. Kui Eesti glaukoniitliiva analüüsi andmeist (tab. 1, lahtrid a ja b) eraldada alljärgnevad glaukoniidi koostisse mittekuuluvad mehhaanilised lisandid (glaukoniidi koostist vt. tab. 2)

	lahter a	lahter b
kvartsliv	18,54 %	68,53 %
TiO ₂	0,21 %	
CaO	3,30 %	2,11 %
CO ₂	2,15 %	2,10 %
P ₂ O ₅	0,87 %	
SO ₃	0,22 %	
FeS ₂	0,81 %	
Kokku	26,10 %	72,74 %

*) R. Valdeki analüüs. End. Loodusvarade Instituudi kiri 25. VI 1940 nr. 165.

siis selgub, et esimesel juhtumil võib glaukoniitliivas olla $100,24 - 26,10 = 74,14\%$ ja teisel juhtumil $100,36 - 72,74 = 27,62\%$ glaukoniiti. Glaukoniidi arvele järelejäanud komponentide hulgad 100% -lisele summale ümber arvutades saame:

	lahter a	lahter b	
H ₂ O	4,50%	5,32%	
SiO ₂	51,68%	48,88%	
Al ₂ O ₃	9,90%	9,52%	} + 5,86
Fe ₂ O ₃	16,54%	12,46%	
FeO	4,14%	4,67%	
MgO	4,22%	5,61%	
K ₂ O	8,75%	7,64%	
Na ₂ O	0,27%	0,04%	
	<hr/>	<hr/>	
	Kokku 100,00%	100,00%	

Saadud arvude järgi võib oletada, et lahtrites a ja b toodud glaukoniitliivades sisalduvad glaukoniidid on kui mitte samad, siis vähemalt on nad väga sarnased. Arvudes esinevad erinevused on siin möödapääsematud, sest kahe analüüsi teostamise vahet on 70 aastat, ja kummagi analüüsi puhul on kasutatud teataval määral erinevaid määramiste viise. Arvutusel saadav täpsus sõltub suurel määral kvartzliiva hulgast, mille määramist on teostatud esimesel juhtumil ränihapendit (SiO₂) naatriumkarbonaadiga, teisel juhtumil naatriumhüdrosüüdiga eraldades, millistest meetodeist aga kumbki pole täpne. Samuti on ühel juhtumil määratud TiO₂, P₂O₅ jne., kuna teisel juhtumil neid eraldi määratud ei ole ja nad langesid seetõttu teiste ühendite kaalutiste hulka, neid vastavalt muutes.

Eesti glaukoniitliivade analüüsiandmeid Ameerika glaukoniitliiva omadega võrreldes peab arvama, et ka neis on glaukoniit sama koostisega. Ameerikas esinev glaukoniitliiv on väiksema liivasisaldusega, s. t. on puh- tam kui Eesti glaukoniitliiv *).

Et antud ülesande lahendamisel omab erilist tähtsust just glaukoniitliiva K₂O-sisaldus, viimase hulk aga on seda suurem, mida vähem on lahjendavaid lisandeid—kvartzliiva, *Obolus*-karpe, merglit, püriiti jne., siis on vajalik teada, kui kõrgele võib tõusta glaukoniitliivas K₂O-sisaldus üldse, ehk teiste sõnadega, kui suur on Eesti glaukoniitliivas leiduva puhta glaukoniidi K₂O-sisaldus.

*) Tabelis I lahtris c toodud J. Kuuse poolt tehtud Mäeküla glaukoniitliiva analüüsi andmeis on võrreldes teistega suur erinevus Al₂O₃ ja Fe₂O₃ hulgas, esimese olles ligi kaks korda suurem teisest, just vastupidiselt teistele analüüsidele, mispärast tohiks oletada, et rvud Al₂O₃ ja Fe₂O₃ järel on ekslikult vahetatud.

Eesti glaukoniitide sellesuunalisi analüüse on teinud A. Kupffer (5), kelle andmed on toodud tabelis 2, lahtrid b kuni f; andmed väljaspool Eestit asuvate glaukoniitide kohta on paigutatud lahtritesse g ja h ning E. G. Radley (11) poolt tehtud Sussex'i glaukoniidi analüüsi näitab lahter i. Nende analüüsides puhul, välja arvatud viimane, mille kohta andmed puuduvad, mõjuti glaukoniitliivale karbonaatide lahustamiseks lahjendatud soolhappega; vabanenud glaukoniiditerad korjati üksikult luubi abil välja ning analüüsiti.

Tabel 2.

	Glaukoniit Maardust fosforiidikaevanduse juurest. J. Anso	Glaukoniit Karja-orust Ontika juurest. A. Kupffer (5, lk. 57)			Glaukoniit Paldiski juurest. A. Kupffer (5)		Keskmine lahtritest a kuni f	Glauk. siluri lubjakivist Süväri jõe juurest. A. Kupffer (5)	Glaukoniit Grodno juurest „rohelisest“ orust. A. Kupffer (5)	Glauk. Leves Sussex'i juurest. E. G. Radley (11)	
		a	b	c	d	7,2 m sügavusest					11,6 m sügavusest
Kvarts	0,97	0,48	0,40	—	—	—	0,31	0,80	—	—	
SiO ₂	50,65	52,00	51,93	51,24	50,91	52,38	51,52	49,42	49,76	50,51	
Al ₂ O ₃	6,92	9,63	9,20	12,22	9,81	10,53	9,72	10,23	8,18	9,62	
Fe ₂ O ₃	18,11	15,89	15,31	13,44	16,54	13,77	15,51	16,01	16,00	20,04	
FeO	4,96	4,36	4,73	3,06	4,80	4,36	4,38	3,00	3,77	3,65	
MgO	3,62	3,94	3,79	3,93	3,62	4,96	3,98	3,78	3,97	2,48	
CaO	0,23	0,12	0,30	0,10	0,30	0,08	0,17	0,31	0,41	0,80	
K ₂ O	8,44	7,81	8,02	7,50	8,09	8,00	7,98	7,91	7,57	7,44	
Na ₂ O	0,21	0,22	0,20	0,31	0,14	0,04	0,19	0,26	0,52	0,23	
H ₂ O üle 100° C (110° C)	5,72	5,38	5,52	8,20	6,48	5,88	6,18	8,08	9,82	5,55	
Kokku	99,83	99,83	99,40	100,00	100,69	100,00	99,96	99,78	100,00	100,32	
Erikaal	2,82	2,76—2,79									2,70

Glaukoniidi lagundamisel mineraalhapetega jääb järele ränihappe skelett, mis omab sama kuju, nagu see oli võetud glaukoniiditerakesel. Et glaukoniit on ka lahjendatud soolhappes teataval määral lahustuv, teiste sõna-

*) Analüüsi andmed on 110° C temperatuuril kuivatatud glaukoniidile ümber arvutatud.

dega, lahjendatud soolhappes lagunev, nagu see on näha käesoleva autori eespool-toodud ja samuti A. Kupffer'i (5, lk. 58) analüüsi andmeist, siis on selge, et karbonaatide lahustamisel lahjendatud soolhappes lahustuvad teataval määral ka glaukoniidi komponendid, nagu K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO jne.; vabanenud ränihapend (SiO_2) jääb praktiliselt täiel määral puhastatava mineraali juurde, näidates sellega tühtlasi pärastise analüüsi puhul suhteliselt kõrgemat ränihapendi ja madalamat K_2O , Fe_2O_3 jne. hulka. Et seda võimalikku viga välja lülitada, jäeti glaukoniidi analüüsi puhul selle lahjendatud soolhappes läbitöötamine ja puhastamine ära ja puhastamist teostati ainult veega pesemise ja sõelumise teel.

Algul kõrvaldati glaukoniitliivast külma veega uhtumise teel kõik osakesed, millede $\varnothing < 0,05$ mm. Jääk kuivatati ja sõeluti. Sõelumisel eraldati fraktsioon terade jämedusega 0,38 kuni 0,54 mm, millest otsiti luubi abil välja analüüsiks ja erikaalu määramiseks terved ja puhtad glaukoniiditerad. Kuigi jämedamast fraktsioonist glaukoniiditerakeste väljanoppimine oleks olnud seotud vähema ajakuluga, ei saadud seda teha, sest jämedamad terad olid suurel määral mergliga kaetud, moodustades osalt koguni selle abil liitunud tükikesi. Saadud väljanopitud glaukoniiti analüüsiti. Tulemused on toodud tabelis 2 lahtris a. Nagu võis oodata, ongi selles A. Kupffer'i (5) analüüsi andmetega võrreldes ränihapendi hulk väiksem ja K_2O hulk suurem. Kuigi kummagi analüüsi andmeis on teatavaid väikesi erinevusi, ei muuda need olulises osas A. Kupffer'i analüüsides tulemusi.

Literatuuris on väljendatud arvamus, et glaukoniidis võib K_2O -sisaldus tõusta kuni 15 $\%$ -ni (4). H. Winkler (12, lk. 50) väljendab arvamus, et Eesti glaukoniidis ei või K_2O -sisaldus tõusta üle 11 $\%$. Mõlemad arvamus on ligemalt põhjendamata ja analüüsidesega tõestamata. Niivõrd kui käesoleva töö autoril on korda läinud kindlaks teha, on kõrgeima kaalisaldusega glaukoniidis leitud 12,96 $\%$ K_2O (13). Selle analüüsi on teostanud analüütik Rogers umbes 100 aastat tagasi New Jersey's leiduvast glaukoniidist. Uuemais analüüsides nii kõrge kaalisaldusega glaukoniiti ei leidu.

Eestis leiduvaist glaukoniitidest tehtud analüüsid näitavad, et kõrgeima kaalisaldusega on olnud glaukoniit alamsiluri lubjakivis Udrikul, sisaldades 8,69 $\%$ K_2O (13) (anal. K. Glinka). See resultaat püsib A. Kupffer'i ja käesoleva töö autori analüüsides piires. Sellega on seni avaldatud analüüsides põhjal kindel, et Eestis leiduva glaukoniidi maksimaalne kaalisaldus on umbes 8,5 $\%$.

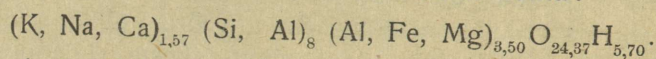
Keemiliselt nimetatakse glaukoniiti tavaliselt kaaliumraudalumosilikadiks, ilma et seejuures mõeldaks mingisugusele kindlale keemilisele valemile. Et glaukoniit on võrdlemisi komplitseeritud koostisega, siis on siin

raskusi valemi koostamisega, mis vastaks täiel määral koostisele. Seetõttu on olemas ka rohkearvuliselt valemmeid, mis kõik püüavad väljendada glaukoniidi koostist.

Üks lihtsamaid valemmeid on $K_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ (14), mis aga ei rahulda, sest selles puuduvad Al_2O_3 täielikult ja samuti kahevalentsete metallide oksüüdid. Tegelikult on need aga glaukoniidis olemas.

Üheks valemiks, mis peab hõlmama kõiki glaukoniite, on $(OH)_{6-10} \cdot K_{2-3} \cdot (Mg \cdot Fe^{++}, Ca)_{1-3} (Fe^{+++}, Al, Si)_{3-6} (Si_{13-14} Al_{2-3}) O_{38-40}$ [John W. Gruner (15)]. Kuigi sellesse valemisse võivad mahtuda kõik glaukoniidid, on see siiski liiga üldine ega võimalda kasutamist eksaktseil juhtumeil.

Sama võib öelda Edmund Maëgdefrau ja Ulrich Hofman'i (16) poolt New Jersey glaukoniidile ülesseatud valemi kohta:



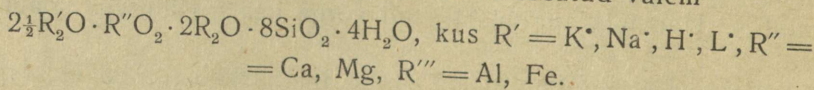
Teistest glaukoniidi kohta ülesseatud valemest tuleks nimetada:

1) $R_2O \cdot 4(RO \cdot R_2O_3) \cdot 10SiO_2 \cdot nH_2O$ [A. F. Hallimond (11)], kus glaukoniidi koostisse võivad kuuluda K_2O , Na_2O , MgO , FeO , Fe_2O_3 , ja Al_2O_3 . RO ja R_2O_3 vahel võib toimuda omavaheline asendus.

2) Clarence S. Ross'i (17) järgi on glaukoniit $2H_2O \cdot K_2O \cdot 2(Mg, Fe)O \cdot 2(Fe_2O_3, Al_2O_3) \cdot 10SiO_2 + 3H_2O$ ja $2H_2O \cdot K_2O \cdot (Mg, Fe)O \cdot 3(Fe_2O_3, Al_2O_3) \cdot 10SiO_2 + 3H_2O$ isomorfne segu. Clarence S. Ross'i ja A. F. Hallimond'i valemist ligemalt vaadeldes ilmneb, et need on peaaegu samased ja üldine erinevus esineb ainult vee väljendusvormis.

3) Sarnased on omavahel ka Schneider'i valem $(K, Na)(Fe, Mg)(Fe, Al)_3Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$ (Journ. of Geology 35, 289. Ref. Zbl. 1929, I, 862) ja Edward S. Simpson'i (18) valem $K, Mg(Fe, Al)_3Si_6O_{18} \cdot 3H_2O$.

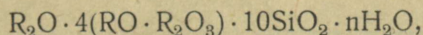
4) Täiesti erinev on P. Pilipenko (19) poolt Saraatovi juures Lössaja Gora ümbruses leiduva glaukoniidi kohta ülesseatud valem



5) I. J. Mikei järgi (20) on glaukoniidi põhiaineks alumiiniumferrisiliikaat (proglaukoniit), mille üldine struktuur on $4SiO_2 \cdot R_2O_3$. Keemiliselt seondatud vee tõttu võib proglaukoniiti vaadelda kui vaba hapet, mis Vernadski järgi on $R''_2Si_4O_7(OH)_8$. Kaaliumi ja magneesiumi ning väheste hulkade Na, Ca, Li adsorptsiooni tagajärjel tekib lõplik glaukoniidi geneetiline struktuur $R_2Si_4O_{11} \cdot qH_2O + pRO$ (või R_2O), mis kutsub esile kõikumisi adsorbeeritud oksüüdide R_2O_3 ja RO protsentuaalses koostises.

Puuduvad andmed, et Eesti glaukoniidi kohta oleks koostatud valem.

Glaukoniidi analüüside andmeist, nii autori kui ka A. Kupffer'i omadest, selgub arvutamisel, et Eesti glaukoniidi koostis vastab A. F. Hallimond'i (11) poolt ülesseatud valemile



milles käesoleval juhtumil $n = 4$. Glaukoniidi koostisse võivad kuuluda K_2O , Na_2O , MgO , FeO , Fe_2O_3 ja Al_2O_3 , kusjuures RO ja R_2O_3 vahel võib toimuda teineteise asendus. Kuigi ka see valem ei väljenda koostisse kuuluvate üksikute elementide üksikasjalist hulka, vaid ainult liigitab neid valentsuse järgi, annab ta siiski küllalt selge, lihtsa ning õige ülevaate ühendi iseloomust.

A. Analüüsi meetod.

Glaukoniitliiva kui ka puhastatud glaukoniidi analüüsid teostati nn. klassikaliste meetodite järgi.

Glaukoniitliiva (glaukoniiti) aurutati vesivannil kontsentreeritud soolhappega kuni glaukoniidi lagunemiseni. Eraldati lahustumatu osa. Lahustumatust osast eraldati 5%₀-lise Na_2CO_3 -lahusega SiO_2 ja järgis määrati kvarts diferentsist pärast jäägi HF -ga töötlemist. Jääki jäänud Al_2O_3 , Fe_2O_3 jne. loistati naatriumkarbonaadi ja booraksi seguga ning pärast soolhappes lahustamist ühendati eelmise filtraadiga. Filtraadis määrati Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 ja P_2O_5 summa nende NH_4OH -ga sadestamise ja kuumutamise järel. Saadud kuumutatud kaalutis loistati kaaliumpürosulfaadiga, lahustati ja uuesti sadestamise järel määrati kogu Fe Zimmermann-Reinhardt'i järgi. Al_2O_3 arvutati diferentsist pärast TiO_2 (kolorimeetriliselt) ja P_2O_5 (Woy järgi) määramist. Kaltsium sadestati oksalaadina ja kaaluti kuumutamise järel CaO -na. Magneesium määrati $Mg_2P_2O_7$ -na tavalise meetodi järgi.

FeO määramiseks keedeti glaukoniitliiva (glaukoniiti) lahjendatud väävelhappega Bunsen'i ventiili all kuni glaukoniidi lagunemiseni (esialgselt lisandati $NaHCO_3$ kolvist õhu väljatõrjumiseks) ja titreeriti otseselt kaaliumpermanganaadi lahusega.

Alkalid määrati Berzelius'e järgi ja K_2O -perkloraadina; CO_2 — Fresenius-Classen'i järgi. Kogu väävel määrati Fresenius'e järgi kuival teel ja SO_3 veega väljapesemise teel. Kogu S hulk miinus SO_3 hulk on võetud püriitse väävlina.

Üle $110^\circ C$ lenduv vesi määrati Penfield'i järgi.

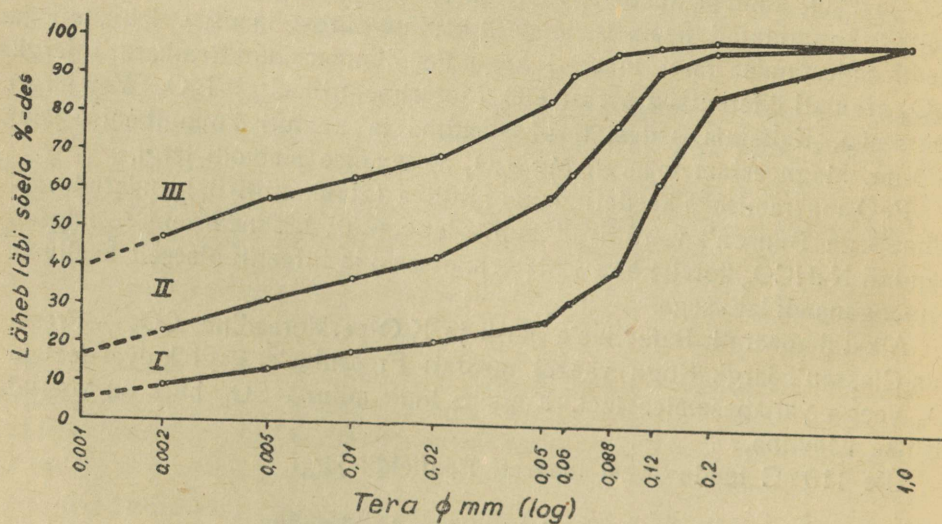
B. Glaukoniitliiva terade jämedus.

Et järgnevate glaukoniitliiva lagundamiskatsete puhul omab tähtsust glaukoniitliiva terade jämedus, siis tarvitati katseteks kahesuguse jähva-

tuspeenusega glaukoniitliiva. Ettevalmistatud proovides terade jämedusest täieliku pildi saamiseks tehti nende uhtanalüüs koos sõelanalüüsiga. Uht-

Tabel 3.

DIN-sõela nr.	Aukude arv cm ²	Augu ava mm	Terade jäme- dus mm	Jäi sõelale		
				Peenenda- mata glau- koniitliiv	Peenenda- tud glauko- niitliiv a	Peenenda- tud glauko- niitliiv b
				I	II	III
30	900	0,200	0,2 —1,2	19,32	1,77	—
50	2500	0,120	0,120—0,200	17,06	5,77	0,05
70	4900	0,088	0,088—0,120	22,90	13,85	2,86
100	10000	0,060	0,060—0,088	8,67	12,65	5,42
Uhtanalüüs			0,05 —0,06	4,44	6,11	7,08
			0,02 —0,05	5,93	16,25	14,76
			0,01 —0,02	3,32	6,12	5,89
			0,005—0,01	4,46	5,68	6,23
			0,002—0,005	4,13	8,28	10,49
			< 0,002	9,77	23,53	47,22
Kokku				100,00	100,00	100,00



Joon. 2.

analüüsi puhul viidi läbi täielik fraktsioonide eraldamine. Selleks kasutati 35 cm kõrgust 5-cm-lise läbimõõduga silindrit, millest Stokes'i valemi järgi

arvutatud settimise aja järel eraldati fraktsioonid sifooni abil, mille silindrisse ulatuv alumine ots oli 1 cm kõrguselt tagasi ülespoole painutatud, et settinud osakesed koos vooluga ei satuks sifooni. Kõigepealt viidi läbi uhtanalüüs ja selle järel kuivalt sõelumine DIN-sõeltega. Saadud andmed on toodud tabelis 3 ja graafiliselt joonisel 2.

Et mineraali lagundamisel reaktsiooni kiirus oleneb selle terade üldisest pinnast, pind omakorda aga on sõltuv jahvatuspeenusest, siis on ülevaltlikuma pildi saamiseks tabelis 3 toodud andmed ümber arvutatud terade üldisele pindalale. Seejuures on võetud:

- a) terade suuruseks fraktsiooni keskmine;
- b) tera kuju kerataoline, milline eeldus ei ole küll täpne, kuid küllaldaselt ligilähedane;
- c) glaukoniitliiva erikaal 2,8.

Sel teel saadud resultaadid on toodud tabelis 3a.

Tabel 3a.

Terade Ø mm	Terade arv ühes grammis log N	Terade kogupindala 1 grammis cm ²	Fraktsioonide pindala cm ²		
			Peenendamatata glaukoniitliiv	Peenendatud glaukoniitliiv a	Peenendatud glaukoniitliiv b
			I	II	III
0,0015	11,3058	14290	136500	336200	674700
0,0035	10,2018	6122	24740	50690	64210
0,0075	9,2088	2857	12460	16230	17800
0,015	8,3058	1429	4644	8746	8416
0,035	7,2018	612	3550	9945	9035
0,055	6,6129	389	1689	2376	2754
0,074	6,2265	290	2460	3668	1571
0,104	5,7831	206	4613	2854	589
0,160	5,2218	134	2236	773	7
0,35	4,2018	61	—	108	—
0,5	3,7371	43	812	—	—
1,2	2,3058	14	32	—	—
Kokku			193736	441590	779082
Pindalade suhe			1,00	: 2,28	: 4,02

Tabelist on näha, et jahvatatud glaukoniitliiva terade pindalade summa suhtub jahvatamata glaukoniitliiva terade pindalade summasse nagu

4,02:1 ja 2,28:1

või jahvatatud glaukoniitliivade terade pindalade summad omavahel vastavalt nagu 1,76:1.

II. Glaukoniitliiva (K-silikaatide) lagundamise viise vees lahustuvate kaalisoolade saamiseks.

Kaaliumisoolasid vajatakse meie oludes peasjalikult väetusainena ja seepärast kerkib kohe küsimus, kas ei ole võimalik varem nimetatud K-silikaate, nende hulgas glaukoniitliiva, otse väetisena põllule anda, mille tõttu jääks ära küllalt tülikas silikaatide töötlemine.

