

Utjecaj TiO₂ na proces sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode

KUI – 23/2010
Prispjelo 9. studenog 2009.
Prihvaćeno 26. srpnja 2010.

V. Martinac,* M. Labor, J. Jakić i N. Petric

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split

U radu je ispitivan utjecaj dodatka TiO₂ na svojstva magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80 % od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva. U pripremi uzoraka primijenjen je kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (3 + 2), tj. ispiranje dekantacijom provedeno je tri puta zaluženom destiliranom vodom, pH = 12,50, i dva puta destiliranom vodom, pH = 6,74. Višekratno ispiranje na filter-papiru (pet puta) obavljeno je istim sredstvom za ispiranje (svježa destilirana voda pH = 6,74). Zatim su izotermno i aktivirano sintetizirani uzorci MgO (80 %-tno taloženje) bez dodatka TiO₂ i uz dodatak w(TiO₂) = 5 i 8 % pri temperaturi 1700 °C u trajanju 1 sat, kako bi se utvrdila svojstva ovih uzoraka ponajviše s obzirom na udjel B₂O₃ u uzorcima nakon procesa sinteriranja. Rezultati ispitivanja ukazuju da dodatak w(TiO₂) = 5 i 8 % izrazito utječe na smanjenje udjela B₂O₃ tijekom aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, te se uzorci mogu karakterizirati kao vatrostalni materijal veoma niskog udjela B₂O₃. Dodatak TiO₂ u količini w = 5 % dovoljan je da veže prisutni CaO i time utječe na zamjetno isparavanje B₂O₃ u procesu aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja. Tijekom sinteriranja postignuto je znatno zgušnjavanje uzoraka, tj. svi ispitivani uzorci imaju malo otvorenih pora.

Ključne riječi: *Nestehiometrijsko taloženje, dodatak TiO₂, magnezijev oksid iz morske vode, aktivirano sinteriranje*

Uvod

Isprpljivanjem postojećih nalazišta vrsnih mineralnih ležišta magnezita (MgCO₃) na kopnu, kao osnovne sirovine za dobivanje magnezijeva oksida, mora i oceani posljednjih desetljeća postaju neograničenim i glavnim izvorom magnezijeva oksida s obzirom na visoku masenu koncentraciju magnezija u morskoj vodi,¹ koja iznosi $\gamma = 1,35 \text{ g dm}^{-3}$. Tehnološkim procesom, postupcima koji su u svijetu razvijeni već više od 50 godina u industrijskim mjerilima,^{2–6} dobiva se magnezijev hidroksid koji procesom kalcinacije prelazi u magnezijev oksid, a procesom sinteriranja pri visokim temperaturama prelazi u vatrostalni magnezijev oksid.⁷

Magnezijev oksid dobiven iz morske vode sadrži borov(III) oksid kao onečišćenje. Odgovarajućim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida, a također i dodatkom TiO₂ u postupku aktiviranog sinteriranja, količina se B₂O₃ smanjuje na najmanju moguću mjeru. Naime, svojstva visokotemperaturnog sinteriranog magnezijeva oksida bitno ovise o udjelu B₂O₃ u konačnom produktu. U ovom radu ispitivana su oba navedena učinka.

Eksperimentalni dio

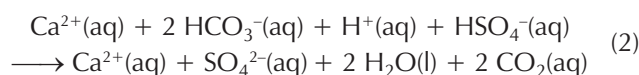
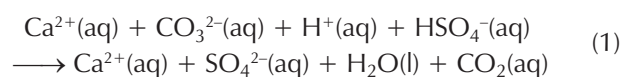
Masene koncentracije kalcijeva oksida i magnezijeva oksida u morskoj vodi iz koje se taložio magnezijev hidroksid iznosile su:

$$\gamma(\text{MgO}) = 2,375 \text{ g dm}^{-3}; \quad \gamma(\text{CaO}) = 0,583 \text{ g dm}^{-3}.$$

