Novi pristup sintezi magnezijeva hidroksida procesom precipitacije iz morske vode

Horvat, Ivona

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:491153

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

NOVI PRISTUP SINTEZI MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA PROCESOM PRECIPITACIJE IZ MORSKE VODE

DIPLOMSKI RAD

IVONA HORVAT

Matični broj: 210

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ: KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: MATERIJALI

NOVI PRISTUP SINTEZI MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA PROCESOM PRECIPITACIJE IZ MORSKE VODE

DIPLOMSKI RAD

IVONA HORVAT

Matični broj: 210

Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: MATERIALS

A NEW APPROACH OF MAGNESIUM HYDROXIDE SYNTHESIS BY THE PRECIPITATION PROCESS FROM SEAWATER

DIPLOMA THESIS

IVONA HORVAT

Parent number: 210

Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Studij: Diplomski studij kemijskog inženjerstva
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 23. studenog 2018.
Mentor: Dr. sc. Jelena Jakić, znanstveni suradnik
Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

NOVI PRISTUP SINTEZI MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA PROCESOM PRECIPITACIJE IZ MORSKE VODE

Ivona Horvat, 210

Sažetak: Ispitivanja su provedena u svrhu poboljšanja procesa precipitacije magnezijeva hidroksida iz morske vode primjenom ultrazvuka visokog intenziteta. Cilj je bio dobiti talog magnezijeva hidroksida što manjih veličina čestica koji bi i nakon sušenja zadržao istu veličinu čestica. Ispitivanja su provedena na uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i voluminoznog praha. Kemijska analiza ukazuje na visoku čistoću dobivenog taloga, tj. visoki postotak MgO (65,45%) u uzorku magnezijeva hidroksida. FTIR analizom potvrđena je kemijska analiza. Oštri vrh kod 3699,77 cm^{-1} ukazuje na istezanje O-H skupine vezane na Mg, a savijanje pojavljuje se kod 1473,50 cm^{-1}. Istezanje O-H skupine koja je vezana na površinu uzorka (mulj) pojavljuje se kao široka vrpca kod 3600-3200 cm^{-1}, dok se savijanje javlja pri 1635,13 cm^{-1}. Metodom raspršenja laserskog svjetla određena je srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida (5,75 μm) i voluminoznog praha (7,58 μm). Primjena ultrazvuka utječe na veličinu čestica i na razbijanje nastalih aglomerata magnezijeva hidroksida kako u postupku precipitacije, tako i nakon sušenja. Zbog odstupanja raspodjele veličina čestica u uzorcima mulja i voluminoznog praha magnezijeva hidroksida nakon tretiranja ultrazvukom smatra se da je došlo do formiranja sraslaca. Metoda smrznutog sušenja (eng.: *freeze dry*) nije u potpunosti učinkovita u sprječavanju stvaranja sraslaca. SEM analiza voluminoznog praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak ljuspičastih i nitastih struktura nepravilnih oblika (debljine i ispod 100 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μm). Nitaste strukture su veličine 1-10 nm, a ljuspice su puno veće.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, morska voda, precipitacija, ultrazvuk, veličina čestica, mikrostruktura
Rad sadrži: 46 stranica, 17 slika, 6 tablica, 32 literaturnih referenci
Jezik izvornika: Hrvatski
Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Damir Barbir – član
3. Dr. sc. Jelena Jakić, znan. sur. – član-mentor

Datum obrane: 17. listopada 2019.

Rad je u tiskanome i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Techology Split
Study: Graduate Study of Chemical Technology
Scientific area: Technical Sciences
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. 19 (November 23rd 2018)
Mentor: Jelena Jakić, Ph. D., research associate
Technical asistance: Miroslav Labor, Ph. D., associate prof.

A NEW APPROACH OF MAGNESIUM HYDROXIDE SYNTHESIS BY THE PRECIPITATION PROCESS FROM SEAWATER

Ivona Horvat, parent number 210

Abstract: The investigation was carried out to improve the precipitation process of magnesium hydroxide from seawater by ultrasound of high intensity. The purpose was to obtain magnesium hydroxide precipitate with particle size as small as possible, which would retain the same particle size after the drying process. The investigations were conducted on magnesium hydroxide samples in the form of sludge and voluminous powder. The chemical analysis indicates a high purity of obtained precipitate, i.e. high percent of MgO (65.45 mass. %) in magnesium hydroxide sample. The FTIR analysis confirmed the chemical analysis. The O-H stretching bonded with Mg indicates a sharp peak at 3699.77 cm^{-1}, while the bending appears at 1473.50 cm^{-1}. The O-H stretching bonded attached at the surface of the sample (sludge) indicates as a broad band at 3600-3200 cm^{-1}, while the bending appears at 1635.13 cm^{-1}. The mean particle size of magnesium hydroxide sludge (5.75 µm) and voluminous powder (7.58 µm) were determined by the laser scattering method. The application of the ultrasound affects the particle size and reduces of precipitated magnesium hydroxide agglomerates during the precipitation process and after drying. The deviations of particle size in samples of magnesium hydroxide in form of sludge and voluminous powder after application of high intensity ultrasound are result of forming twin structures. The freeze dry method has not been successful in the prevention of forming twin structures. The formations of flaky and filamentous structures of irregular shapes (below 100 nm) agglomerated into much larger structures (µm) in samples of magnesium hydroxide voluminous powder were confirmed by SEM analysis. The filamentous structures are 1 – 10 nm in size, while the flakes are much larger.

Key words: magnesium hydroxide, seawater, precipitation, ultrasound, particle size, microstructure
Thesis contains: 46 pages, 17 figures, 6 tables and 32 references
Origin: in Croatian
Defense committee:

1. Miroslav Labor, Ph. D., associate prof. – chairperson
2. Damir Barbir, Ph. D., assistant prof. – member
3. Jelena Jakić, Ph. D., research associate – supervisor

Defence date: October 17th 2019.
Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemical and Technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Jelene Jakić, znanst. suradnik, u razdoblju od svibnja do rujna 2019. godine

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici dr. sc. Jeleni Jakić na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći koju mi je pružila tijekom izrade ovog rada.

Također se zahvaljujem svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta koji su na bilo koji način pomogli pri realizaciji ovog ispitivanja.

Najveća hvala mojoj dragoj obitelji na bezuvjetnoj potpori i ljubavi tijekom studiranja. Isto tako, iskrene zahvale posebnoj osobi, Zvonimiru Jelčiću na strpljenju i neizmjernoj vjeri u moj uspjeh.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Izvršiti nestehiometrijsko 80% -tno taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode uz dodatak dolomitnog vapna kao taložnog sredstva. Tijekom procesa taloženja koristiti ultrazvuk visokog intenziteta (amplituda = 50% / 1h, 100 W) u svrhu smanjenja veličine čestica nastalog taloga.

- Nastali talog isprati pet puta s destiliranom vodom (pH = 6,2) u postupku dekantacije. Nakon svakog ispiranja koristiti centrifugu. Nakon zadnjeg ispiranja koristiti ultrazvuk visokog intenziteta (amplituda = 50% / 10 min, 100 W). Pripremljene uzorke smrznuto sušiti (eng. *freeze dry*) u struji zraka.

- Izvršiti raspodjelu veličina čestica mokrog mulja kao i voluminoznog taloga magnezijeva hidroksida nakon sušenja.

- Izvršiti kemijsku, SEM i FTIR analizu dobivenog voluminoznog taloga magnezijeva hidroksida.

SAŽETAK

Ispitivanja su provedena u svrhu poboljšanja procesa precipitacije magnezijeva hidroksida iz morske vode primjenom ultrazvuka visokog intenziteta. Cilj je bio dobiti talog magnezijeva hidroksida što manjih veličina čestica koji bi i nakon sušenja zadržao istu veličinu čestica. Ispitivanja su provedena na uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i voluminoznog praha. Kemijska analiza ukazuje na visoku čistoću dobivenog taloga, tj. visoki postotak MgO (65,45%) u uzorku magnezijeva hidroksida. FTIR analizom potvrđena je kemijska analiza. Oštri vrh kod 3699,77 cm^{-1} ukazuje na istezanje O-H skupine vezane na Mg, a savijanje se pojavljuje kod 1473,50 cm^{-1}. Istezanje O-H skupine koja je vezana na površinu uzorka (mulj) pojavljuje se kao široka vrpca kod 3600-3200 cm^{-1}, dok se savijanje javlja pri 1635,13 cm^{-1}. Metodom raspršenja laserskog svjetla određena je srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida (5,75 μm) i voluminoznog praha (7,58 μm). Primjena ultrazvuka utječe na veličinu čestica i na razbijanje nastalih aglomerata magnezijeva hidroksida kako u postupku precipitacije tako i nakon sušenja. Zbog odstupanja raspodjele veličina čestica u uzorcima mulja i voluminoznog praha magnezijeva hidroksida nakon tretiranja ultrazvukom smatra se da je došlo do formiranja sraslaca. Metoda smrznutog sušenja (eng. *freeze dry*) nije u potpunosti učinkovita u sprječavanju stvaranja sraslaca. SEM analiza voluminoznog praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak ljuspičastih i nitastih struktura nepravilnih oblika (debljine i ispod 100 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μm). Nitaste strukture su veličine 1-10 nm, a ljuspice su puno veće.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, morska voda, precipitacija, ultrazvuk, veličina čestica, mikrostruktura

SUMMARY

The investigation was carried out to improve the precipitation process of magnesium hydroxide from seawater by ultrasound of high intensity. The purpose was to obtain magnesium hydroxide precipitate with particle size as small as possible, which would retain the same particle size after the drying process. The investigations were conducted on magnesium hydroxide samples in the form of sludge and voluminous powder. The chemical analysis indicates a high purity of obtained precipitate, i.e. high percent of MgO (65.45 mass. %) in magnesium hydroxide sample. The FTIR analysis confirmed the chemical analysis. The O-H stretching bonded with Mg indicates a sharp peak at 3699.77 cm^{-1}, while the bending appears at 1473.50 cm^{-1}. The O-H stretching bonded attached at the surface of the sample (sludge) indicates as a broad band at 3600-3200 cm^{-1}, while the bending appears at 1635.13 cm^{-1}. The mean particle size of magnesium hydroxide sludge (5.75 μm) and voluminous powder (7.58 μm) were determined by the laser scattering method. The application of the ultrasound affects the particle size and reduces of precipitated magnesium hydroxide agglomerates during the precipitation process and after drying. The deviations of particle size in samples of magnesium hydroxide in form of sludge and voluminous powder after application of high intensity ultrasound are result of forming twin structures. The freeze dry method has not been successful in the prevention of forming twin structures. The formations of flaky and filamentous structures of irregular shapes (below 100 nm) agglomerated into much larger structures (μm) in samples of magnesium hydroxide voluminous powder were confirmed by SEM analysis. The filamentous structures are 1 – 10 nm in size, while the flakes are much larger.

Key words: magnesium hydroxide, seawater, precipitation, ultrasound, particle size, microstructure

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE 3
1.1.1. Dolomit 3
1.1.2. Morska voda 7
1.2. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE 9
1.2.1. Predobrada morske vode 9
1.2.2. Taloženje magnezijeva hidroksida 10
1.2.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida 11
1.2.4. Neutralizacija otpadne morske vode 12
1.2.5. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida 13
1.2.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon ispiranja 14
1.3. SINTEZA I PRIMJENA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA 15
2. EKSPERIMENTALNI DIO 17
2.1. Analiza polaznih sirovina 19
2.1.1. Morska voda 19
2.1.2. Dolomitno vapno 24
2.1.2.1. Izračunavanje potrebne mase dolomitnog vapna za nestehiometrijsko 80%-tno taloženje $Mg(OH)_2$ iz morske vode 25
2.2. Taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta 27
2.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida 27
2.4. Karakterizacija magnezijeva hidroksida 30
2.4.1. Kemijska analiza 30
2.4.2. Raspodjela veličina čestica 30
2.4.3. Infracrvena spektroskopija (FTIR) 31
2.4.4. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) 32
3. REZULTATI I RASPRAVA 34
4. ZAKLJUČCI 41
5. LITERATURA 43

UVOD

Magnezij je zemnoalkalijski element koji je u prirodi vrlo raširen, no samo u obliku spojeva od kojih su značajniji minerali dolomit, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, magnezit, $MgCO_3$, kizerit, $MgSO_4$ H_2O, karnalit, $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ te brucit, $Mg(OH_2)$. Osim minerala, veliki izvor magnezija predstavlja i morska voda, u kojoj je magnezij treći element po količini, a koja prosječno sadrži 1,35 g dm^{-3}, odnosno 0,13% magnezija u ukupnoj masi morske vode.