Sellekohaseid väetuskatseid on tehtud Rootsis [Feilitzen, Kali 7, 250, (1913)], Ameerikas (Robinson & Fry, Intern. Kongress 1912, New York) ja Saksamaal (21), kuid on leitud, et peenendatud K-silikaadid kultuurtaimede väetisena on peaaegu kasutud. Sama asjaolu on tehtud kindlaks ka glaukoniitliiva kohta [Eckel, Kali 6, 465, (1915)].

Kuigi selles suunas küsimuse lahendamine kirjanduse andmete järgi tundus lootusetuna, valmistati Loodusvarade Instituudi poolt 1940. a. siiski glaukoniitliiva ja diktüoneema-kiltkivi tuha proovid, mis saadeti Tooma Sooinstituudile ja Kuusiku Põllumajanduslikule Katseinstituudile põldudel jm. tegelikult katsetamiseks. Et küsimusse kiiremini selgust tuua, alustas sellelaadiliste katsetega ka Tööstuslike Uurimiste Instituut (nüüd Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituut) käesoleva töö autori juhtimisel. Nagu on näha ajakirjades ilmunud kokkuvõtteist (22, 23, 24) ja Keskinstituudis teostatud katsete tulemustest (25), on glaukoniitliiva kaali-väetisena tarvitamisel saavutatud siiski positiivseid tulemusi, mille tõttu on ka ümber lükatud kirjanduses varem ilmunud arvamused ja tõestused. Kuigi kirjanduses leidub ka andmeid, et glaukoniitliiv mõnedel juhtumitel, näit. lubjavaestel maadel, võib mõjuda taimekasvule pidurdavalt [True ja Geise (26), M. Trenél ja H. J. Frey (27)], ei ole seda mõju eeltoodud katsete puhul märgatud.

Et toorglaukoniitliiva üldine kaali- (K_2O -) sisaldus on võrdlemisi madal (umbes 6—7% K_2O), siis tuleb arvata, et selle toorel kujul kasutamine (kuigi küsimus on põhimõtteliselt jaatavalt lahendatud) muutub suurest kasutust ballastist tingitud vedude ja töö enamkulu tõttu ebatasuvaks neis kohtades, mis on leiukohtadest kaugemal.

Sellest lähtudes on otsitud teid K-silikaatidest vees lahustuvate kõrge K-sisaldusega soolade saamiseks. Vastavate sellekohaste eeskirjade (ette-

panekute) ja patentide arv on kasvanud aja jooksul võrdlemisi suureks nii et neist täieliku ülevaate saamine tekitab juba raskusi. Peaasjalikult piirduvad need katsed ja ettepanekud kaalipõldpao, leutsiidi ja glaukoniitliivaga (glaukoniidiga), mis on ka arusaadav, kui arvesse võtta, et tasuvuse mõttes võivad lagundamisel kõne alla tulla ainult kõrgema K-sisaldusega ja küllaldasel määral leiduvad mineraalid.

Et mineraalidest vees lahustuvate kaalisoolade saamiseks tehtud ettepanekute ja võetud patentide kohta saada teatavat ülevaadet, on toodud allpool nende nimestik ühes lühikese sisukirjeldusega, kusjuures see nimestik ei pretendeeri kaugeltki täielikkusele. Nimestikku on võetud peaasjalikult glaukoniitliiva, kuid ka põldpao ja leutsiidi töötlemise viise, sest need on kasutatavad peaaegu kõikide silikaatide kohta üldiselt ja võivad ka glaukoniidi puhul olla eeskujuks.

Nimestikus ülevaate kergendamiseks on kasutatud A. S. Cushman'i ja G. W. Coggeshall'i (28) poolt avaldatud ja hiljem B. Neumann'i ning F. Draibach'i (2) poolt täiendatud liigitust, mille järgi mineraalide töötlemise menetlused jaguneksid alljärgnevalt.

1. Lagundamine vahenditega, mis mõjuvad ka looduses (H_2O , CO_2 , NH_3 , bakterid).
2. Lagundamine märjal teel ülerõhuta (happed, lubjapiim).
3. Lagundamine märjal teel ülerõhu all [$Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, nitraadid].
4. Lagundamine kuival teel hüdroksüüdide ja karbonaatidega.
5. Lagundamine kuival teel kloriididega ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$).
6. Lagundamine kuival teel sulfaatidega ja bisulfaatidega.
7. Lagundamine väga kõrgeil temperatuuridel ühes samaaegse kaaliumi lendumisega.
8. Lagundamine muul teel.

III. Lagundamise eeskirjade ja patentide loetelu.

1. Lagundamine vahenditega, mis mõjuvad ka looduses.

1. Dietrich (2) [Journ. prakt. Chem. 74, 129, (1858)]. Põldpaole mõjuda veega, süsihappega, ammoniaagiga jne. Resultaadid väikesed.
2. Meschtschersky (2) (Ber. 1883. Ref. 2083). Põldpagu kuumutada humiinhappega. Lagunemine on aeglane ja proportsionaalne ajaga.
3. Blackmore (2) (Ameerika pat. 772 206, 1904). Põldpaole mõjuda süsihappega 35 atü all.
4. Cushman ja Hubbard (2) [J. Am. Chem. Soc. 30, 779, (1908)]. Põldpaole mõjuda veega. Lagunemisproduktid eraldada pesemise ja elektrolüüsi teel. Saak 27% K-sisaldusest.
5. Coates (2) (Ameerika pat. 947 795, 1910). Põldpaole mõjuda bakteritega.
6. Carpenter (2) (Ameerika pat. 959 841, 1910). Põldpagu tugevasti kuumutada, järsult jahutada ja siis hapetega töödelda.

2. Lagundamine märjal teel ülerõhuta.

1. Spiller (2), 1882. K-maarjajää valmistamiseks käsitletakse põldpagu väävelhappega. Pemberton (Chem. News 47, 1206) näitas, et menetlus on kallis.
2. Gibbs (2) (Ameerika pat. 772 612 ja 772 617, 1904). Põldpaole mõjuda fluorvesinikhappega ja seejärel väävelhappega.
3. Cushman (2) (Ameerika pat. 851 922, 1907). Põldpao elektrolüüs väga lahja fluorvesinikhappega.
4. Aschan (2) [Z. anorg. Chem. 74, 55, (1912)] näitas, et põldpaole kontsentreeritud väävelhappega mõjumisel läheb 200—280°C temperatuuril 12 tunni jooksul olemasolevast K-st 23—26% lahusesse; lubjapiimaga ainult 1,58%.
5. Messerschmitt (2) (Saksa pat. 252 278) (Kali 1913, 130). Põldpao lagundamine lämmastikhappe ja nitroosgaasidega.
6. Rogers (2) [Metallurg. Chem. Eng. 13, 387, (1915)]. Leutsiit lagu-

neb väävelhappes vähese hulga soolhappe lisandamisel täielikult. Ränihape säilib granuleeritud kujul.

7. B. A. Peacock (29), üle võtnud Haslup & Peacock (Ameerika pat. 1 279 145, 1918). Glaukoniitliiva lagundatakse K hulga ekvivalentse väävelhappe hulgaga. Esialgselt tekib Fe- ja Al-sulfaat, mis kuumutamisel 200 kuni 250°C temperatuuril lagunevad, andes vaba SO₃, mis reageerib kaaliumiga, andes K₂SO₄.
8. E. Hart (29) (Ameerika pat. 1 323 228, 1918). Glaukoniitliiv lagundatakse soolhappega. Kahevalentne Fe oksüdeeritakse ja lahustatakse kuivaks. 300—500°C temperatuuril veeauruga kuumutamisel see laguneb. Saadud produkt segatakse veega ja Al sadestatakse soodaga, NaOH-ga või Ca (OH)₂-ga. Ca sadestatakse soodaga. Lahuse kokkuaurutamisel kristalliseerub üks osa KCl välja.
9. A. J. Moxham (30), üle võtnud J. P. Laffey (Ameerika pat. 1 737 263, 1923). Glaukoniitliiv lagundatakse kontsentreeritud väävelhappega. Reaktsiooni kulgemiseks vajalik soojus saadakse vee lisandamisel väävelhappe lahustamissoojusest. Lõpp-produkt on esialgu pasta-sarnane ja muutub hiljem tahkeks, olles kergesti jahvatatav. Lahustatakse soojas vees ja filtreeritakse. Filtraadis leiduvad kolmevalentse Fe soolad viiakse metallise Fe-ga kahevalentse Fe sooladeks.
10. A. J. Moxham (29) [Iron. Age 113, 1637, (1924)]. Kaaliumsulfaadi saamiseks lagundatakse glaukoniiti lahjendatud väävelhappega. Fe₂(SO₄)₃ redutseeritakse Fe-ga FeSO₄-ks. Sadestatakse Al(OH)₃. Fraksioneeriva kristallisatsiooni teel eraldatakse K₂SO₄ ja FeSO₄.
11. C. E. Arnold (31), üle võtnud Electro Co, Odessa, Delaware (Ameerika pat. 1 742 191, 1925). K-, Al- ja Fe-silikaadid lagundatakse H₂SO₄-ga.
12. W. Vanghor, M. Holly, W. M. Bruce (32), üle võtnud Permutit Co New York (Ameerika pat. 1 774 533, 1927). Glaukoniidile mõjutakse H₂SO₄ ja HCl seguga. Saadud produktist destilleeritakse HCl, mis läheb tagasi tööstusse. Lahusest saadakse K-maarjas. Jääk on puhas SiO₂, mis läheb otse tarvitusele või želatineeritakse NaOH-ga.
13. Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria ed Agricola (33) (Prantsuse pat. 649 503, 1928). Põldpagu ja sellega sarnanevad mineraalid lagundatakse mõõdukas kontsentratsioonis HNO₃-ga. Aurutatakse kokku ja kaltsineeritakse HNO₃ tagasisaamiseks.
14. F. Jourdan (34) (Inglise pat. 309 957, 1929). Leutsiidist K-, Al- ja Fe-nitraadi saamiseks (segatud SiO₂-ga) töödeldakse seda HNO₃-ga vee ja õhu juuresolekul.
15. Purnal Lynch Mc Whorter (35), üle võtnud Electro Co, Odessa,

Delaware (Ameerika pat. 1 843 779, 1932). Mineraale, näit. glaukoniitliiva, käsitletakse väävelhappega. Lahuses esinevad ferro-, alumiinium- ja kaaliumsulfaat. Lahuse kontsentreerimisel temperatuuril, mis on ferrosulfaadi suurima lahustuvuse ja lahuse keemispunkti vahel, langeb välja ferrosulfaatmonohüdraat. Selles temperatuuri-intervallis jäävad teised sulfaadid lahusesse. Ferrosulfaat põletatakse oksüüdiks. Lahusest saadakse K-maarjas.

3. Lagundamine märjal teel ülerõhu all.

1. Levi (2) (Prantsuse pat. 344 246; Inglise pat. 13 875, 1904). Leutsiit lagundatakse alkalitega või lubjapiimaga 16 atü juures.
2. Piva (2) (Prantsuse pat. 351 338, 1905). Nagu eelmine, kuid 25 atü juures.
3. Swayze (2) (Ameerika pat. 862 676, 1907). Põldpagu lagundatakse kaaliumhüdroksüüdiga ülerõhu all.
4. Pohl (2) (Saksa pat. 195 133, 1908). Põldpagu lagundatakse niiske lubja ja kõrgrõhu auruga.
5. Schäcke (2) (Saksa pat. 198 481, 1908). Põldpagu keeta kustutatud lubja ülihulgaga ülerõhuta või ülerõhu all.
6. Witt ja Jepsen (2) [Norra pat. 20 306, 1908; Chem. Ztg. 34, 549, (1910)]. Võrdsetes osades põldpagu ja lupja lubjapiima näol kuumutada 8—10 tundi 200°C temperatuuril.
7. Gibbs (2) (Ameerika pat. 910 662, 1909). Põldpagu lubjaga 10 atü all läbi töötada.
8. Messerschmitt (2 ja 36) (Saksa pat. 261 099, 1911). Põldpagu, lubi ja kaltsiumnitraat. 1000 t fonoliiti pidavat andma 180 t kaaliumnitraati ja 220 t naatriumnitraati.
9. Aschan (2) näitas [Z. anorg. Chem. 74, 55, (1912)], et põldpao keetmisel lubjapiimaga 150—180°C temperatuuril läheb 10 tunniga lahusesse ainult 14—17%, 225°C temperatuuril — 21,9% kogu kaaliumi hulgest.
10. Hambloch ja Gelléri (2 ja 37) (Saksa pat. 247 496, 1912). Põldpaole mõjuda ammoniumkarbonaadi-aurudega 10 kuni 12 atü juures.
11. H. W. Charlton (29), üle võtnud Kaolin Products Corporation (Ameerika pat. 1 234 626, 1916). Glaukoniidist KCl saamiseks käsitletakse glaukoniiti rõhu all CaO või MgO-ga, CaCl₂-i või FeCl₃-i ja vee juuresolekul.
12. T. C. Meadows, M. Hauber ja H. W. Charlton (29) (Ameerika pat. 1 327 164, 1918). Eelmise menetluse järgi saadud lahus

(filtraat) asetatakse uue täitega vee asemel autoklaavi, kuni on saavutatud küllaldane KCl kontsentratsioon.

13. H. W. Charlton (29 ja 38), üle võtnud American Potash Corp. (Ameerika pat. 1 329 369, 1918). Glaukoniiti käsitletakse rõhu all CaO ja veega. Jääk töödeldakse ehitusmaterjaliks [Eng. Min. J. 105, 919, (1918)]. Kokkuaurutamisel saadakse produkt, mis sisaldab 77% K₂O ja vähesel määral SO₃, SiO₂ ja Cl^{''}. Majanduslikult annab menetlus optimaalseid tulemusi, kui rõhk on 35 kg/cm² ja segu vahekord — 1 osa glaukoniitliiva, 0,9 osa CaO ja 5 osa vett. Protsessil läheb 61% kogu kaaliumist lahusesse [R. N. Shreve (9)]. Menetlus oli proovil Jones Point'i poolt New Jersey's.
14. H. W. Charlton, R. N. Shreve (29 ja 39), üle võtnud American Potash Corp. (Ameerika pat. 1 452 186, 1921). Nagu eelmine, kuid KOH saagi suurendamiseks lisatakse KNO₃.
15. H. W. Charlton, R. N. Shreve (29), üle võtnud American Potash Corp. (Ameerika pat. 1 452 185, 1921). Nagu eelmised, kuid NaNO₃ lisandamisega hulgal, mis vastab 90%-le K-sisaldusest. Saadakse KNO₃ ja kõrvalproduktina NaOH. Saak on suurem, kui CaO-d üksinda kasutades.
16. T. C. Meadows, M. Hauber ja H. W. Charlton (29) (Ameerika pat. 1 433 290, 1920). Eeltoodud menetluse järgi saagi suurendamiseks lisada NaOH ja KNO₃.
17. Sociéte d'Études Chimiques pour l'Industrie (40) (Šveitsi pat. 131 811, 1928). Komplekssilikaadid töödelda autoklaavis rõhu all CaO ja CaCN₂ juuresolekul. Jääk tsemendiks. Lahuses on NH₃ ja K₂CO₃
18. F. Jourdan (41) (Ameerika pat. 1 976 564, 1933). Alumiiniumsilikaadid lagundatakse erilise konstruktsiooniga autoklaavis HNO₃ abil.
19. Bureau of Mines (42). Glaukoniitliiva kuumutada autoklaavis 200° C temperatuuril kustutatud lubjaga. Glaukoniitliiv sisaldab 6,5% K₂CO₃, millest 55% läheb lahusesse.

4. Loistamine kuival teel hüdroksüüdide ja karbonaatidega.

1. Tilghman (2), 1847, Newton (2), 1856. Loistamine lubja või soodaga või ka mõlemaga koos.
2. Ward (2) (Jahresber. d. Chem. 1858, 647). Leekahjus loistatakse põldpagu, sulapagu (fluoriit) ja kaltsiumkarbonaat.
3. Ward ja Wynant (2) (Jahresber. d. Chem. 1863, 742). Kuumutatakse 100 osa põldpagu, 264 osa kaltsiumkarbonaati, kaltsiumhüdroksüüdi ja sulapagu (fluoriiti) 900° C temperatuuril kuni paakumiseni; 80% kogu kaaliumist on kättesaadav.

4. Dullio (2) (Gewerbeztg. 1865). Nagu Ward ja Wynant, kuid paakumine ei ole küllaldane, vajalik on täieline sulatamine.
5. Gindre (2) (J. Agricult. part. 1865, II, 308). Põldpao kuumutamine lubjaga.
6. Lake (2) (Inglise pat. 17 985, 1904). Leutsiit loistatakse naatriumhüdroksüüdiga või soodaga ja lubjaga.
7. Soc. Romana Solfati (2) (Prantsuse pat. 352 275, 1905). Leutsiit naatriumhüdroksüüdiga või soodaga ja lubjaga kuumutada ning K-soolad auruga välja pesta.
8. Cushman ja Hubbard (2) [J. Am. Chem. Soc. 30, 779, (1908)]. Põldpago potasega sulatada; veega väljapesemisel jääb järele naatriumalumiiniumortosilikaat (natroliit).
9. Messerschmitt ja Rhenania (2 ja 43) (Saksa pat. 272 916, 1912). 50 osa põldpago, 50 osa fonoliiti, 370 osa lubjakivi kuumutada; välja pesta; jääk tsemendiks töödelda.
10. Messerschmitt ja Rhenania (2 ja 44) (Saksa pat. 272 133, 1912). Põldpago kuumutada lubjaga või lubjakiviga. Kuumutatud mass kaltsiumnitraadi-lahusega niisutada. Mass tarvitada otse väetusaineks.
11. Messerschmitt ja Rhenania (2 ja 45) (Saksa pat. 264 900, 1912). Põldpago kuumutada lubjaga ja auruga või autoklaavis välja pesta.
12. Gelléri (2) (Ameerika pat. 1 058 686, 1913). Põldpago põletada lubjaga või alkalikarbonaadiga, siis käsitleda kinnises nõus ammoniaagi auruga.
13. Eyer (2) (Saksa pat. 262 865, 1913). Põldpao loistamine lubjaga. Jääk vee puhastamiseks.
14. Lewis ja Schrades (2) (Ameerika pat. 1 125 007, 1914). 1 osa põldpago ja 1,7 osa lubjakivi kuumutada kuni sulamiseni, järsult jahutada ja lahjendatud vävelhappega välja pesta.
15. Rogers (2) [Metallurg. Chem. Eng. 13, 287, (1915)]. Leutsiit ja lubi tsemendiahjus põletada, alkali ja Al_2O_3 välja pesta. Sõltuvalt temperatuurist olevat 75—80% K-st kättesaadav.
16. Coolbaugh ja Quinney (46) (Ameerika pat. 1 125 007, 1914). Põldpago ja kustutatud lubi kuumutada sulamiseni, siis järsult jahutada. Jahvatatud produkti töödeldakse lahjendatud vävelhappega. Saadakse kaalium- ja alumiiniumsulfaat.
17. Th. B. Stillmann (46) (Ameerika pat. 1 106 984, 1914) sulatab põldpago K_2CO_3 -ga. Eraldub CO_2 , tekivad kaaliumsilikaat, kaaliumalumiinaat ja vähesel määral kaaliumoksüüdi. Kaks viimast pestakse segust

välja. Lahus tehakse ammoniakaalseks ja Al sadestatakse NH_4Cl -ga. Filtraat küllastatakse süsihappega. Kokkuaurutamisel saadakse K_2CO_3 . Sadestatud Al töödeldakse Al-sulfaadiks.