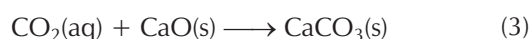
Dolomitno vapno, upotrijebljeno kao taložno sredstvo, imalo je sljedeći sastav:

$$w(\text{MgO}) = 42,27 \%, w(\text{CaO}) = 57,17 \%, w(\text{SiO}_2) = 0,099 \%, w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,079 \% \text{ i } w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0,051 \%.$$

Nakon analize morske vode na kalcij i magnezij obavlja se predobrada morske vode zakiseljavanjem sumpornom kiselinom do pH = 3,8 – 4,0 radi uklanjanja karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona prisutnih u morskoj vodi. Reakcije su:



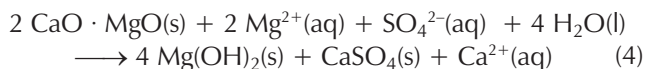
Nastali ugljikov dioksid ostaje otopljen u morskoj vodi i može djelovati prema reakciji:



uzrokujući onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida s kalcijevim karbonatom. Zbog toga se nastali ugljikov dioksid uklanja protustrujnim propuhivanjem komprimiranim zrakom u desorpcijskom tornju. Obujamski protok komprimiranog zraka iznosio je $Q = 120 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, a obujamski protok morske vode $Q = 0,6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$.

* Autor za korespondenciju: Prof. dr. sc. Vanja Martinac,
e-pošta: martinac@ktf-split.hr

Nakon predobrade slijedi taloženje dolomitnim vapnom i to, u ovom slučaju, 80 %-tnom količinom od potrebne stehiometrijske količine. Proces taloženja može se prikazati jednadžbom:



Reakcija taloženja trajala je 30 minuta, uz miješanje na magnetskoj miješalici.

Nakon operacije taloženja slijedi sedimentacija magnezijeva hidroksida. Za poboljšanje brzine sedimentacije upotrijebljen je anionski flokulans 818A (poliakrilamid) nizo-zemske tvrtke Hercules. Postupak određivanja optimalne količine flokulansa 818A opisan je u ranijim istraživanjima.⁹ Zatim je izvršena dekantacija i ispiranje dobivenog taloga magnezijeva hidroksida.

Upotrijebljena su sljedeća sredstva za ispiranje:

- zalužena destilirana voda, pH = 12,50 (sredstvo za luženje je konc. NaOH p.a.) i
- destilirana voda, pH = 6,74.

Pri ispiranju postupkom dekantacije primijenjen je kombinirani način ispiranja 3 + 2, tj. nakon što je talog magnezijeva hidroksida ispran tri puta zaluženom destiliranom vodom, pH = 12,50 slijedi dvokratno ispiranje svježom destiliranom vodom. Obujam sredstva za ispiranje iznosio je oko 1 dm³. Masa taloga pri ispiranju dekantacijom iznosila je $m = 3,800$ g. Nakon postupka dekantacije slijedi proces filtriranja na većem broju lijevaka (filtrar-papir plava vrpca). Ispiranje taloga na filtrar-papiru vršeno je pet puta destiliranom vodom. Isprani talog se sušio u sušioniku pri 105 °C, a zatim kalcinirao pri 950 °C. Radi ispitivanja utjecaja dodatka TiO₂ na proces sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode, pripravljene su smjese uz dodatak $w(\text{TiO}_2) = 5$ i 8 %. Upotrijebljen je prah TiO₂ p.a. (Merck) u obliku rutila. Kemijski sastav TiO₂ p.a. prikazan je u tablici 1.

Tablica 1 – Kemijski sastav TiO₂ p.a. (99 %), Merck

Table 1 – Chemical composition of TiO₂ p.a. (99 %), Merck

	w / %
sastojci topljivi u vodi	0,3
kloridi (Cl)	0,01
sulfati (SO ₄)	0,05
teški metali (kao Pb)	0,001
željezo (Fe)	0,005
arsen (As)	0,0002