Veliku primjenu ima u obliku magnezijeva hidroksida i magnezijeva oksida zbog odličnih fizičkih i kemijskih svojstava. U posljednje vrijeme sve veću primjenu ima u obliku nanostruktura. Primjenjuje se u industriji papira, vatrostalnih materijala, kao katalizator, antibakterijski materijal, kao usporivač gorenja u polimernim materijalima, itd. Razvijene su razne metode sinteze magnezijeva hidroksida u obliku nanostruktura kao što su sol-gel tehnika, kemijska precipitacija, solvotermalni i hidrotermalni procesi, sonokemijska tehnika, elektrokemijska i mikrovalna metoda. Ovisno o načinu sinteze proizvodi se iznimno raznolika morfologija čestica magnezijeva hidroksida oblika pahuljica, listova, iglica, diskova, latica, šipki, slojeva i cijevi. Oblik, veličina i stupanj raznolikosti čestica određuju fizikalno-kemijska svojstva magnezijeva hidroksida i definiraju njegovu primjenu.

Metoda precipitacije je i dalje najisplativija za kontinuiranu industrijsku proizvodnju, jer je jednostavnog postupka i male potrošnje energije. U ovom radu magnezijev hidroksid dobiven je nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja iz morske vode. Proces uključuje kemijsku reakciju magnezijevih iona s dolomitnim vapnom, pri čemu nastaje talog magnezijevog hidroksida. Tijekom taloženja primijenjen je ultrazvuk visokog intenziteta kako bi se modificirao dobiveni talog, tj. smanjila veličina čestica.

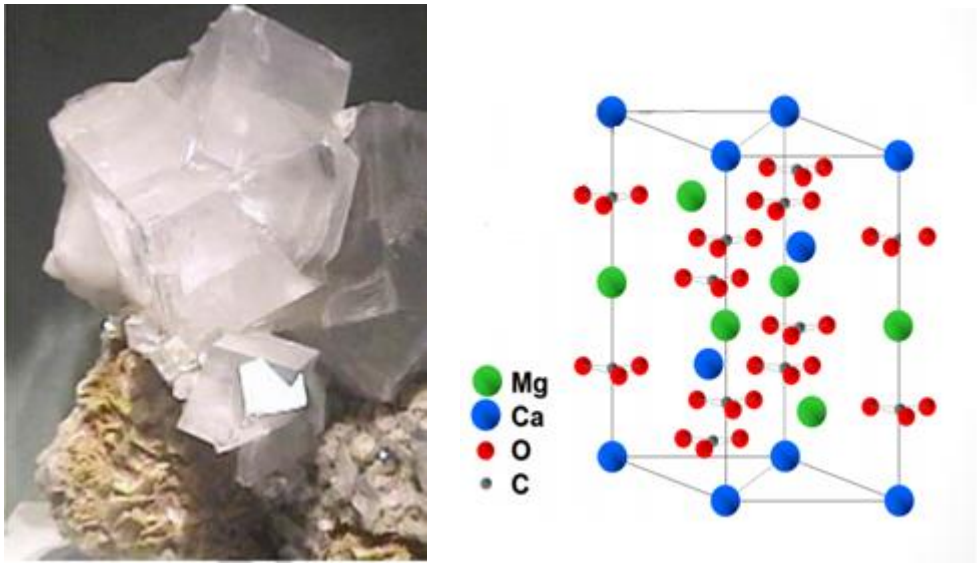
Cilj rada je bio istaložiti čestice magnezijeva hidroksida što manjih dimenzija te spriječiti nastajanje aglomerata nakon procesa sušenja. Karakterizacija voluminoznog praha magnezijeva hidroksida izvršena je primjenom kemijske analize, raspodjelom veličina čestica, SEM i FTIR analizom.

1. OPĆI DIO

1.1. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

1.1.1. Dolomit

Dolomit[1] je mineral od kojeg su sedimentne ili karbonatne stijene pretežito sastavljene (udio minerala dolomita veći od 90%). Mineral dolomit je građen od dvojnog karbonata kalcija i magnezija $CaMg(CO_3)_2$ u kristalnome stanju. Nastaje procesom dolomitizacije, gdje se vapnenac djelomično ili u potpunosti pretvara u dolomitnu stijenu (dolomitni vapnenac), kada se kemijskom reakcijom kalcij iz kalcijeva karbonata dijelom zamijeni magnezijevim karbonatom u vodama bogatim magnezijem. Dolomiti su uglavnom bijele ili crvenkaste boje, no mogu biti jednoliko sive boje ili smeđe zbog primjesa željeza i mangana, te posjeduju „šećerastu“ strukturu zrna jednake veličine. Mineral dolomit romboedarski je karbonat koji pripada trigonsko/heksagonskom kristalnom sustavu. Na slici 1.1. prikazan je mineral dolomita (a), kristalna struktura (b) dolomita.[2]



a) b)

Slika 1.1. a) Mineral dolomita, b) kristalna struktura dolomita.[2]

U idealnom slučaju sastoji se od jednakog broja Ca^{2+} i Mg^{2+} iona raspoređenih unutar zasebnih ravnina razdvojenih ravninama CO_3^{2-} aniona, pa se označava kao

$Ca_{50}Mg_{50}$ dolomit. Mnogi prirodni dolomiti nemaju stehiometrijski sastav (Ca:Mg = 50:50), nego imaju višak Ca^{2+} iona zbog čega omjer Ca:Mg može biti 58:42.[3] Uglavnom su to „protodolomiti“ kod kojih se u $MgCO_3$ sloju kristalne rešetke dolomita umjesto pojedinih Mg iona ugrade Ca ioni. Posljedica toga je porast razmaka slojeva u kristalnoj rešetki karbonata budući da je ionski radijus Ca iona veći od Mg iona. Dolomiti koji imaju suvišak Ca, tj dolomiti čiji sastav nije stehiometrijski, manje su stabilni i lakše topljivi u odnosu na stehiometrijske dolomite. Fizikalna svojstva dolomita prikazana su u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Fizikalna svojstva dolomita.[4]

Mineral	Fizikalna svojstva
Dolomit $CaCO_3 \cdot MgCO_3$	Kristalna romboedarska struktura
	Specifična težina 2,86 g cm^{-3}
	Poroznost 1 – 10%
	Gustoća 2,7 – 2,9 g cm^{-3}
	Tvrdoća po Mohsovoj skali 3,5 – 4,0

Kemijski sastav dolomita utječe na onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida te ovisi o kemijskoj kvaliteti dolomita. Stoga se koristi izuzetno čisti dolomit (< 2,5% nečistoća i > 97,5% MgO i CaO).[4] Najčešće primjese u dolomitu su SiO_2, Al_2O_3, MnO, Fe_2O_3, te spojevi sumpora i fosfora. Prema N. Hesmanu[5], maksimalna granica onečišćenja u polaznom materijalu (dolomitu ili vapnencu) iznosi 0,2 mas. % SiO_2, 0,1 mas. % Al_2O_3 i 0,1 mas. % Fe_2O_3. Na onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida utječe i CO_2 koji zaostaje procesom kalcinacije dolomita. Naime, svaki 0,1 mas. % CO_2 u kalciniranom dolomitu uzrokuje onečišćenje od 0,13 mas. % CaO u konačnom proizvodu, sinteriranom magnezijevom oksidu.

Toplinska razgradnja dolomita odvija se u dva stupnja.[6-8] U prvom stupnju, koji ovisi o strukturi i obliku stijene, odvija se razgradnja dolomita u struji CO_2 pri temperaturama između 550 °C i 765 °C, pri čemu direktno nastaje MgO uz zaostajanje $CaCO_3$. Druga reakcija, tj. reakcija raspada kalcijeva karbonata, započinje kada faze nastale prvom reakcijom više nisu u stabilnom stanju (iznad 910 °C), a koja je potpuna

u području od 950 °C do 960 °C. Osnovne reakcije kalcinacije dolomita se mogu prikazati jednadžbama:

I stupanj $CaMg(CO_3)_2(s) \rightarrow MgO(s) + CaCO_3(s) + CO_2(g)$ (1.1)

II stupanj $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ (1.2)

Proizvode se tri vrste kalciniranog dolomita: polupečeni, lagano pečeni i prepečeni „mrtvo“ pečeni dolomit.[9] O stupnju pečenja dolomita ovise njegova svojstva, među kojima je najvažnija reaktivnost. Lagano pečeni dolomit (temperatura kalcinacije od 900 °C do 1000 °C) koristi se kao taložno sredstvo pri dobivanju magnezijeva hidroksida iz morske vode. Primjenom dolomita kao taložnog sredstva količina dobivenog magnezija po jedinici volumena morske vode je dvostruko veća.

Tablica 1.2. prikazuje kako se određena svojstva kalciniranog dolomita mijenjaju sa stupnjem pečenja dolomita.[10]

Tablica 1.2. Svojstva kalciniranog dolomita.[10]

Svojstva	**Polupečeni dolomit**	**Lagano pečeni dolomit**	**Mrtvo pečeni dolomit**	**Potpuno sinterirani dolomit**
Specifična površina	1-200 $m^2\ g^{-1}$	0,1-1 $m^2\ g^{-1}$	< 0,1 $m^2\ g^{-1}$	Vrlo mala površina
Veličina kristala	1-20 μm	Srednje veličine	Veliki kristali (30-120 μm)	Vrlo veliki kristali
Topivost u kiselinama	Vrlo topivo u razrijeđenim kiselinama	Vrlo topivo u koncentriranim kiselinama	Vrlo spora reakcija s jakim kiselinama	Vrlo spora reakcija s jakim kiselinama
Hidratacija i karbonizacija	Vrlo brza reakcija s vodom i CO_2	Sporo reagira s vodom	Ne reagira s vodom i CO_2	Ne reagira s vodom i CO_2
Kemijska reaktivnost	Visoka do srednja reaktivnost	Niska reaktivnost	Vrlo niska reaktivnost	Vrlo niska reaktivnost

Primjena dolomita je vrlo široka i svestrana. U industriji je jedan od glavnih izvora za proizvodnju čistog magnezija i predstavlja važnu sirovinu za proizvodnju vatrostalnih materijala. Koristi se kao punilo u proizvodnji stakla, papira i gume. Također se velike količine koriste u graditeljstvu i poljoprivredi gdje se u obliku mineralnog brašna uvodi u tlo kao složeno gnojivo. S obzirom na abrazivna svojstva dolomitne mrvice aktivno uništavaju hitinski sloj te se koriste za kontrolu insekata. Nadalje, koristi se u medicini, gdje se pripravci koji sadrže dolomit izdaju u obliku bioloških aktivnih aditiva.[11]

1.1.2. Morska voda

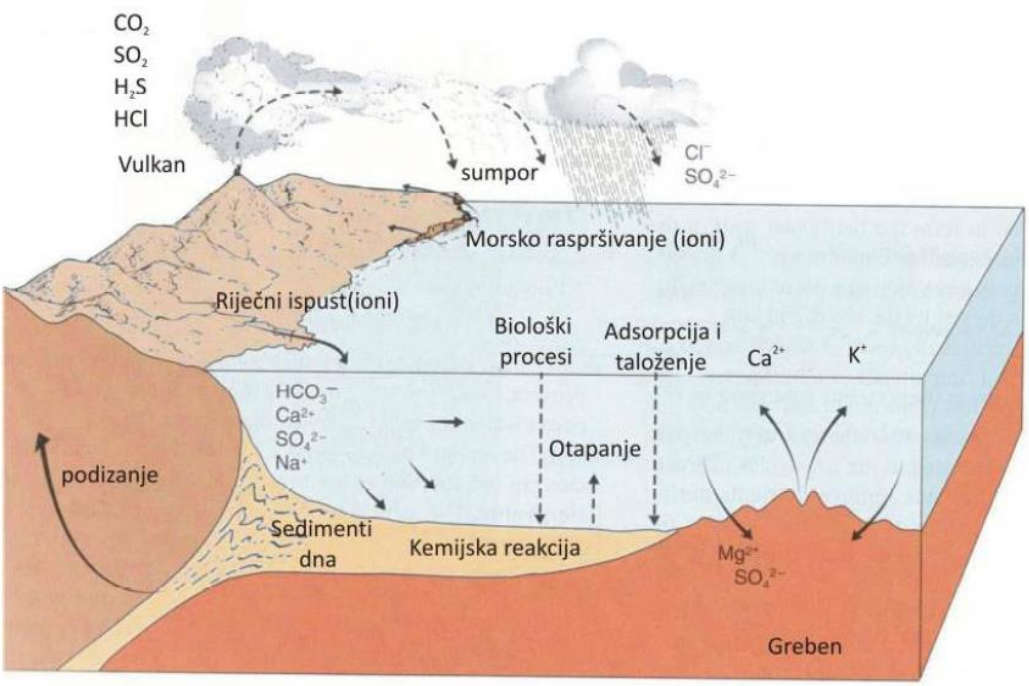
Mora i oceani predstavljaju veliki izvor života na Zemlji, a s obzirom na to da zauzimaju 3/4 odnosno 71% njezine površine, dobila je naziv „VODENI PLANET“. Kao najveći izvor prirodne zalihe vode, te organskih i anorganskih tvari u obliku iona, molekula, predstavlja neiscrpan izvor minerala, koji su ujedno i osnova za razvoj društva u industrijskom smislu.