5. Loistamine kuival teel kloriididega.

1. Rhodin (2) (Ameerika pat. 641406, 1900). 1 osa põldpagu, 1 osa lupja, 0,2 osa keedusoola kuumutada helekollase hõõgeni. Mass otse väetusaineks või happega ekstraheerida.
2. Rhodin (2) (Saksa pat. 125490, 1900). 10 osa põldpagu, 4 osa lupja või vastav osa lubjakivi, 4 osa keedusoola 750—950° C temperatuuril 2—4 tundi kuumutada, mass ei tohi sulada. Lubjaga üksinda muutus lahustuvaks olemasolevast 9%^o-st kaalist 0,55%^o K_2O ; keedusoolaga üksinda 3,72%^o K_2O ; lubja ja keedusoolaga koos 7,27%^o K_2O .
3. Newton (2) [J. Soc. Chem. Ind. 20, 439, (1901)]. 100 osa põldpagu, 35 osa põletatud lupja ja 40 osa keedusoola kuumutada 1 tund 900° C temperatuuril; 80—90%^o kaaliumist peab muutuma lahustuvaks. Menetlust prooviti Inglismaal ja Rootsisis suuremas maastaabis.
4. Blackmore (2) (Ameerika pat. 513001, 1904). Põldpagu loistatakse kaltsiumkloriidi, lubja ülihulga ja vee juuresolekul. Kuumutada 2 tundi 1100° C temperatuuril.
5. McKee (2) (Ameerika pat. 869011, 1907). Kuumutada vilk, lubi, keedusool ja süsi.
6. Witt & Jebsen (2) [Norra pat. 20306, 1908; Chem. Ztg. 34, 569, (1910)]. 60 osa põldpagu, 50—70 osa lupja või 90—120 osa lubjakivi ja 30 osa kaltsiumkloriidi kuumutada punase hõõgeni. Kaaliumkloriid ja kaltsiumkloriid veega välja pesta.
7. Cushman ja Coggeshall (2) [Cushman, Ameerika pat. 987436, 1911; Coggeshall, Ameerika pat. 987554; Chem. Eng. 1913, 224; Metallurg. Chem. Eng. 13, 99, (1915)]. Vanem menetlus: põldpagu kaltsiumkloriidiga kuumutada, mass otseselt väetusaineks. Produktis oli (10%^o-lise K_2O -sisaldusega põldpaost) 4,5%^o K_2O (mis vastab 7,1%^o KCl) ja 16%^o vaba lupja [Chem. Ztg. 9, Chem. Rp. 62, (1915)]. Uus menetlus: põldpaole lisada 20%^o lupja, transportlindil niisutada 15,4%^o kaltsiumkloriidiga (40%^o-line lahus), pöörlevas ahjus põletada. Produkt välja pesta ja lahus kokku aurutada. 83%^o kaalist peaks olema kättesaadav [Metallurg. Chem. Eng. 13, 99, (1915)].
8. Ross (2) [Metallurg. Chem. Eng. 10, 731, (1912)] leidis katsel seguga 1 osa põldpagu, 1 osa lupja ja 0,25 osa kaltsiumkloriidi ainult 60%^o kaalist väljapestavana. Kaltsiumkloriidi hulga tõstmisel 1-ni ja 2 kuni

- 3 osa lubja lisamisel oli 1050° C temperatuuril loistamine täielik
Leiab, et menetlus ei ole tasuv.
9. Aschan (2) [Z. anorg. Chem. 74, 55, (1912)] leiab samuti, et on vaja-
lik kaltsiumi suur ülihulk. Katsel 1 osa põldpaoga, 2—5 osa kaltsi-
umkloriidiga, mida kuumutatakse 1/2 tundi, saab 90—100% lahustuvat
kaalit (suuremate hulkade puhul ainult 48,67%).
 10. Aschan (2) [Z. anorg. Chem. 74, 55, (1912)]. Põldpagu, keedusool ja
lubi (samuti kui Rhodin) 1 tund 900—1000° C temperatuuril kuumuta-
tult andis 77%, 2 tunni jooksul kuni 81% lahustuvat K₂O (suuremate
hulkade puhul aga ainult 37,6%).
 11. Basett (2) (Ameerika pat. 1072 686, 1913). Põldpagu ja 1/2 osa keedu-
soola 1—2 tundi 800—900° C temperatuuril kuumutada ja veega välja
pesta.
 12. Bambach & Co (47) (Saksa pat. 284 162, 1913). Põldpagu või fono-
liit jne. põletada pöörlevas ahjus magneesiumkloriidiga. Produkt
otse väetiseks. Või põldpagu, kaali-lõpplahust (Kaliendlauge) ja lubja-
ühendeid [CaO, CaCO₃ ehk Ca(NO₃)₂] kuumutada.
 13. Van der Leeden (48) (Saksa pat. 281 006, 1914). Kui lisada redut-
seerivat ainet, näit. sütt, siis on vajalik väiksem kogus kaltsiumklo-
riidi kui alkalitele vastav ekvivalentne hulk.
 14. Basett (49) (Ameerika pat. 1 095 306, 1914). 5 osa põldpagu, 3 osa
soodat, 2 osa keedusoola kuumutada punase hõõgeni. Aluminaat ja
kaaliumkloriid välja pesta. Davison Chemical Co Baltimore'is töötas
mõne aja selle menetluse järgi. Tekib vähe kaalit ja palju soolhapet.
Kaali ei olnud võistlusvõimeline.
 15. G. F. von Kolnitz (29) (Ameerika pat. 1 201 396, 1916). 335° C
temperatuuril kuivatatud glaukoniitliiva kuumutatakse redutseerivas at-
mosfääris koos kaltsiumkloriidiga. Saadakse KCl.
 16. F. Tschirner (29) (Ameerika pat. 1 254 450, 1916; 1 254 451, 1916;
Inglise pat. 117 870, 191; Kanada pat. 209 066, 1917). Glaukoniit
loistatakse, seda SiO₂-sisaldava lubjakiviga ja kaltsiumkloriidiga
(või naatriumkloriidiga) 800—820° C temperatuuril kuumutades. Vas-
tava hulga lubjakivi lisandamisel võib tekitada CaCl₂ ka kuumutamisel,
juhtides sisse soolhappe aure.
 17. W. Glaeser (29), üle võtnud Potash Extraction Corp. (Ameerika pat.
1 254 676, 1917). Glaukoniitliiva ja kaltsiumkloriidi segu kuumutamisel
800° C temperatuuril mitteoksüdeerivas atmosfääris tekivad Ca-Fe-sili-
kaat ja KCl, mille juures glaukoniidi Fe^{II}-sisaldavus mõjub katalüüti-
selt.

18. H. S. Gale, W. B. Hicks (29) (Mineral Resources U. S. 1917, II, 440). Toorglaukoniiti ja lubjakivi kuumutada 600°C temperatuuril. Vees suspendeeritud massile mõjuda Cl_2 -ga. Tekivad CaCl_2 ja $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Kuivatada ja uuesti kuumutada 800°C temperatuuril. Või kuumutada glaukoniidi, kustutatud lubja ja kloorlubja segu 800°C temperatuuril. Keedusoola ja lubjakivi kasutamisel annab see menetlus K saagise 70–80%.
19. R. K. Meade (29) [Met. Chem. Eng. 17, 85, (1917)] saab niisama suure saagi, kui kuumutada glaukoniidi, CaCO_3 ja NaCl segu kuni paakumiseni ja saadud klinker välja pesta.
20. F. Tschirner (29), üle võtnud R. G. Wagner (Ameerika pat. 1292929, 1917). Eelmise järgi, kuid K lendumise vältimiseks ja täieliku ümberasenduse saamiseks jäetakse oksüdeeriva kuumutamise järel $800\text{--}820^{\circ}\text{C}$ temperatuuril mass pikemaks ajaks sama temp. juures kinniselt seisma.
21. G. F. von Kolnitz (29) (Ameerika pat. 1296141, 1918). CaCl_2 kuumutamisel vabaneval soolhappel lastakse mõjuda glaukoniitliivale 600°C temperatuuril.
22. A. C. Auden (29) (Inglise pat. 132855, 1918; Ameerika pat. 1334940, 1919). Glaukoniit kuumutada kustutatud lubja ja NaCl-ga. Reaktsiooniprodukt pestakse rõhu all veega. Jääk tarvitatakse tsemendiks.
23. W. Glaeser (50), üle võtnud Potash Extraction Corp. (Ameerika pat. 1422848). Aluniit kuumutada CaCl_2 -ga veeauru juuresolekul. Saadakse KCl. Lenduv HCl kogutakse.
24. W. Glaeser (51), üle võtnud Potash Extraction Corp. (Ameerika pat. 1469507, 1918). CaCl_2 ja KCl eraldamise viis, kuumutades segu veeauru juuresolekul $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -ga ja hiljem pestes KCl välja.
25. H. W. Charlton (29) (Ameerika pat. 1341110, 1919). Glaukoniitliiva kuni paakumiseni kuumutamisel FeCl_2 ja FeSO_4 seguga veeaurude juuresolekul tekib koos KCl-ga ka Fe_3O_4 .
26. V. Gaertner (52) (Austria pat. 87290, 1920). Silikaatide loistamiseks põletatakse ekvivalentne hulk H_2 ja Cl_2 silikaadi segus.
27. Kaliwerke Grossherzog von Sachsen & Hepke (2) (Saksa pat. 286187). Peenendatud põldpagu ja magneesiumoksükloriidi segu kuumutada pöörlevas ahjus punase hõõgeni, kusjuures produkt ei sula. Otse väetusaineks. Magneesiumoksükloriid annab $180\text{--}300^{\circ}\text{C}$ temperatuuri juures kuumutamisel soolhappe, mis mõjub loistavalt.

6. Loistamine kuival teel sulfaatidega.

1. Thompson (2) (Ameerika pat. 995 105, 1911). 5 osa põldpagu, 5 osa naatriumbisulfaati ja 1,8 osa keedusoola kuumutada 1—2 tundi helepunase hõogeni. Lahusesse pidavat minema 80—90% kogu kaalist. Spar Chemical Co töötas ühe seadmega Curtis Bay's selle meetodi järgi.
2. Hart (53) [J. Ind. Eng. Chem. 4, 827, (1912); Ameerika pat. 997 761, 1911]. Põldpagu, baariumsulfaat ja süsi. Sulatis kinnises nõus lahjendatud väävelhappega töödelda.
3. Morse & Sargent (2) [Ameerika pat. 1 041 327, 1912; Eng. & Min. Journ. 94, 1219, (1912)]. Põldpagu kuumutada kipsiga 1000°C temperatuuril; 600° juures keedusoola või kaltsiumkloriidiga edasi kuumutada, välja pesta; jääk tsemendiks.
4. Hambloch & Gelléri (54) (Saksa pat. 258 702, 1912). Põldpagu, lubjakivi ja mingisugust sulfaati kuumutada. Seejärel mõjuda süsihappega kõrge rõhu all.
5. Hart (2) (Ameerika pat. 1 062 278, 1913). Põldpagu, naatriumsulfaat ja süsi. Klaasisarnane sulam töödelda väävelhappega.
6. Basett & Spar Chemical Co (2) (Ameerika pat. 1 091 034, 1914). Põldpagu, naatriumsulfaati, keedusoola ja sütt mitu tundi helepunase hõogeni kuumutada.
7. H. P. Basett (29), üle võtnud The Spar Chemical Company (Ameerika pat. 1 159 464, 1914; 1 194 464, 1915). Glaukoniitliiva kuumutatakse NaHSO_4 ja väikese hulga NaF või CaF juuresolekul 480—540°, või NaHSO_4 ja NaCl -ga redutseeriva aine juuresolekul. Saak K_2SO_4 .
8. Quinney (2) [Chem. Eng. 21, 171, (1915)]. 1 osa põldpagu + 1 osa kipsi, 1 tund kõrgel temperatuuril kuumutada; saak 19%. 1 osa põldpagu + 2 osa kipsi 1 tund kõrgel temperatuuril kuumutada; saak 27,4%. 1 osa põldpagu + 8 osa kipsi 1 tund kõrgel temperatuuril kuumutada; saak 98%. Põldpao, sulapao (fluoriit) ja väävelhappe kuumutamine annab 37%-lise saagi.
9. Rogers (2) [Metallurg. Chem. Eng. 13, 387, (1915)]. Leutsiidi kuumentamisel lubja ja kipsiga muutub kogu kaali sulfaadiks.
10. P. & M. Radmann (46) [Saksa pat. 287 600; Chem. Ztg. 39, Rep. 406, (1915)]. 1 osa põldpagu, $\frac{1}{4}$ kuni 1 osa kipsi ja 3 osa lubjakivi kuumutada 1100—1250°C temperatuuril. Alkalid välja lahustada. Jääk tsemendiks.

7. Loistamine väga kõrgeil temperatuuridel ühes kaali samaaegse lendumisega.

1. Swayze (2) (Ameerika pat. 789 074, 1905). Kuumutada põldpagu, kipsi ja sütt. Kaali lendub sulfaadina.
2. A. C. Spencer, E. C. Eckel (29) (Ameerika pat. 912 266, 1908; 1209 219, 1910). Glaukoniiti kuumutada CaO-d sisaldavate ainetega tsemendi saamiseks. K₂O lendub.
3. E. C. Eckel (29) (Ameerika pat. 1 011 172, 1910). Glaukoniitliiva kuumutada 900° C temperatuuril. S-i sisaldavate ainete või CaO või kipsi lisandamisel alaneb loistamiseks vajalik temperatuur.
4. E. C. Eckel (29) (Ameerika pat. 1 011 173, 1911). Sulatada glaukoniit, lubjakivi ja koks. Koos K-sooladega saadakse samaaegselt raud.
5. Jungner (55) [Saksa pat. 283 955, 1912; Rootsi pat. 25 427, 1912; Inglise pat. 26 497, 1912; Chem. Ind. 38, 275, (1915)]. Põldpagu ja lupja veeauru või süsihappe atmosfääris kuumutada 1100—1200° C temperatuuril. Kaali lendub ja on hüdroksüüdina või karbonaadina kättesaadav. Et saada head tsementi, tuleb kuumutamist teostada 1350—1400° C temperatuuril.
6. Schneider (56) (Saksa pat. 268 865, 1912). Kõrgahjuprotsessis tarvitada kaalirikkaid lisandeid. Korstnatolm on valmis väetis.
7. Lindbland (57) [Saksa pat. 266 787, 1912; Inglise pat. 23 898, 1912; Stahl u. Eisen 33, 69, (1913)]. Põldpagu, rauamaaki või sütt kuumutada elektri ahjus. Kui redutseerub ainult $\frac{1}{3}$ ränihapest, siis tekib ferrosilliitsiumi kõrval leutsiidisarnane ühend, mis kergesti mureneb ja kõlbab väetusaineks.
8. Schneider [Inglise pat. 4403, 1913; Kali 7, 450, (1913)]. Silikaat sulatada koksiga valgel hõõgtemperatuuril ja kaali gaasidega välja puhuda.
9. Jungner (2) [Sten & Cement 1914; Chem. Ztg. 38, 63, (1915)]. 1 osa põldpagu ja 3 osa lubjakivi [CaO: (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) = 2:1] kuumutada 1400—1450° C temperatuuril — lendub kogu kaali (tsementi jääb 0,05 %).
10. Marre (2) [Rev. Chim. pure et appl. 17, 193, (1914)]. Põldpagu, 3 kuni 4 osa lupja või parem kaltsiumkloriidi kuumutada kuni 1400°. Mitte kõik kaalium ei lendu.
11. Brown (2) (Ameerika pat. 1 123 841, 1915). Põldpagu, kaltsiumkloriidi (nii palju Cl-i, kui palju vajame kaaliumi KCl-ks viimiseks) ja kaltsiumkarbonaati (segus Ca 40—55 %) kuumutada 1300° C temperatuuril. Või

- kuumutada 100 osa lupja ja 170 osa põldpagu 1300° C temperatuuril.
12. Newberry & Morren (2) [Ameerika pat. 1 121 532; Chem. Ztg. 39, Rep. 183, (1916)]. Tsemendi põletamisel alkalid lenduvad. Korstnatolm veega läbi pesta. Lahus kuumade gaasidega kokku aurutada.
 13. D. D. Jackson, J. J. Morgan (29) [J. Ind. Eng. Chem. 13, 293, (1921)]. Katsete järgi glaukoniitliiva sadestatud CaCO₃-ga vahekorras 10:22 kuni 1300° ni kuumutamisel lendub 75—91% kaaliumist, tõenäoliselt KOH-na. Segu sulatamisest tuleb hoiduda. Vähem tulemusi on Ca(OH)₂ ja lubjakivi kasutamisel.
 14. Soc. d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Aciéries Elektriques d'Ugine Prantsusmaal ja Theodor Haye Saksamaal (57) (Prantsuse pat. 648 834, 1927). Toorfosfaadi, kaaliumsilikaatide ja söe segu kuumutamisel destilleeritakse üle P ja temperatuuri tõstes ka K. Destillaadid ühendatakse, oksüdeeritakse ja saadud segu, H₃PO₄ ja kaaliumfosfaat, neutraliseeritakse ammoniaagiga.
 15. E. Urbain (58) (Prantsuse pat. 684 927, 1929). K ja P saamiseks põldpagu ja Ca₃(PO₄)₂ jahvatatult segada koksiga. Kuumutada 1200—1400° C temperatuuril kihtahjus. Sama on maksev ka teiste silikaatide kohta.
 16. J. Kuusk (7) teeb kindlaks, et 90% kogu kaaliumist lendub, kui glaukoniitliiva kuumutada niisuguse hulga lubjakiviga (CaCO₃), et jääk annaks tsemendi, mille hüdrauliline moodul on 2,1.
 17. Schott (59) (Saksa pat. 291 040) väidab portlandtsemendi-vabriku korstnasuitsu kohta, et pärast jämeda tolmu kõrvaldamist, pesemist ja filtreerimist peaks leiduma filtraadis kaaliumi- ja ammooniumisoolasid.

8. Loistamine kuival teel muudel viisidel.

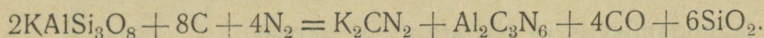
1. Bickell (2) (Ameerika pat. 16 111, 1856). 1 osa põldpagu, 0,5 osa lubifosfaati, 3—4 osa lupja kuumutada 2 tundi helepunase hõõgeni. Kaalisoolad välja pesta või mass otse tarvitada väetisena.
2. Ross (2) [Metallurg. Chem. Eng. 10, 731, (1912)] kuumutas 1 osa põldpagu, 0,5 osa lubifosfaati ja 3 osa lupja 3 tundi 1000° C temperatuuril. Ainult 20% kaalist oli vaba. Loistamisel ilma lubifosfaadita olid samad tulemused. 1400° puhul lendus kogu kaali.
3. Kayser-Cowles (2) (Chem. Ind. 1915, 60). Põldpagu ja lubifosfaat (1 mool Ca 1 mooli SiO₂ kohta) 1000° C temperatuuril paakumiseni kuumutada ja väävelhappega (või soolhappega) välja pesta; lahusesse läheb kaalimaarjas ja ortofosforhape, jäägis dikaltsiumsilikaat.

4. Quinney (2) [Chem. Eng. 21, 171, (1915)]. 1 osa põldpagu, 2,24 osa lubifosfaati andsid kuumutamisele ja väävelhappega väljapesemisel ainult 22% saaki.

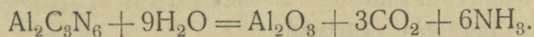
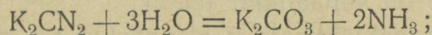
5. Ross (2) [J. Ind. Chem. 5, 725, (1913)]. 4 osa põldpagu, 2 osa sütt, 4,3 osa kaltsiumkarbonaati või lupja kuivas lämmastikus kuumutatud:

1 tund	1200°	C	t ⁻¹	—	kaalit	lendub	55,7%
2 tundi	1200°	"	"	"	"	"	68,9%
4 "	1200°	"	"	"	"	"	83,0%
1 tund	1400°	"	"	"	"	"	100,0%
2 tundi	1400°	"	"	"	"	"	100,0%

6. S. Peacock ja International Agricultural Corporation, New York (46) (Ameerika pat. 1 129 224, 1915), segavad hästipeenendatud silikaadi söega ja kuumutavad lämmastiku atmosfääris 1600—2000°. Tekivad karbonitriidid:



Kui reaktsiooniproduktile mõjuda 4—5 atü veeauruga, siis



IV. Glaukoniidi (glaukoniitliiva) lagundamise katsed.

Nagu võib näha patentide sisu kirjeldustest, on patentid küllaltki mitmekesised ja igaühega neist võib saada mingisuguseid tulemusi, kuid nende rakendamisel tööstusse tuleb arvestada asjaolu, et kaaliumisoolad, kuigi väga vajalikud, on väärtuselt võrdlemisi odavad ega võimalda nende valmistamisel keerukaid manipulatsioone ilma tasuvuse piire ületamata. Kuigi ühe või teise menetluse tasuvust saab kindlaks määrata ainult katsete ja vastavate arvutuste järgi, võib jämedalt üldjoontes siiski lähtepunktiks võtta ja oletada, et menetlus võiks olla tasuv, kui glaukoniitliiva

1. lagundamisviis ja aparaat on lihtsad,
2. lagundamise aeg on võimalikult lühike,
3. lagundamine on võimalikult täielik,
4. mittekasutatavaid jäätmeid ei ole, või kui on, siis minimaalsel määral ja minimaalses väärtuses,
5. loistamis- (lagundamis-) vahenditena kasutatavad ained on odavad ja võimalikult koha peal saadavad.

Ei saa oodata, et kõik need nõuded oleksid üheaegselt täidetud, ja seepärast on katsetel peatatud peasjalikult nende ettepanekute juures, mis ligilähedaltki vastaksid eeltoodud nõudeile, et kindlaks teha, kuivõrd patentide eeskirjad on kohaldatavad Eesti glaukoniitliiva lahustuvaiks K-sooladeks töötlemisel.

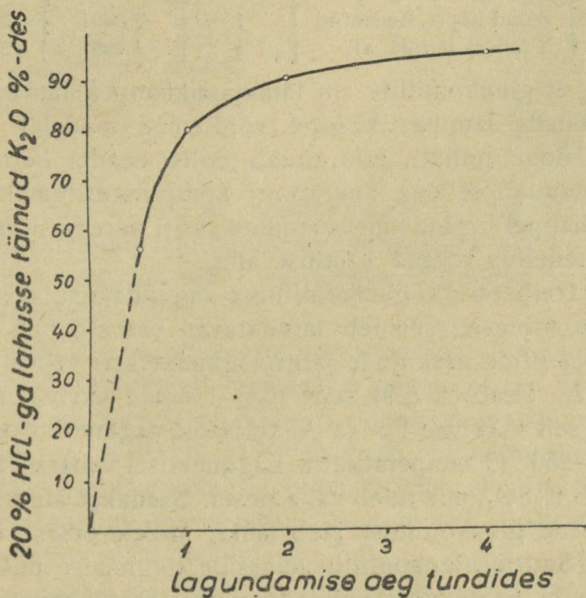
1. Lagundamine vahenditega, mis mõjuvad ka looduses.

Selles liigis tehtud ettepanekud ja võetud patentid — lagundada põldpagu (analoogia põhjal ka teisi K-silikaate) veega, süsihappega, ammoni- aagiga, huumusainetega, bakteritega ja kuumutamise ning järsu jahutamise- ga — käsitlevad protsesse, mis toimuvad ka looduses ja mida on püütud laboratoorsel teel ära kasutada silikaatide lõhkumiseks. Kuid nii nagu looduses, nii kulgevad siingi need reaktsioonid liiga aeglaselt selleks, et neid kasutada tööstuses, mispärast need ei oma ka tööstuslikul teel kaalisoolade saamiseks mingit tähtsust.

2. Lagundamine märkejal teel ülerõhuta.

A. Lagundamine hapetega.

Siia liiki kuuluvad eranditult glaukoniitliiva (K-silikaatide) mineraalhapetega (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HF) lagundamise viisid. Põhijoontes on kõik kõikidel juhtumitel ühesugune: glaukoniitliivale mõjutakse mineraalhapetega kuni mineraali lagunemiseni, eraldatakse ränihape ja pärast Al, Fe jne. kõrvaldamist kristalliseeritakse filtraadist happetele vastav K-sool. Kuigi nende viiside puhul tulevad tarvitusele mineraalhapped, mida Eesti NSV-s ei toodeta, vääriivad need menetlused siiski tähelepanu just oma



Joon. 3.

lihtsuse ja reaktsiooni täielikkuse tõttu. Halvim neist on vahest siiski lagundamine lämmastikhapetega. Kuumutades jahvatatud glaukoniitliiva, millest 90% läheb läbi sõela 10000 auku/cm², lämmastikhapetega vesivannil, oli 16-tunnise mõjutamise järel lagunemata glaukoniit alles nähtav. Sama glaukoniitliiva proovi keetmisel 20%-lise väävelhapetega või soolhapetega oli 4 tunni järel lagunemine peaaegu täielik. Andmed soolhapetega lagundamisel lahusesse läinud K₂O hulga kohta on toodud tabelis 4 ja graafiliselt joonisel 3, millest selgub, et juba 2-tunnise keetmise järel on 90% glaukoniidist lagunenu; edaspidise 2-tunnise keetmise järel läheb lahusesse veel umbes 5% K₂O.

Tabel 4.

