

76089
EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA
TÖÖSTUSPROBLEEMIDE INSTITUUT

NR. 4

H. VILBOK

EESTI NSV GLAUKONIIT VEERENMENDAJANA

С РЕЗЮМЕ:
ГЛАУКОНИТ ЭСТОНСКОЙ ССР КАК ВОДО-
УМЯГЧИТЕЛЬ



RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“

Sundaksempe

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA
TÖÖSTUSPROBLEEMIDE INSTITUUT

NR. 4

H. VILBOK

EESTI NSV GLAUKONIIT
VEERENMENDAJANA

С РЕЗЮМЕ:
ГЛАУКОНИТ ЭСТОНСКОЙ ССР КАК ВОДО-
УМЯГЧИТЕЛЬ



RK „TEADUSLIK KIRJANDUS“
TARTU, 1949



12207

A 16089

Eessõna.

NSV Liidu üha arenev tööstus näeb ette suurel hulgal vett vajavate soojusjõujaamade, tekstiiltööstuste, paberitööstuste ja teiste tööstusharude ulatuslikku väljaarendamist. Nagu teada, ei ole looduses esinev vesi selleks otstarbeks vahetult kasutamiskõlblik vees leiduvate lahustunud ja lahustumatute lisandite tõttu. Selleks et muuta looduslikku vett paljudele tehnilistele otstarvetele vastuvõetavaks, tuleb teda kas keemiliselt või termiliselt käsitleda.

Üks lihtsamaid ja otstarbekamaid toorvee puhastusmenetlusi on permutiitmenetlus, mis põhinebioonvahetusel pehmenusaines, nn. permutiidis leiduvate ionide ja vee kalkust moodustavate ionide vahel. Permuteeriva vahendina on hakatud kasutama looduses leiduvat seoliitide rühma kuuluvat mineraali glaukoniiti. Eesti NSV-s leidub suurel hulgal glaukoniiti, milleioonvahetaja omaduste ja olenevuse kohta puudusid senini täpsemad uuringud. Siitamaani on avaldatud trükis lühikesed artiklid Eesti NSV glaukoniitliiva veepehmen-damise omaduste kohta J. Kalviste (1935) (9), O. Kirreti ja H. Vilboki (1946) (10) poolt.

Käesolev uurimistöö teostati Tallinna Polütehnilise Instituudi anorgaanilise ja analüütilise keemia kateedri juures 1946. a. maist kuni 1948. a. veebruarini ja selle ülesandeks on Eesti NSV-s leiduva glaukoniidiioonvahetaja omaduste ja olenevuse kindlaksmääramine, olenevalt mitmesugustest töötlemistingimustest. Töö tulemuste põhjal koostati vastav tööstustehnoloogiline protsess glaukoniitliivast veepehmenusvahendite tootmiseks.

Töö teostati Tallinna Polütehnilise Instituudi anorgaanilise ja analüütilise keemia kateedri juhataja dr. ins. O. Kirreti teaduslikul juhendusel, kellele siinkohal avaldan siiraimat tänu.

H. Vilbok.

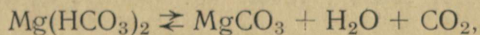
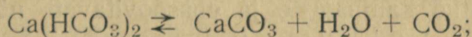
I. Sissejuhatus.

Pinna- ja põhjaveed sisaldavad peamiste lisanditena mitmesuguseid lahustunud mineraalsooli — elektrolüüte, näiteks kaltsiumvesinikkarbonaati — $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, magneesiumvesinikkarbonaati — $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, kaltsiumsulfaati CaSO_4 , kaltsiumkloriidi — CaCl_2 , magneesiumkloriidi — MgCl_2 , magneesiumsulfaati — MgSO_4 ja vähemal määral ränihapet — H_2SiO_3 — ning ränihappesooli. Loetletud lahustunud elektrolüüdid põhjustavad vee kalkust, ja vastava ettevalmistuseta vee kasutamine katla-toiteveena põhjustab järgmisi kahjustusi ning ebasoovitavaid nähtusi:

1. katlakivi teket,
2. korrosiooni,
3. katla sisu vahutust,
4. leeliste korrodeerivat toimet jm.

Katlakivi tekkimine on tingitud:

1) vee keemisel ja aurumisel lagunevate kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaatide lagunemisest:



kusjuures sadestuvad raskesti lahustuvad kaltsiumkarbonaat — CaCO_3 — ja magneesiumkarbonaat — MgCO_3 , sest süsinikdioksüüd lahkub koos auruga agressiivse komponendina;

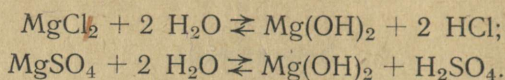
2) vee aurumisel väljalangevast raskesti lahustuvast kaltsiumsulfaadist — CaSO_4 , sest aurumisel ületatakse CaSO_4 lahustuvuse määr (ka CaSO_4 lahustuvus vees väheneb temperatuuri tõusuga);

3) raskesti lahustuvate kaltsium- ja magneesiumsilikaatide — CaSiO_3 , MgSiO_3 — sadestumisest vee aurumisel lahustunud soolade kontsentratsiooni suurenemise tagajärjel.

Korrosioon on tingitud:

1) vees lahustunud olekus leiduvaist gaasidest, süsinikdioksüüdist — CO_2 — ja hapnikust — O_2 ;

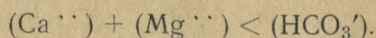
2) tugevast happest ja nõrgast alusest moodustatud elektrolüütide hüdrolüüsist. Sellest seisukohast on eriti hädaohtlik magneesiumkloriidi ja magneesiumsulfaadi sisaldus vees. Hüdrolüüs toimub järgmiste skeemide kohaselt:



Hüdrolüüsist tekkinud happed (HCl , H_2SO_4) mõjuvad tugevasti korrodeerivalt katla torudele.

Vastavatest kaltsiumisooladest tingitud hüdrolüüs on väiksem kui magneesiumisoolade puhul. Et vee dissotsiatsioon suureneb tunduvalt vee temperatuuri tõusuga ja seega suureneb ka hüdrolüüs, siis tuleb eespoolnimetatud soolade sisaldusele kõrgesurvekatelde toitevees osutada erilist tähelepanu.

Leeliste korrodeeriv toime on tingitud aurumisel suurenevast naatriumhüdrosüüdi ja naatriumkarbonaadi kontsentratsioonist. Seega võib leeliste korrodeerivat toimet arvestada peamiselt toorvee puhul, milles kaltsiumi ja magneesiumi ekvivalent-kontsentratsioonide summa on väiksem vesinikkarbonaadi ekvivalent-kontsentratsioonist:



Et sellised toorveed esinevad üldiselt väga harva, tuleb leeliste korrodeeriv toime kõne alla peamiselt pehmendatud toitevee kasutamisel.

Eespoolnimetatud kahjustuste ja ebasoovitavate nähtuste kõrvaldamiseks vajalikul määral tuleb toorvett katla-toiteveena ette valmistada — pehmendada.

Aurumajanduse arenedes on aja jooksul välja töötatud kolm veepehendamise menetlust:

- 1) termiline veepehmendamine,
- 2) keemiline veepehmendamine ja
- 3) termiline + keemiline veepehmendamine.

Termitilise veepehendamise põhimõte seisneb selles, et vee keemisel lagunevad vesinikkarbonaadid ja sadestuvad vastavad katlakivi tekitajad — raskesti lahustuvad kaltsium- ja magneesiumkarbonaadid. Seega kõrvaldatakse toorveest termitilisel veepehendamisel ainult mööduvat kalkust

põhjustavad vesinikkarbonaadid, kuna jäävad kalkust moodustavad soolad jäävad kõrvaldamata. Termilist veepehendamist kasutatakse juhul, kui vee kalkuse moodustab peamiselt mööduv kalkus ja jääv kalkus on väga väike. Praktikas esineb see vee liik harva.

Keemilise veepehendamise põhimõte seisneb selles, et kõrvaldada kalkust moodustavad soolad vastavalt valitud keemilise reaktsiooni toimel. Seejuures tekkivatest reaktsioonidest olenevalt jaguneb vee keemiline pehendamine kaheks eri menetluseks:

- 1) sadestusmenetluseks ja
- 2) väljavahetus-permutiitmenetluseks.

Sadestusmenetluses enam kasutatavate keemiliste reaktsioonide järgi eristatakse järgmisi menetlusi: 1) lubi-sooda-, 2) seebikivi-sooda-, 3) sooda-, 4) barüüt-, 5) fosfaat- (trinaatrium-fosfaat-) menetlus. Sobiva sadestusmenetluse valik oleneb toorvees leiduvatest sooladest ja nende vahekordadest.

Kasutades sadestusmenetlusel ekvivalentvahekordi sadestamisreaktsiooni ja sadestatavate soolade vahel, saadakse külmalt pehmendades 5—7 saksa kraadi kalkusega ja kuumalt pehmendades 3—5 saksa kraadi kalkusega pehmendatud vesi (11). Praktikas võetakse sadestajaid tavaliselt teoreetilisest 10—20% rohkem ning erilist töörežiimi kasutades saadakse pehmendatud vesi, mille kalkus on 1—2 saksa kraadi. Fosfaatmenetlus annab neist kõige suurema efekti, pehmendades vett kuni 0,5 saksa kraadini.

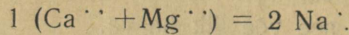
Väljavahetus-permutiitmenetluses kasutatakse teatavaid keemilisi aineid, millel on omadus vees leiduvaid Ca^{++} - ja Mg^{++} -ioonide välja vahetada ionide vastu, mis lahusesse jäävate happeadega annavad vees hästi lahustuvaid sooli. Nii on seoliitide rühma kuuluvatel mineraalidel ionvahetaja omadused. Viimasel paaril aastakümnel on edukalt kasutatud kunstvaikude ja kõrge molekulaaruga aromaatsete amiinide baasil valmistatud ionväljavahetajaid-deioniseerijaid. Ioonväljavahetajad, nn. permutiitid, annavad pehendamisel praktiliselt kalkusevaba vee.

Permutiitmenetluse rakendamisel kasutati algul permutiidina kaoliini, räniliiva ja sooda kokkusulatamisel saadud aineid. Need omavad aga suhteliselt väikest happekindlust, isegi väga nõrga happe — süsihappe suhtes.

Hiljem kasutusele võetud looduses leiduvad seoliidid, hüdreeritud alumosilikaadid, omavad suuremat temperatuuripüsivust ja happekindlust, kuid väiksemat väljavahetusvõimet.

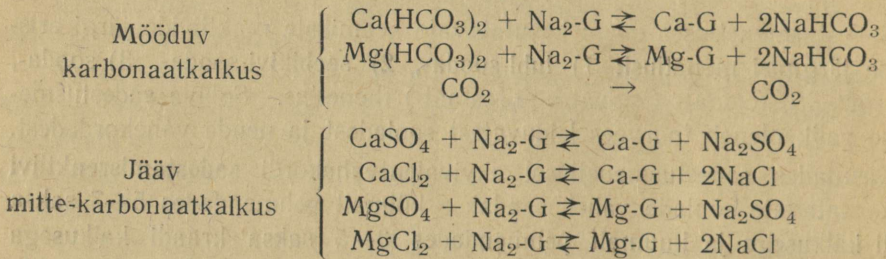
Glaukoniit, nagu teisedki seoliitide rühma kuuluvad looduslikud mineraalid, kuulub nn. katioone väljavahetavate mineraalide hulka. Loodusliku glaukoniidi vastaval töötlemisel naatriumkloriidi-lahusega vahetuvad naat-

riumi-ioonid lahusest glaukoniidi molekulisse, kuna ekvivalentsed hulgad kaltsiumi- ja magneesiumi-ioone lahkuvad, vahetuvad glaukoniidist lahusesse:



Sellisel saadud Na-glaukoniidikihist vahetuvad kalgi vee läbivoolamisel Na-ioonid glaukoniidist pehmendatavasse vette, kuna ekvivalentsed hulgad kaltsiumi- ja magneesiumi-ioone vahetuvad pehmendatavast veest glaukoniidisse.

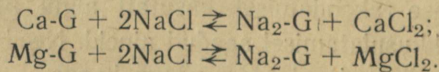
Välja-sissevahetusreaktsioone iseloomustavad järgmised reaktsioonvõrrandid:



Pehmendusfiltrist läbivoolanud pehmendatud vesi sisaldab seega hästi lahustuvate naatriumisooladena naatriumvesinikkarbonaati ekvivalentset hulgas karbonaatkalkusele, naatriumsulfaati ja naatriumkloriidi ekvivalentset hulgas mitte-karbonaatkalkusele, kuna kalgis vees lahustunud süsihape ja teised gaasid läbivad glaukoniitfiltri muutumatult.

Antud reaktsioonid kulgevad seni, kuni kõik väljavahetusvõimelised naatriumi-ioonid Na-glaukoniidist on välja vahetatud, glaukoniit on küllastunud kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonidega. Et muuta filtri materjali, glaukoniiti uuesti aktiivseks, tuleb teda töödelda naatriumkloriidi-lahusega, lastes viimast glaukoniidikihist läbi voolata.

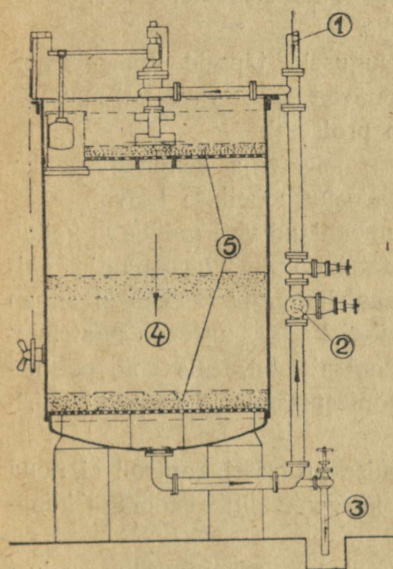
Regeneereerimisprotsessi iseloomustavad järgmised reaktsioonid:



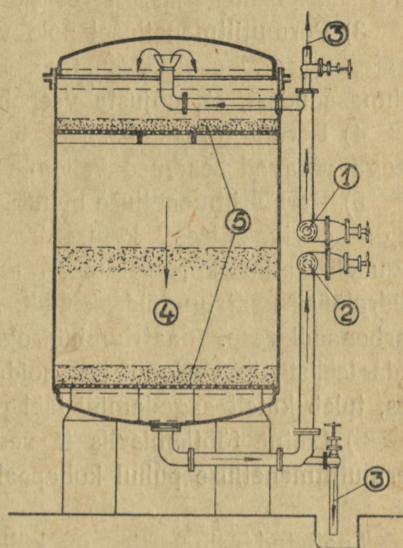
Pärast regeneereerimist ja naatriumkloriidi-lahuse väljapesemist on tekkinud Na-glaukoniit uuesti kõlblik kalgi vee pehendamiseks.

Nii veepehmendus- kui ka regeneereerimisprotsessil toimuvate tasakaalureaktsioonide täielikku kulgemist soovitud suunas võimaldab värske lahuse pidev pealevoolamine, mis pehmendusel kõrvaldab tasakaalust naatriumi-ioonid ja regeneereerimisel kaltsiumi- ning magneesiumi-ioonid.

