

С. П. КАМЕЦКИЙ

**МЕТОДЫ ПОЛЕВОГО
ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
БОКСИТОВ**

ГОСТЕОЛТЕХИЗДАТ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

С. П. КАМЕЦКИЙ

МЕТОДЫ ПОЛЕВОГО ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОКСИТОВ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЕ НЕДР
МОСКВА 1957

В настоящей работе дано подробное описание метода диагностики бокситов в полевых условиях, указаны необходимые реактивы и оборудование и приведены результаты применения этого метода к анализу бокситов и других горных пород.

Метод заключается: 1) в количественном определении свободного глинозема и 2) в количественном определении кремнезема и общего содержания глинозема в породе.

По данным метода можно дать заключение о принадлежности данной породы к бокситам и судить о качестве боксита. Вместе с тем он отличается простотой выполнения, достаточной производительностью, обладает необходимой точностью и не требует сложного оборудования.

Указанный метод может быть с успехом применен при поисковых и съемочных работах, а также для экспресс-анализов при разведке. Кроме того, он может найти применение для попутных поисков бокситов в процессе бурения на осадочные железные руды, нефть, каменный уголь и др.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Для решения задачи по расширению сырьевой базы алюминиевой промышленности согласно Директивам XX съезда КПСС в шестой пятилетке намечается большой объем работ по поискам и разведке бокситовых месторождений. При проведении этих работ, особенно в новых районах, большое значение приобретает возможность достаточно точного определения боксита в полевых условиях.

Как известно, боксит представляет собой осадочную горную породу, основными компонентами которой являются минералы гидрата глинозема (тригидратного — гидраргиллит и моногидратного — бёмит и диаспор), минералы железа и титана. В том или ином количестве в бокситах присутствует основная вредная примесь — кремнезем.

Несмотря на своеобразие минерального состава, бокситы в ряде случаев бывают весьма трудно различимы по внешним признакам. Характерные разновидности боксита с бобовой структурой встречаются далеко не во всех месторождениях. Обычно бокситы весьма разнообразны по внешнему виду, структуре, твердости и цвету. В ряде случаев они макроскопически весьма трудно отличимы от железных руд, углистых и глинистых сланцев, каолиновых глин, некоторых разновидностей песчаников и даже эффузивных пород. Поэтому определение бокситов по внешнему виду при проведении геолого-съемочных и поисковых работ, особенно в новых районах, представляет довольно значительные трудности даже для опытных исследователей бокситовых месторождений.

В настоящее время предложено несколько методов быстрой диагностики боксита, основанных на различных принципах: на определении потери при прокаливании, на термоанализе и дегидратации. Предлагалось также определение отдельных компонентов, сопровождающих глинозем. Следует указать, что все эти методы могут дать только косвенное определение боксита. Точность определения обычно зависит от ряда обстоятельств и в первую очередь от состава исследуемого материала.

Наиболее точным методом, позволяющим дать вполне определенное заключение о принадлежности той или иной породы к бок-

ситам, является определение содержащихся в ней глинозема и кремнезема или свободного глинозема, не связанного в алюмосиликатных минералах, химическим путем.

Применение для этой цели обычных методов химического анализа при проведении геолого-съемочных и поисковых работ в ряде случаев невозможно из-за отсутствия лабораторий. Вследствие этого большое значение приобретают методы упрощенных анализов, позволяющие определить бокситы без сложного лабораторного оборудования. К их числу относится метод определения тригидрат-бокситов, предложенный С. П. Камецким и разработанный Е. В. Копченовой и В. Н. Карюкиной [3]. Метод основан на растворимости тригидратного глинозема в едкой щелочи NaOH и на последующем количественном определении окиси алюминия, перешедшей в раствор. Однако применение этого метода для определения бокситов, содержащих минералы моногидратного глинозема, связано с значительными трудностями.

Предлагаемый новый метод разработан в ВИМСе С. П. Камецким и изложен с некоторыми добавлениями А. П. Бочаровой по материалам и личным указаниям С. П. Камецкого. Этот метод может быть с успехом применен для определения бокситов как тригидратного, так и моногидратного типов, а также для определения глубоко метаморфизованных разновидностей их, содержащих корунд и хлоритовид. Метод состоит из двух этапов: 1) определение свободного глинозема (избытка глинозема над кремнеземом), позволяющее судить, является ли данная порода бокситом, и 2) определение количественного содержания кремнезема и глинозема в породе, позволяющее судить о качестве боксита.

Указанный метод прост, не требует сложного оборудования и отличается достаточной производительностью. Он может быть с успехом применен для массового определения бокситов при поисковых и съемочных работах, а также для экспресс-анализов при разведке с целью диагностики и предварительного суждения о качестве бокситов непосредственно в процессе бурения. Применение рассматриваемых методов будет способствовать более правильному опробованию рудных пластов и приведет к сокращению количества дорогостоящих кондиционных химических анализов. Суждение о составе рудных пластов непосредственно в процессе бурения может способствовать выбору более правильного направления разведочных работ.