Smjesa magnezijeva oksida iz morske vode uz dodatak $w(\text{TiO}_2) = 5$ i 8 % homogenizirana je ručnim miješanjem u apsolutnom alkoholu (C₂H₅OH p.a.), tj. primijenjen je mokri postupak. Uzorci magnezijeva oksida bez dodatka TiO₂, kao i pripravljene smjese, radi dobivanja kompaktnih ispresaka, podvrgnuti su postupku hladnog prešanja pri tlaku 625 MPa. Prešanje je obavljeno u hidrauličnoj preši (Herzog, model TP 40). Ispresci su sinterirani jedan sat pri temperaturi 1700 °C. Za sinteriranje je upotrijebljena plinska peć francuske tvrtke "Mecker", tip 553, s oblogom od cirkonijeva(IV) oksida. Peć se zagrijava spaljivanjem plinske smjese propan-butan sa zrakom, uz dodatak kisika za posti-

zanje visokih temperatura. Vrijeme postizanja maksimalne temperature u peći iznosilo je dva sata. Po završenom sinteriranju uzorci su ohlađeni u peći. Gustoća, ρ , sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida s dodatkom i bez dodatka TiO₂ određena je iz obujma istisnute vode u graduiranom cilindru. Ukupna, φ_w , i otvorena (prividna), φ_p , poroznost ispitivanih uzoraka određena je standardiziranim metodama (HRN B.D8.302, B.D8.312, B.D8.313). Udjel bora, izražen kao B₂O₃, određen je potenciometrijskom metodom. Koeficijent varijacije primijenjene metode je ± 1 %.¹⁰

Prikazani rezultati iskazuju prosjek većeg broja mjerenja (srednja vrijednost od pet mjerenja za svako ispitivanje).

Rezultati i rasprava

U tablici 2 prikazani su primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida, kao i postignuti rezultati ispitivanja kemijskog sastava magnezijeva oksida dobivenog 80 %-tnim načinom taloženja.

Tablica 2 – Kemijski sastav magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim 80 %-tnim načinom taloženja, nakon procesa kalcinacije

Table 2 – Chemical composition of seawater magnesium oxide (80 % precipitation), after calcinations

Uzorak Sample	Voda za ispiranje Rinsewater	Broj ispiranja dekantacijom* Number of rinses by decantation*	CaO	MgO	B ₂ O ₃
			w / %		
MgO (80 %-tno taloženje)	zalužena + destilirana alkalized + distilled	3 + 2	1,66	97,80	0,087
MgO (80 % precipitacija)	bez ispiranja without rinsing	–	2,44	97,24	0,192

* Nakon ispiranja dekantacijom (3 + 2) uzorci magnezijeva hidroksida isprani pet puta destiliranom vodom (pH = 6,74) na filtrar-papiru.

* After rinsing by decantation, the magnesium hydroxide sample was rinsed five times with distilled water (pH = 6.74) on filter paper.

Iz dobivenih eksperimentalnih podataka uočljivo je da primijenjeni način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida znatno utječe na kemijski sastav kalciniranoga magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode 80 %-tnim načinom taloženja.

Također je uočljivo da ovako dobiven uzorak MgO (80 %-tno taloženje) ima približno jednak kemijski sastav s obzirom na CaO i B₂O₃ kao i magnezijev oksid dobiven taloženjem uz 120 % od stehiometrijske količine dolomitnog vapna (uz ispiranje taloga magnezijeva hidroksida pri postupku dekantacije i na filtrar-papiru svježom destiliranom vodom).¹¹

Magnezijev oksid dobiven iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja sadrži borov(III) oksid kao onečišćenje. Tijekom reakcijskog taloženja magnezijeva hidro-

ksida se bor, koji se nalazi u morskoj vodi (u obliku nedisocirane ortoborne kiseline H₃BO₃, a djelomično i kao dihidrogenborat H₂BO₃⁻), adsorbira na talog magnezijeva hidroksida, te ga je odgovarajućim načinom ispiranja taloga Mg(OH)₂ potrebno smanjiti na najmanju moguću mjeru. B₂O₃ je nepoželjna primjesa u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode. Naime, svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće, znatno ovise o udjelu bora u produktu. Kvalitetni sinterirani magnezijev oksid sadrži vrlo malu količinu B₂O₃. Granica onečišćenja borom prema N. Heasmanu² ne bi trebala biti veća od $w = 0,05\%$ B₂O₃ u vatrostalnom magnezijevu oksidu.