U sastavu morske vode prevladava šest osnovnih elemenata (Na, Mg, Ca, K, Cl, S) čije se količine s obzirom jedne na drugu znatno ne mijenjaju. Vrijeme zadržavanja mnogih elemenata u moru mjeri se u milijunima godina, a vrijeme miješanja morske vode u tisućama godinama što omogućava dobru izmiješanost i homogenost mora s obzirom na relativne odnose pojedinih elemenata. U tablici 1.3. prikazan je udio glavnih sastojaka morske vode.[12]

Tablica 1.3. Prikaz udjela glavnih sastojaka morske vode.[12]

Glavni sastojci	Udio ukupnih soli
Klor	55,3%
Natrij	30,8%
Magnezij	3,7%
Sumpor	2,6%
Kalcij	1,2%
Kalij	1,1%

Zaključuje se da su kationi (Na^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, K^+, Ca^{2+}) dospjeli u more riječnim akumulacijama nakon razaranja i ispiranja sedimentnih stijena kišnicom, dok su anioni (CO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, So_4^{2-}, $H_2BO_3^-$) dospjeli reakcijom vulkanskih plinova s karbonatima iz morske vode ili stijena.[13] Slika 1.2. predstavlja proces dobivanja glavnih komponenti u morskoj vodi.



Slika 1.2. Procesi dobivanja glavnih komponenti u morskoj vodi.[13]

Glavni ioni u morskoj vodi doprinose sadržaju soli, odnosno čine salinitet morske vode. Salinitet (S) se definira kao ukupna količina otopljenih soli kada se svi karbonati pretvore u okside, bromidi i jodidi u kloride i kada se sve organske tvari kompletno oksidiraju, a izražava se u promilima, ‰ (dijelova na tisuću, g kg^{-1} ili g dm^{-3} uz pretpostavku da 1 dm^3 morske vode odgovara masi od 1 kg). Salinitet se mijenja ovisno o geografskom položaju mora i oceana. Smanjuju ga procesi koji uključuju dotok svježe vode iz kopnenih tokova, otapanja leda i padalina, dok ga povećavaju isparavanje vode i stvaranje leda. Prosječni salinitet morske vode je 35 ‰, što je oko 35 g soli otopljeno u 1 kg morske vode.

Morska voda se može upotrijebiti za dobivanje magnezijeva hidroksida ako se u njoj nalazi najmanje 0,13 mas. % magnezija koji se u morskoj vodi nalazi u obliku topljivih soli $MgCl_2$ i $MgSO_4$. Uz eksploataciju $Mg(OH)_2$ iz morske vode, danas se ekonomski još eksploatiraju i NaCl, Br_2 i pitka voda.

1.2. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

Tehnološki proces[14-16] dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode može se podijeliti na nekoliko faza:

- predobrada morske vode,
- taloženje magnezijeva hidroksida,
- sedimentacija magnezijeva hidroksida,
- neutralizacija otpadne morske vode,
- ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida i
- obrada taloga nakon filtracije.

1.2.1. Predobrada morske vode

Predobrada morske vode objedinjuje nekoliko faza:

- uklanjanje krutih onečišćenja (pijeska, mulja, mikroorganizama) prolaskom morske vode kroz sita, filtere i sterilizatore,
- kloriranje morske vode radi sprječavanja rasta morske flore i faune u cjevovodima kako ne bi došlo do začepljenja,
- dekarbonizacija, tj. uklanjanje karbonatnih, CO_3^{2-} i hidrogenkarbonatnih, HCO_3^- iona prisutnih u morskoj vodi zakiseljavanjem morske vode sulfatnom kiselinom (pH = 3,8 – 4,0) i
- postupak hidroobrade, odnosno bistrenja kako bi se uklonila raspršena čvrsta onečišćenja SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 koja se nalaze u morskoj vodi

Postupak dekarbonizacije može se prikazati sljedećim reakcijama:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + CO_2(g) \quad (1.3)$$

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2CO_2(g) \quad (1.4)$$

Kako bi se uklonio CO_2 nastao prethodnim reakcijama i spriječilo onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida s kalcijevim karbonatom, kroz desorpcijski toranj provodi se zakiseljena morska voda u protustruji s komprimiranim zrakom ili pak nekim drugim inertnim plinom poput Ar i N_2. U desorpcijskom tornju struja zraka ili inertnog plina raspršuje kapljice morske vode i odnosi CO_2 u atmosferu, dok pročišćena morska voda izlazi na dnu kolone i ide dalje u proces.

1.2.2. Taloženje magnezijeva hidroksida

Morska voda se nakon predobrade prebacuje u reaktore opremljene miješalicama gdje se uz dodatak taložnog sredstva taloži magnezijev hidroksid. S obzirom na kapacitet postrojenja mogu se koristiti više reaktora spojenih serijski. Izbor taložnog sredstva (kalcinirani dolomit ili vapnenac visoke čistoće) ovisi ponajprije o njegovoj kemijskoj kvaliteti, dok sadržaj nečistoća, prema N. Heasmanu[5] ne smije prijeći 0,2 mas. % SiO_2, te 0,1 mas. % Al_2O_3 i Fe_2O_3.

Taloženje magnezijeva hidroksida naziva se reakcijsko taloženje. Nastaje kemijskom reakcijom magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva. Ako se kao taložno sredstvo upotrijebi dolomitno vapno, odvija se kemijska reakcija:

$$2CaO\cdot MgO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 4Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (1.5)$$

Iz prethodne reakcije može se uočiti kako upotreba dolomitnog vapna kao taložnog sredstva, uvjetuje dvostruko veću količinu dobivenog magnezija po jedinici volumena morske vode, što rezultira i manju količinu morske vode za ½ što predstavlja veliku prednost s tehnološkog i ekonomskog stajališta.

Reakcija taloženja magnezijeva hidroksida se ne mora nužno provesti uz stehiometrijsku količinu dodanog taložnog sredstva, već se također može odvijati uz nestehiometrijski dodatak taložnog sredstva, točnije s manjom ili većom količinom od stehiometrijski potrebne. Uobičajena količina dodanog taložnog sredstva je za ± 20% od stehiometrijske količine.

1.2.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida

Suspenzija magnezijeva hidroksida prebacuje se crpkama iz reaktora u taložnike, a ovisno o kapacitetu može se povezati više taložnika koji rade paralelno. U okruglim bazenima, u uvjetima laminarnog strujanja odvija se tehnološka operacija sedimentacije[17], odnosno, dolazi do odvajanja čvrstih čestica od kapljevine pod utjecajem gravitacijske sile. Brzina sedimentacije magnezijeva hidroksida je spora zbog velikog broja molekula vode koja se adsorbiraju na nastali talog te predstavlja najosjetljiviju fazu tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva hidroksida. Kako se sedimentacija vrši pri uvjetima laminarnog strujanja, može se primijeniti Stokes-ov zakon:

$$v = \frac{g \cdot d_s^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)}{18 \cdot \mu} \tag{1.6}$$

gdje je:

v – brzina sedimentacije, m s^{-1}

g – gravitacijsko ubrzanje, m s^{-2}

d_s – promjer čestice, m

ρ_s – gustoća čestice, kg m^{-3}

ρ_l – gustoća kapljevine, kg m^{-3}

μ – viskoznost, Pa s

Sedimentaciju koloidnih čestica obilježava kinetička i koagulacijska, odnosno sedimentacijska i agregacijska stabilnost.[18] Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije i povećava se sa smanjenjem veličine čestica i obrnuto. Što su čestice manje, ne dolazi ili jako slabo dolazi do sedimentacije pod utjecajem sile gravitacije.

Koagulacijska stabilnost je funkcija naboja čestice, točnije elektrokinetičkog potencijala (ζ-potencijala) i ovisi o koncentraciji elektrolita u otopini. Smanjenjem vrijednosti ζ-potencijala, opada i stabilnost koloidnog sustava $Mg(OH)_2$-morska voda, odnosno, čestica je nestabilnija i sedimentira.

Skraćivanjem puta čestice ubrzava se proces sedimentacije na način da taložne posude budu pliće, što pak zahtijeva povećanje površine taložnika i automatski rezultira većim troškovima. Kako bi se magnezijev hidroksid dobio u obliku koji brzo sedimentira i kasnije lako filtrira potrebno je postići što bržu raspodjelu i izmiješanost reaktanata. Također, moguće je i recikliranje dijela nastalog taloga magnezijeva hidroksida čije čestice predstavljaju centre za stvaranje novih flokula.

Brzina sedimentacije $Mg(OH)_2$ povećava se i dodatkom koagulirajućih sredstava (flokulanata). Najčešće se dodaju anionski polimeri, budući da je pri sedimentaciji magnezijeva hidroksida u morskoj vodi, koloidna čestica pozitivnog naboja. Optimalni dodatak flokulanata se određuje na temelju taložnih karakteristika suspenzije $Mg(OH)_2$ u uvjetima diskontinuiranog taloženja.[19]

Brzina sedimentacije $Mg(OH)_2$ također se može povećati i nestehiometrijskim načinom taloženja, pri čemu opada koagulacijska stabilnost koloidnog sustava $Mg(OH)_2$-morska voda jer se zbog viška neistaloženih Mg^{2+} iona smanjuje ζ-potencijal. Vrijeme potrebno da se završi reakcijsko taloženje isto tako utječe na brzinu sedimentacije, te kao optimalno vrijeme uzima se 30 min.[19]

Nakon sedimentacije magnezijev hidroksid, kao teško topljivi bijeli talog ostaje na dnu taložnika, dok se bistri sloj otpadne morske vode prelijeva preko rubova taložnika i nakon obrade ponovno pušta u more.

1.2.4. Neutralizacija otpadne morske vode

Otpadna morska voda, koja se preljeva preko rubova taložnika nakon završene faze sedimentacije nije pogodna za ispuštanje u prirodni vodeni recipijent, pa ju je potrebno prethodno obraditi u svrhu očuvanja okoliša. Prije vraćanja u more potrebno ju je neutralizirati pomoću kloridne kiseline dok se ne postigne pH morske vode (pH = 8,0-8,2). Reakcija neutralizacije može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$Ca^{2+}(aq) + OH^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l) \qquad (1.7)$$

Pri neutralizaciji otpadne morske vode nakon nestehiometrijskog (80%) taloženja, potrebna je značajno manja količina kloridne kiseline (1,1 g konc. HCl / kg MgO) nego kod stehiometrijskog ili pak prestehiometrijskog (120%) taloženja (210,5 g konc. HCl / kg MgO).[16]

1.2.5. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida

Bijeli talog magnezijeva hidroksida u obliku mulja prebacuje se pomoću crpki s dna taložnika u praonike, koji mogu biti radi ekonomičnosti i efikasnosti procesa povezani u seriju. Ispiranje se može vrši morskom, vodovodnom vodom, desitiliranom, zaluženom destiliranom vodom, demineraliziranom vodom, itd. Ispiranjem se uklanjaju ostaci neizreagiranog vapna, topljive natrijeve i kalcijeve soli kao i adsorbirani bor.

Nedostatak nestehiometrijskog načina taloženja (80% tnog) je povećani udjel B_2O_3 u konačnom produktu. Ispitivanja[20] su pokazala da kombinirani način ispiranja (kombinacija sredstava za ispiranje u procesu dekantacije i u procesu filtracije) pozitivno djeluje na smanjenje sadržaja B_2O_3 tako i na sadržaj CaO.

Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida sredstvom za ispiranje, povećane pH vrijednosti (12,50) pokazalo se kao veoma učinkovit način pri uklanjaju, točnije smanjenju količine adsorbiranog bora. Ispiranje s destiliranom i demineraliziranom vodom smanjuje onečišćenje konačnog proizvoda magnezijeva hidroksida s kalcijevim solima.

1.2.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon ispiranja

Nakon provedene faze ispiranja, mulj se dalje obrađuje ovisno o konačnoj namjeni. Ako se želi dobiti ugušćeni talog prebacuje se crpkama do vakuum-filtra pomoću kojeg se talog ugušćuje, tj. uklanja se najveći dio morske vode zajedno s topljivim sastojcima (Na^+ i Cl^- ioni). Dobiveni talog magnezijeva hidroksida, tzv. „pogača“ obuhvaća 45 – 55 mas. % čvrste tvari dok je ostatak morska voda.

Ukoliko je cilj dobiti vatrostalni materijal na temelju magnezijeva oksida, ugušćeni talog magnezijeva hidroksida nakon filtracije tzv. „pogača“, obrađuje se procesom kalcinacije i sinteriranja. Filtarski kolač ulaskom u peć prolazi proces dehidratacije i termičke razgradnje magnezijeva hidroksida u magnezijev oksid.

Kalcinacijom se dobiva tzv. „kaustični magnezijev oksid“. Sinteriranjem se dobiva „teško pečeni“ ili „mrtvo pečeni“ magnezijev oksid, što ovisi o temperaturi sinteriranja. Sinteriranjem magnezijeva oksida pri temperaturi 1750 °C nastaje vatrostalni magnezijev oksid koji sadrži periklas (MgO) i silikatne minerale čiji sastav ovisi o sadržaju primjesa koje potječu iz mora i taložnog sredstva SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO te B_2O_3.