Katse nr.	Glaukoniitliiva peenus	Segu koostis	Reaktsiooni kestus tundides	Reaktsiooniks võet. glaukoniitliiv g	Lahusesse läinud K_2O %	Kogu K_2O -st lahusesse läinud %
5	Jahvatatud glaukoniitliiv, millest 91,67 % läheb läbi sõela 10000 auku/cm ²	Glaukoniitliiv + 20% -line HCl (erikaal 1,098 15° C).	4	4,8960	6,20	95,54
7		1 g glaukoniitliiva kohta võet. 19,2 ml ülaltähendatud hapet. Keedetud püstjähutaja all	2	2,6905	5,87	90,44
12			1	2,3601	5,24	80,74
13			$\frac{1}{2}$	3,9987	3,66	56,40

Peale selle, et glaukoniitliiv on lämmastikhappes raskemini lagunev, tuleb veel arvestada lämmastikhappe võrdlemisi madalat keemispunkti (samuti ka soolhappe puhul), mis nõuab erilist seadet happeaurude kao vältimiseks ja muudab sellega aparatuuri komplitseeritumaks. Neil põhjustel on väävelhappel lagundamishahendina suuri paremusi, mispärast ongi peamiselt see menetlus võetud vaatluse alla.

Jälgides väävelhappes glaukoniitliiva lagundamise eeskirju näeme, et nende suurim erinevus seisneb tarvitavas väävelhappe hulgas. Kui kõikide teiste patentide eeskirjade järgi lagundatakse väävelhappe ülihulgaga, teeb B. A. Peacock (29) seda K_2O hulgale ekvivalentse hulgaga, kusjuures esialgselt tekkivad Fe- ja Al-sulfaadid lagunevad järgneval kuumutamisel 200—250° C temperatuuril. Lagunemisel vabanev SO_3 reageerib K_2O -ga ja annab K_2SO_4 , mis tuleb välja pesta. Saadakse ainult K_2SO_4 , kuna muu osa tarvitatud glaukoniidist jääb jääki, millele otsest kasutamishahendust ei leidu. Suurte glaukoniitliivamasside töötlemise puhul on kindel, et kuumutamise ja kaaliumsulfaadi väljapesemise, kokkuaurutamise jne. kulud ning väävelhappe kadu on suured võrdlemisi väikese kaalisalduse tõttu glaukoniitliivas, mispärast see viis tööstuses vaevalt võiks anda tulemusi (1 tonnist glaukoniitliivast võib saada teoreetiliselt 120 kg K_2SO_4 ja selleks kulub 67,7 kg H_2SO_4 (100%) ehk 104 kg 65%-list kammerhapet).

W. Vanghor, M. Holly, W. M. Bruce (32) lisavad lagundamisel väävelhappele soolhapet, mis hiljem ära destilleeritakse ja sel teel tagasi saadakse. Soolhapet lisatakse loistamisaja lühendamiseks, s. o. reaktsiooni kiirendamiseks. Muus osas on patentide eeskirjades erinevusi ainult saadavate soolade lahusest väljakristalliseerimises ja nende eraldamises.

Välja minnes Eesti glaukoniitliiva täielikule lagundamisele väävelhappes oleks selle protsessiga seotud kulu 1 t kohta tabelis 1 lahtris a toodud glaukoniitliivadel:

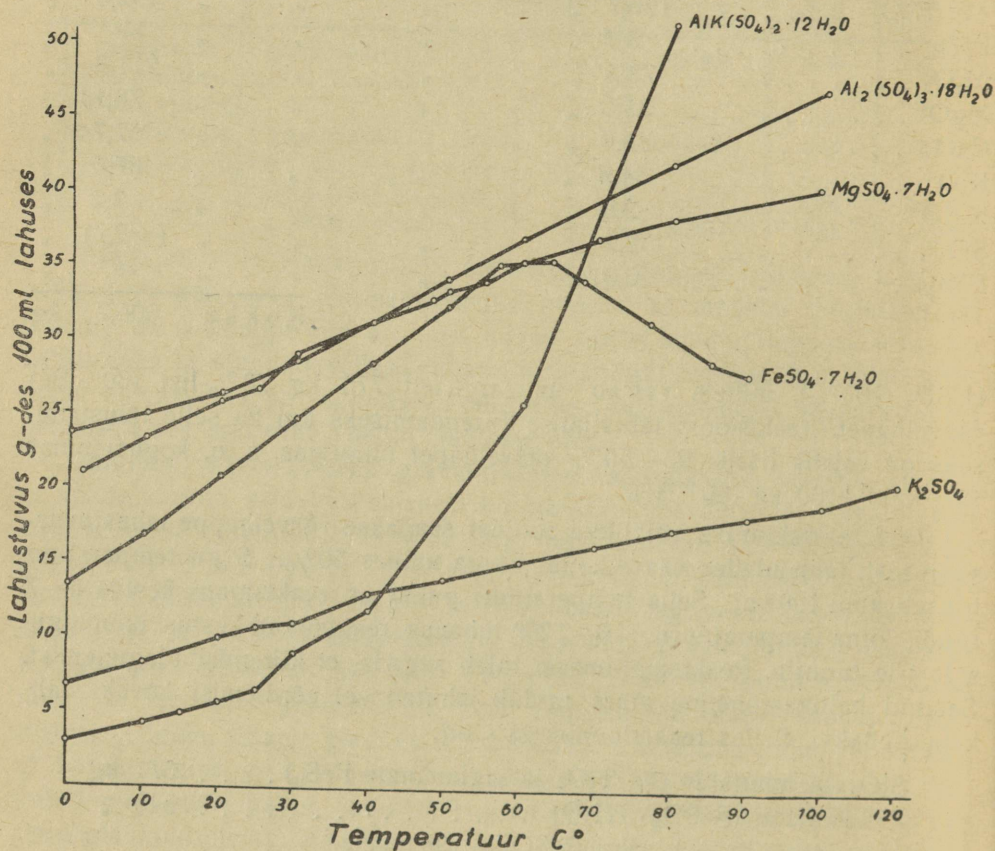
Kvartslüiv	185,4 kg	—	väävelhappe (100%) kulu	—	kg
SiO ₂	383,1	”	”	—	”
TiO ₂	2,1	”	”	—	”
Fe ₂ O ₃ (juurde arvatud FeO)	156,7	”	”	192,5	”
P ₂ O ₅	8,7	”	”	—	”
Al ₂ O ₃	73,4	”	”	211,3	”
MgO	31,3	”	”	76,14	”
CaO	33,0	”	”	57,7	”
K ₂ O	64,9	”	”	67,6	”
Na ₂ O	2,0	”	”	3,2	”
SO ₃	2,2	”	”	(-2,7)	”
FeS ₂	0,81	”	”	—	”
				<hr/>	
Kokku				605,7	kg

H₂SO₄ (100%), millele vastab ümmarguselt 775 kg 78%-list (60° Bé) väävelhapet. Reaktsiooni läbiviimise kiirendamiseks kui ka selle täiustamiseks on vajalik lisada 25–50% väävelhapet ülihulgas, s. o. kogusummas 970 kuni 1160 kg (60° Bé).

Osa reaktsiooniks vajalikku soojust saadakse väävelhappe lahustuvussoojusest, lahjendades väävelhapet veega umbes 50%. Segu temperatuur tõuseb kuni 100°-ni. Selle temperatuuri puhul on reaktsiooni kestus 6–7 tundi, kuna temperatuuril 110–120° lüheneb reaktsiooni kestus ümmarguselt 4-le tunnile. Reaktsioonimassi tuleb segada, et kiirendada lagunemist. Saadud hallikasroheline mass tardub jahutamisel võrdlemisi kõvaks tahkeks kehaks. Selles reaktsioonimassis on:

SiO ₂ + kvartslüiv (ka TiO ₂ ja lagunemata FeS ₂)	571 kg
Raudsulfaati (FeSO ₄ · 7H ₂ O)	546 ”
või FeSO ₄ — 298 kg.	
Kaaliumalumiiniummaarjat [KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O]	654 ”
või KAl(SO ₄) ₂ — 356 kg (milles K ₂ SO ₄ — 120 kg).	
Alumiiniumsulfaati [Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O]	21 ”
või Al ₂ (SO ₄) ₃ — 11 kg [kuna kaali (K ₂ O) hulk ei ulatu kogu alumiiniumi sidumiseks maarjana].	
Magneesiumsulfaati (MgSO ₄ · 7H ₂ O)	191 ”
või MgSO ₄ — 93 kg.	
Kipsi (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	101 ”
või CaSO ₄ — 80 kg.	

Saadud segust soolade kättesaamiseks tuleb see lahustada vees ja filtreerida, mille juures filtrile jäävad ränihapend (SiO_2), kvartslüiv, TiO_2 , lagunemata FeS_2 ja lahustumatuks jäänud kips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); filtraadis on kõik lahustuvad soolad.



Joon. 4.

Filtraadist saab kokkuaurutamise järel 80—90°C temperatuuril välja kristalliseerida raudsulfaatmonohüdraadi, kuna sellel soolal monohüdraadiks ülemineku korral lahustuvus alaneb, teistel aga, nagu kaaliumalumiiniummaarjal, alumiiniumsulfaadil ja magneesiumsulfaadil, tõuseb lahustuvus koos temperatuuriga märksa (vt. lahustuvuse kõveraid joon. 4) ja jäävad selle tõttu lahusesse. Raudsulfaatmonohüdraadi kristallide ärafilterimisel säilivast lahusest kristalliseerub kokkuaurutamisel ja jahutamisel kaaliumalumiiniummaarjas. Emalahus lisatakse järgneva, töötlemisele mineva

glaukoniitliiva juurde. Hiljem, magneesiumsulfaadi kontsentratsiooni tõusmise järel, kristalliseeritakse see eraldi välja emalahusest. Sel viisil ja edaspidise ümberkristalliseerimise teel võib saada iga üksikut soola puhtal kujul.

Kui ei ole vajalik otsene raudsulfaadi saamine, siis on ratsionaalsem kasutada alljärgnevat filtraadi töötlemise viisi.

Ränihapendi, kvartsliaiva jne. eraldamisel säiliv filtraat aurutatakse kokku ja eraldatakse väljalangenud kristallpuder filtreerimise teel. Suurel hulgal väävelhapet sisaldav filtraat lisandatakse järgnevale täitele, seal vastavalt uuesti juurdelisatava väävelhappe hulka vähendades, kuna väljalangenud kristalle (sulfaate) kuumutatakse 500°C temperatuuril. Selle temperatuuri toimel laguneb kogu FeSO_4 , andes raudoksüüdi (Fe_2O_3) ja väävelhappeanhüdriidi (SO_3); teised sulfaadid ei lagune. Saadud kuumutussegu vees lahustamisel ja filtreerimisel jääb filtrile võrdlemisi kõrge puhtusastmega Fe_2O_3 . Filtraadist kristalliseerub väga puhas kaaliumalumiiniumsulfaat.

Saadud produktide analüüs näitas, et kuumutamisel saadud raudoksüüd sisaldas 97% Fe_2O_3 ; väljakristalliseerunud kaaliumalumiiniumsulfaat sisaldas 0,5% Fe_2O_3 , kusjuures arvutus on tehtud Al_2O_3 peale. Saadud ained on küllalt puhtad, kuid vajaduse korral on kaaliumalumiiniumsulfaadis rauakoguse vähendamine võimalik teiskordse ümberkristalliseerimise teel.

Kaaliumalumiiniumsulfaati (maarjat) on võimalik töödelda Al_2O_3 -ks ja K_2SO_4 -ks, milleks tuleb maarjat kuumutada 900°C temperatuuril. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ laguneb, andes Al_2O_3 ja SO_3 , kuna K_2SO_4 ei lagune. Saadavate produktide, Al_2O_3 ja K_2SO_4 puhtus on sõltuv maarja puhtusest.

Nii raudoksüüdi kui ka alumiiniumoksüüdi valmistamisel vabanev SO_3 regenereeritakse väävelhappeks ja läheb protsessi tagasi (vt. skeemi joon. 5).

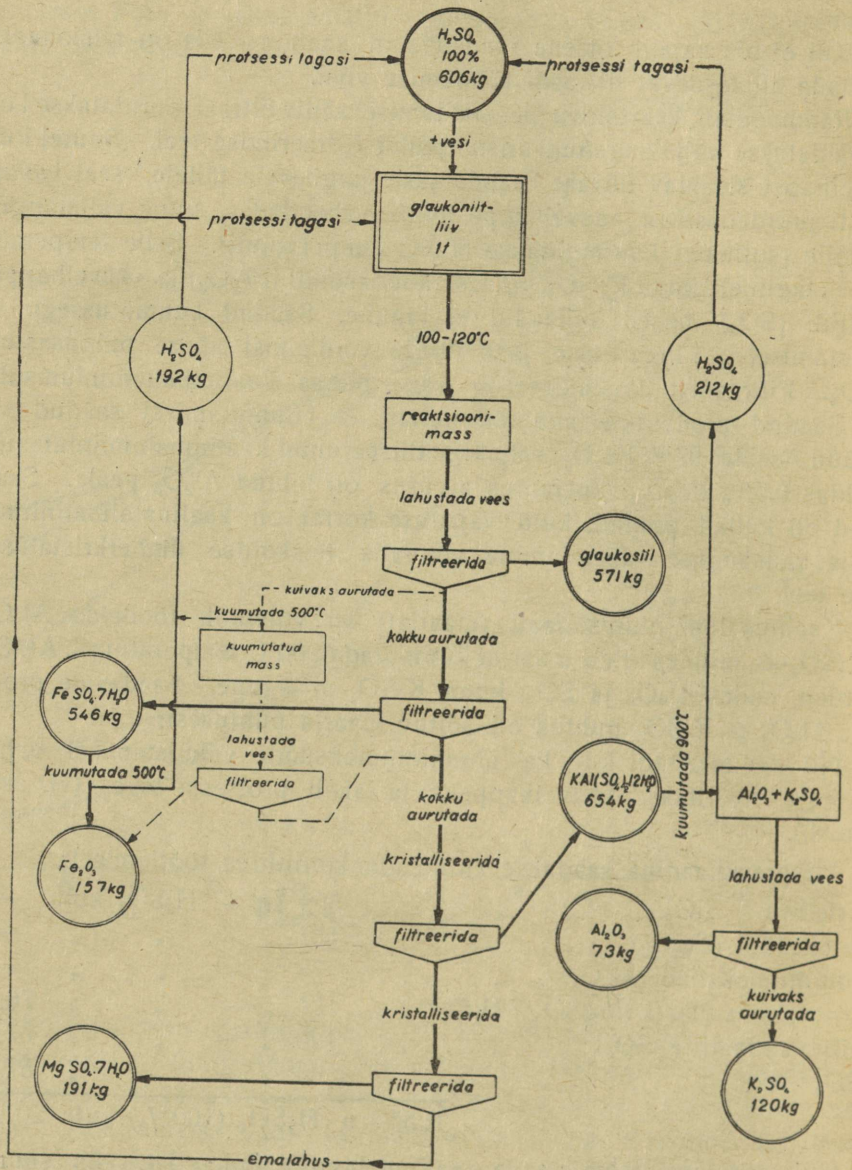
Lõppresultaadina saadakse antud glaukoniitliiva töötlemisel:

Kvartsliaiva + SiO_2	569 kg	—	H_2SO_4 kulu	—	kg
Raudoksüüdi (Fe_2O_3)	157	"	"	"	"
Alumiiniumoksüüdi (Al_2O_3)	73	"	"	"	"
Magneesiumsulfaati ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	191	"	"	"	76,1 "
Kaaliumsulfaati (K_2SO_4)	120	"	"	"	67,6 "
CaSO_4	80	"	"	"	57,7 "

Kokku H_2SO_4 (100%) kulu 201,4 kg

Kui aga soovitakse saada kaaliumalumiiniummaarjat, siis suure väävelhappe (100%) kulu 211,3 kg võrra, nii et teoreetiliselt oleks 1 t glaukoniitliiva töötlemisel 100%-lise väävelhappe kulu 412,7 kg.

Glaukoniitliiva väävelhappega lagundamise skeem



Joon. 5.

Väävelhappega glaukoniitliiva töötlemisel säiliv lahustumatu mass koosneb kvartsliidest ja amorfsest, glaukoniiditerade-kujulisest urbest ränihapendist (SiO_2). Selle tõttu on lagundamisel saadud SiO_2 -l sarnasust fullermullaga, diatomiidiga, floridiiniga, silikageeliga (silicagel) jne. Vastavalt nendele ränihappepreparaatidele on ka glaukoniitliivast saadav ränihape, ka glaukosiiliks nimetatud, kasutatav puhastusvahendina ja valastajana, mis on mõjuvam kui fullermuld ja odavam kui silikageel (61). C. W. Whittaker'i ja E. J. Fox'i (62) katsete järgi omab glaukosiil ka suurt võimet aurude adsorptsiooniks. Nende katsete järgi leiti, et glaukosiil adsorbeerib oma kaalust 40,5% bensooli-, 61,0% süsiniktetrakloriidi- ja 31,0% ksülooliaurusid, millele võrdluseks on toodud alljärgnevad andmed teiste adsorptsioonivahendite kohta. Nii adsorbeerib oma kaalust

glaukosiil	25° C	10-l	40,5%	bensooli ja	61,0%	CCl_4
alumiiniumoksüüd	20° C	"	16,0%	"	29	% "
silikageel	30° C	"	24,6%	"	44,9%	" "

Et väävelhappega lagundamisel säiliv glaukosiilihulk moodustab 50—60% võetud glaukoniitliivast, siis on sellele kasutamisevõimaluste leidmine olulise tähtsusega. Nagu selgub saadava produkti vaatlusest, jääb glaukosiili hulka ka glaukoniitliivas olev kvartsliid (ja vähesel määral teisi lisandeid), moodustades ümmarguselt 33% kogu glaukosiili hulgast, sellega tema kvaliteeti adsorptsioonivahendina tunduvalt alandades. Et saada orienteerivaid andmeid Eesti glaukoniitliivast toodetud glaukosiili adsorptsioonivõime kohta, korraldati alljärgnevad katsed.

1. Toatemperatuuril (umbes 18° C) loodi harilikus suuruses eksikaatoris teatava aine auru keskkond sel teel, et eksikaatori alumine ruum täideti vastava katsetatava ainega ja eksikaatori portselanplaadile asetati ühesugustes kaaluklaasides 170° C temperatuuril kuivatatud glaukosiil ning võrdluseks silikageel, floridiin jne., millede raskuste juurdekasv määrati teatavate ajavahemikkude järel. Saadud resultaadid on toodud tabelis 5.

Neid resultaate võrreldes selgub, et silikageel ja floridiin adsorbeerivad vee-, bensooli-, ksülooli- ja süsiniktetrakloriidi-aurusid märksa kiiremini ja suuremal määral kui glaukosiil, kusjuures esikohal on silikageel, siis floridiin, glaukosiil ja viimasel kohal diatomiit. Veeaurude adsorptsiooni puhul omab kaltsiumkloriid eri kohta ja ületab kõik teised.

Kuivõrd mõjub adsorptsioonivõimele glaukosiili teataval määral puhastamine, näitavad tabelis 6 toodud resultaadid. Siin on võrreldud veeaurude puhul väävelhappega töötlemisel saadud ja hiljem veega läbipeetud glaukosiili adsorptsioonivõimet puhastatud glaukosiili adsorptsioonivõimega.

Glaukosiili puhastamiseks keedeti väävelhappega töötlemisel saadud produkti kontsentreeritud soolhappega ja pesti destilleeritud veega kuni neutraalse reaktsioonini.

Tabel 5.

Adsorptsiooni kestus	Glaukosiil (jäme)	Glaukosiil (peenenda- tud)	Kaltsium- kloriid (CaCl ₂)	Flori- diin	Diato- miit	Silika- geel
	Adsorbeerib oma kaalust %					
Veeaurud						
30 min.	0,55	0,84	0,89	1,61	1,62	0,92
1 t. 45 min.	1,59	2,53	2,82	5,31	3,70	2,41
3 t. 35 min.	3,04	3,90	5,21	9,18	4,86	3,67
6 t.	4,38	5,06	9,64	11,42	6,01	5,18
22 t.	9,50	11,18	36,10	20,45	9,26	14,82
30 t.	10,65	12,04	46,79	20,77	8,79	16,62
46 t.	13,84	16,14	68,02	25,30	11,11	23,08
Bensooliaurud						
30 min.	2,34	2,85	6,42	2,08	4,70
1 t.	3,23	3,59	7,87	2,77	6,31
2 t.	4,77	5,28	10,43	3,70	9,17
3 t. 30 min.	6,21	6,33	12,65	4,50	11,46
5 t.	6,86	6,96	13,17	4,50	12,03
20 t.	20,00	18,25	27,95	8,79	44,12
Ksülooliaurud						
30 min.	0,48	1,16	1,61	1,85	0,92
1 t. 30 min.	1,14	2,53	3,86	2,32	2,06
2 t. 30 min.	1,94	3,91	6,12	2,78	2,86
4 t.	2,94	4,45	8,70	3,01	4,15
5 t.	3,58	9,98	3,25	4,93
20 t.	9,60	9,61	15,30	4,86	16,34
CCl₄ -aurud						
40 min.	3,18	3,47	7,89	3,02	7,45
1 t. 10 min.	4,23	4,65	10,00	3,61	9,42
2 t.	9,06	9,51	15,97	5,57	18,68
3 t.	8,07	8,34	15,47	5,57	15,72
4 t. 10 min.	7,87	7,49	15,00	4,64	14,11
20 t.	25,87	24,08	30,96	10,45	51,38

Nende tulemuste järgi on puhastatud glaukosiili adsorptsioonivõime märksa suurem kui toormaterjali puhul. Terade jämedus üldiselt suurt mõju ei avalda, kuigi see on adsorptsiooni algul peeneteralise glaukosiili kasuks.

Tabel 6.

Adsorptsiooni kestus	Puhastatud glaukosiil		Toorglaukosiil	
	jäme	peenendatud	jäme	peenendatud
	A d s o r b e e r i b o m a k a a l u s t %			
30 min.	0,46	0,75	0,33	0,43
1 t.	0,97	1,19	0,49	0,71
2 t.	1,75	2,10	0,85	1,13
3 t.	2,63	2,85	1,15	1,45
4 t. 30 min.	3,65	3,71	1,50	1,88
6 t.	4,34	4,25	1,88	2,27
45 t.	11,78	11,73	6,22	7,58
53 t.	12,31	12,32	6,74	8,03
68 t.	14,28	14,36	8,10	9,68
76 t.	14,72	14,68	8,52	10,03
92 t.	16,43	16,36	9,72	11,41
123 t.	19,05	18,88	11,87	13,61
140 t.	20,48	20,22	12,95	14,85
164 t.	22,11	21,45	14,28	16,11
236 t.	25,00	24,06	17,61	17,22
284 t.	25,58	24,28	18,53	18,71

2. Täiendavalt eelnenud määramistele toimetati adsorptsioonivõime määramiseks katse, mille puhul võimalikult ühtlase kiirusega imeti CaCl_2 -ga ja väävelhappega kuivatatud õhku toatemperatuuril (umbes 18°) läbi kaaliaparaadi, mis oli täidetud aurutatava ainega. Kaaliaparaadi külge oli asetatud glaukosiiliga (puhastatud) täidetud U-toru aurude adsorptsiooniks. Teatavate ajavahemikkude järel kaaliaparaati ja U-toru kaaludes arvatati aurunud ja glaukosiili poolt adsorbeeritud aine hulk. Saadud andmed on toodud tabelis 7.