Praktikas kasutatakse regenereerimiseks 70—80 grammi naatriumkloriidi tonnkraadi kohta, s. o. 3,5—3,8 korda enam teoreetiliselt vajalikust hulgast. Suuremate veepehmdendus-siseseadete puhul on otstarbekohane kasutada naatriumkloriidi-lahust 2—3 korda, mis vähendab naatriumkloriidiile resp. regenereerimisele langevaid kulusid. Sel juhul toimub kahekordne naatriumkloriidi-lahusega töötlemine: esimene kord eelmisest regenereerimisest saadud kaltsiumi- ja magneesiumisooli sisaldava naatriumkloriidi-lahusega ja teine kord värske naatriumkloriidi-lahusega, mis vahetab välja viimased jäljed kaltsiumi- resp. magneesiumi-ioonidest glaukoniidid.



Joon. 1. Lahtine filter: 1 — toorvee sissevool, 2 — pehmdatud vee väljavool, 3 — soolalahuse väljavool, 4 — glaukoniidikiht, 5 — kruusakiht.



Joon. 2. Kinnine filter: 1 — toorvee sissevool, 2 — pehmdatud vee väljavool, 3 — soolalahuse väljavool, 4 — glaukoniidikiht, 5 — kruusakiht.

Praktikas kasutatakse kas lahtisi või kinnisi filtreid. Lahtiste filtrite puhul on vee läbivoolukiirus reguleeritav filtrimaterjali peal asuva veekihi pinna ja pehmdatud vee väljavoolu nivoo vahega. Kinnistes filtrites toimub läbivoolukiiruse reguleerimine vastava pumba poolt filtris pehmdatava vee pinnale tekitatud survega. Tööstuslikus ulatuses on rakendamist leidnud peamiselt kinnised filtrid.

Lahtisest ja kinnisest filtrist ning nende töötamisviisist annavad kujutluse joonistel 1 ja 2 toodud läbilõiked.

Täpsemaid andmeid permutiitfiltrite ehitusviisidest, töötamistingimustest ja tehnoloogiast võib leida järgmistest raamatutest: Гордон, И. Л. (1), Водоприготовление (1940), ja Шкроб, М. С. (5), Водоподготовка (1941).

Permutiitmenetlus erineb sadestusmenetlusest järgmistes punktides:

1) Permutiitmenetlus annab vee, mille kalkus on null saksa kraadi, sadestusmenetlus lubi-sooda võimaldab aga paremal juhul 1—2 saksa kraadi kalkusega vee.

2) Ca^{++} ja Mg^{++} asenduvad ekvivalentse hulga Na^+ -ga ($1\text{Ca} = 1\text{Mg} = 2\text{Na}$), seega jääb soolade ekvivalent-kontsentratsioon endiseks ning sadestusmenetlusega võrreldes suuremaks.

3) Permutiitmenetlusel pole vaja mingisuguseid täpseid doosimisaparate, sest kalkuse kõikumine toorvees, olenevalt aasta-ajast või suurtest vihmasadudest, ei mõjusta veepehmemdamise protsessi.

4) Permutiitmenetlusel ei teki sadestusi, pole vaja selginemispaaके. Seega võtavad seadmed vähem ruumi kui sadestusmenetluse korral.

5) Permutiitmenetluse puhul sisaldab pehmemdatud vesi mööduva kalkusega ekvivalentses kontsentratsioonis naatriumvesinikkarbonaati, mis laguneb katlas kõrge temperatuuri tõttu naatriumkarbonaadiks ja annab hüdrolüüsil naatriumhüdrosüüdi. Vee aurumisel katlas suureneb naatriumkarbonaadi resp. naatriumhüdrosüüdi kontsentratsioon, mis võib põhjustada leeliste korrosiooni. Et hoida leeliste kontsentratsiooni soovitud piirides, tuleb katelt sagedamini läbi puhuda.

6) Lihtne töötlemisviis ja veepehmemdamise protsessi kontroll ei nõua permutiitmenetluse puhul kohapeal tööstuses kõrge kvalifikatsiooniga kaadrit.

Loetletud erinevustes on küllalt eeldusi selleks, et permutiitmenetlust on hakatud tööstustes laialdaselt rakendama. Järgnevalt vaatleme, millised omadused on Eesti NSV glaukoniitliival vett pehmemdava toorainena ning millist menetlust tuleb rakendada, et valmistada Eesti NSV glaukoniitliivast veepehmemdajat.

II. Glaukoniitliiv.

Eesti NSV-s leidub glaukoniiti kambriumi eofüütliivakivis ja ordoviitiumi glaukoniitlubjakivis ning glaukoniitliivakivis, mille kihid avanevad Põhja-Eesti paekaldal kogu ulatuses, nende paksuse kahanedes läänest itta.

Nagu käesolevast uurimistööst selgub, on glaukoniidist veepehmen-dusvahendi, permutiidi tootmiseks sobiv ainult fraktsioon 0,84—0,25-mm-se teraläbimõõduga. Selle sobiva terasuurusega fraktsiooni hulka hinnatakse tagasihoidlikult umb. 50%-le kogu glaukoniidi hulgast.

Glaukoniitliiv koosneb peamiselt tumerohelise värvusega mineraalist glaukoniidist ja kvartsiivast. Glaukoniidi- ja kvartsiivaterad moodustavad võrdlemisi kergesti pudeneva segu, olles peene saviolluse ja mergliga nõrgalt tsemenditud. Eesti NSV-s leiduva glaukoniidi üldvärvus on roheline¹, niiskelt märksa tumedam kui kuivalt.

Glaukoniidi roheline värvus on arvatavasti tingitud raud-II- ja raud-III-valentsete ionide olemusest kristallvõres võrdsetel kohtadel. Glaukoniidi kuumutamisel üle 400° C muutub tema värvus pruunikamaks, ühenduses sellega väheneb (käesoleva uurimistöö katseandmete põhjal) raud-II-ühendite sisaldus. Nii sisaldab kuumutamata glaukoniitliiva fraktsioon 0,84—0,25-mm-se teraläbimõõduga FeO 3,85%. Kuumutades sama fraktsiooni 550° C t°-l umb. 20 minutit, muutub glaukoniitliiv pruuniks ja analüüs annab FeO-sisalduseks 0,67%. 1000° C temperatuuril umb. 20 minutit kuumutatud glaukoniitliiv sisaldab raud-II-ühendeid ainult jälgedes.

Glaukoniitliivas leiduvad kvartsiivaterad on välise kuju poolest peaaegu eranditult ümmargused või ovaalsed, glaukoniiditerad omavad aga väga mitmesugust kuju, näit. ümmargust, lapergust, piklikku, väikeste

¹ Käesoleva töö alustamisel tutvuti Moskva oblastis asuva tehasega, mis toodab Lopatinski glaukoniidist permutiiti. Seal asuvad glaukoniidilademed on segatud fosforiidilademetega ja glaukoniiti saadakse fosforiidi rikastamisel kõrvalainena. Lopatinski glaukoniit on, erinevalt meie glaukoniidist, hallikaspruuni värvi.

lohukestega terades, kuid kõik nad on järskude üleminekuteta, teravate servadeta. Glaukoniitliiva kiht sisaldab alumises osas veel vähesel määral üksikuid fosforiitseid konkretsioone, sellest olenevalt on raskusi analüüsiks keskmise proovi võtmisega ja, nagu analüüsi tulemuste tabelist (tabel 1) selgub, on P_2O_5 -sisaldus kõikuv.

Glaukoniitliivade kvantitatiivsed analüüsid.

Nii alg-glaukoniitliiva kui ka mitmesuguse töötlemisastmega glaukoniitliiva analüüsiti klassikaliste meetodite järgi. Glaukoniitliiva mõjustati vesivannil kontsentreeritud soolhappes Lunge-Millberg'i meetodil. Filtramise teel eraldati lahustumatu osa, saadi filtraat I. Lahustumatust osast eraldati kuumas 5%-lise Na_2CO_3 -lahusega SiO_2 . Jääk kuumutati, kaaluti ja jäägi mõjustamisel HF-ga saadi diferentsist kvarts ja happes mittelagunevatest silikaatidest SiO_2 . HF-ga käsitlemisel saadud oksüüdid Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O loistati naatriumkarbonaadiga ning ühendati pärast lahjendatud soolhappes lahustamist filtraadiga I. Happes lahustunud silikaatidest saadi SiO_2 naatriumkarbonaadi-lahusega mõjustamisel tekkinud filtraadist viimase hapustamisel soolhappes, vesivannil kokkuaurutamise, kontsentreeritud soolhappes mõjustamise, vesivannil kuivaksaurutamise ja termostaadis $110-115^\circ C$ t^o-l kuumutamise teel. Selliselt praktiliselt lahustumatuks muudetud SiO_2 koos naatriumkloriidiga lahustati lahjendatud soolhappes, filtriti, pesti ja kuumutati konstantse kaaluni.

Filtraadist I määrati pärast ammooniumhüdrosüüdiga sadestamist ja kuumutamist Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 ja P_2O_5 summa. Saadud oksüüdid loistati kaaliumpürosulfaadiga, lahustati lahjendatud väävelhappes ja määrati peale tsinkamalgaamiga redutseerimist kogu raua hulk kaaliumpermanganaadi-lahusega tiitrimise teel. P_2O_5 määrati algainest eraldi võetud kaalutisest (Woy järgi). TiO_2 määrati kolorimeetriliselt ja oksüüdide summa diferentsist arvutati Al_2O_3 .

Fosforhapet sisaldavais proovides sadestati kationide kolmanda rühma komponendid Na-atsetaat-meetodil, lahustati lahjendatud soolhappes ja määrati Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 summa, nagu on eespool kirjeldatud. Et fosforhappesisaldus on üldiselt väike, siis sadestub fosforhape kvantitatiivselt kolmanda kationide rühma komponentidega sademesse ja ei sega filtraadist kaltsiumi ja magneesiumi määramist.

Kaltsium sadestati oksalaadina ja kaaluti kaltsiumoksüüdina peale kuumutamist konstantse kaaluni. Magneesium sadestati magneesium-

ammoonium-fosfaadina ja kaaluti magneesiumpürofosfaadina peale kuumutamist konstantse kaaluni.

FeO määramiseks lahustati glaukoniitliiv lahjendatud väävelhappes, keetes teda Bunseni ventiili all kuni glaukoniidi lagunemiseni. Esialgsest lisati juurde naatriumvesinikkarbonaati süsinikdioksüüdiga õhu väljatõrjumiseks kolvist ja tiitriti otseselt 0,1 n kaaliumpermanganaadiga.

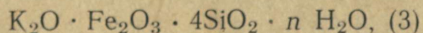
Alkalid määrati fluorvesinikhappe-lubja meetodil kloriididena Koenig'i järgi, K₂O määrati perklooraadina, Na₂O arvutati kloriidide kaalutisest arvutatud diferentsist. Üle 110° C lenduvat vett ja süsinikdioksüüdi üldiselt ei määratud, vaid võeti kokku kuumutuskaona. Magnetiliselt separeeritud glaukoniidile määrati üle 110° C lenduv vesi Penfield'i järgi ja CO₂ Fresenius-Classen'i järgi.

Kaalanalüüside tulemused on toodud tabelis 1.

Nagu järeldub analüüside andmetest, ei muutu glaukoniitliiva koostis oluliselt pärast Dorr'i klassifikaatoriga töötlemist. Peenmaterjal, mis eraldub Dorr'i klassifikaatoriga töötlemisel, peab sisaldama mineraali glaukoniiti ja kvartzliiva samas vahekorras nagu alg-glaukoniitliiv. Fosforhappesisaldus on kõikuv, millest järeldub, et fosforiiti esineb harva üksikute konkretsioonidena ja see ei sattunud ühtlaselt proovi hulka analüüsiks keskmise proovi võtmisel.

Kui võrrelda kaalanalüüsi andmeid (tabelis 1, lahter 6 ja 8), siis sisaldab magnetiline fraktsioon 2,24% kvartzliiva + happes mittelahustuvatest silikaatidest saadud SiO₂. Kvartzliiva hulk on ilmselt tingitud kvartzliiva väikeste terakeste liitumisest suuremate glaukoniiditerade külge. Lahtris 8 on võrdluseks toodud J. Anso (6) analüüs, mis teostati 0,38—0,54 mm Ø fraktsioonist luubi abil tervete ja puhtate glaukoniiditerade väljanõppimise teel saadud glaukoniidiga. J. Anso leidis kvartzliiva + happes mittelahustuvaist silikaatidest saadud SiO₂ 0,97%. Võrdlusest tuleb järeldada, et glaukoniidi ja aheraine kvartzliiva magnetiline eraldamine on üldiselt heade tulemustega teostatav, andes võrdlemisi puhta mineraali glaukoniidi.

Keemiliselt nimetatakse glaukoniiti tavaliselt kaaliumraud-alumosilikaadiks, ilma et seejuures mõeldaks mingisugusele kindlale valemile. Et glaukoniit on võrdlemisi komplitseeritud koostisega, siis on raskusi tema valemi ülesseadmisel, mis vastaks täiel määral tema koostisele. Seetõttu esineb ka rohkesti glaukoniidi valemiteid, mis kõik püüavad väljendada tema keemilist koostist. Üheks lihtsamaks valemiks on:



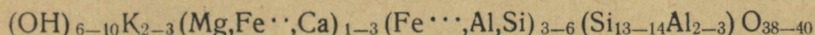
mis aga ei rahulda, sest selles puuduvad täielikult Al₂O₃ ja kahevalentsete metallide oksüüdid, mis on aga glaukoniidis tõeliselt olemas.

Tabel 1.
Glaukoniiitliivade kaalanalüüside andmed.

| | Glaukoniiitliiv Maardu fosforiidikaevandusest (proov nr. 1, H. Vilboki analüüs) | Glaukoniiitliiv Maardu fosforiidikaevandusest (proov nr. 2, H. Vilboki analüüs) | Proov nr. 1 pärast Dorr'i klassifikaatoriga töötlemist (H. Vilboki analüüs) | Proov nr. 2 pärast Dorr'i klassifikaatoriga töötlemist (H. Vilboki analüüs) | Proov nr. 1, pärast Dorr'i klassifikaatoriga töötlemist saadud materjalist soe'lutud fraktsioon 0,25—0,84 mm (H. Vilboki analüüs) | Eelmise lahtri glaukoniiitliiv, frakts. 0,25—0,84 mm peale mag. separatsioonil „Rapid“-liintüüpi eraldajaga (H. Vilboki analüüs) | Lopatinski glaukoniiitveepihendaja analüüs (peale magnetilist eraldamist ja kontrollsoela) (H. Vilboki analüüs) | Glaukoniiit Maardust fosforiidikaevanduse juurest [J. Anso (6) analüüs] | Glaukoniiitliiv Maardust fosforiidikaevandusest, erikaal 2,8 [J. Anso (6) analüüs] |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. Kvartsiit + SiO ₂ , mis on saadud happes mittelahustuvaist silikaatidest | 12,5 | 15,2 | 14,1 | 12,3 | 14,5 | 2,24 | 10,1 | 0,97 | 18,54 |
| 2. R ₂ O ₃ + RO + R ₂ O, mis on saadud happes mittelahustunud silikaatidest | 2,45 * | 2,02 * | 1,51 * | 1,54 * | 1,44 * | 0,81 * | 1,06 * | | |
| 3. SiO ₂ — saadud happes lahustunud silikaadist | 42,7 | 40,4 | 41,8 | 42,8 | 42,4 | 50,2 | 26,1 | 50,65 | 38,31 |
| 4. TiO ₂ | 0,21 | 0,22 | 0,13 | 0,16 | 0,20 | — | — | | 0,21 |
| 5. Al ₂ O ₃ | 9,22 | 8,84 | 8,6 | 8,2 | 7,86 | 8,80 | 9,62 | 6,92 | 7,34 |
| 6. Fe ₂ O ₃ | 14,2 | 13,55 | 13,8 | 13,7 | 14,3 | 17,24 | 12,1 | 18,11 | 12,26 |
| 7. FeO | 3,92 | 3,82 | 3,90 | 3,83 | 3,85 | 3,97 | 3,75 | 4,96 | 3,07 |
| 8. CaO | 1,73 | 2,26 | 1,86 | 2,06 | 1,72 | 0,65 | 17,4 | 0,23 | 3,30 |
| 9. MgO | 3,20 | 3,72 | 3,20 | 3,59 | 3,01 | 3,52 | 1,47 | 3,62 | 3,13 |
| 10. K ₂ O | 6,83 | 6,72 | 6,80 | 6,87 | 6,78 | 8,18 | 3,38 | 8,44 | 6,49 |
| 11. Na ₂ O | 0,24 | 0,29 | 0,21 | 0,26 | 0,25 | 0,18 | 0,20 | 0,21 | 0,20 |
| 12. P ₂ O ₅ | 0,51 | 0,04 | 0,50 | 0,65 | 0,62 | — | 7,98 | — | 0,87 |
| 13. Kuumutuskadu | 4,67 | 4,91 | 4,92 | 5,53 | 4,61 | H ₂ O üle 110°C 4,72 CO ₂ —0,30 | 7,82 | H ₂ O üle 110°C 5,72 | H ₂ O üle 110°C 3,34 |
| | 99,93% | 99,97% | 99,82% | 99,95% | 100,0% | 100,0% | 99,92% | | |

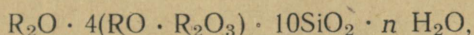
* Märkus: R₂O₃ + RO + R₂O (happes mittelahustunud silikaatidest) ei tule analüüsi summa arvutamisel arvesse, sest see liitus analüüsi käigus kogu R₂O₃, RO ja R₂O-ga.