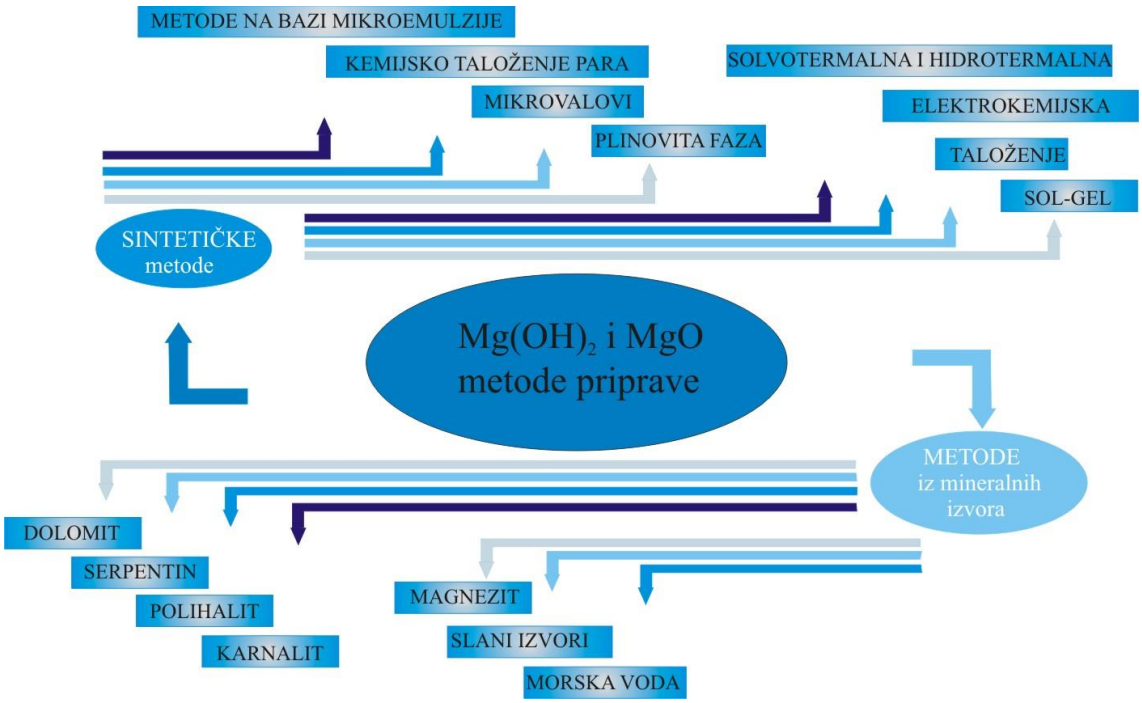
Ukoliko se želi dobiti metalni magnezij, talog magnezijeva hidroksida prevodi se u bezvodni magnezijev klorid i podvrgava se procesu elektrolize. Metalni magnezij upotrebljava se za proizvodnju lakih slitina, u fotografiji (za bljeskalice), u proizvodnji električnih baterija, kao redukcijsko sredstvo u kemiji i u vojne svrhe kao sastojak zapaljivih smjesa za osvjetljivanje ciljeva pri zračnim napadima.

Nakon ispiranja talog magnezijeva hidroksida može se tretirati primjenom ultrazvuka visokog intenziteta u svrhu smanjenja veličine čestica i razbijanja nastalih aglomerata. Ultrazvuk visokog intenziteta (frekvencije od 20 do 100 kHz) može uzrokovati fizikalne promjene materijala te određene kemijske promjene u materijalima na kojima je primijenjen. Može se još koristiti za čišćenje, odzračivanje tekućina, homogenizaciju tekućina, sušenje, ekstrakciju, destilaciju i uklanjanje nepoželjnih mikroorganizama. Princip rada ultrazvuka je pretvaranje električne energije pomoću generatora visoke frekvencije u ultrazvuk velike snage s visokim amplitudama. Ultrazvuk je oblik energije koji se prenosi preko zvučnih valova frekvencija viših od 20 kHz, tj. iznad gornje granice ljudskog sluha koji se nalazi između 16 Hz do 20 Hz.[21]

Dobiveni talog može se dalje koristiti kao mulj u vodenoj suspenziji ili se pretvara u prah procesom sušenja. Konvencionalnim procesom sušenja dolazi do isparavanja vode iz taloga magnezijeva hidroksida zagrijavanjem u sušioniku pri 105 °C pri čemu se stvaraju aglomerati. Moguće je i sušenje metodom „freeze dry“, tj. proces dehidratacije na niskim temperaturama koji uključuje zamrzavanje uzoraka, snižavanje tlaka, zatim uklanjanje leda procesom sublimacije u svrhu zadržavanja izvornog oblika uzoraka.[22]

1.3. SINTEZA I PRIMJENA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

Danas je sve veća primjena magnezijeva hidroksida u obliku finoga praha, nano veličine čestica bez formiranja aglomerata. Oblik, veličina i raznolikost čestica određuju fizikalno-kemijska svojstva magnezijeva hidroksida pa i njegovu primjenu. U svrhu dobivanja odgovarajuće mikrostrukture i veličine čestica magnezijeva hidroksida iznalaze se nove metode za sintezu materijala. Na slici 1.3. prikazane su različite metode sinteze magnezijeva hidroksida i magnezijeva oksida.[23]



Slika 1.3. Metode sinteze magnezijeva hidroksida.[23]

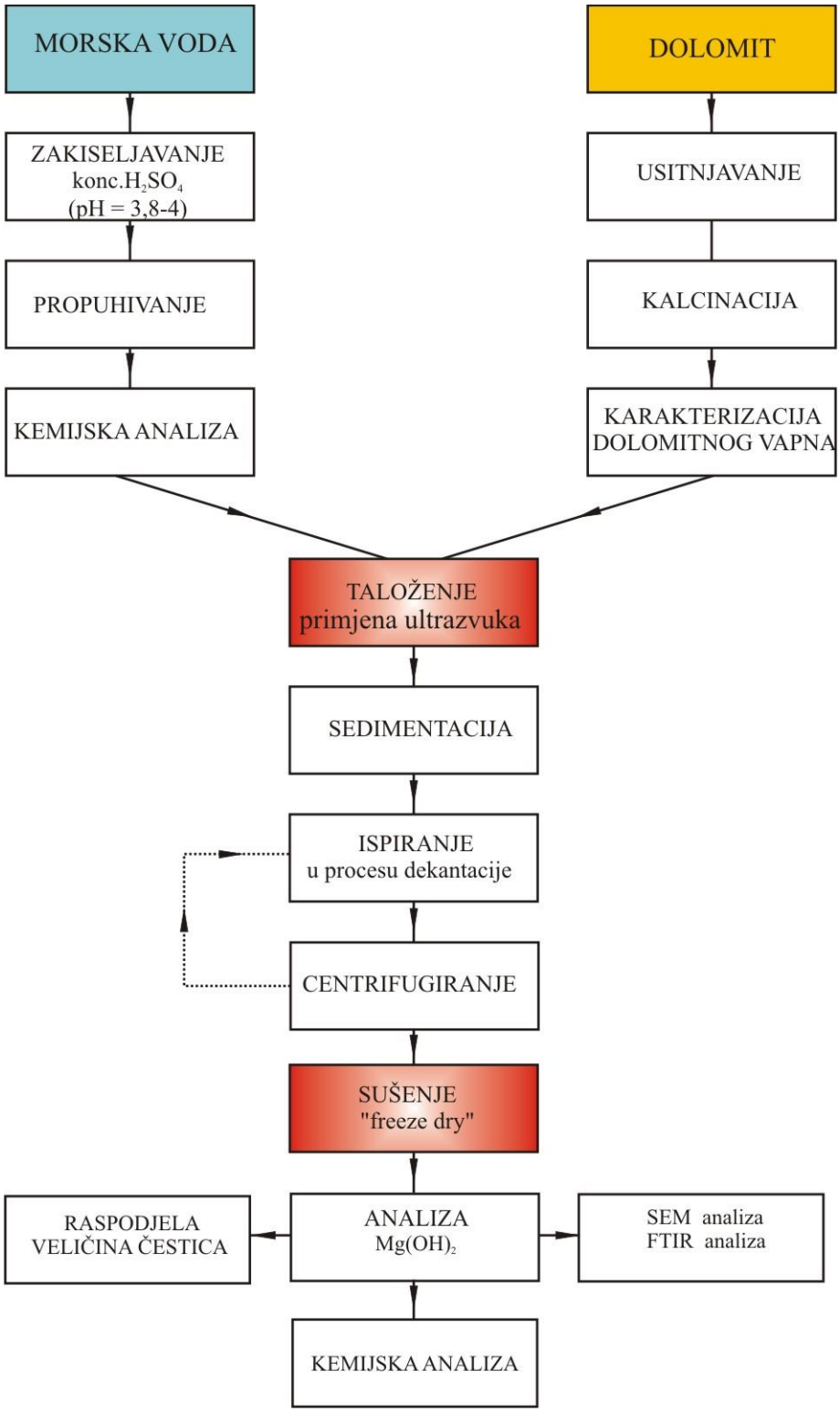
Ovisno o načinu sinteze proizvodi se iznimno raznolika morfologija čestica magnezijeva hidroksida oblika pahuljica, listova, iglica, diskova, latica, šipki, slojeva i cijevi. Sintetički magnezijev hidroksid posjeduje jedinstvena svojstva zbog određene morfologije i strukture čestica te svoju primjenu nalazi i u područjima kao što su elektronika, optika, kataliza, keramika i nanokompoziti. Koristi se kao ekološki i termički postojan usporivač gorenja u polimernim materijalima.[24] Na slici 1.4. prikazane su različite primjene magnezijeva hidroksida.[23]

Slika 1.4. Primjena magnezijeva hidroksida.[23]

Magnezijev hidroksid s drugim materijalima teži stvaranju jakih veza i složenih struktura s veličinom i preko 1000 nm. Nastali aglomerati nepravilnog oblika narušavaju mehanička svojstva anorganskih i polimernih materijala smanjujući njihovu otpornost na savijanje i istezanje.[23] U svrhu dobivanja željenih morfoloških i mikrostrukturnih učinaka potrebno je odabrati prikladne uvjete i metodu sinteze magnezijeva hidroksida uključujući i postupak sušenja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Na slici 2.1. shematski je prikazan tok izvođenja eksperimenta.



Slika 2.1. Shema izvođenja eksperimenta

Taloženje magnezijeva hidroksida je provedeno nestehiometrijskom metodom uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna. Unutar eksperimentalnog istraživanja izvršena je karakterizacija početnih sirovina te dobivenog magnezijeva hidroksida u obliku voluminoznog praha.

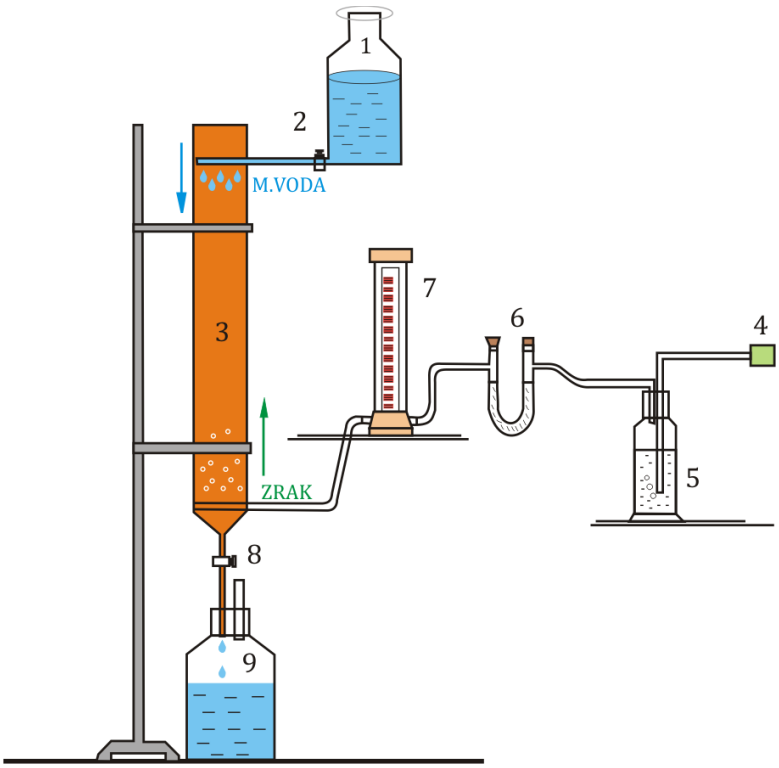
2.1. Analiza polaznih sirovina

Polazne sirovine u proizvodnji magnezijeva hidroksida su morska voda i dolomitno vapno.