Kõik andmed näitavad, et glaukosiil adsorbeerib aurasid, kuid jääb tunduvalt maha silikageelist ja floridiinist. Glaukosiili puhastamine suurendab adsorptsioonivõimet, ja tuleb arvata, et on võimalik veelgi suurem aktiveerimine, mis nõuab aga eriuurimust.

Peale eeltoodu tuleb nimetada, et glaukosiil on tarvitav kõikjal ränihapendi asemel, näit. vesiklaasi valmistamisel (8,61 ja 67).

Kui arvestada, et glaukosiil võib minna tööstuses kasutamisele, siis ei esine kogu protsessis kasutuid jääke, välja arvatud kips, mis paratamatult tekib ja seob suhteliselt üle 7% kasulikult tarvitavast väävelhappest, sellega tööstuse kulusid tõstes kui ka saadavate ainete puhastamist raskendades.

Tabel 7.

Adsorptsiooni kestus	Läbilastud auru- dest on adsorbee- ritud %, võrreldes kogu läbilastud auru hulgaga	Glaukosiil on oma kaalust adsorbee- ritud aurusid %	Aurusid on kogu- summas läbi läi- nud, võrreldes glaukosiiliga, kaaluliselt %
Vesi			
1 t. 30 min.	87,2	0,42	0,44
3 t.	98,2	0,98	1,01
4 t. 30 min.	100,0	1,59	1,61
6 t.	99,0	2,50	2,53
7 t. 30 min.	98,4	3,22	3,26
9 t.	98,9	4,43	4,47
10 t. 30 min.	98,5	5,14	5,21
12 t.	84,8	5,42	5,54
13 t. 30 min.	63,5	5,81	6,16
15 t.	49,8	6,21	6,95
16 t. 30 min.	44,0	6,57	7,75
18 t.	40,4	6,82	8,40
19 t. 30 min.	38,9	7,09	9,11
21 t.	35,7	7,47	10,17
22 t. 30 min.	35,1	7,67	10,71
24 t.	34,3	8,01	11,70
25 t. 30 min.	33,2	8,33	12,67
27 t.	28,7	8,74	14,12
Bensool			
30 min.	95,4	2,40	2,51
1 t.	88,4	4,43	4,82
1 t. 30 min.	81,9	6,06	6,80
2 t.	50,6	6,90	8,45
2 t. 30 min.	39,8	7,88	10,92
3 t.	32,3	8,82	13,84
3 t. 30 min.	29,0	9,33	15,60
4 t.	23,7	9,98	18,35
4 t. 30 min.	16,9	10,46	21,11
5 t.	17,9	10,88	23,52

Nende puuduste, s. o. kipsi tekkimise ja glaukosiili kvartslüüvaga lahjenemise kõrvaldamine oleks võimalik, kui teostada glaukoniitliiva rikastamine ja lagundamisel tarvitada glaukoniidi kontsentraati. Glaukoniitliiva rikastamine võib aga vaevalt kõne alla tulla, sest suurte glaukoniitliivamasside töötlemine saadavate võrdlemisi odavate lõpp-produktide puhul ei oleks tasuv. Teiseks puuduvad seni ka tööstuslikud viisid, mille järgi oleks

võimalik liiva glaukoniidist eraldada. Jääb järele ainuke võimalus, et väävelhappega lagundamisel kasutada võimalikult puhast glaukoniidirikast glaukoniitliiva. Sellega oleks saavutatud lagundamisel säiliva glaukosiili suurem puhtus kui ka see, et glaukoniitliiv ei sisaldaks nii palju lupja. Kuid et viimane nõuab töötlemisel ikkagi liigset hulka väävelhapet ja tekib kipsi, mis raskendab saadavate produktide puhastamist, siis võiks töötlemise protsessi niivõrd muuta, et enne väävelhappega mõjutamist pestaks glaukoniitliiva lahjendatud soolhappega, mille puhul glaukoniitliivas leiduv CaO peaaegu täielikult lahustub, andes CaCl₂, mis on kergesti väljapestav. Ühe tonni glaukoniitliiva töötlemiseks kulub sel juhtumil 412,7 kg H₂SO₄ asemel 355 kg väävelhapet (100%) ja 43 kg HCl (100%). Kuigi soolhappe tarvituselevõtmine teeb menetluse kallimaks, saavutatakse sellega aga kergem produktide puhastamise võimalus ja puhtus. Ka on võimalik saadavale CaCl₂-le leida kasutamisevõimalusi, kuna aga kips oleks täiesti väärtusetu.

Kui suur võib olla glaukoniitliivast väävelhappega töötlemisel saadavate soolade kohalik tarvitus tänapäeval ja missugune võiks olla nende hind, selle kohta puuduvad andmed ja kalkulatsioonid. Teatavaks võrdlusaluseks võiks siiski võtta 1936., 1937. ja 1938. a. statistilised andmed (1, 1a ja 1b), millede järgi on neil aastail sisse veetud aineid allolevas tabelis märgitud koguses ja makstud kroonides pro t:

Tabel 8.

Aine nimetus	1936. a.		1937. a.		1938. a.	
	Sissevedu t	Hind kr.	Sissevedu t	Hind kr.	Sissevedu t	Hind kr.
Väävelhape	895	83.—	1056	84.—	1320	83.—
Alumiiniumhapend	0,011	1730.—	0,002	3000.—	—	—
Alumiiniumsulfaat	908,4	99.—	824,7	96.—	510	107.—
Maarjajää	42,3	160.—	48,0	150.—	43,0	152.—
Kaalisoolad (väetusaine)	4375	93.—	5752	95.—	10400	98.—
Kaaliumsulfaat	0,211	350.—	0,330	495.—	0,445	940.—
Magneesiumsulfaat	73,4	78.—	50,2	82.—	48	94.—
Raudsulfaat	0,026	62.—	6,2	71.—	32	78.—
Raudoksüüdvärvid*)	198	177.—	296	222.—	31	380.—
Infusoorimuld	134	136.—	65	148.—	32	160.—

Tabeli nr. 8 andmeil on ilmne, et hinnad on püsinud enamvähem samal tasemel, välja arvatud alumiiniumhapend (Al₂O₃) ja kaaliumsulfaat (K₂SO₄),

*) 1936. ja 1937. a. andmeis on juurde arvatud ka muud värvimullad, kuna 1938. a. on näidatud puht raudoksüüdvärvid.

millede hinnad on üldiselt kõrged (arvatavasti ei ole siin kogu ulatuses tegemist tehniliste ainetega).

Ligikaudse pildi menetluse tasuvusest võib anda protsessi puhul kulu-
tatud ja saadud ainete väärtuste bilanss tolleaegseis tingimustes. Kasu-
tades eelmainitud hindu saaksime alltoodud arvutuse. Glaukoniitliiva ka-
vamise ja kohaletransportimise hinna arvestamisel on aluseks võetud samal
ajal maksvusel olnud III sordi põlevkivi hind, millest glaukoniitliiv ei tohiks
tõenäosuse järgi kallim olla.

Ainete kulu:

Glaukoniitliiv 1 t	kr. 2.65
Väävelhape 60° Bé 775 kg à 83.— pro t	„ 64.32
<hr/> Kokku kr. 66.97	

Ainete saak:

SiO ₂ + kvartzliiv (glaukosiil) 571 kg on arvestatud tasuta	kr. —
Raudsulfaat (FeSO ₄ ·7H ₂ O) 546 kg à 78.— pro t	kr. 42.59
Kaaliumalumiiniummaarias [KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O] 654 kg à 152.— pro t	kr. 99.41
Alumiiniumsulfaat [Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O] 21 kg á 107.— pro t	kr. 2.25
Magneesiumsulfaat (MgSO ₄ ·7H ₂ O) 191 kg à 94.— pro t	kr. 17.90
<hr/> Kokku kr. 162.15	

Seega oleks olnud ülejääk tööstuskuludeks ja igasugusteks kadudeks
tööprotsessis kr. 95.18 pro t ehk 59% kogu saadud ainete väärtusest.

Kui kogu saadav produkt töödelda ainult kaaliväetusaineks (K₂SO₄)
ja teisi produkte võtta kõrvalsaadustena, siis oleks pilt järgmine.

Ainete kulu:

Glaukoniitliiv 1 t	kr. 2.65
Väävelhape 60° Bé 258 kg à 83.— pro t	kr. 21.42
<hr/> Kokku kr. 24.07	

Ainete saak:

SiO ₂ + kvartzliiv (glaukosiil) 571 kg tasuta	kr. —
Raudoksüüd (Fe ₂ O ₃) 157 kg à 380.— pro t	kr. 59.66
Alumiiniumoksüüd (Al ₂ O ₃) 73 kg à 600.— pro t	kr. 43.80
Magneesiumsulfaat (MgSO ₄ ·7H ₂ O) 191 kg à 94.— pro t	kr. 17.90
Kaaliumsulfaat (K ₂ SO ₄) 120 kg à 135.— pro t	kr. 16.20
<hr/> Kokku kr. 137.56	

Seega oleks olnud ülejääk tööstuskuludeks ja igasugusteks kadudeks
tööprotsessis kr. 113.49 pro t ehk 82% kogu saadud ainete väärtusest.

Toodud arvulisi suurusi [ei saa võtta absoluutsetena, vaid ainult suhtelistena ja näitlikena, sest võrdlusandmed on võetud kodanliku korra tingimustest, mis on täiesti erinevad nõukogude tööstuse omadest, kuid ülejäägid (59% ja 82%) tööstuskuludeks jm. näitavad siiski, et protsessi teostamine peaks olema reaalne ja majanduslikult lubatav.

B. Lagundamine leelistega.

Patendieeskirjad glaukoniitliiva lagundamiseks leelistega, kuid ilma ülerõhuta, puuduvad. Kuigi oli ette näha, et sel teel rahuldavaid tulemusi ei saavutata, tehti küsimuse faktiliseks selgitamiseks katseid, mille tulemused on toodud tabelis 9. Katsed teostati glaukoniitliiva kaltsium-oksüüdiga kui ka kaltsiumkloriidi lisandiga nikkelkaussides vesivannil soojendades ($t \approx 70^\circ \text{C}$) ja otse lahtisel tulel keetes.

Tabel 9.

Katse nr.	Glaukoniitliiva jahvatuspeenus	Tarvitatud aine vahekord kaaluliselt	Lagundamisel			
			aeg tundes	temperatuur $^\circ\text{C}$	glaukoniitliiva võetud g	kogu K_2O -st lahusesse läinud %
1-a	91,67 % läheb läbi sõela 10 000 auku/cm ²	Glauk.-liiv : CaO : : vesi = 1 : 0,85 : 5	12	70	10,00	10,3
4	"	"	12	keetes	10,00	13,1
22	"	"	7	"	10,00	10,5
1	"	Gl.-liiv : CaO : : CaCl_2 : vesi = 1 : : 0,85 : 0,2 : 5	12	70	10,00	11,9
2	"	"	12	keetes	10,00	16,9
15	"	"	7	"	10,00	12,9

Katsete resultaatidest selgub, et kõrgem temperatuur, reaktsiooni pikem kestus ja kaltsiumkloriidi lisandus soodustavad K_2O minekut lahusesse, kuid vähese saagi tõttu (10—17% lahustunud K_2O 7- kuni 12-tunnise toime järel) ei saa see lagundamisviis tulla tööstuslikule kasutamisele.

3. Lagundamine märjal teel ülerõhu all.

Kaaliumsilikaatide lagundamiseks märjal teel ülerõhu all on patendieeskirjades kasutatud peaaesjalikult leelisi ja üksikul juhtumel happeid, mis on ka arusaadav, kui arvestada hapete tugevat korrodeerivat toimet aparatuurile, eriti just ülerõhu all, mispärast need viisid tööstuslikult ka

vaevalt kõne alla tulevad*). Pealegi, nagu on kirjeldatud eespool, on glaukoniitliiva lagundamine hapetega juba hariliku rõhu all küllaldaselt kiiresti teostatav.

Lagundamisel tarvitatakse leelistest kaltsiumoksüüdi (CaO) (kaltsiumhüdroksüüdi) ning üksikuil juhtumeil ka kaalium- ja naatriumhüdroksüüdi, milledele saagi suurendamiseks kui ka vastavalt teiste kaaliumisoolade saamiseks lisatakse kaltsiumkloriidi (CaCl_2), magneesiumkloriidi (MgCl_2), raud(III)kloriidi (FeCl_3), kaaliumnitraati (KNO_3), naatriumnitraati (NaNO_3), kaltsiumnitraati [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$] jne. Puhtalt kaltsiumoksüüdiga lagundamisel saadakse vesilahuses kaaliumhüdroksüüd (KOH), kuna kloriidide või nitraatide lisandamisel saadakse vastavalt kaaliumkloriid (KCl) ja kaaliumnitraat (KNO_3).

Glaukoniidi (glaukoniitliiva) lagundamise viisidest on selles rühmas tähelepanuväärne Charlton'i (29, 33) menetlus. Seda on hiljem täiendanud Charlton koostöös Shreve'i, Meadows'i ja Hauber'iga.

Charlton'i menetluse aluseks on mõjuda glaukoniidile või glaukoniitliivale rõhu all kaltsiumoksüüdi ja veega. Lahusesse läheb kaaliumhüdroksüüd, mis eraldatakse, kuna jääk kasutatakse ehitusmaterjalide (kivid jm.) valmistamiseks.

Selle menetluse kohaselt kavatseti ööpäeväs läbi töötada 1000 t glaukoniitliiva. Tema tööstusse rakendamiseks tehti katseid Eastern Potash Corp. laboratooriumides, missuguste katsetega R. N. Shreve'i järgi (9) tehti kindlaks järgmised, lagundamisel ökonoomselt optimaalsed tingimused:

1. glaukoniitliiv : CaO : vesi = 1 : 0,9 : 5 ;
2. temperatuur 470°F (= 243°C) ;
3. rõhk 550 lb/toll^2 (= $38 - 39\text{ kg/cm}^2$) ;
4. reaktsiooni kestus 40 min. kuni 1 tund ;
5. glaukoniitliiva peenus : 90% läheb läbi sõela 200 auku inglise tollis.

Et menetlus ise ja saadav produkt — kaaliumhüdroksüüd — on küllalt huvipakkuvad, siis korraldati menetluse uurimiseks katseid Eesti glaukoniitliivaga, millede tulemused on toodud allpool.

Katseteks kasutati autoklaavi, mille maht oli 1,25 l, läbimõõt 110 mm. Autoklaavi soojendamine toimus gaasitulega õlivanni kaudu. Reaktsiooni-
produktide kergemaks kättesaamiseks asetati ained autoklaavi vasest kestas, mis oli umbes 4 mm peenem kui autoklaavi läbimõõt. Temperatuuri mõõdeti elavhõbetermomeetriga, mille mantel ulatus reaktsioonimassi. Temperatuur kõikus autoklaavis umbes $\pm 3^\circ\text{C}$ piires. Rõhku kontrolliti auto-

*) Kuigi aparatuuri valmistamine nüüdisaja küllaldaselt vastupidavate terasesortide puhul raskusi ei tekita, läheb see siiski niivõrd kalliks, et ei saa majanduslikult tasuv olla.

klaavile kinnitatud tavalise manomeetriga, mille näitamiste viga oli kuni $\frac{1}{2}$ atü. Katsete andmeis on toodud temperatuurid ja rõhk, mille piires seda katsete jooksul hoiti. Kõigis toodud andmeis on näidatud lagundamisaeg autoklaavi kütmise algusest kuni selle lõpetamiseni. Autoklaavi nõutud temperatuurini üleskütmiseks kulus ligikaudu $1\frac{1}{2}$ kuni 2 tundi olenevalt temperatuurist (rõhust), jahtumiseks kuni lahtivõtmise võimaluseni — 2 kuni 3 tundi. Tegelikult toimus autoklaavi avamine üle öö, järgneva päeva hommikul.

Kõigiks lagundamiskatseiks tarvitati eespool-kirjeldatud ja analüüsitud glaukoniitliiva. Katsete puhul, milledes tarvitati 10 g glaukoniitliiva, kasutati kaltsiumoksüüdi (CaO) „Kahlbaum“-puhas ja vastavalt tingimustele muid lisandeid, nagu kaaliumnitraat (KNO₃), kaltsiumkloriid (CaCl₂) jne. „Kahlbaum“-analüütiline. Katsete puhul, milledes tarvitati 100 g glaukoniitliiva, kasutati tavalist müügil olevat kodumaa põletatud lupja ja CaCl₂ — „Kahlbaum“-tehnilist, kuna muus osas tarvitati kõiki samaväärsed preparaate, mis on eespool tähendatud. Et CaCl₂ ei olnud täiesti veevaba, siis määrati selles Cl' hulk argentomeetriliselt. Kaltsiumoksüüdis määrati CaO resp. Ca(OH)₂ hulk titreerimise teel soolhappega Treadwell'i järgi (10). K' määrati, nagu alatiselt kogu töös, kaaliumperkloraadina.

Tabel 10.

Katse nr.	Glaukoniitliiva peenus. Lähed läbi sõela 10000 auku/cm ² %	Ainete vahekord kaaluliselt	Lagundamisel				
			aeg tundi-des	temperatuur °C	rõhk atü	glaukoniitliiva võetud g	kogu K ₂ O-st lahusesse läinud %
47	65,96	Glauk.-liiv:CaO: :vesi = 1:0,85:5	7	170	8	10,00	34,7
48	65,96	„	7	197	15	10,00	57,2
30	91,67	„	7	170	8	10,00	36,8
38	„	„	7	197	15	10,00	52,4
—*)	jahvatamata	1:0,9:5	2/3	243	38	85	16,8
—*)	90% läbi sõela 200 auku tollis	„	2/3	243	38	85	60
49	65,96	Glauk.-liiv:CaO:CaCl ₂ : :vesi = 1:0,85:0,2:5	7	170	8	10,00	50,2
50	„	„	7	197	15	10,00	64,1
10	91,67	„	7	170	8	10,00	56,4
11	„	„	7	197	15	10,00	82,6

*) Andmed võetud R. N. Shreve'i järgi (9).

Lagundamiste puhul 10 g glaukoniitliiva kaalutistega võeti K' jne. määramisteks kogu reaktsioonimass, kuna 100-g-liste koguste puhul kasutati selleks teatavat kindlat osa massist.

A. Lagundamine kaltsiumoksüüdiga.

a) Glaukoniitliiva terade jämeduse mõju lagundamisele.

Glaukoniitliiva jahvatuspeenuse mõju määramiseks kasutati kahe-suguse peenusega glaukoniitliiva. Katseil saadud resultaadid on toodud tabelis 10.

Nagu saadud resultaatidest selgub, avaldab glaukoniitliiva jahvatus-
peenus lagundamisele suurt mõju. Siit järeldus, et suurema K₂O-saagi
saamiseks on vaja võimalikult peent jahvatust.

b) Glaukoniitliiva kuumutamise mõju lagundamisele.

Glaukoniitliiva kuumutamise mõju selgitamisel kaltsiumoksüüdiga lagundades tegi R. N. Shreve (9) kindlaks, et kõigil teistel võrdsetel tingimustel (lagundamise aeg 40 min., temperatuur 243°C, rõhk 38 atü) läheb kuumutatud jahvatamata glaukoniitliiva puhul 0,7% ja kuumutatud jahvatatud glaukoniitliiva puhul umbes 15% kaalit rohkem lahusesse kui vastavalt samade kuumutamata glaukoniitliivade puhul. Täiendavaid autoklaavikatseid selle küsimuse selgitamiseks ei ole korraldatud, kuid käesoleva töö autori poolt glaukoniitliivaga vegetatsioonikatsete puhul teostatud määramised (25), kus ekstraheeriti Soxleth'i aparatis lubjalisandiga kuumutamata ja kuumutatud (umbes 350°C temperatuuril) glaukoniitliiva (vt. tab.11), näitavad täiesti analoogilisi tulemusi.

Tabel 11.

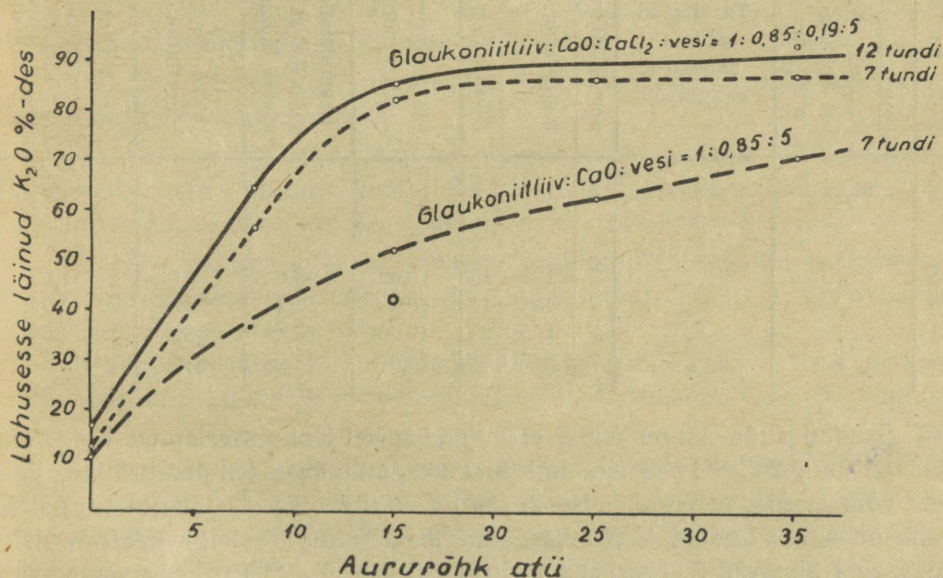
Segu koostis	Ekstraktsiooni kestus tundides				
	15	45	75	105	135
	Kogu K ₂ O-st lahusesse läinud %				
Glaukoniitliiv + CaO = 1:1	5,8	9,5	12,9	15,7	17,9
Kuumutatud glauk-liiv + + CaO = 1:1	12,0	23,7	28,9	31,8	34,3

Märkus: Erinevalt originaalandmeist on lahusesse läinud K₂O hulgad siin ümber arvatud kogu olemasoleva K₂O suhtes protsentides.

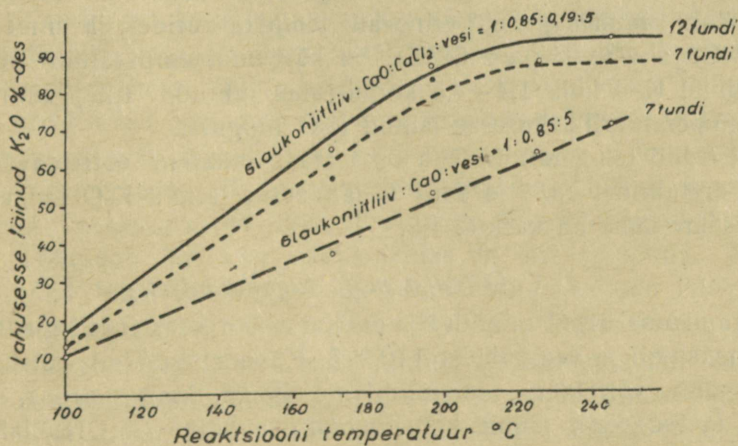
Kuivõrd võib glaukoniitliiva kuumutamine tööstuslikus maastaabis kõne alla tulla, peab näitama kalkulatsioon.

c) Temperatuuri mõju lagundamisele.