U ovom radu uzorak MgO (80 %-tno taloženje) pripremljen je kombiniranim načinom ispiranja (3 + 2) taloga magnezijeva hidroksida postupkom dekantacije tako da nakon ispiranja taloga tri puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50) slijedi dvokratno ispiranje destiliranom vodom (pH = 6,74), a nakon toga i višekratno ispiranje na filter-papiru (pet puta) istim sredstvom za ispiranje (svježa destilirana voda, pH = 6,74). Ovakvim načinom ispiranja dolazi do ukupnog smanjenja udjela B₂O₃ za 55 % u odnosu na udjel B₂O₃ u uzorcima pripremljenim bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida ($w = 0,192\%$). Rezultati ispitivanja (tablica 2) ukazuju da ispiranje taloga magnezijeva hidroksida svježom destiliranom vodom nakon ispiranja zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50) doprinosi znatnom smanjenju CaO u konačnom proizvodu, tj. kalciniranom magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode. Na taj se način smanjuje udjel CaO za 32 % u odnosu na udjel CaO u uzorku dobivenom bez ispiranja taloga ($w = 2,44\%$).

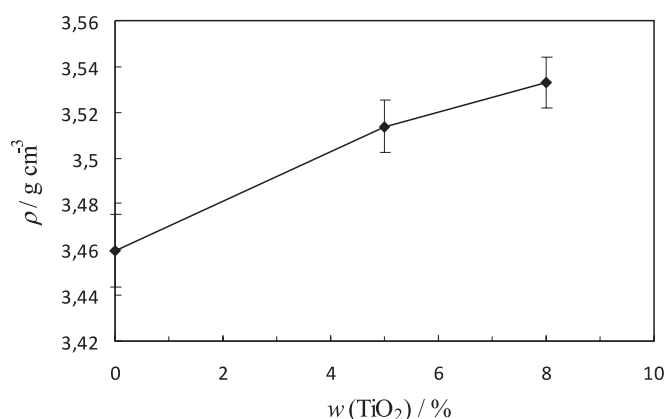
Da bi se utvrdila svojstva ovog uzorka ponajprije s obzirom na udjel B₂O₃ u uzorku nakon procesa sinteriranja, provedeno je izotermno i aktivirano sinteriranje uzoraka MgO (80 %-tno taloženje) bez dodatka TiO₂ i s dodatkom $w = 5$ i 8% TiO₂.

Naime, dosadašnja ispitivanja^{8,12,14} pokazala su da dodatak TiO₂, uz temperaturu i vrijeme izotermnog sinteriranja, ima bitan utjecaj na odlaženje bora iz uzorka u atmosferu tijekom sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode.

Ispitivanja^{13,15–18} metodom rendgenske difrakcije i EDAX-analize (engl. Energy Dispersive X-ray Analysis) ukazuju da u procesu sinteriranja dodani TiO₂ reagira s CaO iz čvrste otopine MgO-CaO i prelazi u kalcijev titanat, CaTiO₃. Prema Greenu,¹⁹ tijekom sinteriranja uzoraka magnezijeva oksida, koji istodobno sadrže CaO i B₂O₃, nastaje dikalcijev borat, Ca₂B₂O₅. Metodom rendgenske difrakcije su Petric i sur.²⁰ također potvrdili prisutnost dikalcijeva borata u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode. Martinac je, u svom radu,¹² uočila da je s većim udjelom CaO u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida zadržana veća količina B₂O₃ i potvrdila da dodani TiO₂ veže dio CaO u kalcijev titanat, CaTiO₃. Prema tome, u procesu sinteriranja dvije istodobne reakcije, tj. (1) nastajanje dikalcijeva borata: $2\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ i (2) nastajanje kalcijeva titanata: $\text{CaO} + \text{TiO}_2 \longrightarrow \text{CaTiO}_3$, utječu na smanjenje udjela bora.