2.1.1. Morska voda

Morska voda korištena u postupku dobivanja magnezijeva hidroksida uzeta je na lokaciji Oceanografskog instituta u Splitu, gdje je izvršeno više serija uzorkovanja morske vode. Zakiseljavanje morske vode vrši se dodatkom sumporne kiseline do pH = 3,8-4,0. Propuhivanje se obavlja s ciljem uklanjanja nastalog CO_2, a vrši se s komprimiranim zrakom u desorpcijskom tornju s Raschigovim prstenima. Na slici 2.2. prikazana je shema aparature za desorpciju CO_2 iz morske vode.[20]

Zakiseljena morska voda iz posude (1) određenim protokom koji se regulira pipcem (2) prelazi u desorpcijski toranj (3). S ciljem povećanja reakcijske površine desorpcijski toranj je ispunjen Raschigovim prstenima. Iz crpke (4) protustrujno morskoj vodi prolazi komprimirani zrak koji prethodno prolazi kroz ispiralicu (5) u kojoj se nalazi 10%-tna KOH koja adsorbira CO_2. Zrak zatim prolazi kroz U-cijev (6) ispunjenu pamukom kako bi se uklonile kapljice KOH zaostale u struji zraka i istodobno spriječilo prijevremeno taloženje magnezijeva hidroksida u desorpcijskom tornju. Zrak zatim prolazi kroz rotametar (7) i ulazi u desorpcijski toranj. Struja zraka raspršuje kapljice morske vode, odnosi CO_2 u atmosferu, a propuhana morska voda preko pipca (8) otječe u posudu (9). Kontrola desorpcije morske vode kontrolira se titracijom s NaOH uz fenolftalein kao indikator. Brzina protoka zraka kroz desorpcijski toranj iznosila je 118 $dm^3\ h^{-1}$, a brzina protoka morske vode je 5,9 $dm^3\ h^{-1}$.



Slika 2.2. Shematski prikaz aparature za desorpciju CO_2 iz morske vode.[20]

Kemijski sastav[25] morske vode analiziran je kompleksometrijskom metodom na sadržaj CaO i MgO, dok je sadržaj bora određen metodom potenciometrijske titracije, nakon svake serije uzorkovanja.[26]

2.1.1.1. Određivanje kalcija u morskoj vodi

Potrebni reagensi: - 0,05 mol dm^{-3} EDTA

- konc. trietanolamin
- 10%-tna otopina KOH
- kalcein indikator

<u>Postupak rada:</u>

U 5 cm^3 morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže R_2O_3; R= Al, Fe) i uključi se magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50-60 cm^3 destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12,00-13,00 i na kraju se

doda malo kalcein indikatora. Titrira se s 0,05 mol dm^{-3} EDTA do prvog izrazitog prijelaza boje iz zeleno-žute u ružičastu. Sadržaj kalcija u uzorku, izražen kao CaO, računa se na sljedeći način:

$$\mathrm{CaO} = \frac{\mathrm{B} \cdot 0{,}05 \cdot \mathrm{f} \cdot \mathrm{r} \cdot \mathrm{M(CaO)}}{1000}, \qquad \mathrm{g\ dm^{-3}} \tag{2.1}$$

gdje je:

B – cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA utrošenih za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol dm^{-3} EDTA

r – razrjeđenje

M(CaO) – molarna masa CaO, g mol^{-1}

<u>Primjer proračuna:</u>

B = 1,22 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost)

f = 1,0151

r = 200

M(CaO) = 56,08 g mol^{-1}

$$\mathrm{CaO} = \frac{1{,}22 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}0151 \cdot 200 \cdot 56{,}08}{1000} = 0{,}6945\ \mathrm{g\ dm^{-3}}$$

2.1.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi

Potrebni reagensi:
- 0,05 mol dm^{-3} EDTA
- konc. trietanolamin
- pufer otopina NH_4Cl + NH_4OH
- metil-timol plavo indikator

Postupak rada:

U 5 cm^3 morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže R_2O_3; R = Al, Fe) i uključi se magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50-60 cm^3 destilirane vode, a zatim se doda pufer otopina (NH_4Cl + NH_4OH) da se postigne pH = 10,00 te se na kraju doda mala količina metil-timol plavo indikatora. Titrira se do prijelaza modre u prljavo sivu boju. Pri kraju titracije treba raditi polagano uz intenzivno miješanje. Ovom metodom određuje se ukupni kalcij i magnezij u uzorku. Sadržaj magnezija u uzorku, izražen kao MgO, računa se na sljedeći način:

$$\mathrm{MgO} = \frac{(\mathrm{A} - \mathrm{B}) \cdot 0{,}05 \cdot \mathrm{f} \cdot \mathrm{r} \cdot \mathrm{M(MgO)}}{1000}, \qquad \mathrm{g\ dm^{-3}} \tag{2.2}$$

gdje je:

A – cm^3 0,05 mol dm^3 EDTA utrošeni kod titracije (CaO+MgO)

B – cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA utrošenih za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol dm^{-3} EDTA

r – faktor 0,05 mol dm^{-3} EDTA

M(MgO) – molarna masa MgO, g mol^{-1}

Primjer proračuna:

A = 7,23 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost)

B = 1,22 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost)

f = 1,0151

r = 200

M(MgO) = 40,32 g mol^{-1}

$$\mathrm{MgO} = \frac{(7{,}23 - 1{,}22) \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}0151 \cdot 200 \cdot 40{,}32}{1000} = 2{,}4598\ \mathrm{g\ dm^{-3}}$$

2.1.1.3. Određivanje bora u morskoj vodi

Određivanje bora u morskoj vodi izvodi se metodom potenciometrijske titracije. Praćenje promjene pH vrijednosti tijekom titracije se vrši na pH metru (tip SevenCompact™ S220), uz korištenje kombinirane elektrode. Koeficijent varijacije[26] ove metode je ±1%.

Potrebni reagensi: - 1 mol dm^{-3} H_2SO_4

- 3 mol dm^{-3} NaOH
- 0,0231 mol dm^{-3} NaOH
- D (-) manitol (manit) p.a.

Postupak rada:

U čašu od 600 cm^3 otpipetira se 100 cm^3 morske vode i doda 100 cm^3 destilirane vode. Otopina se zakiseli s 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 u čaši volumena 250 cm^3. Uzorak se zakuha kako bi se istjerao CO_2 (dok se volumen ne smanji na oko 200 cm^3), a potom se uzorak zatvori da se spriječi utjecaj atmosferskog CO_2 te hladi do sobne temperature pomoću vodene kupelji. Tijekom titracije otopina se miješa na magnetskoj miješalici. Otopinu je potrebno neutralizirati do pH = 5,00 dodatkom 3 mol dm^{-3} NaOH, a potom do pH = 7,00. U početnoj točki titracije (pH =7,00) doda se 5,00g (± 0,1g) manitola. Dodatkom HCl (1:1) vrijednost pH otopine može se sniziti na ≤ 7,00 ukoliko je potrebno. Nastavlja se titrirati s 0,0231 mol dm^{-3} NaOH dok se ponovno ne postigne početna točka titracije. Bilježi se volumen (cm^3) standardne otopine lužine nakon dodatka manitola u početnoj točki titracije. Na isti način vrši se određivanje slijepe probe, koristeći 100 cm^3 destilirane vode umjesto uzorka. Utrošak 0,0231 mol dm^{-3} NaOH kod titracije slijepe probe je 0,0 cm^3. Sadržaj bora u uzorku izražen u mg dm^{-3} morske vode, računa se na sljedeći način:

$$B = \frac{(A - C) \cdot 0{,}0231 \cdot f \cdot M(B)}{a} \cdot 1000\,, \qquad g\ dm^{-3} \tag{2.3}$$

gdje je:

A – cm^3 0,0231 mol dm^{-3} NaOH utrošenih za titraciju bora u uzorku

C – cm^3 0,0231 mol dm^{-3} NaOH utrošenih za titraciju slijepe probe

f – faktor 0,0231 mol dm^{-3} NaOH

M(B) – molarna masa bora

a – cm^3 uzorka (morska voda)

Primjer proračuna:

A = 1,406 cm^3 0,0231 mol dm^{-3} NaOH (srednja vrijednost)

f = 1,0909

M(B) = 10,82 g mol^{-1}

a = 100 cm^3

$$B = \frac{1{,}406 \cdot 0{,}0231 \cdot 1{,}0909 \cdot 10{,}82}{100} \cdot 1000 = 3{,}83 \text{ mg dm}^{-3} = 3{,}83 \cdot 10^{-3} \text{g dm}^{-3}$$

Rezultati koji su postignuti ispitivanjem sastava morske vode na sadržaj kalcijeva i magnezijeva oksida te bora, prikazani su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Kemijski sastav morske vode

Sastojak	CaO	MgO	B
γ/ g dm^{-3}	0,6945	2,4598	$3{,}83 \cdot 10^{-3}$

2.1.2. Dolomitno vapno

Uzorkovanje dolomita izvršeno je na lokaciji Đipalo-Sinj. Usitnjavanje je provedeno u kugličnom mlinu do veličine čestice 0,200 mm, a kalcinacija u mufolnoj peći pri 950 °C u trajanju od 5 h, tj. do postizanja konstantne mase. Proces kalcinacije nužno je voditi tako da dođe do potpunog raspada karbonata prema sljedećoj reakciji:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3(s) \rightarrow CaO \cdot MgO(s) + 2CO_2(g) \qquad (2.4)$$

Nedovoljno ili pretjerano kalciniran dolomit smatra se onečišćenjem u nastalom talogu magnezijeva hidroksida, dok nepravilno kalciniran dolomit izražava slabiju reaktivnost. Kemijsko određivanje sastava u dolomitu, tj. CaO, MgO, Fe_2O_3 i Al_2O_3 izvršeno je kompleksometrijskom metodom, a SiO_2 gravimetrijskom metodom uz upotrebu anhidrida octene kiseline i isplinjavanjem s HF. Kemijska analiza dolomitnog vapna određena je u prethodnim istraživanjima.[20] U tablici 2.2. prikazan je kemijski sastav dolomitnog vapna.

Tablica 2.2. Kemijski sastav dolomitnog vapna, mas. %

Sastojak	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Maseni udio/%	59,03	40,69	0,0705	0,0925	0,1083

Na temelju poznatog kemijskog sastava morske vode i dolomitnog vapna izračuna se masa dolomitnog vapna koja je potrebna za taloženje $Mg(OH)_2$ iz morske vode

2.1.2.1. Izračunavanje potrebne mase dolomitnog vapna za nestehiometrijsko 80 %-tno taloženje $Mg(OH)_2$ iz morske vode

Koristeći reakciju taloženja magnezijeva hidroksida (2.5) i određeni kemijski sastav morske vode i dolomitnog vapna, može se izračunati masa dolomitnog vapna potrebna za taloženje $Mg(OH)_2$ u 2 dm^3 morske vode.

$$CaO \cdot MgO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 4Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (2.5)$$

Magnezijev oksid iz dolomitnog vapna ne sudjeluje u reakciji taloženja. Stoga se može zaključiti da je:

$$2CaO \approx 2Mg(OH)_2$$

odnosno da je:

$$CaO \approx Mg(OH)_2$$

Primjer proračuna:

Masena koncentracija magnezijeva oksida u morskoj vodi u kojoj se taložio magnezijev hidroksid iznosi:

$MgO = 2{,}4598\ g\ dm^{-3}$

Sastav žarenog dolomita s obzirom na kalcijev oksid iznosi:

$CaO = 59{,}03$ mas. %

Stoga, 100 g žarenog dolomita sadrži 59,03 g CaO.

CaO iz dolomita ≈ MgO iz morske vode

$59{,}03 \approx 40{,}32$

$x \approx 2{,}4598$

$x = 3{,}6012$ g CaO za taloženje MgO u $1 dm^3$ morske vode

1 g žarenog dolomita ≈ 0,5903 CaO

$x \approx 3{,}0296$

$x = 5{,}1323$ g dolomita za 100% taloženje MgO u 1 dm^3 morske vode

Potrebnu masu dolomitnog vapna dostatnu za nestehiometrijsko, 80%-tno taloženje $Mg(OH)_2$ u volumenu morske vode od 2 dm^3 dobit će se ukoliko se dobivena masa dolomitnog vapna za 100%-tno taloženje pomnoži s adekvatnim koeficijentom.

Za 80%-tno taloženje, u 2 dm^3 morske vode, potrebno je:

$m = 5{,}1323 \cdot 0{,}8 \cdot 2 = 8{,}21168$ g dolomitnog vapna

2.2. Taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta

Taloženje magnezijeva hidroksida u prethodno obrađenoj morskoj vodi vrši se s taložnim sredstvom, tj. 80%-tnom količinom dolomitnog vapna, uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta u svrhu smanjenja veličina čestica nastalog taloga.