Temperatuuri mõju uurimiseks glaukoniitliiva lagundamisele teostati katsed 170°, 197°, 225° ja 245° C temperatuuril, millele vastavad rõhud on 8, 15, 25 ja 35 atü. Kuigi teatavat teoreetilist huvi oleksid pakkunud veel katsed 50 atü puhul, ei olnud nende läbiviimine võimalik autoklaavi konstruktsiooni tõttu.



Joon. 6.



Joon. 7.

Katseil saadud resultaadid on toodud tabelis 12 ja graafiliselt joonistel 6 ja 7; esimesel neist on abstsisssteljele kantud rõhud ja teisel vastavad temperatuurid.

Tabel 12.

Katse nr.	Glauk.-l. jahyatus- peenus. Lähed läbi sõela 10000 anuku/cm ² %	Tarvitatud ainete vahekord kaaluliselt	Lagundamise			Glaukoniitliiva katseks võetud g	Lagundamisel kogu K ₂ O-st la- husesse läinud %	Lisat. CaO-st ära tarvitatud %	Äratarvitatud CaO hulga suhe lahusesse läinud K ₂ O hulgaga.
			aeg tundi	temperatuur °C	rõhk atü				
30	91,67	Glauk.-liiv: :CaO:vesi = = 1:0,85:5	7	170	8	10,00	36,8	31,6	11,2
18	"	"	7	197	15	10,00	43,0	39,0	11,8
38	"	"	7	197	15	10,00	52,4	39,8	10,0
21	"	"	7	225	25	10,00	62,9	53,9	11,2
19	"	"	7	245	35	10,00	71,0	61,0	11,2

Saadud andmeist on näha, et lagundamisel lahusesse läinud K₂O hulk kasvab kuni 245° C peaaegu lineaarselt lagundamise temperatuuriga, millest võib arvata, et lagunemise kiirus on sõltuv otseselt temperatuurist ja rõhk on ainult kõrvalise tähtsusega kui temperatuuri tõusuga kaasnev nähtus [sama oletavad B. Neumann ja F. Draibach (2)]. See väide leiab ka teatavat kinnitust R. N. Shreve'i (9) poolt esitatud katsete andmeis. Nende andmete ümberarvutamisel selgub, et võrdsete katseajapikkuste korral, kuid mitmesuguseil erinevail temperatuuridel, ja nimelt 400° F (=205° C) ja 475° F (=246° C), on kõrgema temperatuuri puhul lahusesse läinud K₂O hulk 1,4–1,5 korda (ühel juhtumil 1,22) suurem madalamal temperatuuril lahusesse läinud K₂O hulga.

Eeltoodud temperatuuridega on teatava määraneni võrreldavad tabelist 12 temperatuuridel 197° ja 245° C lahusesse läinud K₂O hulgad, millede puhul vastav suhe on keskm. 1,5.

d) CaO hulga mõju lagundamisele.

Lagundamiskatseil mindi välja patendieeskirjades antud glaukoniitliiva, kaltsiumoksüüdi ja vee suhtest 1:0,9:5. Kuna ettenähtud kaltsiumoksüüdi hulk tundub, võrreldes glaukoniitliiva hulga, liialt suurena, sest peaks arvama, et reageerib ainult kaltsiumhüdroksüüdina Ca(OH)₂ lahuses olev CaO hulk, siis püüti määrata reaktsioonimassi järelejäänud vaba CaO [resp.

Ca(OH)₂] hulka, et selgitada, kuivõrd võiks olla võimalusi lisandatava kaltsiumoksüüdi hulga vähendamiseks. Järelejäänud reaktsioonimassis vaba CaO [või Ca(OH)₂] määramisel tuli arvestada asjaolu, et reaktsioonil tekkinud kaltsiumsilikaadid jne. ei laguneks, mistõttu reageerimata CaO hulk oleks leitud liialt suur.

Valida oli järgmiste meetodite vahel:

1) Treadwell'i (10) järgi vaba CaO määramine soolhappega titreerimisel kuni fenoolftaleiini värvuse kadumiseni.

2) Tananajev'i (63) järgi vaba CaO lahustamine suhkruga ja hiljem soolhappega titreerimine.

3) Berl-Lunge (64) järgi analoogiliselt toomasjahus CaO määramisega kaltsiumoksüüdi suhkruga lahusesse viimine, filtreerimine ja filtraadis kaltsiumi oksalaadina sadestamine.

4) Reaktsioonisegu keeta ammooniumkloriidiga, kusjuures kaltsiumoksüüdiga ekvivalentsel hulgal lenduv ammoniaak juhitakse väavelhappelahusesse ja määratakse (65).

5) Vaba kaltsiumoksüüdi määramine Emley-Rathke-Schindler'i järgi (64) analoogiliselt vaba kaltsiumoksüüdi määramisega portlandsementis.

Ex bibl. univ. Tart.

Et lagundamiseks tarvitati kaltsiumoksüüdi selles peenuses, nagu see saadi kustutamisel, siis leidis selles tükikesi (eriti tehnilises lubjas), mis oma aeglase lagunemise tõttu olid takistuseks määramiste puhul. Nende tükikeste mehhaanilist peenendamist reageerinud massis ei peetud soovitaavaks, sest selle tagajärjel oleksid tekkinud paratamatud kaod, reageerimine laboratooriumi õhus leiduva CO₂-ga jne. Treadwell'i järgi soolhappega titreerimisel kuni fenoolftaleiini värvuse kadumiseni kestis titreerimine võrdlemisi kaua järellagunevast kaltsiumoksüüdist tingitud punase värvuse uuestitekkimise tõttu, kuid saadi siiski võrdlemisi ühtlased tulemused. Titreerimisel lisandati iga kord soolhapet punase värvuse nõrkroosaks muutumiseni, ja seda seni, kuni värvus enam ei intensiivistunud; siis lõpetati titreerimine. Tananajev'i järgi saadi praktiliselt samad resultaadid, kuid keerukama töö järel, s. o. enne tuli kaltsiumoksüüd klaaspärlidega hõõrudes üle viia sahharadiks ja siis titreerida. Tegelikult kõvad säilinud tükid nii kergesti ei purunenud ja toimus ikkagi nende järellagunemine, mistõttu Treadwell'i meetod oli vastuvõetavam.

Sama tuleb öelda Berl-Lunge antud kaltsiumoksüüdi määramise meetodi kohta toomasjahus. Et sel juhtumil oli nõutud ainult segu suhkrulahusega loksutamine, siis osutus kaltsiumoksüüdi lahustumine mittetäielikuks ja resultaadid olid ebaühtlased.

Ammooniumkloriidiga keetmise proovi ei teostatud, sest sel teel lagunevad ka tekkinud kaltsiumiühendid ja kaltsiumkarbonaat, andes vaba NH_3 (66), mistõttu oleks määratav CaO hulk leitud liiga kõrge.

Emley-Rathke-Schindler'i menetlust vaba kaltsiumoksüüdi [mitte $\text{Ca}(\text{OH})_2$] määramiseks kasutatakse peamiselt tsementide uurimisel, et eraldada tegelikku CaO hulka tsemendi lagunemisel tekkinud $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -st. Et käesoleval juhtumil niikuinii leidus segus ainult $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ja reageerimisel vesilahuses tekkinud muid ühendeid, kuid mitte CaO, siis loobuti sellest viisist katseteta.

Neil põhjustel jäädigi Treadwell'i meetodi juurde, sest see on lihtne ja resultaadid orienteerivaiks andmeiks on küllalt täpsed. Sel teel määratud reaktsioonil äratarvitatud kaltsiumoksüüdi hulgad on toodud tabelis 12. Ühtlasi on samas arvatud äratarvitatud CaO raskuse suhe lahusesse läinud K_2O raskuse suhtes. Neist andmeist järeldub, et K_2O suureneva lahusesse minekuga suureneb ka äratarvitatud CaO hulk; kaaluliselt kulub ühe osa K_2O lahusesse viimiseks ligilähedaselt 11,2-kordne hulk kaltsiumoksüüdi ja seda peaaegu konstantselt. Kogu K_2O lahusesse viimiseks kuluks seega antud juhtumil kaltsiumoksüüdi 73% glaukoniitliivast. Tegelikel katseil on võetud 12%-line kaltsiumoksüüdi üliküllus. Sellest nähtub ilmselt, et kaltsiumoksüüdi hulga vähendamine ei ole võimalik, ja kui ongi, siis väga vähesel määral.

Samu katseid on teinud R. N. Shreve (9), varieerides suhteid glaukoniitliiv: CaO:vesi = 1:0,5:5 kuni 1:1,5:5 temperatuuril 470—480°F (= 246°C). Vaba CaO hulk on määratud pärast reaktsiooni W. E. Emley järgi [Trans. Am. Ceram. Soc. 17, 720, (1915)]. R. N. Shreve'i poolt toodud katsete tulemusi tema analüüsi andmete järgi vastavalt tabelis 11 toodud analüüsiandmete arvutusele ümber arvutades selgub, et keskmiselt kulub ühe kaaluosa K_2O lahusesse viimiseks 11,8 kaaluosa CaO ehk üksikasjalisemalt glaukoniitliiv: CaO:vesi vahekorra puhul

1:0,5 : 5	11,5	kaaluosa CaO
1:0,6 : 5	12,2	" "
1:0,75:5	11,5	" "
1:0,9 : 5	11,9	" "
1:1 : 5	11,5	" "
1:1,25:5	12,3	" "
1:1,5 : 5	13,1*	" "

Eesti glaukoniitliiva puhul saadud resultaadid on neile väga ligilähedased, kuigi keskmiselt 11,8 — 11,2 = 0,6 võrra madalamad, mille tõttu

*) Ei ole keskmise arvutamisel arvesse võetud.

tuleb arvata, et käesolevaks juhtumiks vaba CaO määramise viis Treadwell'i järgi on küllalt kohane ja täpne. Huvitava asjaoluna tuleb märkida, et K₂O lahusesse minekul seotav CaO hulk ei olene temperatuurist, mille juures reaktsioon teostatakse (vt. tab. 12) ega ka lisandatud CaO hulgast (R. N. Shreve'i katsed), vaid ainult lahusesse läinud kaalist (K₂O). Arvutus näitab, et ühe ekvivalenti K₂O lahusesse minekul seotakse 19 kuni 20 ekvivalenti kaltsiumoksüüdi.

Eesti glaukoniitliivaga CaO hulga vähendamiseks ei korraldatud laiemas ulatuses lagundamiskatseid, vaid neid tehti koos kaltsiumkloriidiga, mille tulemused on toodud allpool.

Täiendavalt tuleb mainida, et arvestades R. N. Shreve'i (9) katsete tulemuste keskmisi, on lagundamisel kaltsiumoksüüdi hulga varieerimisel 470—480° F (= 246°C) temperatuuril lahusesse läinud K₂O hulk glaukoniitliiv: CaO:vesi suhte 1:n:5 puhul

n = 0,5	lahustuvat K ₂ O	46,5 %
0,6	”	51,9 %
0,75	”	56,0 %
0,8	”	58,6 %
0,9	”	59,6 %
1,0	”	62,1 %
1,25	”	61,7 %
1,5	”	63,0 %

Need tulemused näitavad, et kaltsiumoksüüdi hulga suurendamisega kõigil muudel võrdseil tingimustel suureneb ka lahustuva K₂O hulk; kaltsiumoksüüdi hulga suurendamisel n=0,9 kuni 1,0 on tõus üsna suur, kuna edaspidi on see mõju juba võrdlemisi väike.

e) Aja mõju lagundamisele.

Et kasutada olnud autoklaavid olid võrdlemisi suured ja kütteseadis ei võimaldanud kiiret temperatuuri tõusu (nõutava temperatuurini kütmiseks kulus 1,5 kuni 2 tundi), siis olid aja mõju määramise võimalused võrdlemisi piiratud. Selle tagajärjel piirduiti ainult kuni 4-tunnise reaktsiooni minimaalse kestusega (kaasa arvatud ka autoklaavi üleskütmise aeg). Tabelis 13 on toodud vastavad tulemused segajaga varustatud autoklaaviga töötamisel.

Neist andmeist on näha, et reaktsiooni kestuse pikenemisega suureneb ka K₂O saak.

Tabel 13.

Katse nr.	Glauk.-l. jahvat.-peenus. Läheb läbi sõela 10000 auku/cm ² %	Tarvitatud ainete vahekord kaaluliselt	Lagundamise			Glaukoniitliiva katseks võetud g	Kogu K ₂ O-st on lahusesse läinud %	Lisatud CaO-st ära tarvitatud %	Äratarvitatud CaO hulga suhe lahusesse läinud CaO hulgaga
			aeg tundides	temperatuur °C	rõhk atü				
69	65,96	Segajaga autoklaavis glaukliiv : CaO : vesi = 1 : 0,85 : 5	7	197	15	100,0	74,3	42,0	7,5
9	"	"	4	197	15	100,0	67,2	37,8	7,5

Sama selgub R. N. Shreve'i katseist (9), kus 246° C temperatuuril suhtes glaukoniitliiv : CaO : vesi = 1 : 1 : 5 läks

20 minutiga	47,5%	K ₂ O lahusesse
40 " "	65,3%	" "
1 tunniga	68,8%	" "
1 t. 30 min.	74,2%	" "
2 tunniga	77,9%	" "
4 " "	83,4%	" "

Et käesoleva töö puhul läks katsetel sama temperatuuri juures 7 tunni jooksul lahusesse 71% K₂O (vt. tab. 12), siis on küllaltki huvitav, et Shreve'i katsetel saavutati samad tulemused juba 1 tunni 30 minutiga, mis ajast alates lagundamise kiirus muutub juba väga aeglaseks. Reaktsiooni kiiruste nii suur erinevus võib olla tingitud ainult autoklaavi, selle kütteviisi ja jahutamise erinevusest. Shreve'i katseil köeti autoklaavi metalli (plii : tina = 1 : 1) sulatises. Sellesse sulatise asetati autoklaav järsult ja saavutati sellega ka järsk temperatuuri tõus. Samuti teostati järsku jahutamist külma veega. Peale selle segati reaktsioonimassi intensiivselt, püst-autoklaavi horisontaalteljel pöörlema pannes. Shreve'i poolt kirjeldatud ja käesolevas töös valitud katsetingimusi võrreldes tuleb järeldada, et viimaste puhul valitud tingimused on tööstuslikele võimalustele ligemad, kuna tavaliselt tööstuses esinevate suurte masside järsk üleskütmine, samuti jahutamine ja intensiivne loksutamine on raskesti teostatavad ning selle tõttu tuleb paratamatult arvestada ka pikemaajalisi reaktsiooniaegu.

f) Reaktsioonimassi segamise mõju lagundamiskiirusele.

Nendeks katseteks oli kasutada terasest püstautoklaav püst-tiivik-segajaga. Autoklaavi maht oli umbes 2 l. Et autoklaav oli määratud töötamiseks madalate rõhkude juures, siis ei olnud võimalik korraldada katseid üle 15 atü. Üldiselt oli muus osas autoklaavi konstruktsioon sama mis eespool-kirjeldatud autoklaavil.

Katsel saadud tulemused on toodud tabelis 13, milledest on näha, et 7-tunnise töötamise järel 197° C temperatuuril on lahusesse läinud 74,3% K₂O, segajata autoklaavis (tabel 12 järgi) 43,0–52,4% K₂O ja 4 tunni jooksul segajaga autoklaavis 67,2%, mis on ligilähedane segajata autoklaavis 7 tunni jooksul 245° C temperatuuril saadud tulemustele. Et segajaga varustatud autoklaavis tarvitati jämedamateralist glaukoniitliiva (65,96% läheb läbi sõela 10000 auku/cm²), siis on segajaga saadud resultaadid seda enam täheldusväärased. Ka esineb suur erinevus äratarvitatud CaO hulgas. Kui segajata autoklaavi puhul oli äratarvitatud CaO hulk suhteliselt lahusesse läinud K₂O hulgale 11,2-kordne, on see käesoleval juhtumil 7,5-kordne ehk, arvatult ekvivalentidele, 1:12,6.

B. Lagundamine kaltsiumoksüüdiga kloriidide, nitraatide ja sulfaatide juuresolekul.

Nagu juba varem tähendatud, on Charlton'i patendi eeskirja täiendatud glaukoniitliiva lagundamiseks põletatud lubjaga, kusjuures lagundamisel kloriidide, nitraatide ja sulfaatide lisandamine annab suurema K₂O-saagi. Vastavalt lisandile saadakse reaktsioonilahuses siis KOH asemel kas KCl, KNO₃, K₂SO₄ vm.

Eesti glaukoniitliiva suhtes küsimuse selgitamiseks korraldati vastavaid katseid, kusjuures püüti hoida kõiki katsetingimusi samastena, nagu need olid eespool-kirjeldatud kaltsiumoksüüdiga lagundamisel.

Täiendavalt analüütilistele meetoditele tuleks mainida, et äratarvitatud CaO ja CaCl₂ määramisel määrati lahustes (filtraatides) CaO hulk soolhappega fenoolftaleiini juuresolekul. Hiljem sadestati lahusest kogu kaltsium oksalaadina. Titreerimisel saadud CaO hulga mahaarvamisel oksalaadina sadestatud hulgast jääb järele lahuses allesolev CaCl₂ hulk.

CaCl₂ mõju selgitamiseks lagundati glaukoniitliiva kaltsiumoksüüdiga kaltsiumkloriidi juuresolekul normaalse rõhu ja 170°, 197°, 225° ja 245° C temperatuuril autoklaavis keetes, kusjuures glaukoniitliiva ja kaltsiumoksüüdi segu vahekorrad võeti samad kui üksinda kaltsiumoksüüdiga eespool-kirjeldatud lagundamisel, kuid lisandati CaCl₂-i hulgal, mis vastab umbes kolmekordsele glaukoniitliivas oleva K₂O ekvivalentile. Katsete

tulemused on toodud arvuliselt tabelis 14 ja graafiliselt jooniseil 6 ja 7. Graafiku järgi (joon. 6) võib öelda, et kuni 197°C toimub lagunemine peaaegu lineaarselt, kuna sealt edasi aga juurdekasv järjest väheneb. See on veel kord tõenduseks, et lagundamisel lahusesse läinud K_2O hulk on otseselt lagundamise temperatuurist sõltuv, sest rõhk on temperatuurist tingitud kaasaskäiv nähtus.

Kõigil muudel samadel tingimustel tõstab lagundamisel $CaCl_2$ lisandamine, võrreldes ainuüksi kaltsiumoksüüdi abil lagundamisega, lahustuva K_2O saaki

170°C	t ⁰ -l	20,6%	võrra
197°C	"	30,2%	"
225°C	"	24,6%	"
245°C	"	16,1%	"

Samal viisil tehti katseid $NaCl$ ja värskest sadestatud $CaSO_4$ lisandamisel. Saadud resultaadid on toodud tabelis 14. Neist on näha, et naatriumkloriidi lisandamine tõstab lahustuva K_2O saaki, võrreldes ainuüksi kaltsiumoksüüdi abil lagundamisel,

197°C	t ⁰ -l	4,6%	võrra ja
225°C	"	14,5%	"

Need resultaadid on tunduvalt madalamad kaltsiumkloriidiga saavutatud tulemustest. Sama suhe kaltsiumkloriidi ja naatriumkloriidi mõju vahekorra kohta nagu glaukoniitliiva puhul on leitud Neumann'i ja Draisch'i (2) poolt ka põldpao lagundamise katseil.

Kaltsiumsulfaadi lisandamine ei avalda mingit mõju, sest saadud resultaadid on lisandita kui ka lisandiga enamvähem võrdsed.

Kaaliumnitraadi lisandamisel suureneb K_2O saak umbes 25% võrra, mida tuleb lugeda heaks tulemuseks.

Saadud resultaate järgi tuleb arvata, et parimaid tulemusi kaltsiumoksüüdiga lagundamisel annab kaltsiumkloriidi ja kaaliumnitraadi lisandamine, millede puhul esineb lõpp-produktina esimesel juhtumil KCl ja teisel KOH . Et KOH saamisel ei etenda lisandatava kaaliumnitraadi hulk majanduslikult kuigi suurt osa, sest see on protsessis muutmatult kaaliumnitraadina tagasisaadav lahusesse läinud KOH kõrval, siis ei korraldatud ka katseid, et kindlaks määrata vajalikult minimaalne kaaliumnitraadi hulk, millega saavutatakse optimaalseid tulemusi. Kui arvestada R. N. Shreve'i (9) poolt toodud katsete tulemusi, kus tarvitati 85 g glaukoniitliiva kohta lagundamisel 3,0–24 g kaaliumnitraati ja saadi glaukoniidist lahusesse läinud K_2O -d vastavalt 62,8–69,0%, siis tuleb arvata,

Tabel 14.

Käitse nr.	Glauk.-liiva jahvatus- peenus. Lä- heb läbi sõela 10 000 auku/cm ² %	Tarvitatud ainete vahekord kaalu- liselt	Lagundamise			Glauk.-l. kat- seks võetud g	Lag. kogu K ₂ O-st lah- sesse läinud %	Lisatud CaO-st ära tarvitatud %	Äratav. CaO hulga suhe la- husesse läinud K ₂ O hulga- ga	Lahusesse läi- nud K ₂ O-le vastab Cl ₂ g	Äratarvitatud CaCl ₂ sisaldab Cl ₂ g	Märkusi
			aeg tundi- des	tempera- tuur °C	rõhk atü							
2	91,67	Glaukoniitliiv :	12	100	0	10,00	16,9					
6		:CaO : CaCl ₂ : vesi =	12	170	8	20,00	64,1					
8		= 1 : 0,85 : 0,19 : 5	12	197	15	20,00	86,0					
9		"	12	225	25	20,00	87,1					
3		"	12	245	35	20,00	93,7					
15	"	"	7	100	0	10,00	12,9	5,1	5,1	0,063	0,075	
10	"	"	7	170	8	10,00	56,4	32,8	7,6	0,275	0,254	
11	"	"	7	197	15	10,00	82,6	44,4	7,0	0,403	0,400	
14	"	"	7	225	25	10,00	86,5	44,3	6,7	0,422	0,419	
16	"	"	7	245	35	10,00	87,1	41,4	6,2	0,425	0,458	
49	65,96	"	7	170	8	10,00	50,2					
		"	7	197	15	10,00	64,1					
56	"	Glaukoniitliiv :	7	170	8	100,0	48,1	24,3	6,6			
57	"	:CaO : CaCl ₂ : vesi =	7	197	15	100,0	67,5					
58	"	= 1 : 0,85 : 0,19 : 5	4	197	15	100,0	66,7	34,59	7,9			
59	"	1 : 0,46 : 0,19 : 5	4	197	15	100,0	55,8	57,7	7,3			
60	"	1 : 0,33 : 0,19 : 5	4	197	15	100,0	55,2	63,2	5,8			
27	91,67	Glaukoniitliiv :	7	197	15	10,00	57,0					
		:CaO : NaCl : vesi =	7	225	25	10,00	77,4					
		= 1 : 0,85 : 0,197 (=										
		= ekv. 0,19 CaCl ₂)										
		: 5										
23	"	Glaukoniitliiv :	7	197	15	10,00	49,9					
25	"	:CaO : CaSO ₄ : vesi =	7	225	25	10,00	61,8					
		= 1 : 0,85 : 0,233 (=										
		= ekv. 0,19 CaCl ₂) : 5										
2-b	"	Glaukoniitliiv :	7	197	15	50,0	77,8					
		:CaO : KNO ₃ : vesi =										
		= 1 : 0,85 : 0,048 : 5										
73	65,96	1 : 0,85 : 0,08 : 5	4	197	15	100,0	61,6					

Segajaga
autoklaavis

et lisandatava kaaliumnitraadi hulga liigne suurendamine ei anna saagi hulga suhtes kuigi suuri paremusi.

