

# Utjecaj načina ispiranja na udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode

KUI 22/2005  
Prispjelo 11. studenoga 2004.  
Prihvaćeno 3. veljače 2005.

V. Martinac, M. Labor i N. Petric

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu,  
Teslina 10/V, 21000 Split,  
e-mail: vanja.martinac@ktf-split.hr

Ispitivan je utjecaj načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim (80 %-tnim) načinom taloženja dolomitnim vapnom. Cilj rada bio je utvrditi djelotvornost uporabe vodovodne vode (dekarbonatizirane), kao sredstva za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida, kako bi se maseni udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u magnezijevu oksidu iz morske vode smanjio na najmanju moguću mjeru.

Ispitivanja su obavljena pri različitim uvjetima, tj. ispitan je utjecaj pH vrijednosti sredstva za ispiranje, vremena miješanja suspenzije s tim sredstvom, kao i utjecaj dodatka manitola u morsku vodu prije procesa taloženja i/ili u otopinu za ispiranje.

Utvrđeno je da povećanje pH vrijednosti sredstva za ispiranje povoljno djeluje na smanjenje udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode. Ispiranje zaluženom dekarbonatiziranim vodovodnom vodom omogućava smanjenje udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za 65 % u odnosu na sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorcima pripremljenim uz ispiranje magnezijeva hidroksida nezaluženom dekarbonatiziranim vodovodnom vodom. Dodatak manitola morskoj vodi prije procesa taloženja djeluje učinkovitije u odnosu na dodatak manitola sredstvu za ispiranje.

Ključne riječi: Nestehiometrijsko taloženje, ispiranje taloga, sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, magnezijev oksid iz morske vode

## Uvod

Zbog sve manjih rezervi vrsnih mineralnih sirovina na kopnu, u prvom redu magnezita, more, kao neograničen izvor mineralnih sirovina, postaje i glavni izvor za dobivanje veoma vrsnoga magnezijeva oksida. Morska voda može se ekonomično upotrijebiti kao sirovina za dobivanje magnezijeva oksida ako se u njoj nalazi masena koncentracija magnezija<sup>1,2</sup> najmanje  $\gamma_{\text{MgO}} = 1,3 \text{ g dm}^{-3}$ . Taj je zahtjev ispunjen na brojnim mjestima mora i oceana. Proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode<sup>3–14</sup> uključuje precipitaciju magnezijeva hidroksida koji nastaje reakcijom magnezijevih soli prisutnih u morskoj vodi s bazom kao što je kalcinirani dolomit ili kalcinirano vapno. Talog magnezijeva hidroksida se ispire i kalcinira do tzv. kaustičnoga magnezijeva oksida. Upotrijebljeni magnezijev oksid dobiven je nestehiometrijskim taloženjem Mg(OH)<sub>2</sub> uz dodatak 80 % od stehiometrijske količine dolomitnog vapna kao taložnog reagensa. Uzevši u obzir da je B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uobičajena nečistoća u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode, svrha ovog rada jest ispitati kako i u kojoj mjeri ispiranje taloga dekarbonatiziranim vodovodnom vodom utječe na smanjenje udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u konačnom produktu, tj. kalciniranom magnezijevu oksidu. Naime, svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće bitno ovise o udjelu bora u produktu.

## Eksperimentalni dio

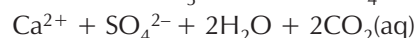
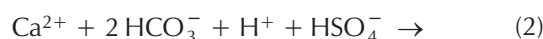
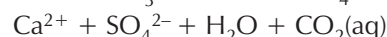
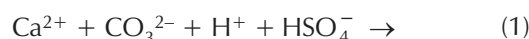
Morska voda iz koje se taložio magnezijev hidroksid imala je sljedeću masenu koncentraciju magnezijevog oksida i kalcijeva oksida:

$$\gamma_{\text{MgO}} = 2,423 \text{ g dm}^{-3}; \quad \gamma_{\text{CaO}} = 0,604 \text{ g dm}^{-3}$$

Dolomitno vapno imalo je sljedeći sastav:

$$w(\text{MgO}) = 42,27 \%; \quad w(\text{CaO}) = 57,55 \%; \quad w(\text{SiO}_2) = 0,076 \%; \quad w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,064 \%; \quad w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,042 \%$$