Postupak rada:

U čašu od 2 dm^3 ulije se prethodno obrađena morska voda, čiji se volumen izmjeri odmjernom tikvicom. Čaša se postavi u vodenu kupelj kako bi se temperatura održavala konstantnom. Uroni se sonda ultrazvuka visokog intenziteta u pripremljenu čašu. Ultrazvučno razbijanje traje jedan sat uz amplitudu od 50%, snage 100 W. Za ultrazvučno razbijanje čestica koristi se uređaj HIELSCHER UP400St (slika 2.3.).

Nakon uključivanja ultrazvuka dodaje se izvagana količina dolomitnog vapna u prahu postepeno u vremenu od 15 min. Nastala suspenzija se ultrazvučno tretira sat vremena. Nastali talog magnezijeva hidroksida postepeno sedimentira.

2.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida

Nakon provedene sedimentacije magnezijeva hidroksida slijedi dekantiranje i ispiranje taloga. Kao sredstvo za ispiranje koristi se destilirana voda (pH = 6,2). Ispiranje u procesu dekantacije vrši se s oko 1 dm^3 sredstva za ispiranje, a vrijeme kontakta s otopinom za ispiranje je oko 30 min.

Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida provedeno je pet puta s ciljem dobivanja što čistijeg taloga. Nakon svakog ispiranja vrši se centrifugiranje na uređaju TEHTNICA LC-320 pri brzini od 3000 okr./min u trajanju od 5 min. Nakon zadnjeg ispiranja taloga u procesu dekantacije, tj. talog u obliku mulja ponovo se homogenizira pomoću ultrazvuka tip Hielscher Ultrasound Technology UP400St u vremenu od 10 min.

Nakon toga slijedi smrznuto sušenje (eng. *freeze dry*). Isprani talog magnezijeva hidroksida u obliku mulja prebacuje se u plastične posudice kako bi se izvršilo zamrzavanje uzoraka u struji tekućeg zraka. Radna temperatura je -110 ^oC, a tlak 5-20

Pa (postiže se uređajem koji ima poseban hladnjak i dvostupanjsku vakuum pumpu). Sušenje uzoraka trajalo je tri dana.

2.3.1. Ultrazvuk visokog intenziteta

Slika 2.3. Ultrazvuk visokog intenziteta Hielscher UP400St.

Ultrazvuk su valovi kojima je frekvencija viša od 20 kHz. U prirodi se ultrazvuk pojavljuje uz zvučne valove (frekvencija od 16 Hz do 20 kHz), a umjetno se može proizvesti ultrazvučnim generatorima, odnosno pretvaračima drugih oblika energije u energiju ultrazvučnih valova.[27] Ultrazvučni valovi iste jakosti imaju znatno veću energiju i snagu od zvuka. Energija ultrazvučnog vala visoke frekvencije znatno je veća od energije zvučnog vala iste amplitude. Ultrazvuk takve snage proizvodi razne

mehaničke, kemijske i toplinske efekte, koji običan zvuk ne može proizvesti. To je temelj primjene ultrazvuka u industriji, medicini i drugim područjima.[28]

Razlikuju se ultrazvučni uređaji visokog i niskog intenziteta.[27,28] Ultrazvuk niskog intenziteta djeluje u frekvencijskom rasponu od 2 MHz na više. Nerazorna je tehnika sa značajkama visokih frekvencija i niskih intenziteta (manje od 1 W/cm^2), koja ne uzrokuje fizičke niti kemijske promjene u svojstvima materijala kroz koji prolazi ultrazvučni val. Ultrazvuk visokog intenziteta djeluje u frekvencijskom rasponu od 20 do 100 kHz, te visokih intenziteta (u rasponu od 1 do 1000 W/cm^2). Može uzrokovati fizikalne promjene materijala te određene kemijske promjene u materijalima na kojima je primijenjen. Kod testiranja materijala najčešće se koriste frekvencije između 50 kHz i 10 MHz.[27]

Ultrazvuk visokog intenziteta pomoću generatora visoke frekvencije pretvara električnu energiju u ultrazvuk visoke snage i visokog intenziteta. Ultrazvučni valovi prenose se preko sondi i šire u uzorku u obliku longitudinalnih i transverzalnih valova. Kod transverzalnih valova čestice se gibaju okomito na smjer širenja vala, dok kod longitudinalnih valova čestice titraju u smjeru širenja vala. Brzina širenja vala ovisi o svojstvima materijala i temperaturi. U kapljevinama i plinovima prevladavaju longitudinalni valovi dok transverzalni prevladavaju u krutinama.

Ultrazvuk visokog intenziteta ima široki raspon primjene u biologiji, medicini, kemiji, inženjerstvu itd. Koristi se za homogenizaciju tekućina, raspršivanje, deaglomeraciju, vlažno mljevenje (smanjenje veličine čestica), raspadanje stanica, ekstrakciju, otplinjavanje, sonokemijske procese kao i za intenzivno čišćenje ravnih površina, skidanje zaštitnih slojeva, termoplastične deformacije i drugih sličnih procesa. Danas sve veću primjenu ima i u prehrambenoj industriji.[27-29]

2.4. Karakterizacija magnezijeva hidroksida

Uzorcima magnezijeva hidroksida koji su dobiveni nestehiometrijskim 80%-tnim taloženjem određen je kemijski sastav s obzirom na CaO, MgO i B_2O_3. Zatim je izvršena raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida prije i poslije smrznutog sušenja (eng. *freeze dry*) metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm. Analiza voluminoznog praha magnezijeva hidroksida provedena je Infracrvenom spektroskopijom (FTIR) i Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM.)

2.4.1. Kemijska analiza

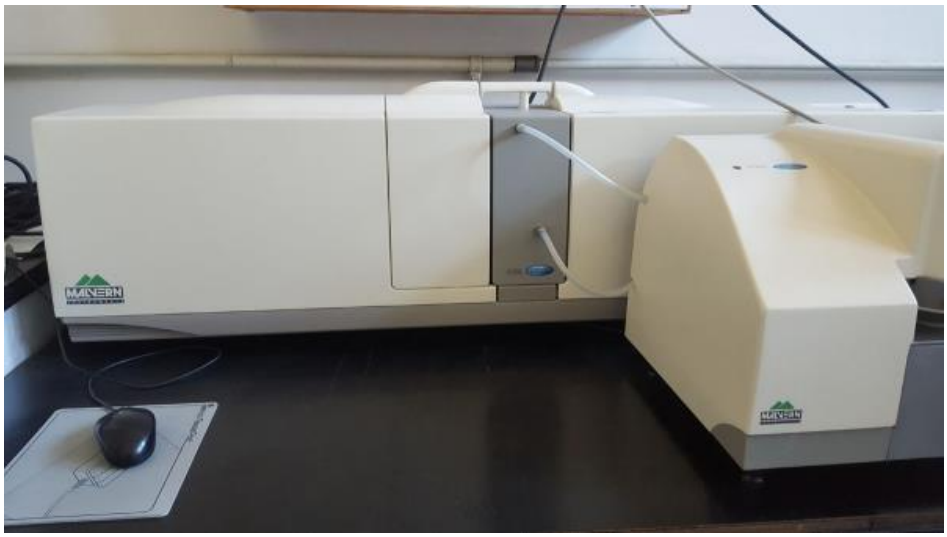
Kemijski sastav magnezijeva hidroksida određen je iz 1,0000 g kalciniranog uzorka žarenog u mufolnoj peći pri temp. 950 ^oC / 5h. Masa od 1,000 g žarenog uzorka prebaci se u odmjernu tikvicu od 200 cm^3, otopi u HCl (1:1) i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Sadržaj kalcijeva i magnezijeva oksida određen je kompleksometrijskom metodom prema postupcima u 2.1.1.1. i 2.1.1.2. poglavlju.

Sadržaj bora određen je potenciometrijskom titracijom iz 4,0000 g kalciniranog uzorka (analitička vaga) i prenese se u čašu od 600 cm^3 te otapa u HCl (1:1). Postupak je opisan u poglavlju 2.1.1.3.

2.4.2. Raspodjela veličina čestica

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je na PerkinElmerovom uređaju Mastersizer 2000 (slika 2.4.), Institut Ruđer Bošković u Zagrebu, Laboratorij za sintezu novih materijala. Kao medij (otapalo), korištena je voda, a tijekom mjerenja jačina ultrazvuka instrumenta je bio na 50% (uz svaki alikvot ide 5 konsekutivnih mjerenja u razmaku od 47 s). Računanja su napravljena uz refrakcijski indeks od 1,580.

Raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida izvršena je prije (mulj) i poslije sušenja (voluminozni prah) metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm.

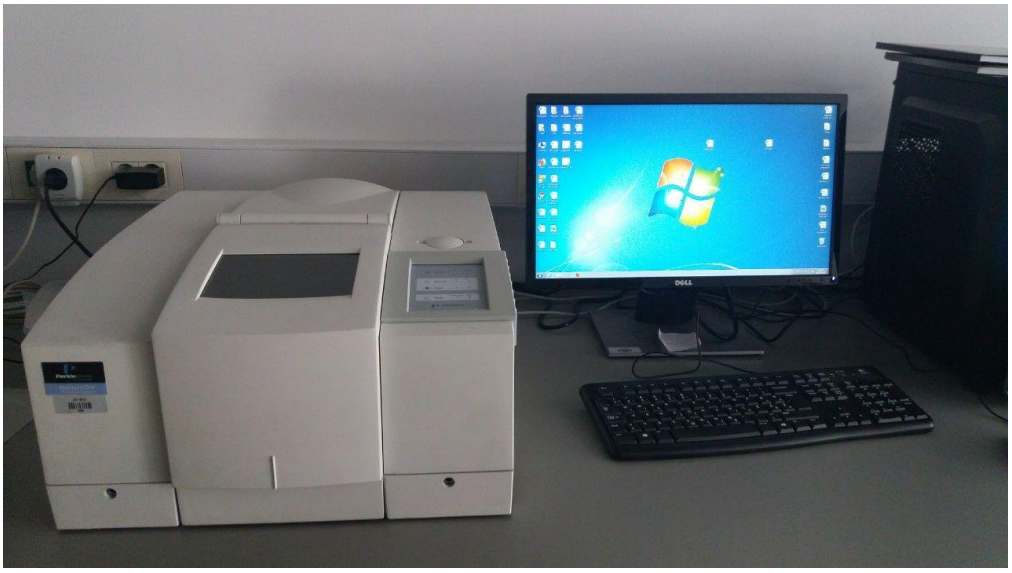


Slika 2.4. PerkinElmerovom uređaj Mastersizer 2000.

Analiza raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz izvor svjetlosti (lasersku zraku) raspršuju svjetlost pod određenim kutovima koji izravno ovise o veličini čestica. Kut pod kojim čestica raspršuje svjetlost logaritamski raste sa smanjenjem veličine čestica. Intenzitet raspršene svjetlosti također ovisi o veličini čestica. Čestice velikih dimenzija raspršuju svjetlost pod malim kutevima, ali s visokim intenzitetom, dok čestice malih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutevima, ali s manjim intenzitetom.

2.4.3. Infracrvena spektroskopija (FTIR)

Infracrvena spektroskopija (FTIR) upotrijebljena je za karakterizaciju uzoraka magnezijeva hidroksida prije i poslije sušenja („freeze dry“). Za snimanje IR spektara korišten je uređaj Spectrum One (PerkinElmer, SAD, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Zavod za organsku tehnologiju) prikazano na slici 2.5. Spektri su snimljeni u valnom području od 4000 – 400 cm^{-1}, uz rezoluciju 4 cm^{-1}, a svaki zabilježeni spektar rezultat je 10 ponovljenih mjerenja.



Slika 2.5. Perkin Elmerovom uređaj Spectrum One,.

FTIR spektrogrami uzoraka magnezijeva hidroksida prije sušenja, tj. u obliku mulja snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) na ZnSe kristalu.

Uzorci nakon sušenja pripravljeni su u obliku KBr pastila. Nakon pokretanja programa i odabira instrumenta (5. Spectrum One) potrebno je snimiti pozadinu, u ovom slučaju spektar referentne KBr pastile, koja će se automatski oduzimati od IR spektra uzorka. Instrument također automatski oduzima dio spektra koji se odnosi na CO_2 i vodu iz zraka.

2.4.4. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Mikrostruktura uzoraka magnezijeva hidroksida promatrana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron microscopy, SEM) model JEOL JSM-7000, Institut Ruđer Bošković u Zagrebu, Laboratorij za sintezu novih materijala (slika 2.6.), optičke rezolucije 1,2 nm. Uzorci se na nosač uzorka (ljepljiva električno vodljiva grafitna traka) nanose u obliku praha i kao takvi su proučavani pri različitim povećanjima.

Slika 2.6. JEOL JSM-7000.