Кроме этого, предлагаемый метод может найти широкое применение для попутных поисков боксита в процессе бурения на осадочные железные руды, нефть, каолиновые глины, каменный уголь и др. Проведение массовых определений свободного глинозема при этих работах может способствовать выявлению новых бокситоносных районов.

Руководитель бокситовой группы ВИМСа: *Горецкий Ю. К.*

ВВЕДЕНИЕ

При переработке бокситов по способу Байера выщелачивается только свободный глинозем, являющийся важнейшей составной частью боксита и обуславливающий его качество. Глинозем, связанный с кремнеземом, переходит в осадок в виде алюмосиликата натрия, который содержит две молекулы двуокиси кремния на одну молекулу окиси алюминия. Если в боксите имеется и свободный кремнезем в виде халцедона, опала или кварца, то, кроме глинозема, связанного с кремнеземом, в минералах содержится и некоторое количество свободного глинозема в виде алюмосиликата натрия.

Аналогичный процесс происходит при сплавлении бокситов с твердым 80% едким кали (ГОСТ 4203—48). Связанный и свободный кремнезем образует с глиноземом труднорастворимый алюмосиликат калия. В отличие от алюмосиликата натрия, выпадающего при разложении бокситов по способу Байера, он содержит две с половиной молекулы двуокиси кремния на одну молекулу окиси алюминия. Остальная часть глинозема образует с едким кали легкорастворимый алюминат калия и может быть определена весовым или объемным путем.

Эти свойства бокситов были положены в основу предложенного С. П. Камецким метода определения в них свободного глинозема.

Ниже приводится подробное описание и объяснение этого метода на конкретных примерах в расчете на то, чтобы метод был доступен для химиков с небольшим опытом работы.

В табл. 1 приведены результаты определения этим методом свободного глинозема в пяти образцах стандартных промышленных бокситов и в двух образцах каолинов.

Кроме процентного содержания глинозема и кремнезема в породах (колонка I), их модулей (колонка II), свободного глинозема, определенного сплавлением пород с едким кали (колонка IV), и содержания кремнезема в алюминатных растворах, выщелоченных из сплавов (колонка V), в таблице указаны количества свободного глинозема, теоретически извлекаемого по методу

Таблица 1

I		II	III	IV	V	
% содержание		Модуль $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	Свободн. Al_2O_3 , теор. извлеч по Байеру	Свободн. Al_2O_3 , определ. спек. с КОН	SiO ₂ в алю- минате, вы- щелоч. из сплава	
Al_2O_3	SiO ₂					
по данным химанализов						
Бокситы Каолины	64,64	2,20	29,1	62,67	62,55	0,97
	61,00	8,02	7,1	54,18	56,39	1,07
	87,70	9,65	7,0	59,50	60,50	1,24
	40,11	11,65	3,5	30,51	34,85	0,99
	41,71	14,60	2,9	29,31	32,93	1,54
	29,93	47,43	0,63	0,00	1,25	6,25
	19,21	63,79	0,30	0,00	0,85	29,54

Байера из испытанных пород (колонка III). Из сопоставления данных III и IV колонок вытекает, что сплавлением бокситов с твердым едким кали можно определить в бокситах свободный глинозем, извлекаемый по методу Байера, и, таким образом, выявить бокситы среди других алюмосодержащих пород. Правда, результаты определения свободного глинозема методом спекания с едким кали несколько завышены, но это не имеет существенного значения, так как завышение незначительно и метод предлагается не для аналитических целей, а для распознавания и выявления бокситов в условиях поисковых работ.

Причина получения завышенных результатов заключается в отмеченном уже различии молекулярного отношения окиси алюминия к двуокиси кремния в алюмосиликатах натрия и калия, образующихся при разложении бокситов по методу Байера и сплавлении их с едким кали. Другими словами, в алюмосиликате натрия одна весовая часть кремнезема связывает 0,85 частей глинозема, а в алюмосиликате калия 0,68 весовых частей глинозема. Благодаря этому в алюминате калия, выщелоченном из сплава боксита с едким кали, оказывается больше свободного глинозема, чем в растворе алюмината, полученного из того же боксита при разложении последнего по способу Байера.

Некоторое завышение обусловлено также частичным растворением или разложением алюмосиликата калия при выщелачивании алюмината из сплава. О том, что при выщелачивании алюмината из сплава происходит частичное растворение или разложение алюмосиликата калия, свидетельствует наличие кремнезема в растворах алюмината во всех испытанных пяти образцах промышленных бокситов.

Согласно ГОСТ 972—50 бокситы, применяемые в производстве окиси алюминия, электрокорунда, глиноземного цемента, плавящихся огнеупоров и огнеупоров для мартеновских печей, должны содержать не менее 37% глинозема при модуле не ниже 2,1. Отсюда вытекает, что в стандартных промышленных бокситах содер-

жание кремнезема не должно превышать 17,6%, а содержание свободного глинозема, извлекаемого по методу Байера,—22%.

Таким образом, если в породе после сплавления ее с едким кали окажется около 25% свободного глинозема, то геолог вправе предположить, что это промышленный боксит, при условии, что разложение было произведено правильно и для сплавления взято не больше чем четырехкратное количество 80%-го едкого кали.