Prije taloženja magnezijeva hidroksida obavljena je priprema morske vode zakiseljavanjem sa sumpornom kiselinom (pH 3,8 – 4,0), radi uklanjanja karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona u morskoj vodi. Reakcije su sljedeće:



Nastali ugljikov dioksid uklanja se protustrujnim propuhivanjem komprimiranim zrakom u desorpcijskom tornju. Protok komprimiranog zraka iznosio je  $Q = 120 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ , a protok morske vode  $Q = 0,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Slijedi zatim nestehiometrijsko taloženje uz dodatak 80 % od stehiometrijskog

ski potrebne količine dolomitnog vapna. Reakcija taloženja trajala je 30 minuta, uz miješanje na magnetskoj miješalici. Nakon operacije taloženja provedena je sedimentacija magnezijeva hidroksida. Za poboljšanje upotrijebljen je anionski flokulans (poliakrilamid) Flokal-B, u optimalnoj količini. Postupak određivanja optimalne količine flokulansa Flokal-B opisan je u ranijim istraživanjima.<sup>10</sup>

Potom je obavljena dekantacija i ispiranje taloga magnezijeva hidroksida. Kao sredstvo za ispiranje upotrijebljena je:

- dekarbonatizirana vodovodna voda pH vrijednosti 8,10;
- zalužena dekarbonatizirana vodovodna voda pH vrijednosti 11,00; 11,50; 12,00 i 12,50 (sredstvo za luženje je koncentrirana otopina NaOH p. a.);
- zalužena dekarbonatizirana vodovodna voda pH vrijednosti 12,50 uz dodatak manitola p. a. (Merck; min.  $w = 99,0\% C_6H_{14}O_6$ ) morskoj vodi prije početka taloženja (5 g u  $2\text{ dm}^3$  morske vode);
- zalužena dekarbonatizirana vodovodna voda pH vrijednosti 12,50 uz dodatak 5 g manitola u  $800\text{ cm}^3$  sredstva za ispiranje;
- reciklirana zalužena dekarbonatizirana vodovodna voda pH vrijednosti 12,50.

Priprema vodovodne vode (pH vrijednosti 7,46; karbonatne tvrdoće  $\gamma_{\text{tvr.}} = 109\text{ mg dm}^{-3}\text{ CaO}$ ; provodnost pri  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $\kappa = 465\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ) provedena je iskuhavanjem u trajanju 10 min. Time se iz vode uklanja  $\text{CO}_2$  i snizuje ukupni udjel otopljenih soli karbonatne tvrdoće. Fizikalna obilježja karkvoće dekarbonatizirane vodovodne vode iznosila su:

karbonatna tvrdoća  $\gamma_{\text{tvr.}} = 42\text{ mg dm}^{-3}\text{ CaO}$ ; provodnost pri  $20\text{ }^\circ\text{C}$   $\kappa = 286\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ; pH vrijednost 8,10. Podešavanje pH vrijednosti sredstva za ispiranje (11,00; 11,50; 12,00 i 12,50) izvedeno je na pH-metru (Iskra, MA 5735), a kao sredstvo za luženje poslužila je koncentrirana NaOH p. a. (Kemika, min. 98,0 %-tna NaOH).

Vrijeme miješanja suspenzije sa sredstvom za ispiranje iznosilo je 1, 5, 10 i 60 min. Vrijeme kontakta suspenzije s otopinom za ispiranje iznosilo je 1,5 h. Postupak ispiranja dekantacijom obavljan je jednokratno s  $800\text{ cm}^3$  sredstva za ispiranje. Masa taloga pri ispiranju dekantacijom iznosila je 3,916 g. Proces filtriranja taloga magnezijeva hidroksida izveden je na centrifugi (IKA-Filtrax F10). Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida na filtru centrifuge provedeno je istim sredstvom za ispiranje kao i u postupku dekantacije. Postupak je ponavljan tri puta sa  $100\text{ cm}^3$  sredstva za ispiranje.