Analiza pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa moguća je ako su uzorci stabilni u vakuumu. Ispitivanja se odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku 10^{-4}-10^{-6} mbar. Prema potrebi uzorci se naparuju slojem ugljika ili zlata u naparivaču - električna vodljivost uzorka je potrebna da bi se izbjeglo nakupljanje naboja na njegovoj površini, a time i značajna degradacija kvalitete slike.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Istraživanja u ovom diplomskom radu provedena su s ciljem iznalaženja nove metode sinteze magnezijeva hidroksida procesom taloženja iz morske vode. Cilj sinteze magnezijeva hidroksida, uz primjenu ultrazvuka, je dobiti što manje dimenzije čestica, velike čistoće uz sprječavanje nastajanja aglomerata nakon procesa sušenja.

U svrhu dobivanja što kvalitetnijeg magnezijeva hidroksida proces se proveo nestehiometrijskim 80%-tnim načinom taloženja uz primjenu dolomitnog vapna. Dosadašnja ispitivanja[16,19,20] ukazala su da se dodatkom manje količine taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne količine u procesu taloženja magnezijeva hidroksida iz morske vode dobiva čistiji talog, opada koagulacijska stabilnost promatranog koloidnog sustava, smanjuje se elektrokinetički ζ-potencijal te se brže postiže izoelektrična točka ($\zeta = 0$) što utječe na povećanje brzine sedimentacije, a time i povećanje kapaciteta taložnika.

Primjena ultrazvuka u sintezi magnezijeva hidroksida ima pozitivan utjecaj na veličinu čestica i morfologiju nastalog taloga.[30,31] Reakcijski uvjeti kao što su koncentracija Mg^{2+} iona, vrijeme kontakta i snaga ultrazvuka imaju značajan utjecaj na konačni produkt. Proces taloženja magnezijeva hidroksida stoga se vodio uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta tijekom samog procesa u trajanju 1h, uz amplitudu 50% i snagu 100 W.

Talog magnezijeva hidroksida nakon primjene ultrazvuka ispirao se pet puta destiliranom vodom u postupku dekantacije u svrhu uklanjanja neizreagiranog dolomitnog vapna, topljivih natrijevih i kalcijevih soli te adsorbiranog bora. Nakon svakog ispiranja talog se centrifugirao u svrhu što boljeg ispiranja. Nakon zadnjeg ispiranja talog se ultrazvučno tretirao 10 min u svrhu sprječavanja stvaranja aglomerata. Dobiveni talog magnezijeva hidroksida suši se u sušioniku gdje je prvo izvršeno zamrzavanje uzoraka u struji tekućeg zraka („radna temperatura“ -110 ^{o}C, tlak 5-20 Pa). Sušenje uzoraka trajalo je tri dana.

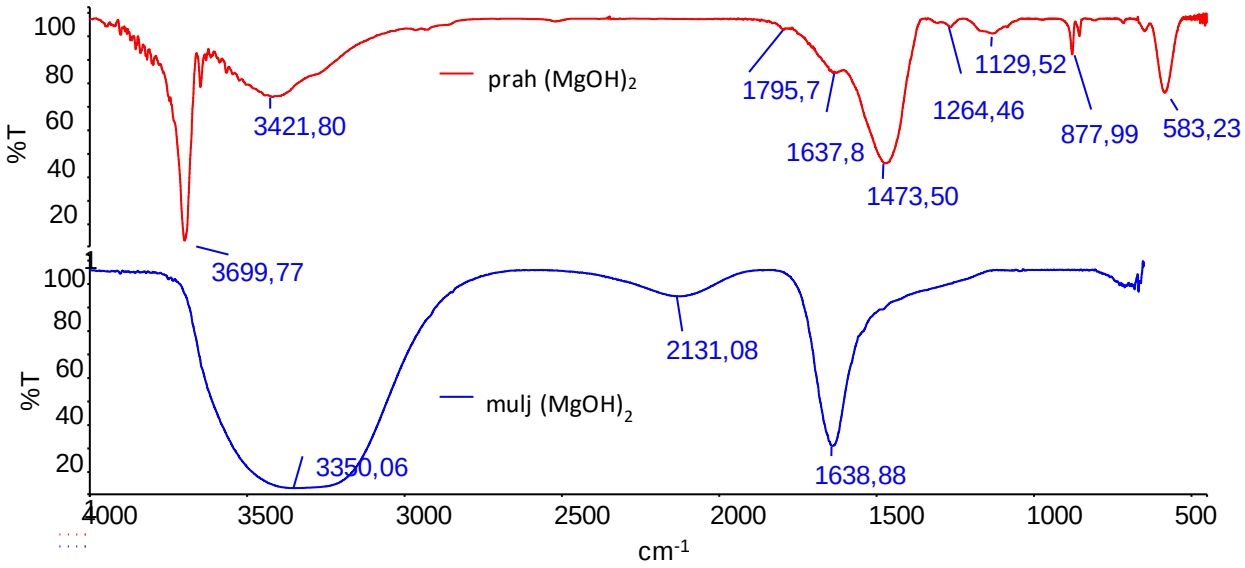
Dobiveni voluminozni talog magnezijeva hidroksida karakteriziran je kemijskim sastavom, FTIR analizom, raspodjelom veličina čestica i SEM analizom. Kemijski sastav dobivenog magnezijeva hidroksida prikazan je u tablici 3.1. Dobiveni rezultati ukazuju na visoki postotak MgO (65,450%) u uzorku dok je sadržaj CaO (1,120%) i B_2O_3 (0,192%) znatno manji. Dobiveni voluminozni prah magnezijeva hidroksida posjeduje visoku čistoću.

Tablica 3.1. Kemijski sastav praha magnezijeva hidroksida.

Sastojak	CaO	MgO	B_2O_3	g.ž.
mas. %	1,120	65,450	0,192	32,150

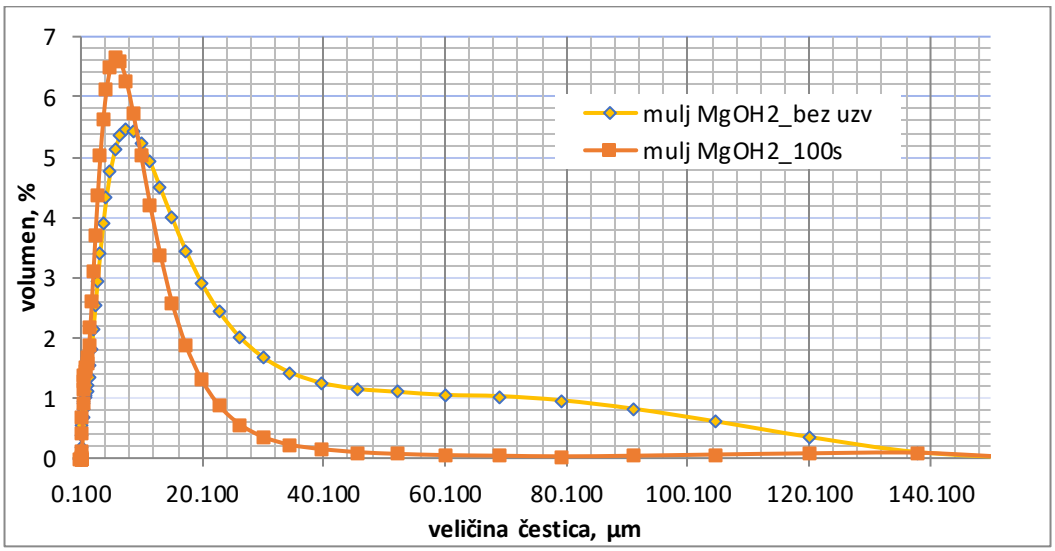
Rezultati FTIR analize potvrđuju kemijski sastav magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode. Rezultati FTIR analize uzoraka magnezijeva hidroksida dobivenog nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja u obliku mulja i voluminoznog praha prikazani su na slici 3.1.

Iz literaturnih podataka[32] poznato je da se u FTIR spektrima javljaju vrpce od dva tipa O-H skupina. Prvi tip su vrpce od vibracija istezanja i savijanja veze u -O-H skupini vezanoj na Mg^{2+}, a drugi tip su vrpce koje se odnose na istezanje i savijanje veze u -O-H skupini adsorbiranoj na površini praškastog uzorka. Rezultati istraživanja (voluminozni prah $MgOH_2$) ukazuju da se istezanje O-H skupine vezane na Mg javlja kao oštri vrh kod 3699,77 cm^{-1}, dok se savijanje veze pojavljuje kod 1473,50 cm^{-1}. Druga vrsta istezanja O-H skupine koja je vezana na površinu uzorka (mulj $MgOH_2$) pojavljuje se kao široka vrpca kod 3600-3200 cm^{-1}, dok se savijanje javlja pri 1635,13 cm^{-1}.



Slika 3.1. FTIR spektri uzorka $Mg(OH)_2$ u obliku mulja i praha.

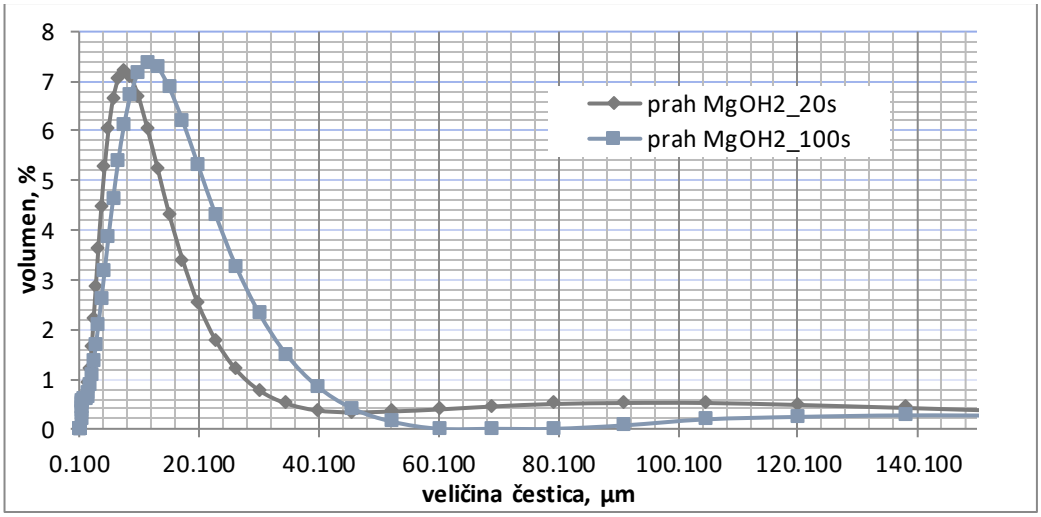
Provedena je i analiza raspodjele veličina čestica na uzorcima magnezijeva hidroksida prije procesa sušenja, tj. u obliku izvornog mulja (slika 3.2.) Uzorci su analizirani bez primjene ultrazvuka i uz primjenu ultrazvuka u trajanju od 100 s neposredno prije mjerenja.



Slika 3.2. Grafički prikaz uzorka $Mg(OH)_2$ u obliku izvornog mulja.

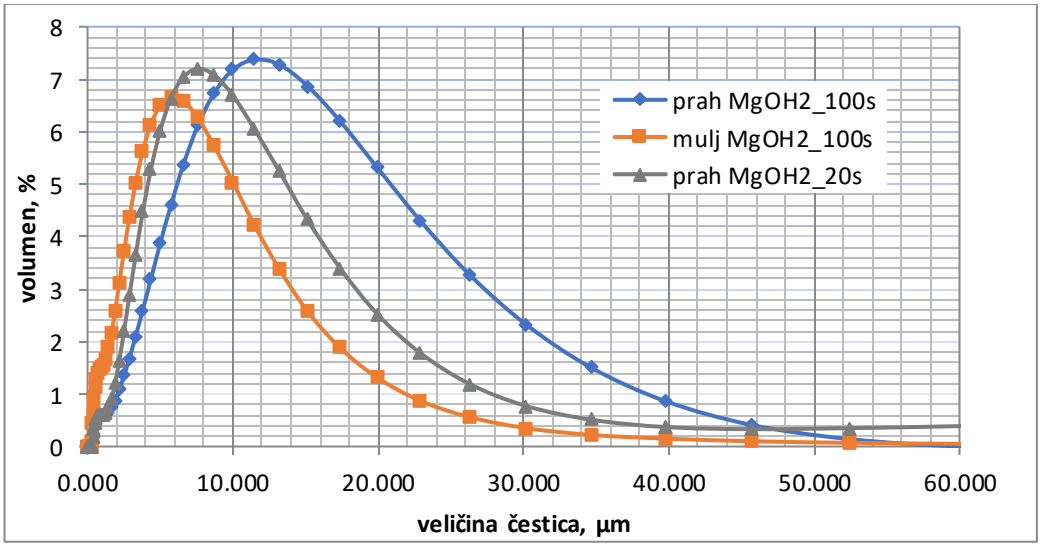
Iz dobivenih vrijednosti vidljivo je da primjena ultrazvuka u trajanju od 100 s utječe na razbijanje nastalih aglomerata. Optimalno vrijeme primjene ultrazvuka je 100 s jer nakon daljnje primjene nisu uočene promjene u uzorcima mjerenjem raspodijele veličina čestica. Iz dobivenih rezultata uočava se da je raspodjela veličine čestica pomaknuta prema nižim vrijednostima, tj. u području od 0,1 do 34,6 µm. Srednja veličina čestica je 5,75 µm.