Качество бокситов как сырья для производства окиси алюминия и применения их в других отраслях промышленности зависит не только от содержания в них свободного глинозема, но и от содержания кремнезема. Бокситы, перерабатываемые по методу Байера, не должны содержать кремнезема больше 4—5%. Поэтому для составления более полной характеристики бокситов С. П. Камецким был предложен другой метод полевой их диагностики, основанный на объемном определении общего содержания глинозема и кремнезема из одной навески без предварительного их разделения.

Если известно содержание глинозема и кремнезема в бокситах, то содержание свободного глинозема, который выщелачивается при разложении их по методу Байера, может быть вычислено. Для этого содержание кремнезема в % следует умножить на 0,85 и полученное произведение вычесть из общего содержания глинозема. Разность дает содержание свободного глинозема, извлекаемого из бокситов по методу Байера.

Для вычисления теоретического содержания свободного глинозема, извлекаемого из бокситов спеканием с КОН, производится тот же расчет, но содержание кремнезема умножается на 0,68. В результате испытания боксита этим методом геолог получает данные, необходимые для характеристики и технологической оценки боксита, а именно: процентное содержание глинозема и кремнезема, модуль боксита и количество окиси алюминия, которое может быть извлечено при переработке на окись алюминия по методу Байера. Ниже приводится описание методов полевой диагностики бокситов, предложенных С. П. Камецким, и ход анализа.

1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ГЛИНОЗЕМА

Метод основан на том, что при спекании боксита с четырехкратным количеством 80%-го едкого кали, при температуре не выше 250°C, свободный глинозем превращается в алюминат, который растворяется при выщелачивании спека водой.

Глинозем, связанный с кремнеземом, образует при этом труднорастворимый алюмосиликат калия.

Сущность метода заключается в следующем. Навеску тонкоизмельченной породы сплавляют в никелевом или железном тигле с четырехкратным количеством твердого 80%-го едкого кали при температуре 200—250°C*, сплав выщелачивают 15%-м раствором

* Сплавление с едким кали и образование алюминатов происходит при более низкой температуре, чем с едким натром.

хлористого калия, отфильтровывают нерастворимый осадок, фильтрат подкисляют соляной кислотой и в полученном растворе определяют титрованием едкой щелочью избыточную свободную кислоту и общую кислотность (сумму свободной и связанной с алюминием кислот). Содержание окиси алюминия вычисляют по разности количества едкой щелочи, израсходованной на титрование общей кислотности, и свободной кислоты.

Свободную кислоту определяют по Гацу и Гартлебу. К испытуемому солянокислому раствору прибавляют избыток нейтрального оксалата калия для перевода алюминия в комплексный оксалат и титруют едкой щелочью с бромтимоловым синим в качестве индикатора. Нейтрализация кислоты заканчивается, когда появляется голубое окрашивание, переходящее в синее после прибавления 1—2 капель 0,1 н. едкой щелочи. Цвет бромтимолового синего при $pH=5$ —желтый, при $pH=6$ —зеленый, при $pH=7$ —голубой, при $pH=8$ —синий.

Общую кислотность определяют титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина как индикатора без добавки оксалата.

Растворы хлористого алюминия, полученные из сплавов бокситов с едким кали, содержат некоторое количество кремнезема в виде золя. При титровании этих растворов по рекомендованному Кольцофом способу получаются завышенные результаты, причем расход едкой щелочи возрастает с увеличением содержания кремнезема в растворе. Это объясняется тем, что после осаждения окиси алюминия избыточная щелочь реагирует с кремнеземом и окисью алюминия, образуя силикат и алюминат натрия, в результате взаимодействия которых осаждается труднорастворимый алюмосиликат натрия, увлекая из раствора некоторое количество щелочи, необходимое для образования этого соединения. Так как алюмосиликат имеет нейтральную реакцию, то при обратном титровании кислота нейтрализует только избыточную щелочь, но не действует на алюмосиликат.

Однако объемным методом можно получить вполне удовлетворительные результаты, если титрование производить в условиях, которые хотя не исключают полностью, но до некоторой степени затрудняют образование алюмосиликата натрия. Они сводятся к следующему:

1. Титрование следует производить при комнатной температуре с 4—5 каплями 1% раствора фенолфталеина.

2. Раствор должен содержать в 50 мл не больше 0,04—0,05 г Al_2O_3 .

3. Необходимо титровать медленно, при сильном перемешивании раствора, особенно, когда окись алюминия начинает выпадать и появляется помутнение раствора.

4. Следует титровать до отчетливо розового окрашивания, устойчивого в течение 2—3 минут, и новую каплю едкой щелочи нужно прибавлять, когда исчезнет розовое окрашивание, произведенное предыдущей каплей.

5. Едкая щелочь должна быть свободна от углекислоты. Вода для разбавления концентрированной едкой щелочи тоже не должна содержать углекислоты. Разбавленную щелочь необходимо хранить так, чтобы углекислота воздуха не могла проникать в нее.