Isprani talog sušen je pri  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , a zatim kalciniran pri  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

Udjel bora u ispitivanim uzorcima određen je potenciometrijskom metodom uz faktor varijacije  $\pm 1\%$ .<sup>15</sup> Prikazani rezultati iskazuju prosjek većeg broja mjerenja (srednja vrijednost od 5 mjerenja za svako ispitivanje).

## Rezultati i rasprava

U tablici 1 prikazani su primijenjeni uvjeti rada pri taloženju i ispiranju taloga magnezijeva hidroksida, kao i rezultati ispitivanja udjela  $B_2O_3$  u uzorcima magnezijeva oksida dobivenog nestehiometrijskim (80 %-tnim) taloženjem.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitivana je mogućnost uporabe vodovodne vode (dekarbonatizirane) za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim (80 %-tnim) načinom taloženja. Ispitivanja su provedena kako bi se utvrdio utjecaj različitih čimbenika (pH vrijednosti sredstva za ispiranje, zatim utjecaj dodatka manitola u morsku vodu prije operacije taloženja i/ili u otopinu za ispiranje) na mogućnost smanjenja udjela  $B_2O_3$  u kalciniranom magnezijevu oksidu. Prethodna ispitivanja<sup>10,13</sup> pokazala su da je nestehiometrijski način taloženja (taloženje uz dodatak manje količine taložnog reagensa od stehiometrijski potrebne količine) znatno ekonomičniji od prestehiometrijskog načina taloženja u tzv. "mokroj fazi". Nestehiometrijskim (80 %-tnim) načinom taloženja povećava se preradljivost taložnika (izračunat prema Kynchovoj teoriji) za 71 % u odnosu na stehiometrijsko taloženje.<sup>13</sup> Naime, nestehiometrijskim taloženjem zamjetno se povećava brzina sedimentacije nastalog taloga magnezijeva hidroksida zbog smanjenja debljine dvostrukog električnog sloja oko čestice magnezijeva hidroksida. Posljedica jače adsorpcije iona  $\text{Mg}^{2+}$  na česticu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  je smanjenje zeta-potencijala. Dakle, nestehiometrijskim taloženjem se povećava koagulacijska stabilnost datog sustava  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -morska voda. Prednost je nestehiometrijskog (80 %-tnog) načina taloženja također i u smanjenju količine HCl potrebne za neutralizaciju otpadne morske vode nakon sedimentacije magnezijeva hidroksida. Ta količina iznosi svega 1,1 g koncentrirane HCl po kg MgO, dok kod prestehiometrijskog (120 %-tnog) načina taloženja iznosi 210,5 g koncentrirane HCl po kg MgO.<sup>14</sup> Takvim, međutim, načinom taloženja udjel  $B_2O_3$  u produktu je nešto veći nego kod prestehiometrijskog taloženja. Stoga je odgovarajućim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida potrebno smanjiti udjel  $B_2O_3$  u konačnom produktu, tj. magnezijevu oksidu iz morske vode.

Iz postignutih rezultata prikazanih u tablici 1 uočljivo je da se ispiranjem taloga magnezijeva hidroksida dekarbonatiziranom vodovodnom vodom postižu veoma povoljni rezultati s obzirom na udjel  $B_2O_3$  u ispitivanim uzorcima MgO (80 %-tno taloženje). Rezultati ispitivanja pokazuju da ispiranje zaluženom dekarbonatiziranom vodovodnom vodom pH vrijednosti 12,50 omogućuje smanjenje udjela  $B_2O_3$  u uzorcima MgO (80 %-tno taloženje) do masenog udjela  $w = 0,238\text{ }‰$  što je za oko 65 % manje u odnosu na udjel  $B_2O_3$  u uzorcima pripremljenim uz ispiranje magnezijeva hidroksida nezaluženom dekarbonatiziranom vodovodnom vodom ( $w = 0,679\text{ }‰$ ). Ispitivanja također pokazuju da je ispiranje sa zaluženom dekarbonatiziranom vodovodnom vodom pH vrijednosti 12,50 djelotvornije od ispiranja zaluženom destiliranom vodom iste pH vrijednosti (uzorak 2). Uzrok ove pojave su uz pH vjerojatno i međuionski utjecaji. Ta okolnost veće djelotvornosti kod uporabe vodovodne vode povoljna je jer u industrijskim mjerilima znači pojeftinjenje procesa. Povećanjem pH vrijednosti sredstva za ispiranje (uzorci 3–6) bitno se smanjuje udjel  $B_2O_3$  u konačnom produktu, u odnosu na udjel  $B_2O_3$  u uzorku koji je pripremljen bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida ( $w = 2,49\text{ }‰$ ). Povećani pH sredstva za ispiranje pospješuje desorpciju ionskih vrsta bora s površine taloga magnezijeva hidroksida. Naime, bor se nalazi u morskoj vodi<sup>16</sup> ( $4,6\text{ mg dm}^{-3}$ ) u obliku nedisocirane ortoborne kiseline ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) i djelomično u obliku boratnog iona  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ . Koncentracija iona višeg stupnja oksidacije  $\text{HBO}_3^{2-}$  i