Üheks kõiki glaukoniite hõlmavaks valemiks on:



[John W. Gruner (7)]. See valem on aga liiga üldine ja konkreetsetel juhtudel mittekasutatav.

Teistest glaukoniidi kohta ülesseatud valemitest tuleks nimetada A. F. Hallimond'i (8) valemit

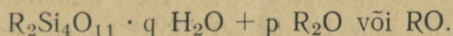


kus glaukoniidi koostisse võivad kuuluda K_2O , Na_2O , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Valem on koostatud 46 analüüsi tulemuste põhjal Lewes Sussex'i glaukoniidi kohta, mille analüüs andis järgmisi resultate:

48,12% SiO_2 , 9,16% Al_2O_3 , 19,10% Fe_2O_3 , 3,47% FeO , 0,76% CaO , 2,36% MgO , 7,08% K_2O , 0,22% Na_2O , 4,78% H_2O kuni 105°C ja 5,28% H_2O üle 105°C.

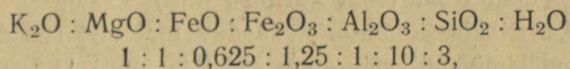
Autori uurimuste kohaselt ei toimu alkalite asendust kahevalentsete metallide poolt, küll aga kahevalentsete asendus kolmevalentsetega. Vee loomuse kohta arvatakse, et ta ei asenda mineraalis teisi komponente.

Glaukoniidi põhiaineks on alumiiniumraud (III) silikaat — proglaukoniit, üldise struktuuriga $4\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$. Keemiliselt seotud vee tõttu võib proglaukoniiti vaadelda kui vaba hapet (Vernadski järgi) $\text{R}_2^{\text{III}}\text{Si}_4\text{O}_7(\text{OH})_8$. Hilisemad kaaliumi ja magneesiumi ning vähemal määral naatriumi, kaltsiumi ja liitiumi adsorptsioonid annavad glaukoniidile erineva struktuuri ja koostise, üldise valemiga

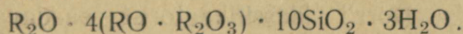


Kõikumised glaukoniidi analüüsides resultaatides on tingitud Vernadski järgi R_2O ja RO adsorbeeritud hulkadest.

Kõik eespooltoodud glaukoniidi kohta püstitatud valemid tuginevad kvantitatiivsete analüüsides resultaatidele, aga et need valemid erinevad üksteisest vähemal või suuremal määral, siis tuleb järeldada, et glaukoniidi kui mineraali koostis on leikohast olenevalt muutlik. Käesoleva töö puhul, sooritades arvestust magnetiliselt separeeritud glaukoniidi kaalanalüüsi andmetega, kujuneb moolvahekord üksikutele komponentidele järgmiseks:



mis enam-vähem vastab A. F. Hallimond'i (8) poolt antud valemile, kus vee koefitsiendiks n on 3:



III. Katseline osa.

1. Glaukoniitliivade sõelanalüüsid ja katsed Dorr'i klassifikaatoriga.

Glaukoniitliiv, kaevanduse niiskusega umb. 10%, on niiskelt võrdlemisi pude ja teda võib kergesti üksikuteks teradeks peenestada. Glaukoniitliivast veepehmenajat valmistades tuleb peenike saviollus ja peenemad glaukoniidiosakesed veega välja uhtuda, sest pehmenusaine tootmiseks ei kõlba väiksema kui 0,25-mm-se läbimõõduga terad, kuna nad tekitaksid filtrites kasutamisel liiga suure takistuse läbivoolavale veele. Kuiveraldamine sõelumise teel ei ole teostatav, sest sel juhul ei eraldu üksikute glaukoniiditerade külge liitunud saviollus. Ka tekitaks kuiveraldamine ülemääraselt palju savitolmu, mille kõrvaldamine valmistaks tööstuslikus protsessis raskusi. Samuti lõhub vesi uhtumisel eelpurustusest savi toimel ühtejäänud suuremaid glaukoniitliiva sõmeraid üksikuteks teradeks.

Laboratoorsed katsed teostati Maardu fosforiiditööstuse kaevandusest toodud glaukoniitliivadega, kust proovid võeti glaukoniitliivakihi tumerohelisest, mineeraali glaukoniidi rikkamast kihist paksusega 0,9—1,3 m. Proovid peenestati edaspidiseks töötlemiseks Blacke'i laboratoorse lõugpurustajaga.

Et glaukoniitliivast peenmaterjali eraldada pidevalt, milline viis on tööstuslikust seisukohast sobivaim, selleks teostati katsed pideva töötlemisega Dorr'i klassifikaatoriga glaukoniitliiva ja vee vahekorra juures 1 : 10. Saviollustest puhtama materjali saamiseks juhiti klassifikaatorisse ülalt-poolt pesuvett järelpesuks.

Teostatud katsete seerias saadi järgmised tulemused: sobivat fraktsiooni (teraläbimõõdult suuremat kui 0,25 mm) sisaldasid võetud proovid 60,8—64,4%; Dorr'i klassifikaatorist saadav materjal sisaldas mittesobivat fraktsiooni (teraläbimõõdult väiksemat kui 0,25 mm) 11,7%.

Edaspidistes ionvahetuse ja pehmenusvõime määramise katsetes kasutati glaukoniitliiva fraktsiooni 0,25—0,84-mm-se teraläbimõõduga. Selleks sõeluti välja Dorr'i klassifikaatorist saadavast glaukoniitliivast

jämedateralisem kui 0,84-mm-se teraläbimõõduga fraktsioon — umb. 6%, mis koosneb peamiselt savi ja mergliga tugevamini kokkutsemenditud glaukoniidi ja kvartslüüva kogumikest, mis aja jooksul laguneksid pehmendusfiltrites kasutamisel. Samuti sõeluti välja mittesobiv, alla 0,25-mm-se teraläbimõõduga fraktsioon — 11,5—11,7%. Selliselt saadud glaukoniitlüüva sõelanalüüsi ja võrdluseks tehtud Lopatinski glaukoniit-veepehmdajaja sõelanalüüsi andmed on toodud tabelis 2.

Tabel 2.

Käesolevas töös kasutatud Maardu glaukoniit-veepehmdajaja ja Lopatinski glaukoniit-veepehmdajaja võrdlevad sõelanalüüsid.

| Teraläbimõõt mm | Maardu glaukoniit-veepehmdajaja % | Lopatinski glaukoniit-veepehmdajaja % |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| > 0,84 | 0,0 | 0,0 |
| 0,84—0,59 | 8,0 | 6,2 |
| 0,59—0,30 | 68,6 | 80,2 |
| 0,30—0,25 | 21,6 | 10,9 |
| 0,25—0,21 | 1,2 | 1,0 |
| < 0,21 | 0,6 | 1,7 |
| | 100,0 % | 100,0 % |

2. Magnetiline separatsioon.

Mineraal glaukoniit sisaldab oma koostises kahe- ja kolmevalentse raua ühendeid, mistõttu ta on magnetiliste omadustega. Magnetilisel teel glaukoniitlüüvast mineraali glaukoniidi ja aheraine kvartslüüva eraldamise katsed sooritati tugeva elektromagnetiga. Töö teostati Tallinna Polütehnilise Instituudi füüsikalaboratooriumis ja Leningradis Maavarade Mehhaanilise Töötlemise Instituudi katselaboratooriumis.

Maavarade Mehhaanilise Töötlemise Instituudis teostatud katsed, mis sooritati „Rapid“-tüüpi lint-magnetilise separaatoriga (magnetvälja tugevusega umb. 5000 gaussi), andsid järgmisi resultate:

- I. 200° C t°-l umb. 20 minutit kuumutatud glaukoniitlüüva puhul:
- | | |
|---|--------|
| 1) magnetilist fraktsiooni | 84,1% |
| 2) poolmagnetilist fraktsiooni | 2,9% |
| 3) mittemagnetilist fraktsiooni | 13,0% |
| | 100,0% |

II. 400° C t°-l umb. 20 minutit kuumutatud glaukoniitliiva puhul:

| | |
|---|--------|
| 1) magnetilist fraktsiooni | 81,8% |
| 2) poolmagnetilist fraktsiooni | 3,8% |
| 3) mittemagnetilist fraktsiooni | 14,4% |
| | <hr/> |
| | 100,0% |

Poolmagnetiline fraktsioon koosneb peamiselt kvartslivast, mille üksikute terade külge on tugevasti liitunud väiksemad glaukoniidiosakesed. Ka mittemagnetiline fraktsioon koosneb peamiselt kvartslivast, omades õige nõrka rohelist varjundit, mis viitab vähesele glaukoniidisisaldusele, kusjuures glaukoniidiosakesed on liitunud kvartslivast üksikute terade külge. Kokku eraldus magnetilisel separatsioonil 15,9% resp. 18,2% kvartslivast. Kaalanalüüsi andmetel (tabel 1, lahter 5) on kvartslivast protsendiks 14,5. Vahe on tingitud kvartslivast terade külge liitunud väikestest glaukoniidiosakesest.

Kuumutades õhu juuresolekul glaukoniiti 600° C ja kõrgematel temperatuuridel, kus, nagu katsed näitasid, kahevalentsed rauaühendid oksüdeeruvad kolmevalentseteks, kaotab glaukoniit oma magnetilised omadused. Ka 400° C t°-l umb. 20 minutit kuumutatud glaukoniidi magnetilised omadused on nõrgenenud — võrdsete katsetingimuste puhul eraldus 18,2% kvartslivast 200° C t°-l kuumutatud glaukoniitliiva 15,9% vastu.

Kui vaadelda kaalanalüüsi andmeid (tabel 1, lahter 6), siis sisaldab magnetiline fraktsioon 2,24% kvartslivast, mis on tingitud kvartslivast väikeste osakeste liitumisest suuremate glaukoniidiosakeste külge.

3. Glaukoniidi peptisatsiooni olenevus kuumutustemperatuurist ja mõjustamiseks kasutatava NaOH kontsentratsioonist kuumutustemperatuuril 300° C.

Käesolevas töös teostatud katsetest selgub, et peptisatsioon on kõige suurem Na-glaukoniidi puhul, mida tuleb tehnilisel rakendusel esmajoones arvestada. Et kindlaks teha peptisatsiooni suurust ja selle olenevust kuumutustemperatuurist, selleks korraldati kuumutuskatsed 110°, 200°, 300°, 400°, 500°, 600°, 700° ja 800° C kuumutustemperatuuril.

Käesolevas töös teostatud katsetest selgub, et glaukoniidi-kationide väljavahetusvõime tõuseb naatriumhüdrosüüdi-lahusega mõjustamise järel. Naatriumhüdrosüüdi kulu seisukohast lähtudes kujuneb naatriumhüdrosüüdi-lahuse optimaalseks kontsentratsiooniks 5%-line kontsentratsioon ja kuumutustemperatuuriks 300—320° C. Sellele vastavalt teostati glauko-

niidi peptisatsiooni olenevuse määramine 300° C t°-l kuumutatud glaukoniidiga, mõjustades seda enne kuumutamist erinevate naatriumhüdroksüüdi-lahuste kontsentratsioonidega. Kuumutamise kestuseks oli umb. 20 minutit.

Katsetest selgub, et glaukoniidi peptisatsioon väheneb vastavalt kuumutustemperatuuri tõusule ja kaob peaaegu täielikult 700° C kuumutustemperatuurist alates. Samuti väheneb glaukoniidi peptisatsioon vastavalt mõjustamisel kasutatava naatriumhüdroksüüdi-lahuse kontsentratsiooni suurenemisele ja kaob 5%-lisest kontsentratsioonist alates. Peptisatsiooni-nähtust korduvatel regenereerimistel enam ei ilmnenu.

4. Süsteemide Na₂-G + KCl, Na₂-G + NH₄Cl, Na₂-G + CaCl₂, Na₂-G + MgCl₂, Na₂-G + BaCl₂ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüüt-lahuse kontsentratsioonist.

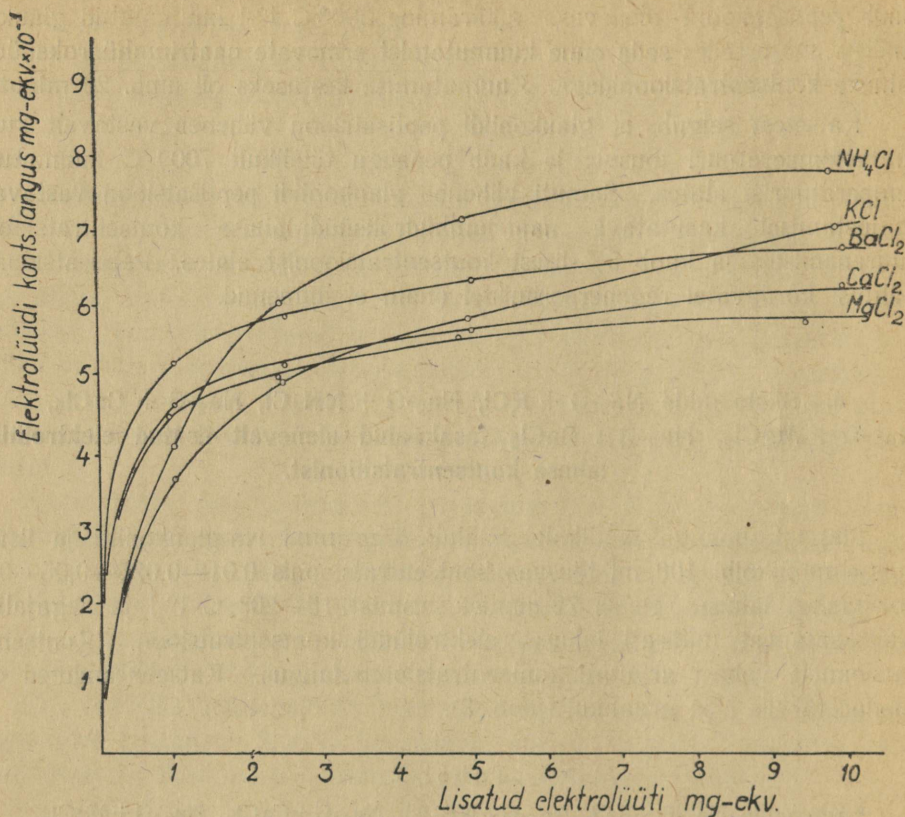
200 ml mahuga mõõtkolbi kaaluti 5 grammi Na-glaukoniiti ja lisati igasse mõõtkolbi 100 ml tõusvas kontsentratsioonis 0,01—0,025—0,05—0,1 normaalset lahust. Peale 72-tunnist seismist 18—20° C t°-l ja aegajalist läbiloksutamist määrati lahuses elektrolüüdi kontsentratsioon. Kontsentratsioonide vahest arvutati kontsentratsiooni langus. Katsete andmed on toodud tabelis 3 ja graafikul (joon. 3).