6. Если едкая щелочь содержит соду, целесообразно прекратить титрование, когда оно подходит к концу, т. е. когда розовое окрашивание начинает медленно исчезать, и кипятить раствор 2—3 минуты, затем охладить его и, добавив еще 2—3 капли фенолфталеина, закончить титрование.

Этот метод позволяет с достаточной точностью определить свободный глинозем в бокситах, если спекание навески пробы производить не более чем с четырехкратным количеством едкого кали при температуре не выше 250° .

Ошибка при содержании в боксите 20—50% свободного глинозема достигает минус 5% относительных, что вполне удовлетворительно при полевой диагностике бокситов.

Для выполнения анализов этим методом необходимы:

1. Кали едкое 80% *
2. Калий хлористый—раствор 15%
3. Калий щавелевокислый
4. Натр едкий — 0,1 н. титрованный раствор
5. Кислота соляная уд. в. 1,19
6. Кислота соляная — 0,1 н. титрованный раствор
7. Фенолфталеин 1% спиртовый раствор
8. Бромтимоловый синий 0,05% раствор в 20% спирте
9. Конго — бумажка
10. Техноаналитические весы с разновесом
11. Никелевые или железные тигли с крышками емк. 40—50 мл
12. Никелевые палочки к тиглям
13. Термостат. Термостатом может служить любая жестяная коробка, выложенная внутри асбестом. Сверху коробка покрывается листом асбеста или жести с отверстием для термометра.
14. Термометр на $300^\circ C$.

ХОД АНАЛИЗА

0,5 г тонко измельченной породы помещают на дно никелевого тигля, приливают из капельницы 8—10 капель воды** и тщательно

* ГОСТ 4203—48.

** Расплавленный гидрат едкого кали плохо смачивает сухие пробы многих тонко измельченных пород. После прибавления к этим породам небольшого количества воды получаются однородные, лишенные комков смеси, которые можно легко размешать с расплавленным едким кали и полностью разложить небольшим количеством едкой щелочи при температуре, не превышающей $250^\circ C$. Количество прибавляемой воды зависит от природы испытуемой породы. Рыхлые каолины, глины и рыхлые разновидности бокситов требуют больше воды, чем плотные каменные разновидности бокситов и алуниты. Прибавлять воды больше, чем необходимо, не следует, так как излишек ее разбавляет щелочь и может при быстром нагреве вызвать ее закипание и разбрызгивание смеси.

перемешивают увлажненную пробу никелевой проволокой, затем прибавляют четырехкратное (не более 2 г) количество раздробленного на кусочки твердого 80 %-го едкого кали и, держа тигель щипцами, осторожно сплавляют на плитке или на слабом пламени газовой или спиртовой горелки, не допуская закипания щелочи и разбрызгивания пропитанной едким кали смеси по стенкам тигля.

Перемешав расплавленный гидрат едкого кали с навеской исследуемой породы, тигель закрывают крышкой и затем производят разложение породы в термостате при температуре 180—250° в течение часа. Во избежание закипания расплавленного гидрата едкого кали в течение первых пятнадцати минут разложение ведут при температуре 180—190° С, затем, еще раз перемешав содержимое тигля, усиливают подогрев термостата, чтобы в течение следующих тридцати минут разложение происходило при температуре 200—230° и в течение последних 15 минут при температуре 230—250°.

Охлажденный сплав выщелачивают в тигле подогретым до температуры 40—50° 15 %-м раствором хлористого калия. Щелочные вытяжки с взвешенным в них нерастворимым остатком и раствор хлористого калия, которым обмывались стенки и дно тигля, переносят через воронку в мерную колбочку емкостью в 100 мл, приливают после охлаждения воду до метки, перемешивают, дают отстояться остатку и фильтруют осветленный раствор через сухой фильтр в сухую мерную колбочку емкостью в 50 мл, доводя объем фильтрата до метки. Остаток раствора с осадком отбрасывают. Фильтрат переносят количественно в мерную колбу емкостью в 100 мл, прибавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина и крепкую соляную кислоту каплями до тех пор, пока не исчезнет малиновое окрашивание раствора, а выделившаяся гидроокись алюминия не растворится. Брошенная в раствор красная бумажка конго должна посинеть. Прибавив еще 4—5 капель соляной кислоты, колбу с раствором нагревают в кипящей водяной бане и несколько раз сильно взбалтывают с целью удаления углекислоты, мешающей при титровании с фенолфталеином. Углекислота практически удаляется после того, как прекратится выделение мелких пузырьков при помешивании раствора.

После удаления углекислоты раствор охлаждают, доливают до метки, перемешивают и приступают к определению свободной кислоты и окиси алюминия.

Определение свободной кислоты. В колбочке емкостью в 50—100 мл растворяют 1—1,5 г оксалата калия в 10—15 мл воды и добавляют 3—4 капли бромтимолового синего. Если раствор окрашивается в желтый цвет, добавляют титрованную едкую щелочь; если он окрашивается в синий цвет, добавляют титрованную соляную кислоту до голубой окраски, переходящей в синюю от одной капли 0,1 н. едкой щелочи. Затем в колбочку приливают 10 мл испытуемого солянокислого раствора и титруют свободную кислоту в окрашенном в желтый цвет растворе

0,1 н. едкой щелочью до устойчивого в течение 1—2 минут голубого окрашивания.