Analiza raspodjele veličina čestica napravljena na uzorcima magnezijeva hidroksida poslije procesa sušenja, tj. u obliku voluminoznog praha prikazana je na slici 3.3. Uzorci su dispergirani u vodi s primjenom ultrazvuka u trajanju od 20 s i 100 s neposredno prije mjerenja. Optimalno vrijeme primjene ultrazvuka je 20 s jer se nakon daljnje primjene uočava novo aglomeriranje čestica. Iz dobivenih rezultata uočava se da se raspodjela veličine čestica kreće u području 0,1 do 39,8 µm. Srednja veličina čestica je 7,58 µm.



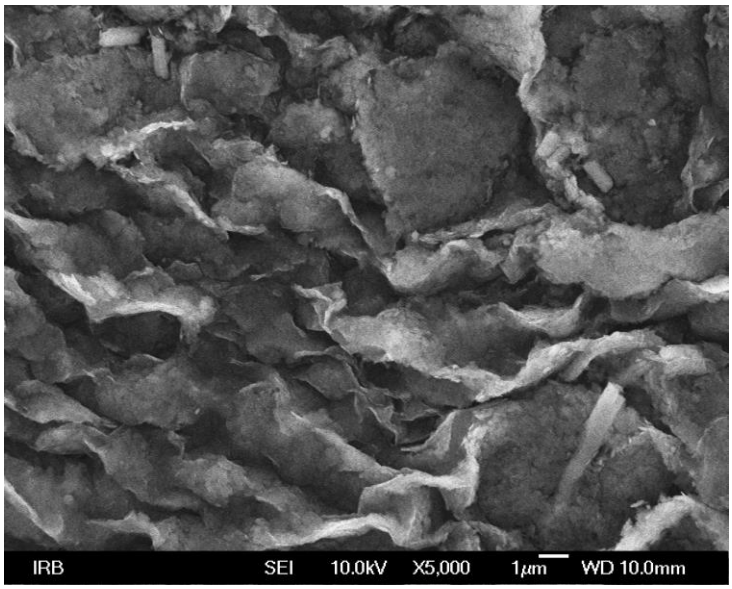
Slika 3.3. Grafički prikaz uzorka $Mg(OH)_2$ u obliku praha.

Primjena ultrazvuka visokog intenziteta utječe na veličinu čestica razbijanjem nastalih aglomerata magnezijeva hidroksida kako u postupku taloženja tako i nakon sušenja. Usporedbom raspodjele veličina čestica u uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i voluminoznog praha može se uočiti odstupanje (slika 3.4.). Za pretpostaviti je da je došlo do stvaranja sraslaca koji se ne mogu razbiti ni nakon tretiranja uzoraka ultrazvukom. Svrha je bila zadržati veličinu čestica istaloženog magnezijeva hidroksida (čestice dobivene u obliku mulja) i nakon sušenja što znači da metoda smrznutog sušenja (eng.: *freeze dry*) nije u potpunosti učinkovita.

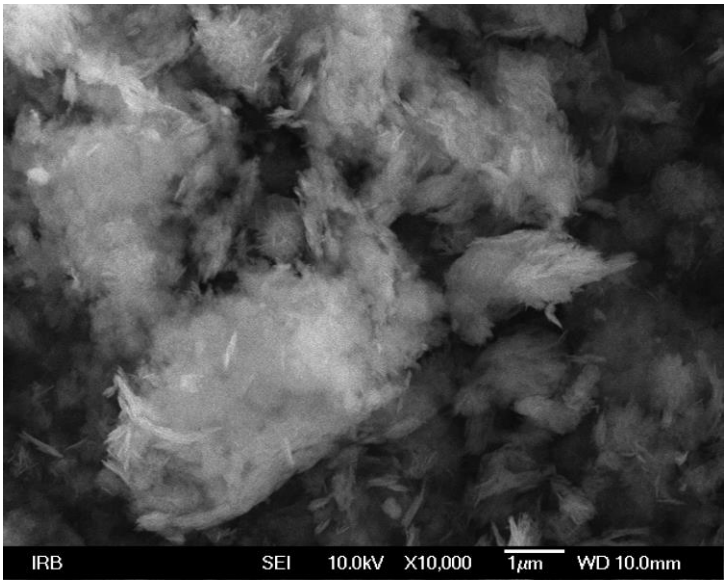


Slika 3.4. Grafički prikaz usporedbe raspodjele veličina čestica uzorka $Mg(OH)_2$ u obliku mulja i praha.

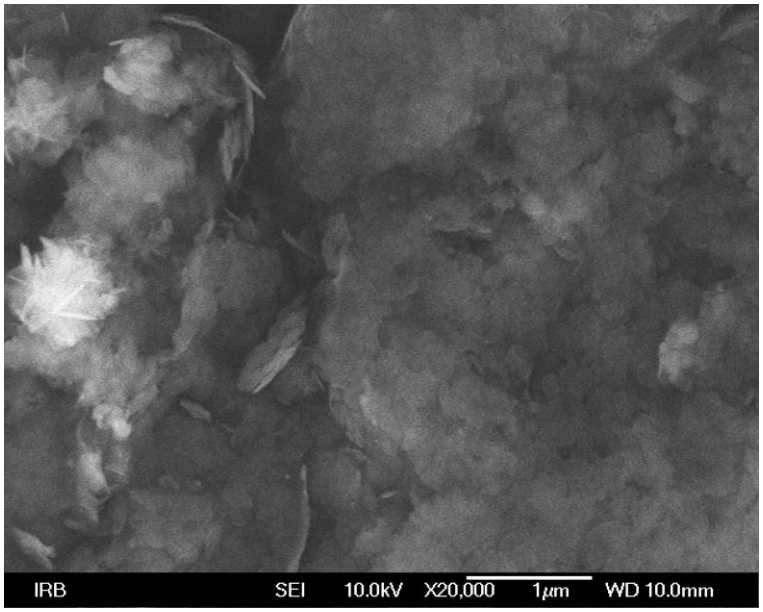
SEM analiza voluminoznog praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak aglomerata (veličine μm), kako je prikazano na slikama 3.5. – 3.7. Iz različitih povećanja fotografija uzoraka praha magnezijevog hidroksida, dobivenog zaleđenim sušenjem, uočavaju se ljuspičaste i nitaste strukture nepravilnih oblika (debljine i ispod 100 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine. Nitaste strukture su veličine 1-10 nm, a ljuspice su puno veće.



Slika 3.5. SEM snimka uzoraka $Mg(OH)_2$ u obliku praha, povećanje 5000 x .



Slika 3.6. SEM snimka uzoraka $Mg(OH)_2$ u obliku praha, povećanje 10 000 x .



Slika 3.7. SEM snimka uzoraka $Mg(OH)_2$ u obliku praha, povećanje 20 000 x .

4. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Rezultati kemijske analize ukazuju da se procesom precipitacije iz morske vode s dolomitnim vapnom može dobiti visoko kvalitetni talog magnezijeva hidroksida. Kemijski sastav ukazuje na visoku čistoću dobivenog taloga, tj. visoki postotak MgO (65,45%) u uzorku te se kao takav može koristiti kao polazna sirovina u mnogim industrijama.

- Rezultati FTIR analize ukazuju na karakteristične vrpce istezanja i savijanja O-H skupina vezanih na Mg^{2+} i adsorbiranih na površini praškastog uzorka te potvrđuje kemijsku analizu uzoraka.

- Analizom raspodjele veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida uočava se da je raspodjela veličina čestica za oba uzorka (mulj i voluminozni prah) pomaknuta prema nižim vrijednostima ukoliko se prije analize izvrši razbijanje aglomerata primjenom ultrazvuka. Srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida je 5,75 μm, a voluminoznog praha 7,58 μm.

- Zbog odstupanja u rezultatima raspodjele veličina čestica u uzorcima mulja i voluminoznog praha magnezijeva hidroksida nakon tretiranja ultrazvukom smatra se da je došlo do stvaranja sraslaca. Metoda smrznutog sušenja (eng.*: freeze dry*) nije u potpunosti učinkovita u sprječavanju stvaranja sraslaca.

- SEM analiza voluminoznog praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak ljuspičastih i nitastih struktura nepravilnih oblika (debljine i ispod 100 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μm). Nitaste strukture su veličine 1-10 nm, a ljuspice su puno veće.

5. LITERATURA

1. J. Tišljar, Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 1994.

2. URL:http://geol.pmf.hr/~jsremac/predavanja/geomorfologija%20s%20osnovama%20geologije/2.minerali.pdf?fbclid=IwAR0Z5DHqWeD-fzf_x4AP1Dqg-hlpNfp6PQYJwQG67MgxrNCwu9nh252ikFo (pristupljeno: 2019-kolovoz-14)

3. K. Starčević, Osnovne karakteristike tehničko-građevnog kamena dolomitnog sastava važne prilikom određivanja njihove upotrebe, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 2017, str. 2

4. A. Rađenović, Vatrostalni materijali, Tiskara Polygraf, Sisak, 2010.

5. N. Heasman, New developments in seawater magnesia, Gas Wärme International, **28** (1979) 392-397

6. J. A. H. Oates, Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses, Wiley – VCH, Weinheim, 1998

7. B. K. Shahraki, B. Mehrabi, R. Dabiri, Thermal Behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran), *Journal of Mining and Metallurgy*, **45** (2009) 35-44

8. S. Gunasekaran, A. Anbalagan, Thermal decomposition of natural dolomite, Bulletin of Materials Science, **30** (2007) 339-344.

9. URL: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/, (pristupljeno: 2019-kolovoz-14).

10. URL:https://rudar.rgn.hr/~mklanfar/nids_mklanfar/TEHNOLOGIJA%20NEMETALA/Vapno.pdf?fbclid=IwAR39LMBQg2dGK8DnLPyk1qT61M1jAeS2q52mS7a_8dHDdcQeZiHUEkVGs9w, (pristupljeno: 2019-kolovoz-14).

11. URL: https://uawildoleft.ru/pitanja/2023-%C5%A1to-je-dolomit-i-formula-prakti%C4%8Dne-upotrebe.html, (pristupljeno: 2019-kolovoz-14).

12. E. Brown, A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery, J. Wright, *Seawater: Its compositions, properties and behaviour*, Butterworth Heinemann in associattion with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997.

13. K. A. Sverdrup, A. B. Duxbury and A. C. Duxbury, Fundaments of Oceanography, McGraw-Hill, New York, 2006.

14. M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.

15. O. Lee Maddan, Apparatus and Method for Producing Magnesium from Seawater, US Pat. 6267854B1, 31 july 2001: C. A. 134 (2001) 286989M.

16. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2011.
17. J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst, *Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Processes*, Vol. 2., 5th Ed., Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002, str. 237-267.
18. R. Krstulović, Tehnološki procesi anorganske industrije, Tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1986.
19. M. Labor, Studij procesa sedimentacije i procesa sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
20. J. Jakić, Studij aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.
21. T. J. Mason, J. P. Lorimer, Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
22. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Freeze-drying (pristupljeno: 2019-rujan-12).
23. A. A. Pilarska, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Recent developments in the synthesis, modification and application of $Mg(OH)_2$ and MgO: A review, *Powder Technology*, **319** (2017) 373-407.
24. L. Qiu, R. Xie, P. Ding, B. Qu, Preparation and characterization of $Mg(OH)_2$ nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA, Composite Structure, **62** (2003) 391–395.
25. K. Grasshoff, K. Kremling, and M. Ehrhardt, *Methods of seawater analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
26. F. Culkin: The Major Constituents of Sea Water, in: J. P. Riley, G. Skirow (Ed.): *Chemical Oceanography*, Vol. 1., Academic Press, London, 1975, str. 136-151.
27. Z. Herceg, M. Brnčić, A. Režek Jambrak, S. Rimac Brnčić, M. Badanjak, I. Sokolić, Mogućnost primjene ultrazvuka visokog intenziteta u mljekarskoj industriji, *Mljekarstvo*, **59** (2009) 65-69.
28. A. Vukoja, Ultrazvuk i primjena, Završni rad, Odjel za Fiziku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek, 2017.

29. X. Cheng, M. Zhang, B. Xu, B. Adhikari, J. Sun, The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27** (2015) 576-585.

30. M. A. Alavi, A. Morsali, Syntheses and characterization of $Mg(OH)_2$ and MgO nanostructures by ultrasonic method, *Ultrasonics Sonochemistry*, **17** (2010) 441–446.

31. S. El Rafie, M. S. Mohamed, Precipitation of nano-magnesium hydroxide from bittern using ultrasound irradiation, *Der Chemica Sinica*, **4** (2013) 69–81.

32. H. Dhaouadi, H. Chaabane, F. Touati, $Mg(OH)_2$ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB, *Nano-Micro Letters*, **3** (2011) 153-159.