Tabel 3.

Süsteemide Na₂-G+KCl, Na₂-G+NH₄Cl, Na₂-G+CaCl₂, Na₂-G+MgCl₂, Na₂-G+BaCl₂ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüüt-lahuse kontsentratsioonist.

| Lisatud elektrolüüti mg-ekv. 5 g Na-glaukoniidi kohta | | | | | Elektrolüüdi kontsentratsiooni langus mg-ekv. pärast 72-tunnist reageerimist 18—20°C t°-l | | | | |
|---|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| KCl | NH ₄ Cl | CaCl ₂ | MgCl ₂ | BaCl ₂ | KCl | NH ₄ Cl | CaCl ₂ | MgCl ₂ | BaCl ₂ |
| 0,994 | 0,982 | 0,9984 | 0,9534 | 0,9996 | 0,367 | 0,411 | 0,4664 | 0,4569 | 0,5226 |
| 2,476 | 2,452 | 2,490 | 2,384 | 2,499 | 0,495 | 0,602 | 0,517 | 0,502 | 0,582 |
| 4,952 | 4,910 | 4,992 | 4,767 | 4,998 | 0,577 | 0,711 | 0,561 | 0,552 | 0,628 |
| 9,905 | 9,820 | 9,984 | 9,534 | 9,996 | 0,694 | 0,768 | 0,614 | 0,564 | 0,666 |

Et selgitada aniooni osamõju vahetusreaktsioonide tasakaaludele, selles korraldati analoogilised katsed magneesiumnitraadi- ja magneesium-sulfaadi-lahustega, kusjuures selgus, et süsteemi tasakaal ei olene anioonist.



Joon. 3. Süsteemide $\text{Na}_2\text{-G} + \text{KCl}$, $\text{Na}_2\text{-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Na}_2\text{-G} + \text{CaCl}_2$, $\text{Na}_2\text{-G} + \text{MgCl}_2$, $\text{Na}_2\text{-G} + \text{BaCl}_2$ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütlahuse kontsentratsioonist.

5. Süsteemide $\text{Ca-G} + \text{NaCl}$, $\text{Ca-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Mg-G} + \text{NaCl}$, $\text{Mg-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütlahuse kontsentratsioonist.

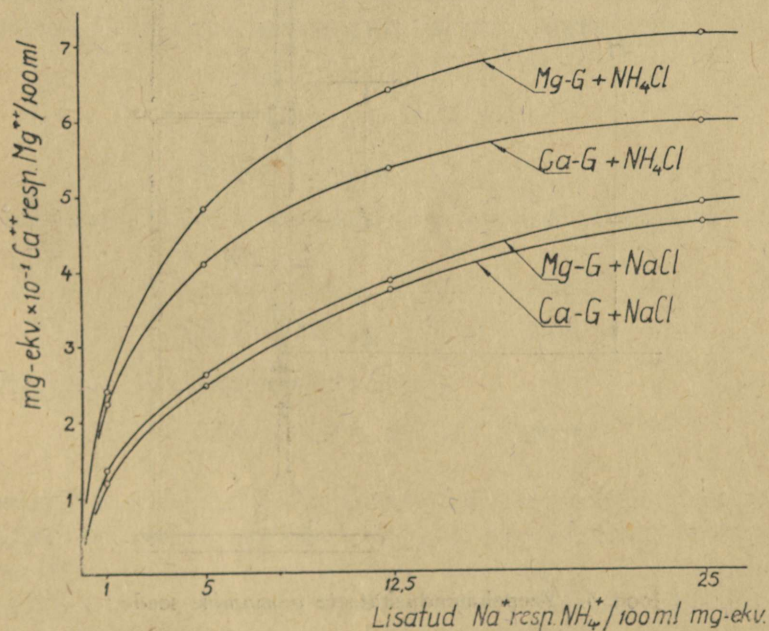
Na -glaukoniidi kihist lasti läbi voolata $0,1\text{ n}$ CaCl_2 - resp. $0,1\text{ n}$ MgCl_2 -lahus, kuni läbivoolanud lahus näitas algkontsentratsiooni — $0,1\text{ n}$, kus kõik vahetuvad naatriumi-ioonid olid kaltsiumi- resp. magneesiumi-ioonide vastu välja vahetatud. Selliselt valmistatud Ca -glaukoniidist ja Mg -glaukoniidist kaaluti 5 g 200 ml mõõtkolbidesse ja lisati 100 ml naatriumkloriidi- resp. ammoniumkloriidi-lahust, mis sisaldasid üksikutes katsetes 1—5—12,5 ja 25 millivaali Na^+ -ioone resp. NH_4^+ -ioone 100 ml lahuses. Peale 72-tunnist reageerimist $18\text{--}20^\circ\text{C}$ temperatuuril ja sagedast läbiloksutamist määrati

lahuses väljavahetatud Ca^{++} - ja Mg^{++} -ioonide kontsentratsioon millivaalides. Katsete tulemused on toodud tabelis 4 ja graafikul (joon. 4).

Tabel 4.

Süsteemide $\text{Ca-G} + \text{NaCl}$, $\text{Ca-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ja $\text{Mg-G} + \text{NaCl}$, $\text{Mg-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütlahuse kontsentratsioonist pärast 72-tunnist reageerimist 18–20° C t^o.l.

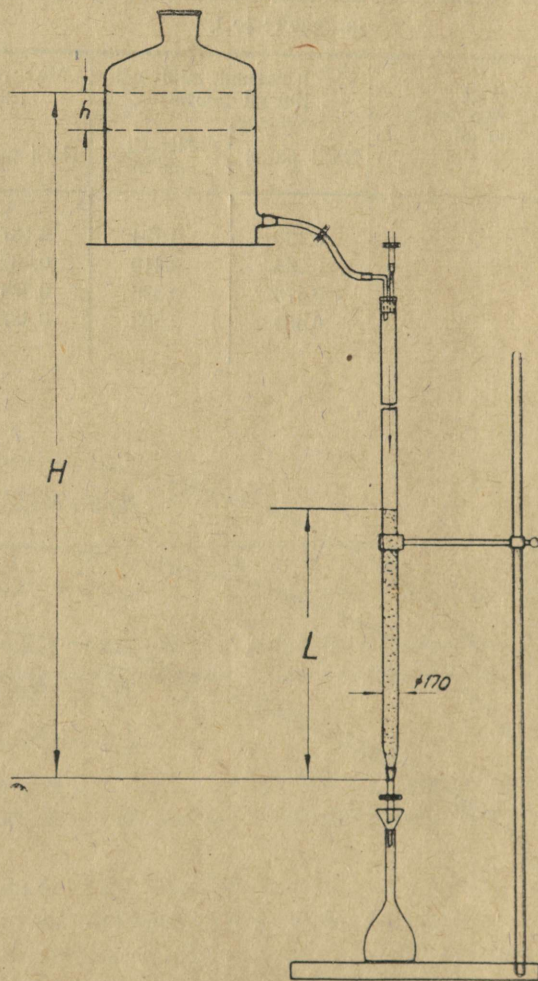
| Lisatud NaCl, NH ₄ Cl millivaali 5 g Ca-, Mg-glaukoniidi kohta 100 ml lahuses | Ca ⁺⁺ sisaldus millivaali 100 ml lahuses | | Mg ⁺⁺ sisaldus millivaali 100 ml lahuses | |
|--|---|--------------------------|---|--------------------------|
| | NaCl puhul | NH ₄ Cl puhul | NaCl puhul | NH ₄ Cl puhul |
| 1 | 0,120 | 0,224 | 0,137 | 0,241 |
| 5 | 0,248 | 0,410 | 0,262 | 0,482 |
| 12,5 | 0,376 | 0,536 | 0,384 | 0,640 |
| 25 | 0,460 | 0,593 | 0,487 | 0,712 |



Joon. 4. Süsteemide $\text{Ca-G} + \text{NaCl}$, $\text{Ca-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Mg-G} + \text{NaCl}$, $\text{Mg-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütlahuse kontsentratsioonist.

6. Na-glaukoniidist naatriumi-ionide väljavahetus kaltsiumi- ja magneesiumi-ionidega.

Et käesoleva töö eesmärgiks oli Eesti NSV-s leiduvast glaukoniitliivast veepehmedaja tootmise võimaluse uurimine, siis sellest lähtudes on katsed läbi viidud Ca- ja Mg-sooladega, milledest vee kalkus peamiselt koosneb.



Joon. 5. Veepehmeduskatsete teostamise seade.

Välja-sissevahetuskatsed teostati joonisel 5 toodud katseseadeldisega, kus ionvahetusreaktsiooni kui tüüpilise tasakaalureaktsiooni ühele või

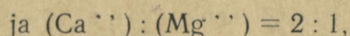
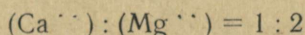
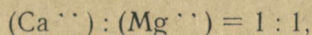
teisele poole suunamine saavutati väljavahetava katiooni tasakaalust kõrvaldamise teel värske, pidevalt pealevajuva lahuse poolt.

Glaukoniitliiva resp. glaukoniiti võeti igaks katseks 100 g, mis moodustas kihipaksuse $L = 360$ mm. Veesamba kõrgus $H = 1600$ mm, veepinna kõikumine $h = 50$ mm üksiku katse puhul.

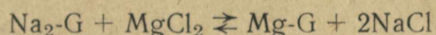
Teostatud katsetest, kus Na-glaukoniidist lasti läbi voolata 0,01 n CaCl_2 - või MgCl_2 -lahus, saadi tulemus, kus kaltsiumi-ioonide sissevahetus on võrdse läbivoolukiiruse juures võrdne magneesiumi-ioonide sissevahetusega. Läbivoolanud lahuses saavutavad kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonide kontsentratsioonid oma standardväärtuse — 0,01 n täiesti kongruentselt küllastumispriirini jõudmisel, s. o. juhul, kui ei esine samaaegselt lahuses kaltsiumi- ja magneesiumi-ioone.

Katsetes, kus Ca-glaukoniidist toimus kaltsiumi-ioonide vahetus magneesiumi-ioonidega ja Mg-glaukoniidist magneesiumi-ioonide vahetus kaltsiumi-ioonidega, saadi tulemus, kus magneesiumi-ioonid on kaltsiumi-ioonidega võrreldes glaukoniidi molekulis labiilsemalt seotud, kergemini väljavahetatavad.

Katsetes, mis teostati 0,01 n lahustega, milledes kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonid esinevad samaaegselt lahuses järgnevates vahekordades:



saadi tulemused, milledest järeldub, et primaarselt kulgevatele reaktsioonidele



peab järgnema sekundaarne reaktsioon:

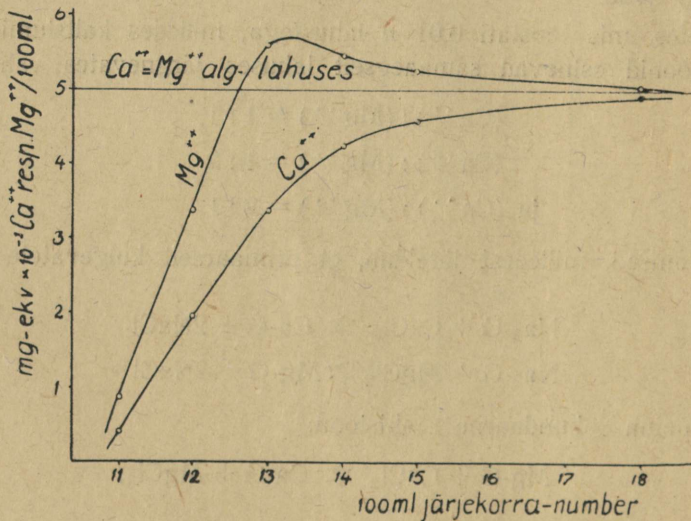


kus glaukoniidi molekulis labiilsemalt seotud magneesiumi-ioonid vahetuvad glaukoniidi molekuliiga stabiilsemalt seotavate kaltsiumi-ioonidega, kuni teatava kindla vahekorra — tasakaalu saavutamiseni glaukoniidi molekulis, sest magneesiumi-ioonide kontsentratsioon läbivoolanud lahuses tõuseb üle selle võimaliku maksimaalse väärtuse ja langeb siis oma standardväärtuseni. Eriti ilmekalt nähtub see katseandmetest, kus lahuses $(\text{Ca}^{++}) : (\text{Mg}^{++}) = 1 : 1$ (vt. tabel 5 ja graafik — joon. 6).

Tabel 5.

Na-glaukoniidi küllastumine 0,01 n lahusega, milles $(Ca^{++}) = 0,005 n = (Mg^{++})$
 $Na_2-G + CaCl_2 + MgCl_2 \rightleftharpoons (Ca-Mg)-G + 2 NaCl$.

| Läbivoolanud lahuse 100 ml järk.-nr. | Mg ⁺⁺ millivaali 100 ml lahuses | Ca ⁺⁺ millivaali 100 ml lahuses | Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ millivaali 100 ml lahuses |
|--------------------------------------|--|--|---|
| 1—10 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0,086 | 0,0405 | 0,1265 |
| 12 | 0,338 | 0,196 | 0,534 |
| 13 | 0,558 | 0,360 | 0,918 |
| 14 | 0,545 | 0,423 | 0,968 |
| 15 | 0,522 | 0,456 | 0,978 |
| 18 | 0,503 | 0,490 | 0,993 |



Joon. 6. Na-glaukoniidi küllastumine kaltsiumi- ja magneesiumi-ionidega lahusest, milles $(Ca^{++}) = 0,005 n = (Mg^{++})$.

Toodud järeltust tõestavad veel nimetatud katsetes tekkinud Ca- ja Mg-glaukoniidi kaltsiumi- ja magneesiumi-ionide vahekorrad, võrreldes alglahuses olevate vahekordadega.

Alglahuses:

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{1}{1}$$

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{2}{1}$$

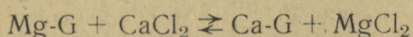
Ca- ja Mg-glaukoniidis:

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{1,2}{1}$$

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{1}{1,55}$$

$$\frac{(\text{Ca}^{\cdot\cdot})}{(\text{Mg}^{\cdot\cdot})} = \frac{2,37}{1}$$

Kõikide katsete puhul on glaukoniidis kaltsiumi-ioonide suhe magneesiumi-ioonidesse suurenenud, mis ei ole tingitud mitte magneesiumi-ioonide halvemast sissevahetusest, vaid sekundaarselt toimuva reaktsiooni



kulgemisest, mis näitab magneesiumi-ioonide labiilsemat seotavust glaukoniidi molekulis, võrreldes kaltsiumi-ioonidega.