При определении свободной кислоты в солянокислых растворах, содержащих значительное количество кремневой кислоты в виде золя, голубое окрашивание неустойчиво. Оно постепенно приобретает зеленый оттенок вследствие медленного взаимодействия щелочи с соляной кислотой, адсорбированной кремнекислотой. Титрование таких растворов следует продолжить до получения окрашивания, устойчивого в течение 2—3 минут.

Для проверки и уточнения получаемых результатов к оттитрованному раствору приливают еще 10 мл солянокислого раствора и вновь титруют щелочью, как указано выше. Из полученных результатов вычисляют, сколько мл титрованного раствора едкого натра было израсходовано на нейтрализацию свободной кислоты в 10 мл анализируемого солянокислого раствора.

Определение окиси алюминия. К 10 мл солянокислого раствора в конической колбочке емкостью 100 мл добавляют 3—4 капли 1 %-го раствора фенолфталеина и титруют окись алюминия едким натром при сильном перемешивании, пользуясь указанием на стр. 8, до появления красно-малинового окрашивания, устойчивого в течение 2—3 минут.

Определив, сколько мл едкого натра израсходовано на нейтрализацию суммы свободной и связанной с алюминием кислоты в 10 мл солянокислого раствора, вычисляют процентное содержание окиси алюминия по формуле:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(m - n) \cdot a \cdot 0,425 \cdot P \cdot 100}{N}$$

где m — количество мл едкого натра, израсходованное на нейтрализацию свободной и связанной соляной кислоты;

n — количество мл едкого натра, израсходованное на нейтрализацию свободной кислоты;

a — содержание едкого натра в г в одном мл титрованного раствора едкого натра;

P — разбавление;

0,425 — количество Al_2O_3 , отвечающее одному г едкого натра.

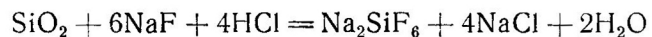
$$\text{Вычислено из соотношения } \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{6\text{NaOH}} = \frac{101,95}{240,03}$$

N — навеска образца в г.

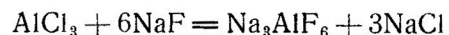
2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНЕЗЕМА В БОКСИТАХ

Метод основан на том, что при сплавлении боксита с шестикратным количеством едкого кали алюминий переходит в алюминат, а кремнезем в силикат калия, после чего алюминий и кремнезем определяются объемным методом без предварительного отделения друг от друга. Принцип метода определения алюминия

тот же, что и метода определения свободной окиси алюминия. Для определения кремнезема использована реакция между кремнеземом и фтористым натрием в кислой среде, которые образуют кремнефтористый натрий, плохо растворимый в присутствии избытка хлористого калия. Эта реакция сопровождается стехиометрическим расходом соляной кислоты и протекает согласно уравнению:



Присутствие алюминия в растворе не мешает определению кремнезема этим методом, так как хлористый алюминий с имеющимся в растворе избытком фтористого натрия и хлористого калия образует труднорастворимый натронный криолит:



который нейтрально реагирует с феноловым красным и фенолфталеином. Благодаря этому можно после перевода хлористого алюминия в криолит определить алкалиметрически избыточную кислоту и вычислить содержание кремнезема.

Сущность метода заключается в следующем. Тонко измельченную навеску боксита сплавляют в никелевом или железном тигле с твердым 80%-м едким кали при температуре 200—250°C. Для полноты разложения в этом случае пробу сплавляют не с четырехкратным, а с пяти- или шестикратным количеством едкого кали. Сплав растворяют в соляной кислоте, после чего солянокислый раствор вливают в 10% раствор едкого натра. В раствор переходят алюминий и кремнезем, а железо, титан, кальций и магний образуют нерастворимый остаток. К отфильтрованному раствору приливают соляную кислоту, пока выделившийся осадок вновь не растворится, и в алиquotных частях раствора определяют свободную кислоту, алюминий и кремнезем.

Свободную кислоту определяют титрованием едкой щелочью с бромтимоловым синим; после перевода алюминия в оксалатный комплекс алюминий определяют титрованием едким натром в присутствии фенолфталеина (но без оксалата калия) и кремнезем — титрованием едким натром избытка соляной кислоты, прибавленной в раствор для перевода кремнезема в кремнефтористый натрий в присутствии фтористого натрия и хлористого калия.

Метод пригоден для выявления промышленных бокситов в условиях поисковых работ.

В результате испытания боксита этим методом геолог получает все данные, необходимые для характеристики и технологической оценки боксита, а именно: процентное содержание окиси алюминия и кремнезема, модуль боксита и количество окиси алюминия, которое может быть извлечено при переработке данного боксита на окись алюминия по методу Байера. Как указано выше, последняя величина может быть высчитана; для этого нужно содержание кремнезема умножить на 0,85 и произведение вычесть

из общего содержания окиси алюминия. Разность дает содержание свободного алюминия, извлекаемого из боксита по методу Байера.