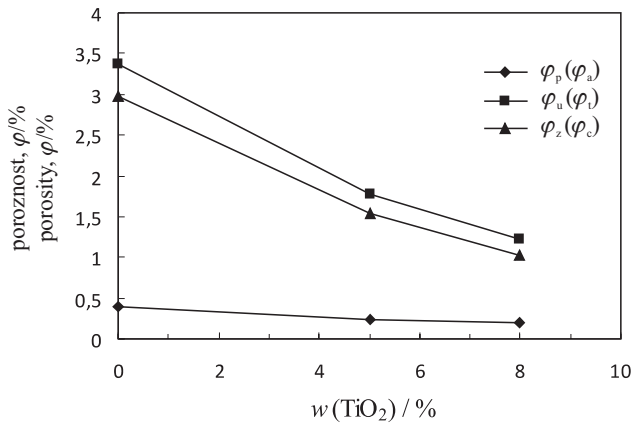
Rezultati ispitivanja gustoće, poroznosti i udjela B₂O₃ u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida pri navedenim uvjetima rada prikazani su na slikama 1 do 3. Eksperimentalno određene vrijednosti gustoće sinteriranih uzoraka ukazuju da dodatak TiO₂ utječe na osjetno povećanje gustoće ispitivanog uzorka, tj. postignute gustoće rastu s porastom dodanog TiO₂ i iznose do 98,80 % od teorijske gustoće ($\rho_t = 3,576 \text{ g cm}^{-3}$). Uzorci bez dodatka TiO₂ postižu tijekom izotermnog sinteriranja (1 sat pri 1700 °C) približno 97 % od teorijske gustoće. Uočava se također mala brojnost otvorenih pora u ispitivanim uzorcima, tj. otvorena poroznost, φ_p , iznosi 0,39 % za uzorke bez dodatka TiO₂, a 0,24 za uzorke uz dodatak $w(\text{TiO}_2) = 5\%$, odnosno 0,20 % za uzorke uz dodatak $w(\text{TiO}_2) = 8\%$. Vrijednosti ukupne, φ_v , i zatvorene poroznosti, φ_z , gotovo su identične i znatno nižeg iznosa za uzorke uz dodatak TiO₂. Usporedbom postignutih vrijednosti vidljivo je da su ukupna i zatvorena poroznost uzoraka uz dodatak $w(\text{TiO}_2) = 5\%$ manje za oko 47–48 %, a uzoraka uz $w(\text{TiO}_2) = 8\%$ za 63–65 % u odnosu na sinterirane uzorke bez dodatka. Male vrijednosti otvorene poroznosti ukazuju da je do određenog zgušnjavanja uzoraka došlo i prije postizanja maksimalne temperature sinteriranja, tj. 1700 °C. Djelovanje TiO₂ može se objasniti ulaskom kationa Ti⁴⁺ u rešetku MgO, čime se stvaraju defektne strukture (kationske šupljine), što rezultira povećanjem brzine difuzije i porastom gustoće sinteriranih uzoraka. Pokretljivost elemenata kristalne rešetke raste i s porastom temperature. Pri povišenim temperaturama koncentracija iona dodatka izjednačuje se po cijeloj masi zrna, te se može pretpostaviti da je prijenos mase u tom slučaju određen difuzijom O²⁻ iona kroz rešetku MgO kao sporije difundirajuće vrste.²¹

Rezultati određivanja udjela B₂O₃ u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida prikazani su na slici 3. Iz usporednog prikaza rezultata ispitivanja prije (tablica 2) i nakon sinteriranja (slika 3) uočava se da tijekom procesa dolazi do smanjenja udjela B₂O₃ u magnezijevu oksidu. Razlog tome je što već pri 1000 °C prisutni bor isparava kao B₂O₃ iz uzorka u atmosferu.²² U sinteriranom uzorku MgO (80 %-tno taloženje) udjel B₂O₃ iznosi $w = 32,1 \cdot 10^{-5}$, a u uzorcima MgO (80 %-tno taloženje) uz dodatak TiO₂, $w = 5\%$ udjel