T a b l i c a 1 – *Primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida i masenog udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (w/%) u uzorcima magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje), nakon procesa kalcinacije*T a b l e 1 – *Operating conditions in rinsing of the magnesium hydroxide precipitate, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (w/%) in the magnesium oxide samples (80 % precipitation), after calcining*

Br. uzorka No. of sample	Sredstvo za ispiranje Rinsing agent	pH sredstva za ispiranje pH of the rinsing agent	Vrijeme miješanja Stirring time t/min.	Dodatak Addition	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w/%
1.	bez ispiranja without rinsing	–	–	–	2,49
2.	destilirana voda distilled water	12,50	5	–	0,715
3.		11,00	1	–	1,77
4.		11,50	1	–	1,64
5.		12,00	1	–	1,42
6.		12,50	1	–	0,998
7.		8,10	5	–	0,679
8.	dekarbonatizirana vodovodna voda	12,50	5	–	0,238
9.*		12,50	5	–	0,228
10.	decarbonated potable water	12,50	10	–	1,32
11.		12,50	10	manitol – sredstvo za ispiranje mannitol – rinsing agent 5 g u 800 cm <sup>3</sup>	0,579
12.		12,50	10	manitol morska voda mannitol seawater 5 g u 2 dm <sup>3</sup>	0,216
13.	reciklirana dekarbonatizirana vodovodna voda recycled decarbonated potable water	12,50	10	–	1,45
14.	vodovodna voda potable water	12,50	10	–	1,71
15.	dekarbonatizirana vodovodna voda decarbonated potable water	12,50	60	–	1,58

\* broj ispiranja dekantacijom iznosio je tri puta

BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> vrlo je mala. Ortoborna kiselina je slaba kiselina, sa sljedećim konstantama disocijacije<sup>17</sup>  $K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$  i  $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$ . Kod niskih pH vrijednosti bor u morskoj vodi uglavnom je u obliku nedisocirane ortoborne kiseline (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Povećanjem pH vrijednosti povećava se i stupanj disocijacije ortoborne kiseline, a time i koncentracija iona većeg stupnja oksidacije. Takvom provedbom procesa otvara se mogućnost adsorpcije ionskih oblika bora, ali do toga ne dolazi jer se na talog magnezijeva hidroksida preferentno adsorbiraju mali, negativno nabijeni OH<sup>-</sup> ioni kojih ima u velikoj količini, te time sprečavaju daljnje onečišćenje taloga borom. Dakle, zbog lužnatosti sredine do adsorpcije H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> iona dolazi u znatno manjoj mjeri. Vrijeme kontakta taloga magnezijeva hidroksida s otopinom za ispiranje bitno je, međutim količina sredstva za ispiranje u navedenim ispitivanjima (uzorak 8 i 9) nema većeg utjecaja, što ukazuje da je moguće reciklirati otopinu za ispiranje, višestruko je iskoristiti uz odgovarajuće osvježenje otopine, a to je također veoma povoljno. Uporabom reciklirane zalužene dekarbonatizirane vodovodne vode (uzorak 13) pH vrijednosti 12,50 za ispiranje taloga magne-

zijeva hidroksida udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u konačnom produktu je za oko 42 % manji u odnosu na udjel u uzorku koji je pripremljen bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida. Ustanovljeno je dalje da je ispiranje taloga miješanjem i dekantacijom povoljniji način od ispiranja na filtru centrifuge, što također ovisi o vremenu kontakta taloga s otopinom za ispiranje.