Метод дает приближенные результаты, которые пригодны лишь для качественной характеристики исследуемых бокситов и не могут быть использованы для подсчета запасов. Ошибки в определении общего содержания окиси алюминия и кремнезема могут достигать следующих пределов (табл. 2):

Таблица 2

Содержание компонентов	При содержании в боксите %	Предел наблюдаемых ошибок % относит.
Общее содержание Al_2O_3	20—50	—5
Общее содержание SiO_2	1—10	± 20
То же	20—50	—20

Потери алюминия и кремнезема происходят главным образом вследствие захватывания их осадком гидроокиси железа из щелочных растворов.

Несмотря на высокую относительную погрешность в определении кремнезема, этот метод позволяет безошибочно выявлять бокситы и дает возможность получать предварительную их технологическую оценку и классификацию. Так, например, если боксит, пригодный для переработки по Байеру, содержит 3—4% кремнезема, в данных анализа может быть допущена погрешность в $\pm 0,6—0,8\%$ абсолютных. Порода же, содержащая больше 20% кремнезема, не является бокситом и в таких случаях более высокая абсолютная погрешность в определении кремнезема для практических целей не существенна.

Употребляемые в анализе реактивы могут содержать примесь кремнезема, поэтому необходимо параллельно с анализами проводить глухой опыт со всеми реактивами и вносить соответствующие поправки при вычислении процентного содержания кремнезема и алюминия в породе.

Для определения кремнезема обязательно употреблять посуду парафинированную или изготовленную из пластмассы.

Для выполнения анализов этим методом необходимы следующие реактивы и аппаратура:

1. Кали едкое 80%
2. Калий хлористый
3. Калий щавелевокислый
4. Натр едкий
5. Натр едкий — 0,1 н. титрованный раствор
6. Натрий фтористый
7. Кислота соляная уд. в. 1,19
8. Кислота соляная — 0,1 н. титрованный раствор
9. Фенолфталеин 1% раствор спиртовый

10. Феноловый красный 0,1% раствор в 20% спирте
11. Бромтимоловый синий 0,05% раствор в 20% спирте
12. Конго бумажка
13. Аппаратура та же, что и для метода определения свободного глинозема (см. стр. 9). Кроме того, необходимы парафинированные стаканы или изготовленные из пластмассы емкостью 150 мл.

ХОД АНАЛИЗА

Тонко измельченную навеску боксита (0,5 г) сплавляют в никелевом или железном тигле с шестикратным количеством твердого 80%-го едкого кали. К охлажденному сплаву приливают около 5 мл воды, нагревают на водяной бане и с помощью промывалки и стеклянной палочки с резиновым наконечником осадок с раствором переносят в стаканчик емкостью в 100 мл. Приставшие ко дну и стенкам тигля частички нерастворимого остатка удаляют посредством 3—5 мл 0,1 н. соляной кислоты. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не растворятся все твердые частицы. Затем тигель обмывают водой и каплями приливают в стаканчик крепкую соляную кислоту для растворения образовавшегося при сплавлении боксита алюмината калия и нерастворимого остатка. Доказательством полного разложения пробы является отсутствие в солянокислом растворе твердых тяжелых частичек. Хлопьевидный осадок представляет собой кремнезем.

В солянокислый раствор бросают мелкие кусочки едкого натра до образования осадка гидроокисей, и затем этот нейтрализованный раствор вливают при помешивании в 100 мл 10%-го раствора едкого натра, помещенного в мерную колбу емкостью в 200 мл и предварительно нагретого до кипения. Полученный таким образом щелочной раствор нагревают еще 5—10 минут, затем охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и дают отстояться нерастворимому остатку. Осветленный раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу емкостью в 100 мл, набирая объем фильтрата до метки колбы. Остаток раствора с осадком отбрасывают. Фильтрат из колбы переносят количественно в коническую колбу емкостью в 250—300 мл и после добавления 2—3 капель раствора фенолфталеина медленно приливают крепкую соляную кислоту, пока не исчезнет красное окрашивание и не выделится белый хлопьевидный осадок. Последний растворяют в разбавленной соляной кислоте, прибавленной каплями, после чего раствор нагревают с целью удаления из него углекислоты. Когда прекратится выделение мелких пузырьков, раствор охлаждают, переносят его в мерную колбу емкостью в 200 мл, доливают водой до метки и считают его готовым для анализа. Он содержит хлористый алюминий, кремнезем в виде золя кремневой кислоты и избыточную свободную соляную кислоту. Избыток последней должен быть по возможности самый малый. Поэтому осадок, выделившийся в результате действия кислоты на щелоч-

ной раствор алюминия и кремнезема, следует растворять в разбавленной соляной кислоте и приливать ее, как выше отмечено, каплями.

Определение свободной кислоты и окиси алюминия производят способом, описанным в методике определения свободного глинозема, стр. 10.