Lagundamisel kaltsiumkloriidi lisandamisega huvitavad kõigepealt küsimused:

1. Kuivõrd on võimalik lühendada lagundamisega, kuna 7 tundi, nagu eeltoodud katseis, on liialt pikk;

2. milline hulk kaltsiumoksüüdi ja kaltsiumkloriidi tuleb lisada optimaalsete tulemuste saamiseks.

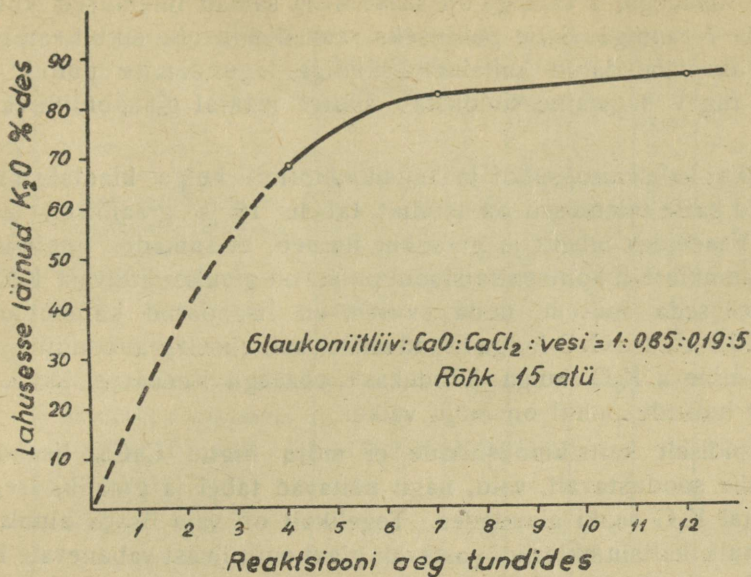
Lagundamisel lahusesse läinud K_2O hulga ajast sõltuvuse määramiseks korraldati täiendavaid katseid, millede resultaadid on toodud tabelis 15 ja graafiliselt joonisel 8. Graafik näitab selgesti, et suurim K_2O lahustuvuse tõus on kuni 4 tunnini, kuna peale 7-tunnist lagundamist muutub see väga aeglaseks.

Tabel 15.

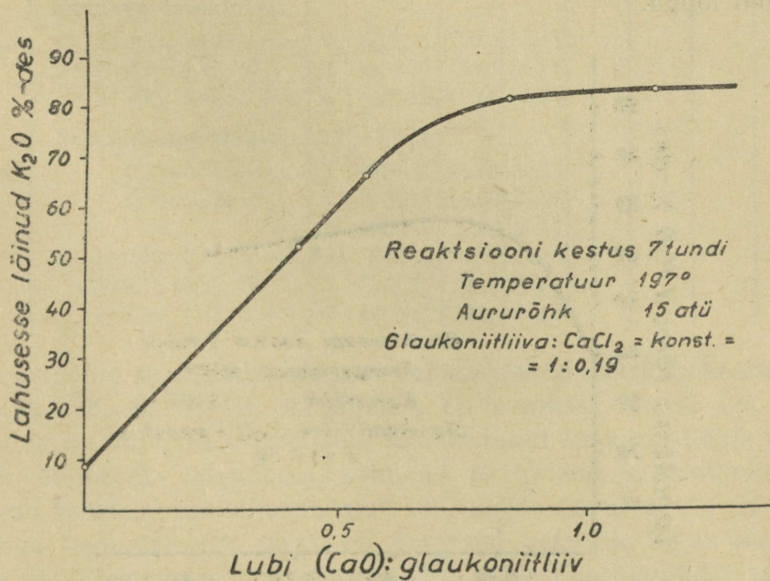
Katse nr.	Glauk.-liiva jahvatuspeenus. Läheb läbisõela 10000 auku/cm ² %	Tarvitatud ainete vahekord kaaluliselt	Lagundamise			Glauk.-liiva katseks võetud g	Lagundamiselkogu K_2O -st lahusesse läinud %	Lisatud CaO -st ära tarvitatud %	Äratav. CaO hulga suhe lahusesse läinud K_2O hulgaga	Lahusesse läinud K_2O -le vastab Cl_2 g	Äratarvitatud $CaCl_2$ sisaldab Cl_2 g
			aeg tundides	temperatuur °C	rõhk atü						
39	91,67	Glaukonitliiv:	4	197 ⁰	15	10,00	68,39	41,0	7,8	0,336	0,334
11		: $CaO : CaCl_2$:	7	197 ⁰	15	10,00	82,60	44,4	7,0	0,403	0,400
8		: vesi = 1 : 0,85 :	12	197 ⁰	15	10,00	85,93				
		: 0,19 : 5									
57	65,96	"	7	197 ⁰	15	100,0	67,5				
58		"	4	197 ⁰	15	100,0	66,7	34,59	7,9		

Samuti kui ainuüksi kaltsiumoksüüdiga lagundamisel, tuleb ka siin ära märkida, et kaltsiumkloriidilisandiga lagundamisel on Shreve'i andmeil lagunemise kiirus palju suurem kui käesoleva töö autori poolt tehtud katsete puhul. Nii läheb Shreve'i andmeil lahusesse 246° C temperatuuril

20 minutiga	74,3%	K_2O
40	77,5%	"
60	78,7%	"
90	79,3%	"
120	80,4%	"



Joon. 8.

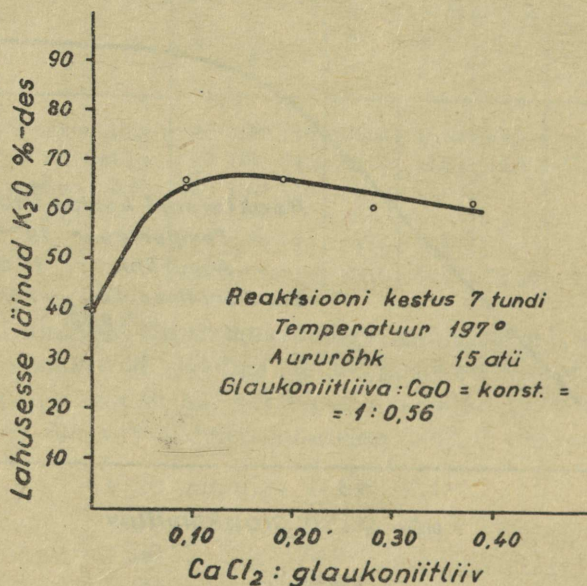


Joon. 9.

ehk teiste sõnadega, 2 tunniga on saavutatud samad tulemused kui käesolevas töös 7 tunniga. Selle põhjuseks saavad siin olla ainult samad asjaolud, mis on tähendatud kaltsiumoksüüdiga lagundamise puhul. Tuleb arvata, et tugev segamine soodustab suurel määral glaukoniitliiva lagunemist.

Vajaliku kaltsiumoksüüdi ja kaltsiumkloriidi hulga kindlaksmääramiseks tehtud katse tulemused on toodud tabelis 16 ja graafiliselt jooniseil 9 ja 10. Vaadeldes tabelit ja graafikut ilmneb, et samadel tingimustel ja sama kaltsiumkloriidi kontsentratsiooni puhul on glaukoniitliivast K_2O lahusesse minek seda suurem, mida suurem on lisandatud kaltsiumoksüüdi hulk. Kuni 0,9-kordse CaO -hulga lisandamisel, suhteliselt glaukoniitliivaga, on lahusesse mineva K_2O hulga juurdekasv peaaegu lineaarne, kuna suuremate CaO hulkade puhul on mõju väike.

Vastupidiselt kaltsiumoksüüdile ei mõju liigne $CaCl_2$ lisandamine reaktsioonile soodustavalt, vaid, nagu näitavad tabel ja graafik, isegi teataval määral K_2O saaki alandades. Tegelikult on vaja lisada ainult ekvivalentne hulk kaltsiumkloriidi vastavalt glaukoniitliivast vabanevale K_2O -le, et seda üle viia kaaliumkloriidiks. Sama tulemus järeldub ka vastavaist tabelis toodud kloor-iiooni määramiste andmeist reaktsioonimassis pärast reaktsiooni lõppu.



Joon. 10.

Tabel 16.

Katse nr.	Glauk.-liiva jahvatuseenus. Läheb läbi sõela 10 000 auku/cm ² %	Tarvitatud ainete vahekord kaaluliselt	Lagundamisel			Glauk.-liiva kaiseks võetud g	Lagundamisel kogu K ₂ O-st lahusesse läinud %	Lisatud CaO-st on ära tarvitatud %	Äratarv. CaO hulga suhe lahusesse läinud K ₂ O hulgaga	Lahusesse läinud K ₂ O-le vastab Cl ₂ g	Äratarvitatud CaCl ₂ sisaldab Cl ₂ g
			aeg tundides	temperatuur °C	rõhk atü						
		Segajata autoklaavis									
17	91,67	Glauk.-liiv : CaO : : CaCl ₂ : vesi = = 1 : 0,00 : 0,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	18,63			0,042	0,057
28		1 : 0,42 : 0,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	52,40	57,92	7,2	0,256	0,262
20		1 : 0,56 : 0,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	66,58	53,64	7,0	0,325	0,331
11		1 : 0,85 : 1,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	82,60	44,4	7,0	0,403	0,400
29		1 : 1,14 : 0,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	83,07	26,98	5,9	0,392	0,399
		Segajaga autoklaavis									
60	65,96	1 : 0,33 : 0,19 : 5	4	197 ⁰	15	100,0	55,17				
59		1 : 0,45 : 0,19 : 5	4	197 ⁰	15	100,0	55,78				
58		1 : 0,90 : 0,19 : 5	4	197 ⁰	15	100,0	66,70				
		Segajata autoklaavis									
55	91,67	1 : 0,56 : 0 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	39,29				
32		1 : 0,56 : 0,094 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	64,25				
40		"	7	197 ⁰	15	10,00	65,64				
20		1 : 0,56 : 0,19 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	66,58				
33		1 : 0,56 : 0,28 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	60,87				
41		1 : 0,56 : 0,38 : 5	7	197 ⁰	15	10,00	61,94				

Pärastpoole reaktsiooni segusse vabaks jäänud kaltsiumoksüüdi määramisel (vt. tab. 14, 15 ja 16) ilmneb, et lahusesse läinud iga kaaluosa K₂O kohta on kulunud (seondatud) ligilähedaselt 7,2-kordne hulk kaltsiumoksüüdi või ühe ekvivalendi K₂O kohta 12 ekvivalenti kaltsiumoksüüdi + 1 ekvivalent kaltsiumoksüüdi seondatud kaltsiumkloriidi arvel. Ainult kaltsiumoksüüdiga lagundamisel, nagu on märgitud eespool, kulus samaks ots-tarbeks 19—20 ekvivalenti kaltsiumoksüüdi. Millest on tingitud need nii suured erinevused, see peab käesolevas arutelus kahjuks lahendamata jääma. Võiks arvata, et kui kaali vabanemisel seondatakse vähem kaltsiumoksüüdi, siis on võimalik vähendada ka üldist lisandatava CaO hulka, kuid,

nagu näitavad katsete tulemused optimaalse hulga CaO-lisandi määramisel, on ka siin ikkagi nõutav glaukoniitliiva ja CaO suhe = ligikaudu 1:9.

Protsessi läbiviimisel on vaja peale glaukoniitliiva kaltsiumoksüüdi (lupja), ja seda võrdlemisi suurel määral. Saadava kaaliumhüdroksüüdi hulk on aga väike ega suuda üksi katta kõiki tööstuskulusid, mispärast on tingimata vajalik ära kasutada reaktsioonil järelejääv lubja ja lagunened glaukoniitliiva segu mass. Et järelejäänud massis on kasutamata jäänud CaO kaltsiumhüdroksüüdina, ja seondatud lubi hüdrosilikaadina, siis on saadav produkt ideaalne materjal igasugust liiki silikaatkivide valmistamiseks (38), seda enam, et kaltsiumhüdrosilikaat on juba iseenesest siduv aine ja võimaldab küllalt vastupidavate kivide vormimist, millede tugevust saab järgneva autoklaavis aurutamise teel seondamata kaltsiumhüdroksüüdi arvel muuta veelgi tugevamaks. Sel teel ei oleks protsessis jääke ja saadavad produktid oleksid kõik kasutatavad esmaklassilistena.

4. Loistamine kuival teel hüdroksüüdide ja karbonaatidega.

Siia rühma kuuluvad patentide eeskirjad käsitlevad peamiselt põldpao kui ka leutsiidi loistamise viise kõrgematel temperatuuridel. Loistamisvahendena tarvitatakse lupja, soodat, potast, leelisi jne., kuna saadavad produktid lähevad kas otse väetusainena tarvitusele või töödeldakse hape- tega, ammoniumkloriidiga jne. Et loistamisel ja saadud produktide ümbertöötamisel tarvitavad ained, välja arvatud lubi, ei ole koha peal saadavad ja on võrdlemisi väärtuslikud, siis ei saa need menetlused glaukoniidist kaali saamisel kõne alla tulla, eriti veel, kui arvesse võtta glaukoniidi madalamat kaalisisaldust suhteliselt põldpao ja leutsiidi kaalisisaldusele. Neil kaalutlustel ei olegi selles rühmas toodud menetlustele tähelepanu pööratud. Arvata võib ka, et ükski neist menetlustest ei tule millalgi kasutamisele glaukoniitliivast kaalisoolade saamiseks.

5. Loistamine kuival teel kloriididega.

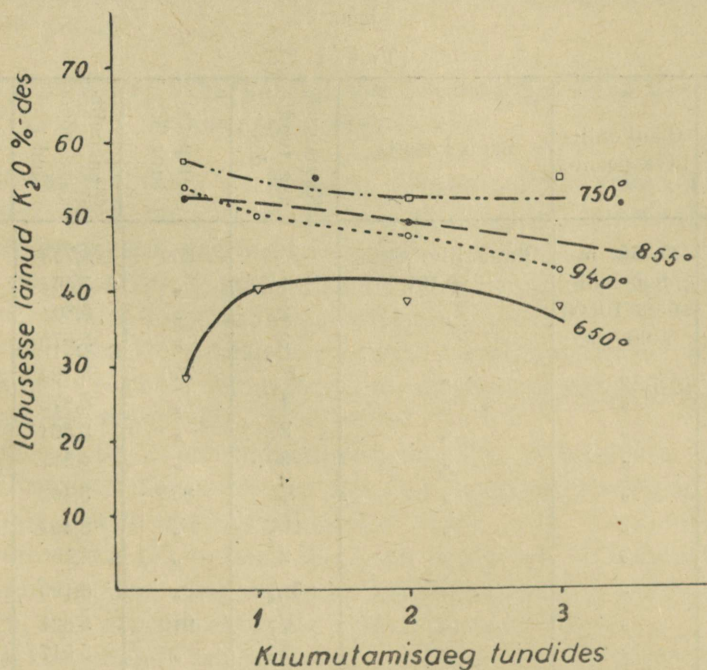
Kõikide patentide eeskirjade printsiip seisneb selles, et mingit kaaliumsilikaati kuumutatakse teatava kloriidiga (ka soolhappega) enamikul juhtumil kaltsiumkarbonaadi juuresolekul. Kuumutamisel laguneb lisandatud kloriid ning tekib kaaliumkloriid, mis on segust pärast kuumutamist veega väljapestav. Samal printsiibil põhineb Lawrence-Smith'i meetod silikaatides kaaliumi kvantitatiivseks määramiseks. Viimasel juhtumil tarvitatakse selleks otstarbeks kloriidina ammoniumkloriidi ja kaltsiumkarbonaati. Et see meetod on üldtunnustatud, siis ei ole kahtlust, et sel printsiibil saab kaaliumi kloriididega sajaprotsendiliselt lahusesse viia. Küsimus seisneb

ainult selles, kuivõrd tasuv saab menetlus olla madalaprotsendilise kaaliumi-
sisaldusega silikaatide puhul, sest pärast kaaliumkloriidi väljapesemist
järelejääv mass ei kõlba muuks kui tsemendiks ümbertöötamiseks, massi
koostist selleks otstarbeks vastavalt ümber seades. Sellega peaks kaalium-
kloriiditööstus olema seotud teise, veel suurema tööstusega, s. o. tsemendi-
tööstusega.

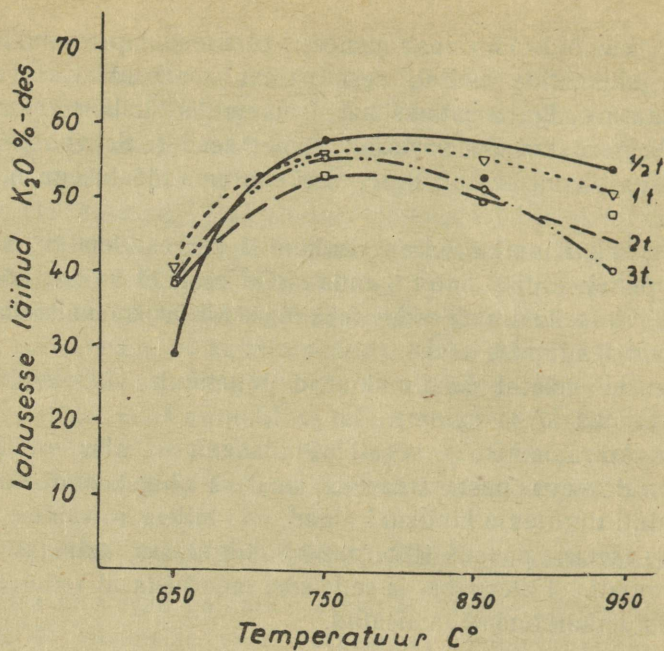
Teiseks, et kaaliumkloriid on võrdlemisi kergesti lenduv, siis on vajalik
menetluse puhul erilist hoolt kanda selle eest, et küllalt kõrge tempera-
tuuri korral, kus kaaliumkloriidi tekkimise kiirus on küllaldane, ei tekiks
suuri kadusid lendumise teel.

Missugusel määral kaaliumkloriid tegelikult võib lenduda, on näha
üldjoontes tabelis 17 ja jooniseil 11 ja 12.

Katsete korraldamiseks segati valmiskaalutud glaukoniitliivapulber ja
kaltsiumkloriid veega pastasarnaseks massiks ning kaaluti uuesti. Sellest
massist kaaluti tiiglitesse kindlad hulgad, mis hiljem kuivainele ümber arvu-
tati. Mass asetati paksus filterpaberis tiiglitesse, kuivatati termostaadis
ja siis kuumutati. Filterpaber ja selle süsi moodustasid redutseeriva atmos-
fääri. Kaltsiumkarbonaati ei lisatud.



Joon. 11.



Joon. 12.

Tabel 17.

Katse nr.	Glaukoniit-liiva peenus	Segu koostis	Kuumutus-aeg tundi-des	Tempera-tuur °C	Glaukoniit-liiva võe-tud g	Kogu K ₂ O-st lahusesse läinud %
61	65,96% läheb läbi sõela 10000 auku/cm ²	Glauk.-liiv: CaCl ₂ 1 : 0,197	1/2	650	3,753	28,8
62			1	"	5,597	40,7
63			2	"	6,304	38,5
64			3	"	5,875	38,2
43	"	"	1/2	750	3,194	58,1
44	"	"	1	"	4,672	55,8
45	"	"	2	"	3,501	53,0
46	"	"	3	"	4,307	55,8
51	"	"	1/2	855	5,462	53,5
52	"	"	1 1/2	"	6,457	55,6
53	"	"	2	"	4,465	49,9
54	"	"	3 1/4	"	6,195	51,6
65	"	"	1/2	940	5,821	54,1
66	"	"	1	"	5,547	50,5
67	"	"	2	"	6,219	48,1
68	"	"	3	"	5,845	42,9

Andmed ja graafikud näitavad, et parimad tulemused on saavutatud poole tunni kestel 750°C temperatuuril kuumutamisel. Kõikide kuumutamiste puhul on iseloomulik, et mida kauem need on kestnud, seda vähem on lahuses kaaliumkloriidi. Samuti tõuseb, alates 650°C kuni 750°C , lahuses leiduva kaaliumkloriidi hulk, kuna seal edasi kõrgemate temperatuuride puhul, kus reaktsioon peaks olema täielikum, leidub lahuses kaaliumi vähem. Kõik see on seletatav sellega, et pikemaegsel ja kõrgemate temperatuuride juures kuumutamisel suur hulk kaaliumkloriidi lendub.

Kuigi reaktsioon on lihtne, on selle tööstuslik teostamine raske, sest on tarvilik glaukoniidi ja kloriidi omavaheline segamine ja teiseks kadude vältimine, mis muudab operatsioonid keerukaks.

6. Loistamine kuival teel sulfaatidega.

Patentide eeskirjad puudutavad peasjalikult põldpao ja leutsiidi, s. o. kaalirikkamate silikaatide töötlemist kaalisoolede saamiseks, ja seda ainega, nagu naatriumsulfaat, naatriumbisulfaat jne., mida koha peal ei toodeta, küllalt kõrgete temperatuuride, $1000\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ juures. Suurte glaukoniitliivamasside kuumutamine lisanditega ei saa olla tasuv väga madala kaalisisalduse puhul.

7. Loistamine väga kõrgeil temperatuuridel ühes kaali samaaegse lendumisega.

Sia rühma kuuluvaist eeskirjadest võiksid meie oludes kõne alla tulla peamiselt need, milledes on püütud ära käsutada portlandtsemendi valmistamisel lenduvaist gaasidest ja tolmust kaali kättesaamist. Seejuures on aga tingimuseks, et portlandtsemendi valmistamise toormaterjalina kasutataks võrdlemisi kõrge kaalisisaldusega mineraale.