Dodatak manitola morskoj vodi prije procesa taloženja (uzorak 12) djelotvorniji je od dodatka manitola sredstvu za ispiranje (uzorak 11). Dodatkom manitola morskoj vodi prije početka taloženja smanjuje se udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do iznosa do  $w = 0,216$  ‰, što je za 84 % manje u odnosu na udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u uzorku dobivenom bez dodatka manitola morskoj vodi prije početka taloženja ( $w = 1,32$  ‰). Budući da manitol (polihidroksi-alkohol) s ortobornom kiselinom koja se nalazi u morskoj vodi stvara slabo disociranu kompleksnu kiselinu HB(OC)<sub>4</sub>, može se očekivati smanjenje količine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u konačnom proizvodu, što je i potvrđeno ovim ispitivanjima. Naime, nastala kompleksna kiselina<sup>18</sup> HB(OC)<sub>4</sub> je slaba kiselina s konstantom disocijacije  $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Iako je HB(OC)<sub>4</sub> u odnosu na ortobornu kiselinu ( $K = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ) jače disocirana, nastali kompleksni ion B(OC)<sub>4</sub><sup>-</sup> slabije se adsorbira na talog magnezijeva hidroksida u odnosu na boratni ion H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> najvjerojatnije zbog veličine molekule kompleksne kiseline. Na taj način smanjuje se količina adsorbiranog bora na talog magnezijeva hidroksida. Kraće vrijeme miješanja suspenzije magnezijeva hidroksida sa sredstvom za ispiranje pridonosi bržoj sedimentaciji magnezijeva hidroksida, a time i djelotvornijem procesu dekantacije i filtracije. Kraće vrijeme miješanja suspenzije pridonosi također smanjenju udjela B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u konačnom produktu, što ukazuje da vrijeme miješanja treba ograničiti na maksimalno 5 min. Dulje vrijeme miješanja (10 i 60 min.) suspenzije pridonosi smanjenju veličine čestica nastalog taloga magnezijeva hidroksida. Time, zbog veće površine nastalog taloga, dolazi do ponovne adsorpcije bora čime se povećava udjel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u konačnom produktu.

## Zaključci

- pH otopine za ispiranje ima presudan utjecaj u smanjivanju adsorbirane količine ortoborne kiseline u magnezijevu hidroksidu (utjecaj na disocijaciju ortoboratne kiseline, tj. na koncentraciju iona H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>).
- Uporaba vodovodne vode kao sredstva za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida daje veoma povoljne rezultate; uzrok te pojave su uz pH i međuionski utjecaji.
- Otopina za ispiranje može se iskoristiti više puta za ispiranje taloga, tj. može se reciklirati, što je također vrlo povoljno.
- Dodatak manitola morskoj vodi prije procesa taloženja djeluje učinkovitije u odnosu na dodatak manitola sredstvu za ispiranje.
- Vrijeme miješanja suspenzije sa sredstvom za ispiranje potrebno je da bude što kraće (maksimalno 5 min.).

## Popis simbola List of symbols

- K* – ravnotežna konstanta disocijacije, mol dm<sup>-3</sup>  
– equilibrium constant of dissociation, mol dm<sup>-3</sup>

- Q* – volumni protok, dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>  
– volume flow rate, dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>  
*γ* – masena koncentracija, g dm<sup>-3</sup>  
– mass concentration, g dm<sup>-3</sup>  
*w* – maseni udjel, %; ‰  
– mass fraction, %; ‰