Определение кремнезема

Чтобы определить кремнезем, к аликвотной части раствора, помещенной в парафинированный стакан, прибавляют несколько капель фенолового красного и 1 г сухого фтористого натрия на каждую 0,1 г навески породы, затем при помешивании приливают из бюретки по каплям 0,1 н. соляную кислоту, пока оранжевая окраска индикатора не перейдет в желтую, не изменяющуюся при стоянии. После этого приливают еще 0,5 мл соляной кислоты, чтобы случайно захваченный выпадающим осадком кремнезем мог быть переведен избытком кислоты в кремнефтористый натрий. Приливание кислоты каплями имеет целью предотвратить увлечение ее осадком кремнефтористого натрия. Если кремнефторид выпадает из раствора, содержащего значительные количества кремнекислоты, то осадок захватывает некоторое количество соляной кислоты и обратное титрование избыточной кислоты дает повышенные результаты.

Кремнефтористый натрий в насыщенном растворе хлористого калия, содержащем фтористый натрий, практически не растворим. Поэтому, прежде чем приступить к титрованию избытка соляной кислоты, к анализируемому раствору прибавляют избыток тонко измельченного нейтрального хлористого калия небольшими порциями при помешивании, дают постоять раствору 5—10 минут для более полного выделения осадка и лишь после этого оттитровывают не вступившую в реакцию избыточную соляную кислоту 0,1 н. едкой щелочью до не исчезающего в течение 4—5 минут малиново-красного окрашивания.

Если во взятой для анализа пробе раствора кремнезема мало кремнезема, а содержание свободной кислоты значительное, то может случиться, что желтая окраска фенолового красного не изменится после прибавления фтористого натрия. Это служит указанием на то, что не нужно добавлять соляной кислоты и можно, насытив раствор хлористым калием, титровать избыточную кислоту раствором едкого натра. По разнице между прибавленным количеством соляной кислоты (включая и свободную кислоту) и найденным титрованием вычисляют содержание кремнезема в анализируемой аликвотной части раствора.

Одновременно устанавливают соотношение концентраций, применяемых для анализа растворов 0,1 н. соляной кислоты и 0,1 н. едкого натра. Для этого отмеряют 20 мл соляной кислоты, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до не исчезающей розовой окраски.

Таблица 3

№ образцов	Содержание компонентов в образце в % по данным химического анализа*			Содержание свободной Al_2O_3 в %			
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Теоретич. извл.		Определено по Камецкому**	Разница между данными колонок 6 и 7 в % абсол.
				по Байеру	с КОН		
131	50,00	1,14	18,84	49,0	49,2	47,1	-2,1
281	40,49	12,32	23,41	30,0	32,1	47,4	-1,8
46	30,06	33,70	19,40	1,1	7,1	30,2	-1,9
391	57,79	3,21	3,60	55,1	55,6	30,2	-1,9
696	25,20	52,40	8,80	0,00	0,00	1,8	-0,6
210	34,17	21,08	17,6	16,3	19,3	1,2	+1,8
827	30,60	31,08	26,60	4,2	9,5	1,2	+1,2
163	34,68	38,80	6,20	1,7	8,3	18,2	-1,1
53а	20,06	50,60	14,80	0,00	0,00	9,7	+0,2
50г	9,17	37,92	40,20	0,00	0,00	8,4	+0,1
68д	15,98	73,56	2,20	0,00	0,00	1,8	+1,8
51 (стандарт)	56,71	6,44	21,02	51,2	52,3	0,37	+0,37
1 (стандарт)	29,00	3,5	48,3	26,0	26,6	0,60	+0,60
						47,5	-4,8
						24,4	-2,18

* Данные результатов химических анализов по образцам 131, 281, 46, 391, 696 получены в химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

Данные результатов химических анализов по образцам 210, 827, 163, 53а, 50г, 68д получены в лаборатории бокситовой группы ВИМСа.

** Анализы по методу Камецкого проведены Бочаровой А. П. и Сапрыкиной Н. В.

Соотношение концентраций растворов соляной кислоты и едкого натра вычисляют по формуле:

$$K = \frac{a}{b}$$

где а — число *мл* раствора соляной кислоты;

в — число *мл* раствора едкого натра.

Процентное содержание кремнезема вычисляют по формуле:

$$SiO_2 = \frac{0,411 \cdot (m - n \cdot K) \cdot a \cdot p \cdot 100}{N}$$

где m — суммарное количество *мл* свободной кислоты, содержащееся в аликвотной части раствора и прибавленной соляной кислоты;

n — количество *мл* едкого натра, израсходованного на титрование избытка соляной кислоты;

K — соотношение концентраций растворов соляной кислоты;

a — титр раствора соляной кислоты;

p — разбавление;

N — навеска образца в г;

0,411 — количество кремнезема в г, отвечающее одному г HCl.

$$\text{Вычислено из соотношения } \frac{SiO_2}{4HCl} = \frac{60,06}{145,86}$$

В табл. 3 приводятся результаты определения свободного глинозема в бокситах и других горных породах по С. П. Камецкому.