Ilma et siinkohal selle küsimuse juures pikemalt peatuda, olgu juhitud tähelepanu J. Kuuse vastavale, eriti just Eesti kaalit-sisaldavaid mineraale käsitlevale teosele (7).

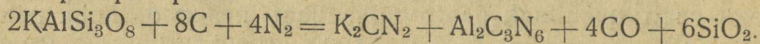
Peale eeltoodu tuleks edaspidi erilist tähelepanu pöörata Soc. d'Électrochimie, d'Électrométallurgie et des Acéries Électriques d'Ugine patendi (57) printsiibile. Selle järgi kuumutatakse toorfosfaadi, kaalisilikaatide ja söe segu, kuni fosfor (P) ja kaali (K_2O) on lendunud. Destillaadid ühendatakse, oksüdeeritakse ning saadakse kaaliumfosfaadi ja ortofosforhappe (H_3PO_4) segu, mis neutraliseeritakse ammoniaagiga.

Oludega kohandatult tuleksid meil kõne alla fosforiit, glaukoniitliiv ja diktüoneema-kiltkivi, mis sisaldab kaalit isegi rohkem kui glaukoniitliiv ja orgaanilist ainet, mis võib teataval määral täita söe aset. Soojusenergia

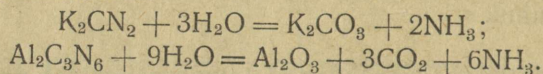
allikaks oleks elekter. Selle ülesande lahendamise korral saadakse kõrgekvaliteediline kaalium-fosfor-väetusaine, ja kuigi kohapealse ammoniaagitööstuse esialgse puudumise tõttu tuleks ära jätta liigse fosforhappe neutraliseerimine ammoniaagiga, saaks fosforhapet väga hea eduga tarvitada fosforiidi lahustuvaks muutmiseks, seda ümber töötades topelt-superfosfaadiks, millel puuduvad kõik negatiivsed, tavalise superfosfaadi omadused. Ühtlasi langeks sellega ära superfosfaadi valmistamiseks vajaliku väävelhappe sisseveo küsimus ja kogu protsess toimuks kohapealsete toorainetega.

8. Loistamine kuival teel muudel viisidel.

Selles rühmas toodud patendieeskirjadest väärivad tähelepanu S. Peacock'i ja International Agricultural Corporation'i menetlus, mille järgi segatakse hästipeenendatud silikaat ja süsi ning kuumutatakse lämmastiku atmosfääris 1600—2000°C temperatuuril. Selle juures tekivad karbonitriidid, näit. põldpao puhul



Kui saadud reaktsiooniproduktile mõjuda 4—5 atü veeauruga, siis vabanevad potas ja ammoniaak:



Kuivõrd see reaktsioon on kohaldatav glaukoniitliiva puhul ja missugune on selle tasuvus, seda saab öelda ainult vastavate katsete tulemuste järgi. Tõenäoline aga on, et glaukoniitliiva väikese kaalisisalduse tõttu on ka saagid väikesed ja lisana saadav ammoniaak ei suuda kulusid katta, eriti veel silmas pidades, et nii kõrgetel temperatuuridel töötamiseks on juba seadeldise valmistamine väga kulukas.

V. Kokkuvõte.

Kõike eeltoodut, mis põhineb tehtud katseil ja kirjanduse andmeil, võib kokku võtta üldjoontes alljärgnevalt.

1. Eesti glaukoniit sisaldab maksimaalselt 8,5% K_2O . Glaukoniitliiva kaalisaldus sõltub lisandite kvantumist. Keskmiselt võib võtta glaukoniitliiva kaalisalduseks 6,5%.

2. Analüüside järgi on Eesti glaukoniidi koosseis väljendatav valemiga $R_2O \cdot 4 (RO \cdot R_2O_3) \cdot 10 SiO_2 \cdot 4 H_2O$.

3. Vees lahustuvate kaalisoolade saamiseks glaukoniitliivast on toodud alajaotuste järgi vastavate ettepanekute ja patendieeskirjade loetelu.

4. Erilist käsitlemist on leidnud :

a) Glaukoniitliiva lagundamine väävelhappega, mille puhul saadakse glaukosiil (adsorbent), raudsulfaat, kaaliumalumiiniummaarjas ja magneesiumsulfaat või vastavalt raudsulfaadi asemel raudIIIoksüüd (Fe_2O_3) ning kaaliumalumiiniumimaarjase asemel alumiiniumoksüüd (Al_2O_3) ja kaaliumsulfaat (K_2SO_4). Glaukoniitliiva lagunemine on väävelhappega täielik ja jääke ei teki. Kaalutluste järgi võib arvata, et protsess on majanduslikult tasuv.

Väävelhappega glaukoniitliiva lagundamisel saadava glaukosiiliga tehtud katsed näitavad, et viimane on puhastamise järel küllalt hea adsorbent aurude adsorbeerimiseks kui ka valastaja (õlide puhastamisel jne.).

b) Glaukoniitliiva lagundamine kaltsiumoksüüdiga ülerõhu all. Lahusesse läheb kuni 75% olemasolevast kaalist, kusjuures reaktsioonimassi segamine soodustab reaktsiooni, võimaldades töötamist madalamate survete juures või vähendada reaktsiooni kestust. Saadavaks produktiks on KOH — kaaliumhüdrosüüd. Vähesel määral kaaliumnitraadi lisandamine tõstab K_2O saaki umbes 25% võrra.

Kasutades ekvivalenttsel hulgal kaalile kaltsiumkloriidilisandit saadakse lõpp-produktina KCl, kusjuures K_2O saak on kuni 30% suurem kui kaltsiumkloriidilisandita.

Saadavad produktid on väga puhtad.

Protsessil järelejääv mass, mis koosneb lagunenu glaukoniitliivast,

reageerimata kaltsiumhüdroksüüdist ja tekkinud hüdrosilikaatidest, on hea eduga kasutatav silikaatkivide valmistamiseks.

c) Glaukoniitliiva loistamine kloriididega (CaCl_2) kõrgematel temperatuuridel. Saadav produkt on kaaliumkloriid. Jääk on kasutatav tsemenditööstuses toorainena.

5. On juhitud tähelepanu kaalirikaste mineraalide kasutamisele tsemenditööstuses, kus klinkri põletamisel kaali (K_2O) lenduks ja oleks sel teel kättesaadav.

6. Erilist uurimist vajab fosforiidi ja glaukoniidi samaaegne kuumutamine, kusjuures fosfor ja kaali lenduvad ning peale oksüdeerimist saadakse kaaliumfosfaat ja fosforhape. Ülejääv fosforhape tuleks kasutada topelt-superfosfaadi valmistamiseks, mistõttu ära langeks väävelhappe vajadus.

VI. Kirjandus.

1. Väliskaubandus 1938. a. Eesti Majandus, XXI vihk. Tallinn, 1939.
- 1a. Väliskaubandus 1936. a. Eesti Majandus, XIX vihk. Tallinn, 1937.
- 1b. Väliskaubandus 1937. a. Eesti Majandus, XX vihk. Tallinn, 1938.
2. B. Neumann und F. Draisbach, Die Aufschliessung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung. Zeitschr. f. angew. Chem. 1916, I, 313—319, 326—331.
3. H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, (1936). S. 227, 228.
4. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1919. Bd. VI, S. 622.
5. August Kupffer, Über d. chem. Constitution der baltischsilurischen Schichten, Dorpat, 1870. Aus dem Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands, erster Serie, Bd. V (S. 69—194) besonders abgedruckt. S. 56 u. f.
6. N. R ä g o, Beiträge zur Kenntnis d. estl. Dictyonemaschiefers. Acta et Comm. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) A. XIII. 9, (1929).
7. Jaak Kuusk, Beitrag zur Kalisalzgewinnung beim Zementbrennen mit besonderer Berücksichtigung der estländischen K-Mineralien. Acta et Comm. Univ. Tartuensis (Dorpatensis) A. XX. 4, (1930).
8. J. W. Turrentine, C. W. Whittaker and E. J. Fox, Potash from Greensand (Glauconite). Journ. Ind. Eng. Chem. 17, 1177—1181, (1925).
9. R. N. Shreve, Action of Lime on Greensand. Journ. Ind. Eng. Chem. 13, 693—695, (1921).
10. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II, 1923.
11. A. F. Hallimond, Über Glaukonit vom Grünsand bei Lewes Sussex. (Mineral Magazine 19, 330—333, London, 1922.) Ref. Zbl. 1923, III, 112.
12. Henry Winkler, Eestimaa geoloogia I, Tallinn, 1922. (Tõlge.)
13. C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, Dritter Teil, S. 345—351.
14. Г. Ю Жуковский, К. И. Келер и Н. К Антонович, Методы исследования керамических материалов. Государственный исследовательский керамический институт. 1939.
15. John W. Gruner, The structural relationship of glauconite mica. Am. Mineral 20, 699—714, (1935).
16. Edmund Maegdefrau u. Ulrich Hofman, Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. Ref. Zbl. 1938, I, 1095—1096.
17. Clarence S. Ross, Die optischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Glaukonits. Ref. Zbl. 1928, I, 1013.
18. Edward S. Simpson, Glauconite — its distribution and uses. Eng. Mining Rev. 26, 391—394, (1934). Ref. Chem. Abst. 28, 6534, (1934).

19. P. Pilipenko, Glaukonit von Lyssaja Gora bei Saratov. Wissenschaft. Verhandl. der Staatsuniv. Saratov 5.
20. I. J. Mikei. Zur Frage über die chemische Natur und den Bau des Glaukonits (Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной деятельности.) Ref. Zbl. 1938, I, 2332.
21. Blank, Die Bedeutung des Kalis in den Feldspaten für die Pflanzen [J. f. Landw. 61, 1, (1913)]. Angew. Chem. 26, II, 434, (1913).
22. J. Anso, Kodumaa mineraale kaaliväetisena. Tehnika Ajakiri nr. 1, 1944. Lk. 114—116.
23. Aug. Miljan, Eesti glaukonitliiv ja selle kasutamise võimalusi kaaliväetisena. Põllumajandus nr. 4, 1944. Lk. 83—84.
24. J. Anso, Glaukonitliiv ja diktüoneema-kiltkivi tuhk kaaliväetisena. Põllumajandus nr. 4, 1944, Lk. 85—89.
25. J. Anso, Glaukonitliiv ja diktüoneema-kiltkivi tuhk kaaliväetisena, Tartus, 1946. (Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituudi väljaanne nr. 8.)
26. J. W. Kelly, Die wahrscheinliche Ursache der schädlichen Wirkung des sogenannten giftigen Grünsandes. (Journ. Agricult. Research. 23, 223—228.) Ref. Zbl. 1924, II, 2696—2697.
27. M. Trené u. H. J. Frey, Über den Einfluss von löslichem und unlöslichem Aluminium auf die Nährstoffaufnahme von Roggen im Sandboden ohne und bei Gegenwart von Kieselsäurehydrat. (Vortrag.) Ref. Z. f. angew. Chem. 45, 664, (1932).
28. A. S. Cushman u. G. W. Coggeshall, Die Fabrikation wirksamen Kalis aus natürlichen Silicaten. Ref. angew. Chem. 26, II, 493—494, (1913).
29. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8 Aufl., Kalium, Syst. Nummer 22, S. 1305—1326 und Aluminium Teil B, Syst. Nummer 35, S. 461—462.
30. A. J. Moxham, Ameerika pat. 1737263, 1923. Ref. Zbl. 1932, I, 859.
31. C. E. Arnold, Ameerika pat. 1742191, 1925. Ref. Zbl. 1930, I, 1841.
32. W. Vanghor, M. Holly, W. M. Bruce, Ameerika pat. 1774533, 1927. Ref. Zbl. 1930, II, 2685—2686.
33. Montecatini Società Générale pur l'Industria Mineraria ed Agricola, Prant. pat. 649503, 1928. Ref. Zbl. 1929, I, 259.
34. F. Jourdan, Ingl. pat. 309957, 1929. Ref. Zbl. 1929, II, 1059.
35. Purnal Lynch McWhorter, Ameerika pat. 1843779, 1932. Ref. Zbl. 1932, I, 2219.
36. A. Messerschmitt, Chem. Fabr. Rhenania. Verf. zur Gewinnung der Alkalien aus alkalihaltigen Gesteinen in Form der Nitrate. Ref. Z. f. angew. Chem. 26, II, 411, (1913).
37. A. Hambloch, A. u. S. Gelléri, Verf. zur Aufschliessung von natürlich vorkommenden Alkali-metall-Aluminium Silicaten z. B. Feldspat. Ref. Z. f. angew. Chem. 25, 1402, (1912).
38. H. W. Charlton, Recovery of potash from greensand. Journ. Ind. Eng. Chem. 10, 6, (1918).
39. H. W. Charlton u. R. N. Shreve, Ameerika pat. 1452186. Ref. Zbl. 1923, IV, 196.

40. Société d'Études Chimiques pour l'Industrie. Schweitsi pat. 131 811, 1928. Ref. Zbl. 1930, I, 1671.
41. E. Jourdan, Ameerika pat. 1 976 564, 1933. Ref. Zbl. 1935, I, 1286.
42. Bureau of Mines, Extraktion von Pottasche und anderen wertvollen Produkten aus Grünsand. (Journ. Franklin Inst. 207. 142. Jan.) Ref. Zbl. 1929, I, 1491.
43. A. Messerschmitt, Chemische Fabrik Rhenania. Verf. zur Verarbeitung alkalihaltigen Gesteine auf Alkalien und Portlandzement. Ref. Z. f. angew. Chem. 27, II, 317, (1914).
44. A. Messerschmitt, Chemische Fabrik Rhenania. Verf. zur Herstellung eines kali- und stickstoffhaltigen Düngemittels aus natürlichen kalihaltigen Gesteinen. Ref. Z. f. angew. Chem. 27, II, 298, (1914).
45. A. Messerschmitt, Chem. Fab. Rhenania, Aachen. Verf. zur Verwertung von natürlichen Gesteinen und zur Gewinnung von Alkalien durch Glühen der Gesteinsarten mit Kalk. Ref. Z. f. angew. Chem. 26, II, 627, (1913).
46. Herm. von Kéler, Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Grossindustrie im Jahre 1915. Z. angew. Chem 29, I, 136 u. 142, (1915).
47. Bambach & Co, Verf. zur Ausnutzung der Abfallaugen der Kaliindustrie zur Aufschliessung nicht wasserlöslichen Kalisilicate. Ref. Z. f. angew. Chem. 28, II, 285 (1915).
48. R. van der Leeden, Verf. zur Gewinnung eines Aluminiumsilicates, das sich als Rohprodukt für die Zementfabrikation eignet, sowie der Alkalien aus natürlichen Doppelsilicaten. Ref. Z. f. angew. Chem. 28, II, 20, (1915).
49. Aus Handel und Industrie des Auslands. Z. f. angew. Chem. 28, III, 280, (1915).
50. W. Glaeser. Ameerika pat. 1422848. Ref. Zbl. 1922, IV, 875.
51. W. Glaeser, Ameerika pat. 1469507, 1918. Ref. Zbl. 1924, I, 583,
52. V. Gaertner, Austria pat. 87290, 1920. Ref. Zbl. 1922, IV, 541.
53. E. Hart, Kali, Kieselsäure und Tonerde aus Feldspat. Ref. Z. f. angew. Chem. 26, II, 494, (1913).
54. A. Hambloch, A. u. S. Gelléri, Verf. zur Aufschliessung von natürlich vorkommenden Alkali-metall-Aluminiumsilicaten, z. B. Feldspat. Ref. Z. f. angew. Chem. 26, II, 285, (1913).
55. H. von Kéler, Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Grossindustrie im Jahre 1914. Z. f. angew. Chem. 28, I, 217, (1915).
56. Philipp Schneider, Verf. zur Gewinnung kalireichen Produkte aus kalihaltigen Silicaten wie Feldspat. Ref. Z. f. angew. Chem. 27, II, 124, (1914).
57. Soc. d'Électrochimie, d'Électrometallurgie et des Aciéris Electriques d'Ugine Frankreich u. Theodor Haye Deutschland, Volldüngungsmittel, Prantsuse pat. 648 834, 1927. Ref. Zbl. 1929, I, 1856.
58. E. Urbain, Prantsuse pat. 684 927, 1929. Ref. Zbl. 1930, I, 2610, 1930, II, 2424.
59. Friedrich Schott, Verf. zur Gewinnung der in Abgasen von Brennöfen für Portlandzement enthaltenen, als Düngemittel verwertbaren Salze. Ref. Z. f. angew. Chem. 29, II, 229, (1916).
60. Chemiker-Taschenbuch, Berlin, 1937.

61. J. W. Turrentine, Glaucosil als Reinigungsmittel (Oil Gas Journ. 26. Nr. 3. 142, 161). Ref. Zbl. 1927, II, 415.
62. C. W. Whittaker and E. J. Fox, Potash from Greensand. II Adsorption from the Vapor Phase by Glaucosil. Journ. Ind. Eng. Chem. 19, 467—469, (1927).
63. Н. А. Тананаев, Объемный анализ. Изд. шестое Москва - Свердловск, 1939.,
64. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Bd. III, Berlin 1932.
65. Chemiker-Taschenbuch, Berlin, 1937.
66. Desgraz, Merkmale zur Beurteilung von Kalkstein, Dolomit und ähnlichen Carbonatgesteinen und Schnellanalyse derselben. (Zeitschr. f. angew. Ch. 35. Bd. 1922. S. 714—715.)
67. W. M. Knowling und M. M. Kostevitch, Paris, Reinigung von Gasolin durch Behandlung mit Glaukosil in der Kälte. Ref. Zbl. 1929, II, 963.

Глауконит как источник калийных солей.

Резюме.

Исследованию подверглись следующие три способа получения из глауконитового песка растворимых в воде калийных солей:

1. действие на глауконит окиси кальция под давлением (до 35 атм.),
2. действие на глауконит серной кислоты,
3. прокаливание глауконита с хлористым кальцием.

По первому способу получается гидрат окиси калия с извлечением в 75%. Если к реагирующим массам добавить азотнокислого калия, то выход увеличивается, причём сам азотнокислый калий можно затем легко регенерировать. Прибавление эквивалентного по отношению к калию количества хлористого кальция даёт нам хлористый калий и одновременно способствует увеличению извлечения калия на 30%. Остаток от обработки, содержащий разложенный глауконитовый песок, избыток извести и гидросиликаты можно с большим успехом применить для изготовления силикатного кирпича.

По второму способу получают, главным образом, железный купорос и калиевоалюминиевые квасцы. При их прокаливании получаем окись железа глинозём и сульфат калия. Отделяющаяся при пирогенетическом разложении сульфатов серная кислота может быть уловлена и возвращена в производство. Все получаемые продукты весьма чисты. Остающийся после разложения нерастворимый кремнезём (и кварцевый песок) обладает ярко выраженной способностью адсорбировать пары и может быть применён для обесцвечивания масел.

По третьему способу глауконит прокаливают в смеси с хлоридами (напр. CaCl_2), причём хлористый калий извлекается из реакционной массы вымыванием. Остаток от обработки можно переработать на цемент.

Обращает на себя внимание использование богатых калием минералов (сырья) в цементной промышленности, где при обжиге клинкера окись калия испарялась бы и таким путём могла бы быть извлечена.

Особое внимание должно быть уделено проблеме восстановительного прокаливания глауконита и фосфорита, в результате чего фосфор и калий улетучивались бы и, после окисления, можно было бы получить фосфат калия и фосфорную кислоту.

Свободную фосфорную кислоту пришлось бы нейтрализовать аммиаком или же использовать для приготовления двойного суперфосфата, вследствие чего отпала бы необходимость в потреблении для этого серной кислоты.

Sisukord.

	Lk.
Eessõna	3
Sissejuhatus	4
I. Glaukoniitliiv	8
A. Analüüsi meetod	15
B. Glaukoniitliiva terade jämedus	15
II. Glaukoniitliiva (K-silikaatide) lagundamise viise vees lahustuvate kaali- soolade saamiseks	18
III. Lagundamise eeskirjade ja patentide loetelu	20
1. Lagundamine vahenditega, mis mõjuvad ka looduses	20
2. Lagundamine märjal teel ülerõhuta	20
3. Lagundamine märjal teel ülerõhu all	22
4. Loistamine kuival teel hüdroksüüdide ja karbonaatidega	23
5. Loistamine kuival teel kloriididega	25
6. Loistamine kuival teel sulfaatidega	28
7. Loistamine väga kõrgeil temperatuuridel ühes kaali samaaegse lendu- misega	29
8. Loistamine kuival teel muudel viisidel	30
IV. Glaukoniidi (glaukoniitliiva) lagundamise katsed	32
1. Lagundamine vahenditega, mis mõjuvad ka looduses	32
2. Lagundamine märjal teel ülerõhuta	33
A. Lagundamine hapetega	33
B. Lagundamine leelistega	45
3. Lagundamine märjal teel ülerõhu all	45
A. Lagundamine kaltsiumoksüüdiga	48
a) Glaukoniitliiva terade jämeduse mõju lagundamisele	48
b) Glaukoniitliiva kuumutamise mõju lagundamisele	48
c) Temperatuuri mõju lagundamisele	49
d) CaO hulga mõju lagundamisele	50
e) Aja mõju lagundamisele	53
f) Reaktsioonimassi segamise mõju lagundamiskiirusele	55

B. Lagundamine kaltsiumoksüüdiga kloriidide, nitraatide ja sulfaatide juuresolekul 55

4. Loistamine kuival teel hüdroksüüdide ja karbonaatidega 62

5. Loistamine kuival teel kloriididega 62

6. Loistamine kuiv alteel sulfaatidega 65

7. Loistamine väga kõrgeil temperatuuridel ühes kaali samaaegse lendumisega 65

8. Loistamine kuival teel muudel viisidel 66

V. Kokkuvõte 67

VI. Kirjandus 69

VII. Резюме: Глаукозит как источник калийных солей 73

1. trükk.

Vastutav toimetaja

D. Palgi.

Tehniline toimetaja

H. Kohu.

Ladumisele antud 23. XI 1946.
Trükkimisele antud 23. I 47. Pa-
beri kaust 67×95. 1/16. Trüki-
poognaid 4 3/4. Autoripoogn. 4,26.
Arvestuspoogn. 4,32. MB 01600.
Laotihedus trpg. 49 200. Tiraaz
1200. Trükikoja tellimus nr.1744.
Trükikoda „Hans Heidemann“
Tartu, Vallikraavi 4.

Hind rbl. 10.—

Я. Ансо, Глауконит как источ-
ник калийных солей.
На эстонском языке.
Эгосиздат „Научная Литера-
тура“, Tartu.

T. K.

Rbl. 10.-

A-16089
N