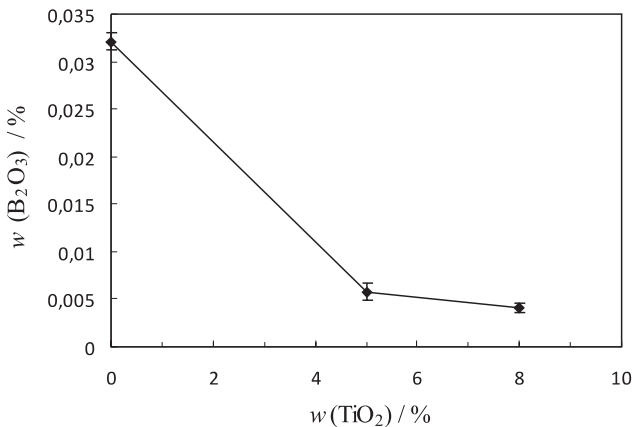
Slika 1 – Gustoća (ρ) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje), bez dodatka TiO₂ i uz dodatak $w = 5$ i 8% TiO₂, $\bar{d} = 1700\text{ °C}$, $t = 1\text{ h}$, $p = 625\text{ MPa}$

Fig. 1 – Density (ρ) for sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) without ($w = 0\%$) and with $w = 5$, and 8% TiO₂, $\bar{d} = 1700\text{ °C}$, $t = 1\text{ h}$, $p = 625\text{ MPa}$



Slika 2 – Prividna (φ_p), ukupna (φ_u) i zatvorena (φ_z) poroznost sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje), bez dodatka TiO₂ i uz dodatak TiO₂, $w = 5$ i 8 %, $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa

Fig. 2 – Apparent (φ_p), total (φ_u) and closed (φ_z) porosity for sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) without ($w = 0$ %) and $w(\text{TiO}_2) = 5$, and 8 %, $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa



Slika 3 – Utjecaj TiO₂ na udjel B₂O₃ u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje), $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa

Fig. 3 – Effect of TiO₂ on the B₂O₃ fraction in the sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) at $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa

B₂O₃ iznosi $w = 5,8 \cdot 10^{-5}$, odnosno $w = 4,1 \cdot 10^{-5}$ u uzorku uz dodatak TiO₂, $w = 8$ %.

Usporedbom postignutih rezultata u uzorcima MgO (80 %-tno taloženje) nakon izotermnog i aktiviranog sinteriranja (pri 1700 °C na 1 h) vidljivo je da dodatak TiO₂ znatno utječe na udjel B₂O₃ u konačnom produktu. Udjel B₂O₃ se u ispitivanim uzorcima snizio za 82 – 87 % u odnosu na udjel B₂O₃ u uzorku bez dodatka TiO₂. Uzorci MgO (80 %-tno taloženje) mogu se karakterizirati kao vatrostalni materijal vrlo niskog udjela B₂O₃.

Iz eksperimentalnih vrijednosti udjela B₂O₃ u kalciniranom magnezijevom oksidu i udjela B₂O₃ u sinteriranim uzorcima izračunat je udjel isparenog B₂O₃ u procesu sinteriranja (w_1), i udjel izreagiranog CaO s TiO₂ (w_2). Iz eksperimental-

Tablica 3 – Ovisnost w_1 , w_2 i Y o dodatku TiO₂ u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje) pri $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa

Table 3 – Dependence of w_1 , w_2 and Y on different quantities of sintering aid in the sintered magnesium oxide samples (80 % precipitation) at $\vartheta = 1700$ °C, $t = 1$ h, $p = 625$ MPa

Broj uzorka Sample number	Voda za ispiranje Rinsewater	Broj ispiranja dekantacijom* Number of rinses by decantation*	Dodatak TiO ₂	$\frac{w_1}{\%}$	$\frac{w_2}{\%}$	Y
			TiO ₂ addition w/%			
2	zalužena + destilirana	3 + 2	5	93,22	45,82	6,66
3	alkalized + distilled		8	95,17	28,68	4,70

* Nakon ispiranja dekantacijom (3 + 2) uzorci magnezijeva hidroksida isprani pet puta destiliranom vodom (pH 6,74) na filter-papiru.