В табл. 4 приводятся результаты определения общего содержания алюминия и кремнезема в бокситах и других горных породах по методу Камецкого.

Таблица 4

№ образ- цов	Содержание в % по данным химического анализа *			Модуль $\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	Определено по Камецкому **		Разница в % абсолютн.	
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3		Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2
129	50,00	1,26	18,72	39,7	47,6 47,9	1,38 1,38	-2,4 -2,1	+0,12 +0,12
391	57,79	3,21	3,60	18,0	55,4 55,4	3,7 2,9	-2,4 -2,4	+0,5 -0,3
827	30,60	31,08	26,60	0,98	28,4 28,2	3,6		+0,4
						3,5		+0,3
						23,6	-2,2	-7,5
						23,8	-2,4	-7,3
210	34,17	21,08	17,6	1,6	33,8	23,2		-7,9
						24,0		-7,1
						16,6	-0,4	-4,5
163	34,68	38,80	6,2	0,9	35,0 37,1	17,3		-3,8
						34,00	+0,3	-4,8
						35,2	+2,4	-3,6
50	9,17	37,92	40,20	0,2	7,4 7,2	34,6		-4,20
						34,8		-4,0
						32,8	-1,5	
						73,7	-2,0	-5,1
68д	15,98	73,56	2,2	0,2	17,3 17,3	+1,3 +1,3	+0,1	
53а	20,06	50,60	14,80	0,4	18,7 18,7	44,2	-1,4	-6,4
						45,1		-5,5
						45,5		-5,1
						47,7		-2,9
1 (стан- дарт)	29,00	3,50	48,3	8,3	27,1	3,3	-1,9	-0,2
51 (стан- дарт)	56,71	6,44	21,08	8,8	53,8	6,7	-2,9	-0,3

* Данные результатов химических анализов по образцам 129 и 391 получены в химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

Данные результатов химических анализов по образцам 827, 210, 163, 50, 68д, 53а получены в лаборатории бокситовой группы ВИМСа.

** Анализы по методу Камецкого проведены Бочаровой А. П. и Сапрыкиной Н. В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К. Укр. хим. журн., 2, 1935.
2. Камецкий С. П. Определение окиси алюминия, извлекаемой из породы при переработке ее по методу Байера. Из книги М. А. Попова — Полевые методы химического анализа, Госгеолиздат, 1950.
3. Петровская А. Н., Горецкий Ю. К., Карюкина В. Н. Методические указания по поискам и определению бокситов при разведке других полезных ископаемых. ВИМС. Госгеолиздат, 1948.

Автор *Камецкий Стефан Петрович*

МЕТОДЫ ПОЛЕВОГО ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОКСИТОВ

Редактор *Россова С. М.*

Техн. редактор *Аверкиева Т. А.*

Корректор *Покровский А. Г.*

Слано в набор 1/X-1956 г.

Формат 60×92¹/₁₆

Т-00333

Зак. 1341

Печ. л. 1,25

Бум. л. 0,75

Тираж 3000

Подп. к печати 29/I-1957 г.

Уч.-изд. 1,07

Цена 55 коп.

Картфабрика Госгеолтехиздата

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ УЧЕБНЫЕ ПЛАКАТЫ ПО КОЛОНКОВОМУ БУРЕНИЮ

Серия «БУРОВОЙ СТАНОК КА-2М-300» 7 плакатов

Цена 21 р.

Серия «БУРОВОЙ СТАНОК КАМ-500» 8 плакатов

Цена 24 р.

Серия «БУРОВОЙ СТАНОК ЗИВ-150» 10 плакатов.

Цена 30 р.

Серия «БУРОВОЙ СТАНОК ЗИФ-300» 18 плакатов.

Цена 54 р.

Серия «САМОХОДНАЯ БУРОВАЯ УСТАНОВКА

СБУ-150-ЗИВ» 11 плакатов.

Цена 33 р.

Серия «НЕФТЯНОЙ ДВИГАТЕЛЬ А-22» 12 плакатов.

Цена 36 р.

Серия «ОБОРУДОВАНИЕ И ИНСТРУМЕНТ К СТАН-

КАМ КОЛОНКОВОГО БУРЕНИЯ» 13 плакатов.

Цена 39 р.

Серия «ОПЫТНЫЕ РАБОТЫ ПРИ ГИДРОГЕОЛОГИ-
ЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ». 8 плакатов. Цена 24 р.

Серия «НАСОСЫ ДЛЯ КОЛОНКОВОГО БУРЕНИЯ»

6 плакатов

Цена 18 р.

Серия «БУРОВОЙ СТАНОК ЗИФ-650А» 19 плакатов,

1956 г.

Цена 51 р.

Адрес для заказов:

*Москва, И-110, 2-я Мещанская ул. д. № 97
Торгово-сбытовая база Госгеолтехиздата*

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
10	23 сверху	остатку	осадку
12	16 снизу	синим; после	синим после
12	15 снизу	комплекс алюминий	комплекс; алюминий
16	5 снизу	кислоты;	кислоты и едкого натра