7. Glaukoniidi veepehmenusvõime olenevus kuumutuskestusest, -temperatuurist ja glaukoniiditerade läbimõõdust.

Permutiit-veepehmenajate, antud juhul glaukoniit-veepehmenajaja pehmenusvõime, nn. väljavahetusarv, antakse tavaliselt kas 1) tonn-kraadides, s. o. ühe saksa kraadi kalkusega pehmenatava vee hulk tonnides ühe tonni pehmenaja kohta, või 2) kaltsiumoksüüdi hulk kilogrammides, mida 100 kg permutiiti suudab pehmenatavast veest sisse vahetada. Mõlemad väljavahetusarvud arvutatakse selle momendini, kus pehmenatud vesi hakkab pehmenajast läbi tulema suurema kui null saksa kraadi kalkusega.

Käesolevas töös kasutati veepehmenusvõime määramisel 2,95 millivaali mõõduva kalkusega ja 5,41 millivaali jääva kalkusega standardset vett. Üldkalkusest 8,36 millivaali oli 6,50 millivaali tingitud kaltsiumisooladest ja 1,86 millivaali magneesiumisooladest.

Katsed sooritati 110°, 200°, 300°, 400°, 500°, 600°, 700°, 800°, 900° ja 1000° C t^o-l umb. 20 minutit kuumutatud glaukoniidiga. Katsetest, mis teostati kuni 600° C kuumutatud glaukoniidiga, selgus, et veepehmenusvõime on kuumutus temperatuurist olenematu, peptiseerunud glaukoniidi hulk aga väheneb kuumutus temperatuuri tõusuga. Kuumutus temperatuuridel 700—1000° C ilmnes aga veepehmenusvõime langus, mis oli seda suurem, mida kõrgem oli kuumutus temperatuur. Vastavatest

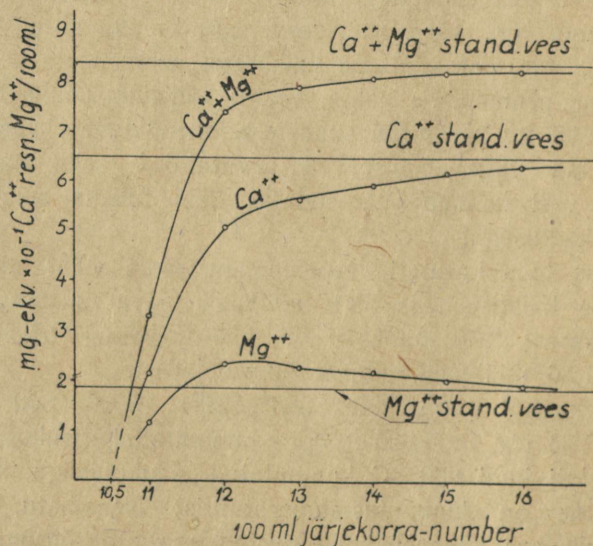
katsetest selgus, et veepehmenusvõime langus on tingitud glaukoniitliivas sisalduva kaltsiumkarbonaadi termilisest lagunemisest kuumutamisel ja kaltsiumoksüüdi lahustuvusest veepehmenusvõime määramise katsetes. Lahustuvuse esinemist näitas asjaolu, et veepehmenuskatsetel pehmenusvõime ületamisel läbivoolanud vee kaltsiumi-ioonide sisaldus tõusis üle maksimaalse väärtuse. Korduvatel regenereerimistel tõusis veepehmenus-

Tabel 6.

Glaukoniit-veepehmedaja pehmenusvõime magnetiliselt separeeritud glaukoniidi puhul.

(Kuumutus- t° 500° C, kuumutusaeg 20 min., 100 ml vee läbivoolu aeg 2' 0''—2' 3'').

| Läbivoolanud vee 100 ml jrk.-nr. | Ca $^{++}$ millivaali 100 ml lahuses | Mg $^{++}$ millivaali 100 ml lahuses | (Ca $^{++}$ +Mg $^{++}$) millivaali 100 ml lahuses |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 1—10 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 0,213 | 0,116 | 0,329 |
| 12 | 0,508 | 0,233 | 0,741 |
| 13 | 0,563 | 0,227 | 0,790 |
| 14 | 0,592 | 0,218 | 0,810 |
| 15 | 0,616 | 0,202 | 0,818 |
| 16 | 0,633 | 0,190 | 0,823 |



Joon. 7. Na-glaukoniit-veepehmedaja pehmenusvõime magnetiliselt separeeritud glaukoniidile — fraktsioon 0,25—0,84 mm Ø.

võime suurus iga järgneva regeneratsiooni järel, kuni saavutati konstantse, kuid madalama pehmen-dusvõimega glaukoniit kui madalamate kuumutus-temperatuuridega kuumutamisel. Pehmen-dusvõime langus on seletatav kuumutamisel tekkinud kaltsiumoksiidi loistava mõjuga, mis vähendab üksikute glaukoniidiosakeste aktiivset pinda — poorsust.

Magnetiliselt separeeritud glaukoniidile veepehmen-dusvõime määra-mise katse andmed on toodud tabelis 6 ja kujutatud graafikul (joon. 7).

Veepehmen-dusvõime suuruseks antud katsest saadi magnetiliselt sepa-reeritud glaukoniidile (fraktsioon 0,25—0,84 mm)

$$1,05 \times 8,36 \times 2,8 = 24,6 \text{ liiter}^\circ/100 \text{ g, s. o. } 246 \text{ tonn}^\circ/\text{tonn.}$$

Magnetiliselt separeeritud glaukoniidi (fraktsioon 0,30—0,59) veepehmen-dusvõimeks saadi katse tulemustest 252 tonn^o/ tonn.

8. Na-glaukoniidi veepehmen-dusvõime olenevus mõjustamiseks kasutatava naatriumhüdrosüüdi-lahuse kontsentratsioonist ja kuumutustemperatuurist.

Teostatud katsetest selgus, et glaukoniidi mõjustamine naatriumhüdrosüüdi-lahusega enne kuumutamist tõstab glaukoniidi veepehmen-dusvõimet. Veepehmen-dusvõime tõus oleneb naatriumhüdrosüüdi-lahuse kontsentratsioonist ja suureneb tunduvalt kuni 5%-lise kontsentratsioonini. Sealt edasi on tõus juba väiksem ja lakkab alates 10—11%-lisest kontsentratsioonist. Sobivaks kuumutustemperatuuriks osutus peptisatsioonikindluse ja pehmen-dusvõime suuruse seisukohast 300—320°C, kuna kuumutamine kõrgematel temperatuuridel (üle 320°C) peale naatriumhüdrosüüdi-lahusega käsitlemist mõjub pehmen-dusvõime suurusele vähendavalt. Põhjuseks võiks siin olla kõrgematel temperatuuridel toimuv glaukoniidiosakeste poolt adsorbeeritud naatriumhüdrosüüdi lagundav-loistav mõju, mis vähendab üksikute glaukoniidiosakeste aktiivset pinda — poorsust.

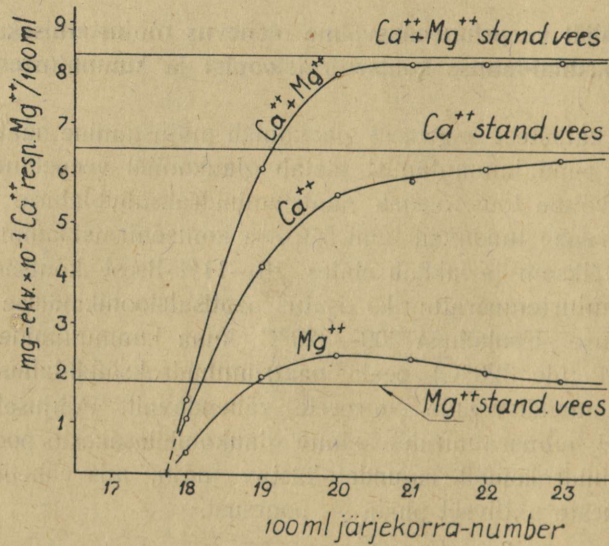
Mõjustamine naatriumhüdrosüüdi-lahusega pärast kuumutamist hari-likul temperatuuril (18—20°C) ei tõsta glaukoniidi veepehmen-dusvõimet, vaid see jääb võrdseks naatriumhüdrosüüdiga mõjustamata glaukoniidi veepehmen-dusvõimega.

Katseandmed magnetiliselt separeeritud glaukoniidi kohta (fraktsioon 0,25—0,84 mm) pärast 5%-lise naatriumhüdrosüüdi-lahusega mõjustamist ja kuumutamist umb. 20 minutit 320° t^o-l on toodud tabelis 7 ja kujutatud graafikul (joon. 8).

Tabel 7.

Na-glaukoniit-veepemendaja pehmendusvõime magnetiliselt separeeritud ja 5,3%-lise NaOH-lahusega mõjustatud glaukoniidile.
(Kuumutus- t° 320° C, 100 ml läbivooluaeg 2' 0''—2' 2''.)

| Läbivoolanud vee 100 ml jrk.-nr. | Ca $^{++}$ millivaali 100 ml lahuses | Mg $^{++}$ millivaali 100 ml lahuses | Ca $^{++}$ + Mg $^{++}$ millivaali 100 ml lahuses |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 1—17 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 0,106 | 0,042 | 0,148 |
| 19 | 0,415 | 0,196 | 0,611 |
| 20 | 0,560 | 0,240 | 0,800 |
| 21 | 0,586 | 0,234 | 0,820 |
| 22 | 0,615 | 0,208 | 0,823 |
| 23 | 0,633 | 0,192 | 0,825 |



Joon. 8. Na-glaukoniit-veepemendaja pehmendusvõime magnetiliselt separeeritud ja 5,3% NaOH-lahusega mõjustatud glaukoniidile.

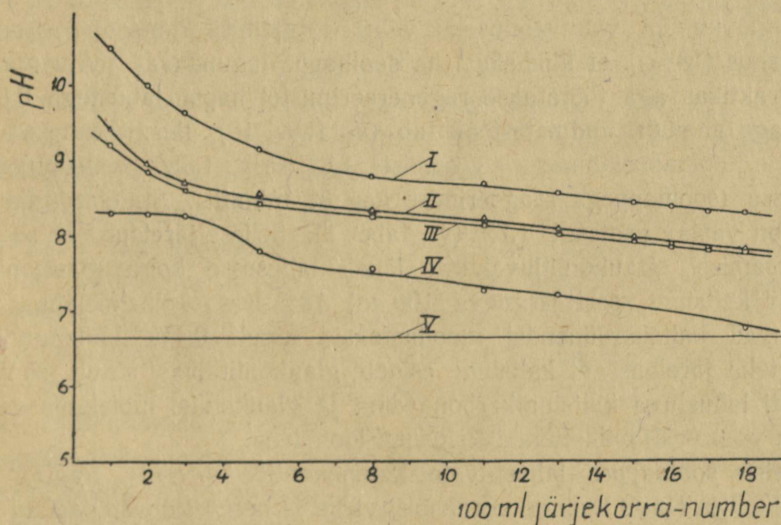
Pehmendusvõime määramisel kasutati vett, mille $pH = 6,65$. Pehmendatud vee pH määramisi teostati ionomeetriga (Lautenschläger) ja saadud tulemused on toodud tabelis 8. Tabeli andmete järgi on koostatud graafik (joon. 9). Naatriumhüdroksüüdi-lahusega töötlemisel saavutatud aktiviseeritud olukord — veepehmendusvõime tõus — ei jää lahjade hapetega mõjus-

tämisel püsima. Mõjustamisel 2 n soolhappega resulteerus naatriumhüdrosüüdi-lahusega töötlemata glaukoniitliiva resp. glaukoniidi veepehmen-dusvõime.

Tabel 8.

Pehmendatud vee pH magnetiliselt separeeritud, NaOH-lahusega mõjustatud ja mõjustamata glaukoniidile (pehmen-datava vee pH = 6,65).

| Läbi voolanud vee 100 ml jrk.-nr. | pH pärast NaOH-lahusega mõjustamist | pH pärast I regeneratsiooni | pH pärast II regeneratsiooni | pH ilma NaOH-lahusega mõjustamata |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 10,5 | 9,43 | 9,20 | 8,3 |
| 2 | 10,0 | 8,94 | 8,85 | 8,29 |
| 3 | 9,63 | 8,70 | 8,62 | 8,27 |
| 5 | 9,15 | 8,57 | 8,44 | 7,80 |
| 8 | 8,78 | 8,35 | 8,26 | 7,55 |
| 11 | 8,67 | 8,22 | 8,15 | 7,26 |
| 13 | 8,55 | 8,07 | 8,00 | 7,20 |
| 15 | 8,44 | 7,99 | 7,93 | — |
| 16 | 8,37 | 7,87 | 7,82 | — |
| 17 | 8,30 | 7,83 | 7,80 | — |
| 18 | 8,28 | 7,80 | 7,78 | 6,75 |



Joon. 9. Pehmendatud vee pH. I — veepehmen-dus pärast NaOH-lahusega mõjus-tamist, II — veepehmen-dus pärast esimest regeneratsiooni NaCl-lahusega, III — vee-pehmen-dus pärast teist regeneratsiooni NaCl-lahusega, IV — pehmen-datud vee pH NaOH-lahusega mõjustamata glaukoniidi puhul.

Ülevaate mitmesuguse töötlemisastmega glaukoniit-veepehmedajate pehmedusvõimetest annab tabel 9. Samas tabelis on toodud ka Jegorjevski ja Lopatinski glaukoniit-veepehmedajate pehmedusvõimed.

Tabel 9.

Mitmesuguse töötlemisastmega Na-glaukoniit-veepehmedajate pehmedusvõimed.

| Glaukoniit-veepehmedaja | Pehmedusvõime tonnkraadi/tonn |
|---|-------------------------------|
| 1. Standard-glaukoniitliiv (frakts. 0,25—0,84 mm) | 220 |
| 2. Standard-glaukoniitliiv pärast töötlemist 5,3%-lise NaOH-lahusega ja 300°C kuumutus-t ⁰ -l | 360 |
| 3. Magnetiliselt separeeritud glaukoniit (frakts. 0,25—0,84 mm Ø) | 246 |
| 4. Magnetiliselt separeeritud glaukoniit (frakts. 0,30—0,59 mm Ø) | 252 |
| 5. Magnetiliselt separeeritud glaukoniit (frakts. 0,25—0,84 mm Ø) pärast töötlemist 5,3%-lise naatriumhüdrosüüdi-lahusega ja 300—320°C kuumutus-t ⁰ -l | 416 |
| 6. Võrdluseks tehtud Lopatinski glaukoniit-veepehmedaja . . | 275 |
| 7. Jegorjevski glaukoniit-veepehmedaja (2) | 178 |

9. H-glaukoniit ja selle pehmedusvõime määramine.

H-glaukoniidi valmistamiseks valiti võrdlemisi kontsentreeritud soolhappelahus (18%), et kindlaks teha soolhappe lagundavat mõju glaukoniidile. Praktikas aga töötatakse regenereerimisel happe lahustega 0,5—1%.