* After rinsing by decantation the magnesium hydroxide sample was rinsed five times with distilled water (pH 6.74) on filter paper.

no dobivenih vrijednosti udjela u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida (1700 °C / 1 h), određenih metodom potenciometrijske titracije, izračunato je iskorištenje, Y , reakcije nastanka dikalcijeva borata u ovisnosti o udjelu prisutnog bora u kalciniranom magnezijevu oksidu za sve ispitivane uzorke. Rezultati su prikazani u tablici 3.

Iz rezultata prikazanih u tablici 3 uočava se da je već dodatak TiO₂ u udjelu $w = 5$ % dovoljan da veže prisutni CaO i time utječe na obimnije isparavanje B₂O₃ u procesu aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode.

Zaključci

– Aktiviranim sinteriranjem magnezijeva oksida (80 %-tno taloženje) iz morske vode pri 1700 °C u trajanju 1 h i uz dodatak TiO₂, $w = 5$ i 8 %, udjel B₂O₃ u ispitivanim uzorcima snizio se za 82 – 87 % u odnosu na udjel B₂O₃ u uzorku bez dodatka TiO₂. Uzorci MgO (80 %-tno taloženje) mogu se karakterizirati kao vatrostalni materijal vrlo niskog udjela B₂O₃.

– Dodatak TiO₂ u udjelu $w = 5$ % dovoljan je da veže prisutni CaO i time utječe na obimnije isparavanje B₂O₃ u procesu aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim 80 %-tnim načinom taloženja.

– Tijekom sinteriranja postignuto je znatno zgušnjavanje uzoraka, tj. svi ispitivani uzorci imaju malo otvorenih pora.

ZAHVALA

Autori zahvaljuju Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske na potpori Projektu 011-0112247-2250 "Aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida".

Popis simbola List of symbols

m	– masa, g – mass, g
p	– tlak, MPa – pressure, MPa
Q	– obujamski protok, dm ³ h ⁻¹ – volume flow rate, dm ³ h ⁻¹
t	– vrijeme, h – time, h
w	– maseni udio, % – mass fraction, %
γ	– masena koncentracija, g dm ⁻³ – mass concentration, g dm ⁻³
ϑ	– temperatura, °C – temperature, °C
ρ	– gustoća, g cm ⁻³ – density, g cm ⁻³
Υ	– iskorištenje, % – reaction yield degree, %
φ_p	– prividna poroznost, %
φ_a	– apparent porosity, %
φ_u	– ukupna poroznost, %
φ_t	– total porosity, %
φ_z	– zatvorena poroznost, %
φ_c	– closed porosity, %

Literatura References

1. E. Brown, A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery, J. Wright, Seawater: Its composition, properties and behaviour. Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997., str. 104.
2. N. Heasman, New developments in seawater magnesia, *Gas wärme International* **28** (1979) 392–397.
3. J. C. Hicks, S. Tangney, High purity refractory magnesia from Irish sea, *Ceram. Bull.* **59** (1980) 711–714.
4. B. Petric, N. Petric, Investigations of the rate of sedimentation of magnesium hydroxide from seawater, *Ing. Eng. Chem. Des. Dev.* **19** (1980) 329–335.
5. O. V. Bonney, (Amstar Corporation, New York) US Pat. 43 149 85; 9. Feb. 1982; C. A. **96** (1982) 125549.
6. D. Rabadžhiewa, K. Ivanova, Hr. Balarev, D. Trendafelov, Polučenie hidroksida magnija iz ostatočnoj raplji pri dobljiče soli iz morskoj vodi, *Zhurnal prikladnoj khimii* **70** (1997) 375–380.
7. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*. Willey, New York, 2006.
8. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, M. Mirošević-Anzulović, Isotermal and activated sintering of magnesium oxide from seawater, *Mater. Chem. Phys.* **53** (1998) 83–87.
9. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, *Kovine Zliti- ne Tehnologije* **33** (1999) 473–478.
10. F. Culkin, The major constituents of seawater, u J. P. Riley and G. Skirrow (ur.), *Chemical Oceanography*. Vol. 1, Academic Press, London, 1975., str.136–151.
11. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, M. Mirošević-Anzulović, Aktivirano sinteriranje magnezij-oksida, *Kem. Ind.* **48** (1999) 145–150.
12. V. Martinac, Studij procesa izotermnog sinteriranja magnezij-oksida, doktorski rad, Tehnološki fakultet, Split, 1994.
13. Y. B. Lee, H. C. Park, K. D. Oh, F. L. Riley, Sintering and micro-structure development in the system MgO-TiO₂, *J. Mat. Sci.* **33** (1998) 4321–4325.
14. M. Labor, Studij procesa sedimentacije i procesa sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
15. M. Čosić, B. Pavlovski, E. Tkalčec, Activated sintering of magnesium oxide derived from serpentinite, *Sci. Sinter.* **21** (1989) 161–174.
16. T. Lucion, P. H. Duvigneaud, A. Laudet, J. F. Stenger, E. Gueguen, Effect of TiO₂ additions on the densification of MgO and MgO-CaO mixtures, *Key Engineering Materials* **264–268** (2004) 209–213.
17. M. Čeh, D. Kolar, Solubility of CaO in CaTiO₃, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 6295–6300.
18. M. N. Chaudhuri, A. Kumar, A. K. Bhadra, G. Banerjee, S. L. Sarkar, *Ceram. Microstructure of sintered natural Indian magnesites with titania addition*, *Bull.* **71** (1992) 345–348.
19. J. Green, Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO, *J. Mater. Sci.* **18** (1983) 637–651.
20. N. Petric, B. Petric, E. Tkalčec, V. Martinac, N. Bogdanić, M. Mirošević-Anzulović, Effect of additives on sintering of magnesium oxide obtained from seawater, *Sci. Sinter.* **19** (1987) 81–87.
21. R. German, *Sintering theory and practice*. Wiley, New York, 1996.
22. I. Filipović, Š. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*. IX. izdanje, vol. 2, Školska knjiga, Zagreb, 1995., str. 870.