## Literatura References

1. *J. D. Burton*, *Chem. Ind.* **16** (1977) 550.
2. *T. F. Gaskell*, *Chem. Ind.* **9** (1971) 1149.
3. *H. Tsuge, Y. Kotaki, S. Asano*, 7<sup>th</sup> Symposium on Salt, Vol. II, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993, pp. 219.
4. *C. Sims*, *Industr. Minerals* **7** (1997) 21.
5. *R. L. Duncan*, *Industr. Minerals* **7** (1986) 43.
6. *M. J. Gildersleeve, R. J. Brook*, *Br. Ceram. Trans.* **83** (1984) 181.
7. *W. C. Gilpin, N. Heasman*, *Chem. Ind.* **16** (1977) 567.
8. *N. Heasman*, *Gas Wärme International* **28** (1979) 329.
9. *J. C. Hicks, S. Tangney*, *Ceram. Bull.* **59** (1980) 711.
10. *B. Petric, N. Petric*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **19** (1980) 329.
11. *M. Frith, T. Bufferey, I. Strawbridge*, *Brit. Ceram. Trans.* **97** (1998) 29.
12. *O. V. Bonney*, U S Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9 Feb. 1982, *Chem. Abstr.* **96** (1982) 125549.
13. *V. Martinac, M. Labor, N. Petric, N. Arbunić*, *Indian J. Mar. Sci.* **26** (1997) 335.
14. *N. Petric, B. Petric, V. Martinac*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **52** (1991) 519.
15. *F. Culkin*, The major constituents of sea water, u. *J. P. Riley, G. Skirrow* (ur.), *Chemical Oceanography*, Vol. 1, Academic Press, London, 1975, str. 136-151.
16. *J. L. Mero*, The mineral resources of the sea, Elsevier, Amsterdam, 1965, str. 26.
17. *E. Wiberg*, Anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1967, str. 424.
18. *N. N. Greenwood*, Boron-oxygen compounds, u. *J. C. Balar, H. J. Emeleus, Sir R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson* (ur.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1973, pp. 697, pp. 886.

## SUMMARY

**The Effect of the Rinsing Method on the  $B_2O_3$  Content in Magnesium Oxide Obtained From Seawater***V. Martinac, M. Labor, and N. Petric*

The effect of the method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate, obtained from seawater by substoichiometric precipitation with the addition of 80 % of the stoichiometric quantity of dolomite lime as the precipitation reagent has been examined.

The substoichiometric precipitation of magnesium hydroxide from seawater is a much more economical precipitation method in the so-called "wet phase" than the stoichiometric precipitation method, mainly due to the increase in the rate of sedimentation of the precipitate formed, and thereby in the thickening capacity. However, with the 80 % precipitation, the  $B_2O_3$  fraction in the product, i.e. magnesium oxide obtained from seawater increases.

The aim of this study was to determine the efficiency of potable water (decarbonated) as the agent for rinsing the magnesium hydroxide precipitate in order to reduce the  $B_2O_3$  content in magnesium oxide from seawater as much as possible. Specifically, boron causes disturbances in electrolysis of magnesium chloride when metal magnesium is produced, if magnesium chloride obtained from seawater is used as cell batch, and it also adversely affects the quality of refractory material produced from sintered magnesium oxide obtained from seawater.

Examinations were carried out at different conditions, i.e. the effect of pH of the rinsing agent was examined, as well as duration of stirring and contact of the suspension with the rinsing agent and the effect of the addition of mannitol to seawater before precipitation, and/or to the rinsing solution.

Examination results indicate that rinsing by alkalized decarbonated potable water with pH value of 12.50 reduces the  $B_2O_3$  mass fraction in MgO samples (80 % precipitation) down to  $w = 0.238$  ‰, which is by 65 % less than the  $B_2O_3$  content in samples prepared by rinsing the magnesium hydroxide by non-alkalized decarbonated tap water ( $w = 0.679$  ‰). This is due not only to pH but also to inter-ionic effects. The addition of mannitol to seawater before precipitation also has a favorable effect and reduces the  $B_2O_3$  fraction by additionally 9 % ( $w = 0.216$  ‰), while the addition of mannitol to the rinsing solution has no significant effect. Mannitol binds the orthoborate acid,  $H_3BO_3$ , present in seawater, in a weakly dissociated complex acid  $HB(OC)_4$ , thereby significantly reducing the quantity of boron adsorbed during reaction precipitation.

The duration of the contact of magnesium hydroxide precipitate with the rinsing solution is very important, but the quantity of the rinsing agent in these examinations has no major effect, indicating that the rinsing solution can be recycled, its use multiplied with appropriate refreshing, which is also very favorable. The optimum duration of the contact of the suspension with the rinsing solution is 1.5 h.

*Faculty of Chemical Technology, University of Split,  
Tselina 10/V, 21000 Split, Croatia*

*Received November 11, 2004  
Accepted February 3, 2005*