Nagu analüüsi andmetest nähtub (vt. tabel 10), läheb esimese 100 ml 18%-lise soolhappelahusega töötlemisel 1,61 resp. 1,62% kaltsiumokssüüdi-lahusesse (soolhappega reageerimise aeg 33 minutit). Standard-glaukoniitliivas on vastav protsent 1,72 (vt. tabel 1). Sellest järeldub, et soolhappe läbivoolamisel glaukoniitliivakihist läheb lahusesse kogu glaukoniitliivas sisalduv kaltsium, sest järgneva 100 ml 18%-lise soolhappelahuse mõjul lahustuvad kaltsiumiühendid moodustaksid ainult 0,1% kaltsiumokssüüdi. Tuleb teha järeldus, et kaltsium esineb glaukoniitliivas ainult soolhappes kergesti lahustuva kaltsiumkarbonaadina ja glaukoniidi molekulis vesiniku-ioonide poolt väljavahetuvate kaltsiumi-ioonidena.

Teiste soolhappes lahustuvate komponentide — SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, K₂O ja Na₂O hulk on võrdlemisi väike ja need esinevad saadud filtraadis määratavates hulkades ainult esimese 100 ml 18%-lise soolhappelahuse läbivoolamisel, mis näitab, et lahustuv osa neist ühendeist peab glaukoniitliivas sisalduma soolhappes kergesti lahustuvate ühenditena või siis glaukoniidis vesiniku-ioonidega vahetuvate ionidena.

Tabel 10.

18%-lise soolhappe lahustav toime glaukoniitliivasse 15° C t°-l
(fraktsioon 0,25—0,84 mm Ø).

| Määratud komponent | 110°C t°-l kuivatatud glaukoniitliiva puhul I 100 ml | 110°C t°-l kuivatatud glaukoniitliiva puhul II 100 ml | 600°C t°-l kuumutatud glaukoniitliiva puhul I 100 ml | 600°C t°-l kuumutatud glaukoniitliiva puhul II 100 ml läbinud HCl-lahust |
|--------------------------------|--|---|--|--|
| SiO ₂ | 0,016 | Lahustav. | 0,014 | Lahustav |
| Fe ₂ O ₃ | 0,12 | toime äärmiselt väike | 0,085 | toime äärmiselt väike |
| Al ₂ O ₃ | 0,051 | | 0,038 | |
| CaO | 1,61 | | 1,62 | |
| MgO | 0,30 | | 0,30 | |
| K ₂ O | 0,044 | | 0,043 | |
| Na ₂ O | jäljed | | jäljed | |
| P ₂ O ₅ | 0,17 | | 0,31 | |

Naatriumkloriidi-lahusega töötlemisel on naatriumi-ioonide poolt välja vahetatud kaltsiumi-ioone 6,43 ja magneesiumi-ioone 1,45 millivaali 100 g magnetiliselt separeeritud glaukoniidi kohta, mis arvutuse kohaselt annab 0,031% MgO ja 0,18% CaO. Neist andmeist tuleb teha vastuvaidlematu järeldus, et soolhappe poolt lahusesse viidud kaltsium resp. magneesium peab sisalduma glaukoniitliivas resp. glaukoniidis suuremalt osalt kergesti lahustuvate sooladena — karbonaatidena. Samuti tuleb järeldada, et kaltsiumoksüüd ei kuulu mineraali glaukoniidi koostisse, küll aga magneesiumoksüüd, sest soolhappega mõjustamisel läks ainult 0,30% MgO lahusesse, kuna alg-glaukoniidis on MgO protsent 3,01.

Teostatud H-glaukoniidi veepehmenusvõime määramise katsed andsid Na-glaukoniidi veepehmenusvõimega võrdseid resultate, kui rakendada aeglasemat pehmenatava vee läbivoolukiirust. Sellest järeldub vesiniku-ioonide suurem stabiilsus glaukoniidi molekulis.

Vesiniku-ioonide stabiilsemat sissevahetust ja püsivust naatriumi-ioonidega võrreldes näitasid ka katsed, kus regenereerimislahustena kasutati 10%-lise naatriumkloriidi-lahuse ja 10%-lise soolhappelahuse segusid mitmesuguses vahekorras, mis andsid H-glaukoniidi, pehmenatud vee happese reaktsiooniga $pH < 2$.

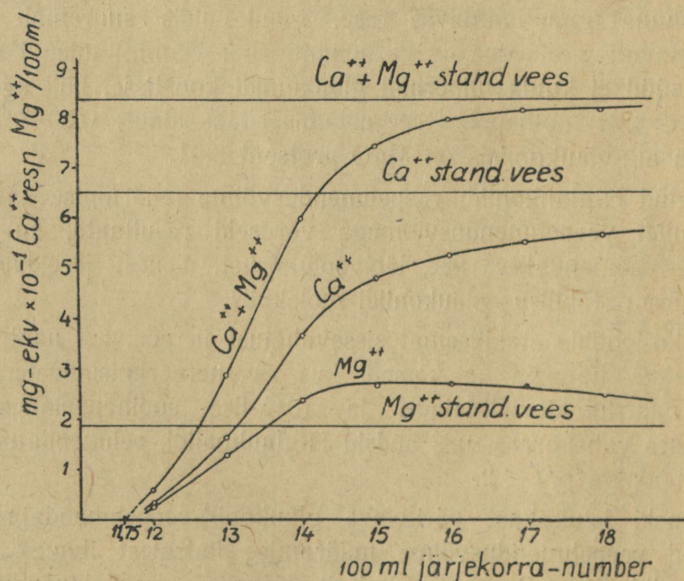
Lopatinski leiukohast päritoleva glaukoniit-veepehmenajaga võrdluseks tehtud veepehmenusvõime määramise katsetest ilmnes selle väike peptisatsioonikindlus. Regenereerimisele järgnevas veepehmenusprotsessis oli läbitilkunud vesi algul väga sogane, peaaegu läbipaistmatu juba 100 ml

mõõtkolvis. Peptisatsioon vähenes järgmistes 100 ml võetud proovides, kuid seejuures tõsis 100 ml läbivooluaeg 35 minutile, mis on tehnilise rakenduse korral täiesti vastuvõetamatu. Selleks et peeneteralisest, kergesti peptiseeruvast materjalist vabaneda, uhuti Lopatinski glaukoniit-veepeh- mendajat pehendusvõime määramisel kasutatud katseseadmes alt üles

Tabel 11.

Lopatinski glaukoniit-veepehmdaja pehendusvõime määramine.

| Läbivoolanud vee 100 ml jrk.-nr. | Ca ⁺⁺ millivaali 100 ml lahuses | Mg ⁺⁺ millivaali 100 ml lahuses | Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ mil- livaali 100 ml lahuses |
|----------------------------------|--|--|---|
| 1—11 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0,0253 | 0,031 | 0,0563 |
| 13 | 0,161 | 0,124 | 0,285 |
| 14 | 0,362 | 0,234 | 0,596 |
| 15 | 0,477 | 0,264 | 0,741 |
| 16 | 0,525 | 0,269 | 0,794 |
| 17 | 0,550 | 0,263 | 0,813 |
| 18 | 0,567 | 0,249 | 0,816 |



Joon. 10. Lopatinski glaukoniit-veepehmdaja pehendusvõime määramine.

voolava pehmendatud veega. Vee läbivoolukiirus reguleeriti vaakumpumba abil nii, et vesi ei viiks kaasa jämedateralisemat fraktsiooni.

Peptisatsioon ei kadunud täielikult ka peale uhtumist, vaid taastus regenereerimisele järgnevas pehmendusprotsessis, kuid siiski saavutati vastuvõetav vee läbivoolukiirus (100 ml 2' 15"—2' 20", veesamba rõhu 1600 mm juures).

Lopatinski glaukoniit-veepehmedaja pehmendusvõime määramise katse andmed on toodud tabelis 11 ja kujutatud graafikul (joon. 10).

Lopatinski glaukoniit-veepehmedaja pehmendusvõimeks kujunes seega

$$1,175 \times 8,36 \times 2,8 = 27,5 \text{ liiter}^\circ/100 \text{ g, s. o. } 275 \text{ tonnkraadi.}$$

IV. Orienteeriv tehnoloogiline protsess glaukoniit-veepehmdaja tööstuslikuks tootmiseks.

Arvestades eelnenud katsete tulemusi kujuneks glaukoniitliivast glaukoniit-veepehmdaja tootmise protsess järgmiseks.

1. Eelpurustamine.

Kaevandusest vagonettidel saabuv toormaterjal sisaldab ligikaudu 10—12% niiskust. Üksikud glaukoniiditerad on tsemenditud savi ja mergliga suuremateks pankadeks, mis purunevad kerge löögi tagajärjel. Et edaspidisel töötlemisel märjal teel klassifikaatorites peene materjali eraldamiseks ei või ette anda suuremaid kui 20-mm-seid tükke, siis tuleb materjal enne klassifitseerimist purustada. Seejuures peab aga hoiduma üksikute glaukoniiditerakeste purustamisest.

Käesolevas töös kasutati eelpurustajana laboratoorset Blacke'i lõugpurustajat, kuid see ummistus töötamisel tingituna glaukoniidi kaevandusniiskusest ja kleepuva savimaterjali sisaldusest. Ummistusoht laseb ennast kergesti kõrvaldada vee juhtimisega purustaja lõugade vahele, kuna järgmine protsess on niikuinii märg klassifitseerimine.

Kuna antud juhul on tegemist materjaliga, mis pudeneb õige kergesti löögi või kerge surve tagajärjel, oleks otstarbekohane rakendada hammasvaltsipurustajat selle vaikse töötamise ja vähese energiatarvituse tõttu.

Olenevalt kaevandusest saabuva glaukoniitliiva-pankade suurusest, tuleb purustaja ette asetada rest, millel purustatakse üksikud suuremad pangad käsitsi.

2. Märg klassifikatsioon.

Purustajast saadava glaukoniitliiva hulgast on vaja eraldada peenmaterjal alla 0,25-mm-se teraläbimõõduga. Et eelpurustajast tulevad üksikud glaukoniidiosakesed on omavahel kergesti seotud savi ja mergliga, ei saa kuivatamise ja sellele järgneva sõelumisega soovitud tulemusi, sest kuivatamisel muutub üksikute glaukoniidiosakeste omavaheline seondumine

savi ja mergli toimet märksa tugevamaks. Ka tekitaks kuivsoelumine liiga palju peenglaukoniidi ja savi tolmu, mille täielik eraldamine on tööstuses väga tülikas ja kulukas. Seega tuleb tööstuslikust fraktsioonist peeneteralise fraktsiooni ja savi eraldamine kindlasti teostada märja klassifitseerimisega.

Voskressenski Kuibõševi-nimelise Keemiakombinaadi tehases, kus toodetakse glaukoniidist veepehmenusvahendit, toimub peenmaterjali kuiv-eraldamine soelumisega. Ja nagu töö katselisest osast selgus, ei ole võimalik rakendada nimetatud tehase toodet veepehmenudajana enne selle põhjalikku veega uhtumist, mis näitab, et peenmaterjali kõrvaldamine kuiv-eraldamisel soelumisega on mittesobiv.

Tööstuslikust seisukohast tulevad märja klassifitseerimise puhul arvesse ainult pideva töötamisviisiga klassifikaatorid, mis töötaksid ka transpordivahendina materjali edasiviimisel. Väga oluline on antud juhul ka nõue, et klassifikaatorist lahkuv materjal oleks võimalikult vähese veesisaldusega järgnevas protsessis vajaliku naatriumhüdroksüüdi kulu seisukohast.

Mehhaanilistest pideva töötamisviisiga klassifikaatoritest on kõige enam läbi löönud ja otstarbekohasemad spiraalrehadega Ekins'i klassifikaatorid ja lamerehadega Dorr'i klassifikaatorid. Kirjanduse andmetel jätab spiraalreha-klassifikaator lamereha-klassifikaatoriga võrreldes tööstuslikku fraktsiooni rohkem peenmaterjali. Lamereha-klassifikaator peseb klassifitseeritava materjali paremini läbi, mis kindlustab materjali paremat üksikosakesteks lahutamist.

Käesoleva töö katselise osa teostamisel kasutati laboratoorsete mõõtmega Dorr'i klassifikaatorit, kus tööstuslikku fraktsiooni jäi 11,5—11,7% peeneteralist, alla 0,25-mm-se teraläbimõõduga fraktsiooni. Kasutada oleva klassifikaatori pikkus oli 1,5 m, laius 20 cm ja klassifikaator seisis 14°-se nurga all. Töötamise ajal loksuva veepinna kõrgus ulatus klassifikaatori laboratoorsetest mõõtmetest olenevalt peaaegu klassifikaatori ülemise otsani, millest on tingitud ka selline suur peenmaterjali sisaldus Dorr'i klassifikaatorist saadavas tööstuslikus fraktsioonis. Ei tohiks olla kahtlust, et normaalsete mõõtmega klassifikaatoriga, järelepesuvee hulga ja sissejuhtimise koha, kallaku ja käigu sageduse reguleerimisega võib saavutada märksa paremaid tulemusi.

3. Töötlemine naatriumhüdroksüüdi-lahusega.

Nagu käesoleva töö kokkuvõttest selgub, tõuseb naatriumhüdroksüüdiga töödeldud glaukoniitliiva veepehmenusvõime olenevalt naatriumhüdroksüüdi kontsentratsioonist. Majanduslikust seisukohast võib lugeda 5%-list

konsentratsiooni optimaalseks naatriumhüdroksüüdi konsentratsiooniks, millega töötlemine tõstab glaukoniitliiva puhul veepehmendusvõimet 63,6% ja magnetiliselt separeeritud glaukoniidi puhul 69,2%. On otstarbekohane kasutada naatriumhüdroksüüdi-lahusega töötlemisel segaja tüüpe, mis töötavad pidevalt ja ühtlasi ka transpordivahendina. Seetõttu ei ole siin otstarbekohane kasutada propeller- ega trummelsegajate tüüpe, küll aga pideva töötamisega lamereha-klassifikaatorit.

Naatriumhüdroksüüdi kulu arvestuses tuleb lähtuda seisukohast, et Dorr'i klassifikaatorist tulnud glaukoniitliiv, katseandmetest saadud 25% veesisaldusega, läbib naatriumhüdroksüüdi-lahuse pideva töötamisega lamereha-klassifikaatoris ja lahkub sealt niisama suure veesisaldusega. Seega naatriumhüdroksüüdi-lahuse üldmaht ei muutu, langeb vaid konsentratsioon. Konsentratsiooni langus on tingitud glaukoniidiosakeste poolt adsorbeeritud naatriumhüdroksüüdi hulgast ja klassifikaatorist lahkuvas, glaukoniitliivaga kaasaviidud lahuses sisalduvast naatriumhüdroksüüdist.

Kui katses võeti kaaluliselt kuiva glaukoniidi ja 5%-lise naatriumhüdroksüüdi-lahuse vahekorraks 1:1, langes naatriumhüdroksüüdi-lahuse konsentratsioon 5%-lt 2,2%-le. Naatriumhüdroksüüdi-lahuse sissejuhtimine ja liikumine peavad toimuma glaukoniitliiva edasiliikumisega vastuvoolu, mis on praktiliselt täiesti teostatav, kasutades agitaatorina lamereha-klassifikaatorit. Agitaatorist — lamereha-klassifikaatorist — lahkuv 2,2%-line naatriumhüdroksüüdi-lahus juhitakse settimispaakidesse, kus ta konsentratsioon tõstetakse 5%-le vastava hulga naatriumhüdroksüüdi lisandamisega. Pärast seda kui hõljuvad ained, vähene hulk savi ja raskesti lahustuvad hüdroksüüdid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mis on tekkinud ioonvahetusreaktsioonidest, on settinud, pumbatakse naatriumhüdroksüüdi-lahus uuesti glaukoniitliivaga töötlemise ringkäiku.