SUMMARY

Effect of TiO₂ on the Sintering Process of Magnesium Oxide from Seawater*V. Martinac, M. Labor, J. Jakić, and N. Petric*

This study examines the effect of the addition of TiO₂ on the properties of magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometrical precipitation with 80 % of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent. Magnesium oxide obtained from seawater by substoichiometrical precipitation contains boron(III) oxide as an impurity. During the precipitation of magnesium hydroxide, the boron present in seawater (in the form of non-dissociated orthoboric acid H₃BO₃, and partly as borate ion H₂BO₃⁻) adsorbs onto the magnesium hydroxide precipitate, and therefore has to be reduced as much as possible using the appropriate method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate. B₂O₃ is an undesirable admixture in seawater magnesium oxide. Specifically, the properties of special purpose magnesium oxide, i. e. high strength magnesium oxide, are affected significantly by the content of boron in the product. Good quality sintered magnesium oxide contains a very small amount of B₂O₃. The impurity should not exceed $w(\text{B}_2\text{O}_3) = 0.005\%$ in refractory magnesium oxide.

The combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate (3+2) was used in sample preparation, i. e. rinsing by decanting was done three times with alkalized distilled water of pH = 12.50 and twice with distilled water of pH = 6.74. Multiple rinsing on filter paper (five times) was done using the same rinsing agent (fresh distilled water of pH = 6.74). The MgO (80 % precipitation) samples were then subjected to isothermal and activated sintering without TiO₂ addition, as well as with the addition of TiO₂, $w(\text{TiO}_2) = 5$ and 8 %, at the temperature of 1700 °C for 1 hour, with the aim of determining the properties of these samples primarily with regard to the B₂O₃ content in the samples after sintering. The results indicate that the addition of TiO₂ strongly affects the reduction of the B₂O₃ content during activated sintering of seawater magnesium oxide, and that the samples can be characterized as refractory material with very low B₂O₃ content. The addition of TiO₂, $w(\text{TiO}_2) = 5\%$, is sufficient to bind the present CaO and thereby lead to greater evaporation of B₂O₃ in the process of activated sintering of seawater magnesium oxide. The samples thickened significantly during sintering, i. e. all the samples examined had a very small amount of open pores.

*Faculty of Chemistry and Technology,
University of Split, Teslina 10/V,
21000 Split, Croatia*

*Received November 9, 2009
Accepted July 26, 2010*