Töötlemine naatriumhüdroksüüdi-lahusega 1) suurendab glaukoniidi veepehmendusvõimet ja 2) alandab järgneva kuumutusoperatsiooni puhul kuumutus temperatuuri umb. 300°C võrra. Nagu sooritatud katsetest selgus, tuleb naatriumhüdroksüüdiga töötlemata glaukoniiti vajaliku mehhaanilise tugevuse ja peptisatsioonikindluse saavutamiseks kuumutada umb. 600°C ja naatriumhüdroksüüdiga töödeldud glaukoniiti $300\text{—}320^\circ\text{C}$ t $^\circ$ -l. Seega on saavutatav teatav kütteaine kokkuhoid, mis vähendab naatriumhüdroksüüdile langevat kulu.

4. K u u m u t a m i n e.

Kuumutamine on vajalik mehhaanilise tugevuse ja tarviliku peptisatsioonikindluse saavutamiseks.

Et antud juhul on kuumutustemperatuuri intervall võrdlemisi väike (mitte üle 320° C ja mitte ka palju alla 300° C), on otstarbekohane rakendada pöörlevat, seestpoolt pikiribidega varustatud trummelahju, mis võimaldab kuumutatava materjali ühtlast läbikuumutamist. Kuumutamine toimuks küttekoldest lahkuvate kuumade suitsugaasidega vastuvooluprintsibil, millise menetlusega saab üldiselt kütteainet ratsionaalsemalt kasutada. Trumli pikkus ja kaldenurk tuleb valida sellised, et glaukoniitliiv viibiks kuumutamisel umb. 20 minutit.

5. Sõelumine.

Kuumutusahjust lahkuv glaukoniitliiv sisaldab veel liiga palju (käesoleva töö katseandmete põhjal umb. 12%) alla 0,25 mm Ø-list fraktsiooni, mis tuleb sõelumisega eraldada. Samuti sisaldab ta umb. 6% jämedateralisemat kui 0,84-mm-se teraläbimõõduga fraktsiooni, mis koosneb peaaesjalikult savi ja mergliga tugevamalt tsemenditud üksikute glaukoniiditerade kogumikest. Viimased lagundatakse aja jooksul vee poolt pehmendusfiltrites kasutamisel ja tulevad seepärast sõelumisega eraldamisele.

Et antud juhul on tegemist tööstusliku kui vahepealse fraktsiooniga, tuleb rakendada kahekordseid sõelu, mis võimaldavad üheainsa operatsiooniga sobivat fraktsiooni eraldada.

Otstarbekohasteks osutuvad siin suure tootmisvõimega, väikese energia-tarvitusega ja töötamiskindlusega vibratsioonisõelad. Viimased tuleksid tolmu ärahoidmiseks ehitada kinnised ja varustada tolmu imevate ventiilaatoritega.

6. Magnetiline separatsioon.

Sõelumisel saadud tööstuslik fraktsioon sisaldab 15—20% aherainet — kvartsiiva. Nagu vastavad teostatud katsete tulemused näitavad, on võimalik glaukoniidist kvartsiiva eraldada magnetilise separatsiooniga.

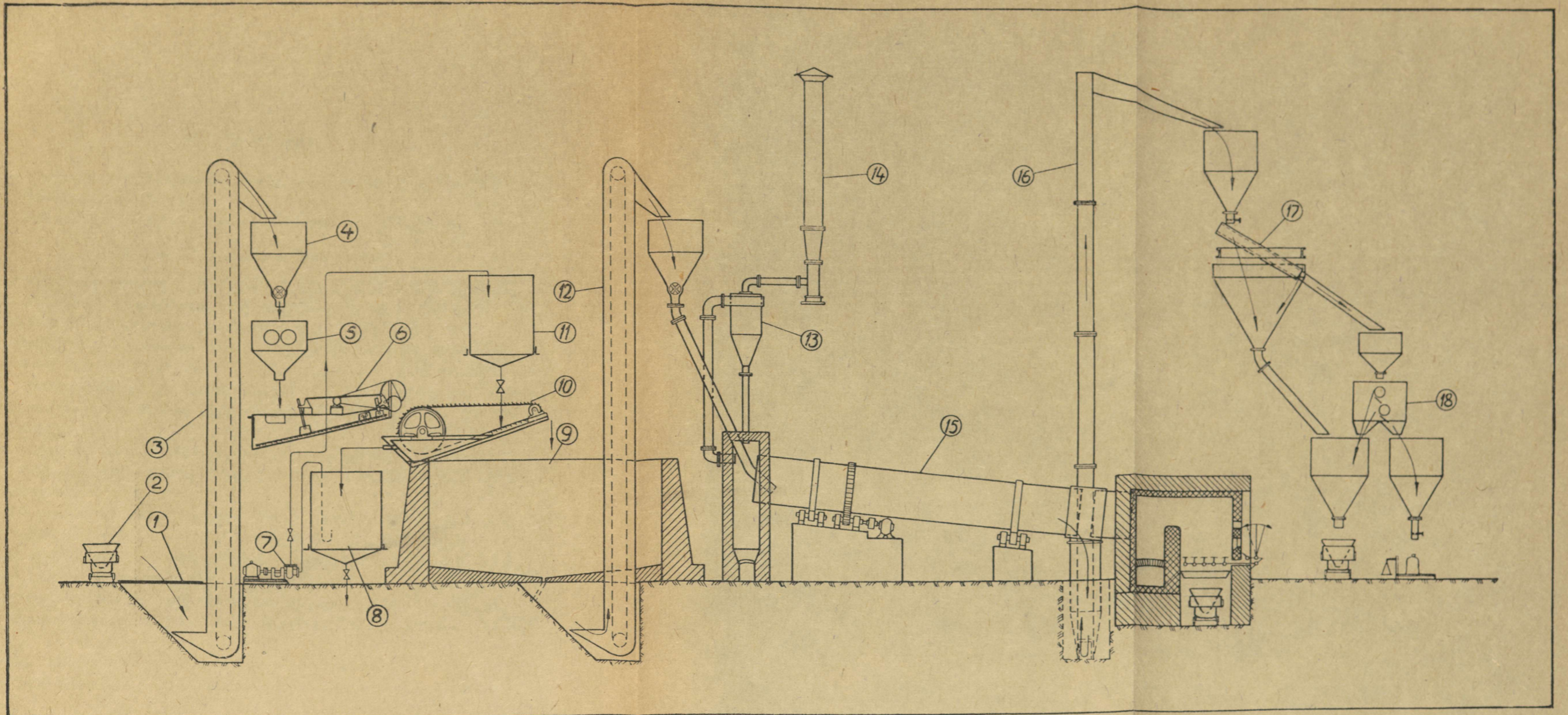
Üldiselt on magnetilised separaatorid, võrreldes teiste seadmetega, kõige väiksema tootmisvõimega, mistõttu magnetiline separatsioon tuleb sooritada viimase operatsioonina, mil ballastainete hulk on võimalikult minimaalne.

Voskressenski Kuibõševi-nimelise Keemiakombinaadi glaukoniidist veepehmendusvahendit tootvas tehases on kasutusel Humbolt'i induktsioonrull-magnetseparaatorid, tootmisvõimega 150 kg tunnis rullide 350 mm pikkuse juures (tehase külastamisel käesoleva töö teostajale antud andmed). Kaasatoodud glaukoniit-veepehmendaja proovi kaalanalüüsist (vt. tabel 1,

lahter 7) nähtub, et see sisaldab peale magnetilist separatsiooni ja kontroll-sõela veel 10,1% kvartsiiva. Tulemusega ei saa kuidagi rahul olla, kuna täiendav analüüs kaasatoodud proovist pärast sõelumist ja enne magnetilist separatsiooni andis kvartsiivasisalduse protsendiks 11,9.

7. Eespooltoodud tehnoloogilises protsessis olnud materjali, s. o. glaukoniit-veepehmedaja pakkimine ja lattu paigutamine.

Ülevaate orienteerivast tehnoloogilisest protsessist annab joonisel 11 toodud skeem.

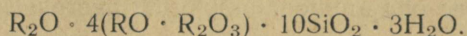


Joon. 11. Glaukoniit-veepemendaja tööstusliku tootmise skeem: 1 — rest, 2 — vagonett, 3 — tõstuk, 4 — toorglaukoniidi punker, 5 — hammasvaltspurustaja, 6 — Dorr'i klassifikaator, 7 — tsentrifugaalpump, 8 — NaOH-lahuse settimispaak, 9 — vaheladu, 10 — klassifikaator NaOH-lahusega töötlemiseks, 11 — NaOH-lahuse paak, 12 — tõstuk, 13 — tsükloon, 14 — korsten, 15 — pöörlev kuumutusahi, 16 — tõstuk, 17 — vibratsioonsõel, 18 — magnetiline separaator.

V. Kokkuvõte.

Arvestades sooritatud katsetes saadud tulemusi ja kirjanduse andmeid, tuleb kokkuvõttes mainida järgmist:

1) Eesti NSV-s leiduva glaukoniidi koostis on väljendatav valemiga



2) Magnetiline separatsioon mineraali glaukoniidi eraldamiseks aherainetest, peamiselt kvartsliidist, on teostatav heade tulemustega. On kindel, et kvartslia protsent glaukoniitliivas on tööstusliku tootmise olukorras kõrgem kui käesolevas töös kasutatud glaukoniitliivade puhul, kus proovid võeti töö teostaja poolt väikestes kogustes. Kvartsliaisisalduse tõusuga glaukoniitliivas on paratamatu kvartslia eraldamise vajadus, kuna vastasel korral saaksime liiga väikese pehmendusvõimega glaukoniitveepehmedaja.

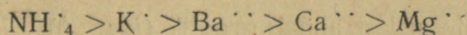
Kuumutamine kõrgematel temperatuuridel nõrgendab glaukoniidi magnetilisi omadusi ja need kaovad täielikult raud-II-ühendite oksüdeerimisega õhus kuumutamisel.

3) Töötlamine laboratoorset tüüpi Dorr'i klassifikaatoriga andis glaukoniitliiva, milles oli veel 11,5—11,7% peeneteralist alla 0,25-mm-se teraläbimõõduga fraktsiooni. On päris kindel, et normaalse pikkusega klassifikaatoriga, järelepsuvee hulga ja sissejuhtimise koha, kallaku ja käigu sageduse reguleerimisega võib saavutada märksa paremaid tulemusi.

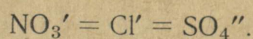
4) Glaukoniit muutub peptisatsioonikindlaks 700° C kuumutus temperatuuril.

5%-lise naatriumhüdrosüüdi-lahusega töötlemine ja sellele järgnev kuumutamine 300—320° C t°-l annab glaukoniidile küllaldase peptisatsioonikindluse.

5) Teostatud sissevahetuskatsed Na-glaukoniidiga NH_4^+ -, K^+ -, Ba^{++} -, Ca^{++} - ja Mg^{++} -ioonidega andsid tasakaalureaktsioonidena järgmise liitroopse rea:



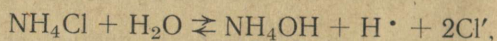
6) Teostatud sissevahetuskatsed Na-glaukoniidiga, mida mõjustati tugevate hapete magneesiumsooladega, andsid kõik võrdsed tulemused:



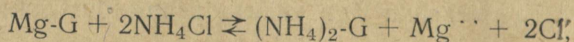
Magneesiumi-ioonide sissevahetus glaukoniiti ei olene tugeva happe radikaalist.

7) Süsteemides $\text{Ca-G} + \text{NaCl}$ ja $\text{Mg-G} + \text{NaCl}$ on võrdse naatriumi-ioonkontsentratsiooni puhul magneesiumi-ioonid naatriumi-ioonide poolt kergemini väljavahetatavad kui kaltsiumi-ioonid.

8) Süsteemides $\text{Ca-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ja $\text{Mg-G} + \text{NH}_4\text{Cl}$ on magneesiumi-ioonid ammoniumi-ioonide poolt samuti kergemini väljavahetatavad kui kaltsiumi-ioonid, kuid erinevus naatriumi-ioonidega võrreldes on palju suurem. Tingitud võib see olla ammoniumkloriidi hüdroolüüsist



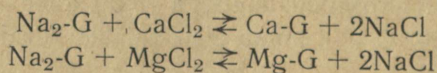
milline tasakaal nihkub sel määral paremale poole, mil määral toimub lahusest vesiniku-ioonide vahetus glaukoniidisse magneesiumi-ioonide vastu. Seega suureneb lahuses hüdroksüül-ioonide kontsentratsioon ja on võimalus, et lahuses tekib dissotsieerumata magneesiumhüdroksüüd, mis vähendab tasakaalureaktsioonis



magneesiumi-ioonkontsentratsiooni lahuses. Selle tagajärjel tasakaal nihkub NH_4 -glaukoniidi tekkimise suunas.

9) Punktis 5 toodud katseandmed näitavad, et magneesiumi-ioonide sissevahetus on tasakaalureaktsioonides võrdse kontsentratsiooni puhul väiksem vastavast kaltsiumi-ioonide sissevahetusest. Kuid katsetes, kus teostati väljavahetuvate naatriumi-ioonide pidevat eemaldamist tasakaalust värske lahuse pealejooksmise teel, on kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonide sissevahetus peaaegu võrdne.

10) Katsete tulemused, kui lahuses esinevad samaaegselt kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonid, näitavad, et primaarselt kulgevatele reaktsioonidele



järgneb veel sekundaarne reaktsioon



Eriti selge ülevaate sellest annab graafik (joon. 6).

Tuleb teha järeldus, et kaltsiumi-ioonid vahetuvad glaukoniidisse püsivamalt stabiilsemalt kui magneesiumi-ioonid, kuid seejuures ekvivalentsetes hulkades, nagu on toodud punktis 9.

11) Kuumutamine kuni 600°C t° -l umb. 20 min. jooksul ei mõjusta glaukoniidi väljavahetusvõimet. Kõrgemate temperatuuride puhul ja pike-mat aega kuumutamisel väheneb Na-glaukoniidi väljavahetusvõime, mis on tingitud glaukoniitliivas sisalduva kaltsiumkarbonaadi termilisest lagunemisest ja tekkinud kaltsiumoksüüdi lahustumisest. Kaltsiumoksüüdi lahustumise mõju veepehmendusvõime vähendamisel kaob üsna varsti 3—4-kordse regenereerimise või lahjendatud soolhappega mõjustamise järel, kuid normaalne veepehmendusvõime ei resuleeru siiski. Tuleb arvata tekkinud kaltsiumoksüüdi loistavat mõju glaukoniidile, mis vähendab üksikute glaukoniidiosakeste poorsust, aktiivset pinda.

12) Glaukoniidi väljavahetusvõime on väheolenev glaukoniiditerakete suurusest. Sellest järeldub, et glaukoniit omab suure aktiivse pinnaga poorset struktuuri.

13) Naatriumhüdroksüüdiga töötlemine ja kuumutamine $300\text{—}320^{\circ}\text{C}$ t° -l tõstab glaukoniidi väljavahetusvõimet, mis jääb püsima korduvatel regenereerimistel. Väljavahetusvõime tõus on olenevalt mõjustamiseks kasutatava naatriumhüdroksüüdi kontsentratsioonist 5,3%-lise naatriumhüdroksüüdi-lahuse puhul umb. 70%. Kuumutustemperatuur ei tohi pärast naatriumhüdroksüüdi-lahusega töötlemist tõusta üle 320°C . Kõrgematel temperatuuridel tuleb eeldada naatriumhüdroksüüdi loistavat mõju, sest veepehmendusvõime langeb tunduvalt.

14) Töötlemine naatriumhüdroksüüdi-lahusega pärast kuumutamist ei suurenda glaukoniidi väljavahetusvõimet.

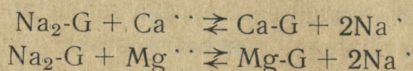
15) Glaukoniit-veepehmedaja suurendatud pehmendusvõime, mis saavutati töötlemisel naatriumhüdroksüüdi-lahusega, ei ole hapete vastu püsiv. Normaalse pehmendusvõimega (220 resp. 246 tonn^o) glaukoniit-veepehmedaja resuleerub lahjade hapetega mõjustamisel.

16) H-glaukoniit omab Na-glaukoniidiga võrdset väljavahetusvõimet, kuid selleks on vaja läbivoolava lahuse väiksemat läbivoolukiirust, mis näitab H-glaukoniidis vesiniku-ioonide suuremat stabiilsust võrreldes naatriumi-ioonidega Na-glaukoniidis.

17) 33-minutilise reageerimisaja vältel 18%-lise soolhappega 15°C t° -l läheb lahusesse ainult 0,044% K_2O . J. Anso (6) uurimiste põhjal läheb peenestatud glaukoniidi mõjustamisel vesivannil soojendades vesilahusesse 1-tunnise reageerimisaja vältel 0,14% K_2O . Nähtavasti on glaukoniidi lahustuvus tema peenusastmest.

18) Kasutades regenereerimiseks naatriumkloriidi- ja soolhappelahuse segusid, saame pehmendatud vee happese reaktsiooniga, mille $pH < 2$. See näitab, et vesiniku-ioonid vahetuvad regenereerimislahusest glaukoniidisse stabiilsemalt ja suuremal hulgal kui naatriumi-ioonid.

19) Veepehmdusvõime määramise katsed teostati Na-glaukoniidi puhul pehmendatava vee läbivoolukiirusega 13,4 meetrit tunnis ehk 13,4 m³ ühe m² kohta tunnis. Vastavate normide kohaselt on vastuvõetav veel kiirus 7 meetrit tunnis ehk 7 m³ ühe m² kohta tunnis (4). Nagu katselise osa kokkuvõttest jäeldub, ei jäta vahetusreaktsioonide



kulgemise kiirus katsetes kasutatud pehmendatava vee läbivoolukiiruse juures midagi soovida, kuna veepehmdusvõime ületamisel saavutab läbivoolanud vesi kiiresti oma standardkalkuse.

20) Kokkuvõttes toodut arvestades on Eesti NSV-s leiduvast glaukoniitliivast valmistatav ioonvahetaja rakendatav heade tulemustega tehniliseks otstarbeks, kalkide toitevete pehmdamiseks.

Kasutatud kirjandus.

1. Гордон, И. Л., Водоприготовление в теплоэнергетическом хозяйстве. Госэнергоиздат (1940).
2. Дуров, С. А., Известия Академии Наук СССР, № 1 (1947).
3. Жуковский, Г. Ю., Келер, К. И., Антонович, Н. К., Методы исследования керамических материалов. Государственный Исследовательский Керамический Институт (1939).
4. Соловей, З. М., Водоподготовка для котельных установок (1947).
5. Шкроб, М. С., Водоподготовка. Госэнергоиздат (1941).
6. Anso, J., Glaukoniit kaalisoola allikana. RK „Teaduslik Kirjandus“ (1947).
7. Gruner, J. W., The structural relationship of Glauconite mica. Am. Mineral. 20 699—714 (1935).
8. Hallimond, A. F., Über Glaukonit vom Grünsand bei Lewes Sussex. Mineral, Magazine 19, 330—333 (1920).
9. Kalviste, J., Glaukoniitliiva kasutamisest veepehendamisainena. Tehnika Ajakiri nr. 11 (1935).
10. Kirret, O., Vilbok, H., Eesti glaukoniitliiv veepehendamajana. Tehnika Kogumik nr. 1 (1946).
11. Stumper, R., Speisewasser und Speisewasserpflege im neuzeitlichen Dampfkraftbetrieb (1931).

Глауконит Эстонской ССР как водоумягчитель.

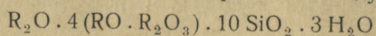
Резюме.

Задачей настоящей работы являлось изучение обменно-поглощительной способности эстонского глауконитового песка, в зависимости от способа его химической и термической обработки, причём имелось в виду использовать результаты исследования в целях разработки технологического процесса производства глауконитового водоумягчителя для очистки жёстких питательных вод для паровых котлов.

В Эстонской ССР минерал глауконит залегает совершенно отдельным слоем и содержит в виде примеси только кварцевый песок и, в небольших количествах, мергель и глину.

Слои глауконитового песка обнажаются вместе с известняками на всём протяжении побережья Северной Эстонии, уменьшаясь по толщине с запада на восток.

На основании произведённого нами количественного химического анализа состав глауконита, находящегося в Эстонской ССР, выражается следующей формулой:



При этом в обменно-поглощительных реакциях происходит обмен ионов Ca^{++} и Mg^{++} из исходного глауконита на ионы Na^+ и H^+ , тогда как K^+ , входящие в состав глауконита, не способны к обмену.

Для отделения глауконитового минерала от пустой породы — кварцевого песка, оказалось возможным с успехом применить магнитное обогащение.

В результате опытов, произведённых в Ленинградской лаборатории „Механобра“ с помощью ленточного магнитного сепаратора типа „Рapid“, содержание кварцевого песка в глауконите оказалось возможным снизить с 15% до 2%.

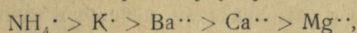
Прокаливание при высоких температурах (свыше 400°) ослабляет магнитные свойства глауконита, которые совершенно исчезают, вследствие окисления двухвалентного железа, при продолжительном прокаливании.

Непосредственное использование обменно-поглощительной способности природного глауконитового песка для практических целей — очистки жёстких вод — невозможно, вследствие содержания мелкозернистой фракции и пептизации глауконита. Удаление мелкозернистой фракции сухим просеиванием не полно, так как тонкая фракция сильно сцементирована с крупнозернистым глауконитом глиной и мергелем. Поэтому в настоящей работе разделение было проведено с помощью классификатора Дорра лабораторных размеров, при отношении между глауконитовым песком и водой 1:10.

Полученные результаты можно считать в общем удовлетворительными, тем более что в условиях работы с классификаторами промышленных размеров можно с уверенностью ожидать ещё лучших результатов.

Глауконит становится устойчивым к пептизации после 20-минутной прокалики при 700 °С. Точно также устойчивый к пептизации глауконит можно получить обработкой 5%-ным раствором едкого натра и последующей прокаликой при 300 °С.

Опыты обменного поглощения Na-глауконитом ионов NH_4^+ , K^+ , Ba^{++} , Ca^{++} и Mg^{++} , в условиях равновесия, привели к лиотропному ряду:



который характеризует поглощаемость соответствующих ионов глауконитом и заменяемость в нём ионов Na. При этом опыты с магниевыми солями сильных кислот, как то: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 и MgCl_2 , показали, что обменное поглощение ионов магния и заменяемость в нём ионов Na не зависят от радикала сильной кислоты. Оказалось также, что в системах $\text{CaG} + \text{NaCl}$, $\text{MgG} + \text{NaCl}$ и $\text{CaG} + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{MgG} + \text{NH}_4\text{Cl}$, при одинаковой концентрации ионов натрия, ионы магния легче обмениваются на ионы натрия, чем ионы кальция, т. е. наблюдается явление, обратное вышеописанному.

В опытах, при которых замещаемые ионы Na непрерывно удалялись из равновесия, с помощью постоянного притока свежего раствора, поглотительная способность глауконита в отношении ионов как кальция, так и магния, оказалась одинаковой. Это наблюдалось в случае чистых растворов кальция или магния. Если же в растворе находились одновременно ионы обоих металлов, за первичной реакцией обменного поглощения следовала вторичная, при которой ионы Ca^{++} замещали в возникшем в результате первичной реакции Mg-глауконите ионы Mg^{++} , переходившие в раствор. Это следует из того, что во всех проведённых опытах, в случае превышения обменно-поглотительной способности Na-, а также H-глауконита, концентрация ионов Mg^{++} в протекавших растворах сначала поднималась выше стандартного значения их концентрации в начальном растворе, а затем постепенно падала до уровня концентрации стандартного раствора.

Результаты вышеприведённых опытов показывают, что ионы кальция поглощаются глауконитом прочнее, стабильнее, чем ионы магния, хотя обменное поглощение каждого из них из чистых растворов в отдельности одинаково.

20-минутное прокалывание при температуре до 600° С, необходимое для достижения устойчивости в отношении пептизации, не влияет на обменно-поглотительную способность глауконита. Однако, при нагреве свыше 600° С обменно-поглотительная способность понижается, что обусловлено отчасти растворимостью CaO , возникающего при термическом разложении CaCO_3 , содержащегося в глауконите. Обусловленное частичным растворением окиси кальция понижение поглотительной способности исчезает после 3–4-кратного регенерирования или после обработки разбавленной соляной кислотой, но всё же поглотительная способность не поднимается уже до нормального уровня, соответствующего глаукониту, прокалённому при температуре ниже 600° С. Это, несомненно, свидетельствует о разрушительном действии окиси кальция на глауконит, выражающемся в нарушении его структуры, причём уменьшается пористость отдельных частиц глауконита, и понижается активная поверхность их. Опыты определения смягчительной способности отдельных фракций, различавшихся диаметром частиц, показали весьма небольшое увеличение смягчительной способности с уменьшением диаметра частиц, которое во всяком случае далеко не пропорционально соответствующему увеличению поверхности их при одинаковом весе. Отсюда следует, что глауконит обладает пористой структурой с большой активной поверхностью, причём обмениваемые ионы и молекулы воды могут свободно двигаться в его порах.

Обработка глауконита едким натром и последующая прокалика при 300–320° С увеличивают обменно-поглотительную способность глауконита, причём она остаётся не-

изменной и при повторных регенерированиях. Увеличение обменно-поглощительной способности зависит от концентрации едкого натра, причём в случае 5%-го раствора достигает около 70%; начиная отсюда, подъём происходит уже медленнее и становится совсем незначительным, начиная с концентрации в 10%. Температура прокалики, однако, после обработки едким натром не должна превышать 320°С, так как при более высоких температурах следует считаться с разрушающим действием едкого натра, которое приводит к значительному падению умягчительной способности. К тому же нагревание до более высоких температур и не нужно, так как при нагреве глауконита при 300—320°С он приобретает достаточную устойчивость в отношении пептизации. Обработка раствором едкого натра уже прокалённого глауконита не увеличивает его обменно-поглощительной способности. Повышенная обменно-поглощительная способность, полученная в результате обработки раствором едкого натра, не устойчива в отношении слабых кислот, в результате воздействия которых глауконит получает снова свою нормальную умягчительную способность.

Н-глауконит обладает равной обменно-поглощительной силой с натриевым глауконитом, но требует меньших скоростей фильтрации растворов, что указывает на большую стабильность связи водородных ионов в Н-глауконите, по сравнению с ионами натрия в Na-глауконите. Это подтверждается также и опытами со смесями растворов NaCl и HCl в разных пропорциях, применёнными в качестве регенерирующих растворов, причём в результате получается Н-глауконит.

Соответственно обработке получены следующие значения умягчительной способности:

| | |
|---|--------------------|
| 1. Стандартный глауконитовый песок с содержанием 15% кварцевого песка (фракция 0,25—0,84 мм) | 220 т ⁰ |
| 2. Стандартный глауконитовый песок, после обработки 5%-ным раствором NaOH и прокалки при 300 °С | 360 т ⁰ |
| 3. Магнитно-обогащённый глауконит с 2% SiO ₂ (фракц. 0,25—0,84) | 246 т ⁰ |
| 4. Магнитно-обогащённый глауконит (фракция 0,30—0,59) | 252 т ⁰ |
| 5. Магнитно-обогащённый глауконит (фракц. 0,25—0,84), после обработки 5%-ным раствором NaOH | 416 т ⁰ |

Если мы сравним умягчительную способность натриево-глауконитового водоумягчителя, полученного из стандартного глауконитового песка, с умягчительной способностью продукта, полученного путём магнитного обогащения и обработки 5%-ным раствором NaOH, то увидим подъём водоумягчительной способности на 90%.

Опыты по определению умягчительной способности Na-глауконита проводились при скоростях фильтрации в 13,4 метра в час или 13,4 м³/м² час. Соответствующими нормами допускается скорость не свыше 7м/час. Как показывают результаты, скорость реакции обменного поглощения, в случае вышеупомянутых скоростей фильтрации, не оставляет желать ничего лучшего, но, конечно, после превышения умягчительной способности жёсткость фильтрата быстро возвращается к своему стандартному значению.

В конце работы приведены описание и схема технологического процесса.

Sisukord.

| | Lk. |
|--|-----|
| Essõna | 3 |
| I. Sissejuhatus | 5 |
| II. Glaukoniitliiv | 11 |
| III. Katseline osa | 16 |
| 1. Glaukoniitliivade sõelanalüüsid ja katsed Dorr'i klassifikaatoriga | 16 |
| 2. Magnetiline separatsioon | 17 |
| 3. Glaukoniidi peptisatsiooni olenevus kuumutustemperatuurist ja mõjustamiseks kasutatava NaOH kontsentratsioonist kuumutustemperatuuril 300° C. | 18 |
| 4. Süsteemide Na ₂ -G + KCl, Na ₂ -G + NH ₄ Cl, Na ₂ -G + CaCl ₂ , Na ₂ -G + MgCl ₂ , Na ₂ -G + BaCl ₂ tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütahuste kontsentratsioonist | 19 |
| 5. Süsteemide Ca-G + NaCl, Ca-G + NH ₄ Cl, Mg-G + NaCl, Mg-G + NH ₄ Cl tasakaalud olenevalt lisatud elektrolüütahuste kontsentratsioonist | 20 |
| 6. Na-glaukoniidist naatriumi-ioonide väljavahetus kaltsiumi- ja magneesiumi-ioonidega | 22 |
| 7. Glaukoniidi veepehmenusvõime olenevus kuumutuskestusest, -temperatuurist ja glaukoniiditerade läbimõõdust | 25 |
| 8. Na-glaukoniidi veepehmenusvõime olenevus mõjustamiseks kasutatava naatriumhüdrosüüdi-lahuse kontsentratsioonist ja kuumutustemperatuurist | 27 |
| 9. H-glaukoniit ja selle pehmenusvõime määramine | 30 |
| IV. Orienteeriv tehnoloogiline protsess glaukoniit-veepehmedaja tööstuslikuks tootmiseks | 34 |
| V. Kokkuvõte | 39 |
| Kasutatud kirjandus | 43 |
| Глауконит Эстонской ССР как водоумягчитель | 44 |

Vastutav toimetaja
O. Kirret.

Tehniline toimetaja
H. Seletus.

Ladumisele antud 15. II 49. Trük-
kimisele antud 9. IV 49. Paber-
kaust 67 × 95. 1/16. Trükipoog-
naid 3 + lisa 2/8. Autoripoog-
naid 2,36. Arestuspoognaid 2,92.
MB00196. Laotihedus trpg. 45 200.
Tiraaž 1000. Trükikoja tellimus
nr. 254. Trükikoda „Noor-Eesti“,
Tartu, Kastani 38.

Hind rbl. 4,30

Х. Вилбок, Глауконит Эстон-
ской ССР как водоумягчитель.

На эстонском языке.

Эгосиздат „Научная Литера-
тура“, Тарту.

50k.

TÜ RAAMATUKOGU



10300014533436

RBL. 4.30

A-16089
i

49 100_a