

# SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA DOBIVENOG IZ GORKE MORSKE VODE

---

Mazalin, Mia

Master's thesis / Diplomski rad

2024

*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:167:079503>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-04**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA DOBIVENOG**  
**IZ GORKE MORSKE VODE**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIA MAZALIN**

**Matični broj: 352**

**Split, listopad 2024.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET  
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE  
SMJER: MATERIJALI**

**SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA DOBIVENOG  
IZ GORKE MORSKE VODE**

**DIPLOMSKI RAD**

**MIA MAZALIN**

**Matični broj: 352**

**Split, listopad 2024.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**SINTERING OF MAGNESIUM OXIDE OBTAINED  
FROM SEAWATER BITTERN**

**DIPLOMA THESIS**

**MIA MAZALIN**  
**Parent number: 352**  
**Split, October 2024**

# TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

## DIPLOMSKI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Diplomski studij Kemijske tehnologije, smjer Materijali

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Mentor:** izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

### SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA DOBIVENOG IZ GORKE MORSKE VODE Mia Mazalin, 352

**Sažetak:** Izvršeno je ispitivanje utjecaja dodatka poli(vinil-alkohola) kao surfaktanta na veličinu i aglomeraciju čestica magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode. Proces taloženja magnezijeva hidroksida provodio se uz zasićenu vodu vapnenicu kao taložni reagens. Poli(vinil-alkohol) dodavao se u masenom omjeru (1:1,5) u odnosu na dobivenu masu magnezijeva hidroksida. Nakon procesa sušenja i kalcinacije uzorku kalciniranog magnezijeva oksida određena je raspodjela veličine čestica i kemijski sastav. Dobiveni rezultati pokazuju da dodatak surfaktanta pozitivno utječe na smanjenje veličine čestica, sprječava njihovo nakupljanje, ali ne sprječava potpuno stvaranje aglomerata. Dobiveni magnezijev oksid zatim je sinteriran pri temperaturama 1400°C, 1500°C i 1600°C uz vrijeme izotermnog zagrijavanja 2 sata. Iz dobivenih rezultata također se može uočiti da povećanje temperature sinteriranja ima pozitivan utjecaj na mikrostrukturu, gustoću, poroznost i smanjenje sadržaja bora u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode.

**Ključne riječi:** magnezijev oksid, taloženje, sinteriranje, poli(vinil – alkohol), goraka morska voda

**Rad sadrži:** 59 stranica, 21 slike, 9 tablica, 23 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:**

1. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Jelena Jakić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - mentor

**Datum obrane:** 31. listopada 2024.

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**  
**Faculty of Chemistry and Technology Split**  
**Graduate study of Chemical Technology, Orientation: Materials**

**Scientific area:** Technical Sciences  
**Scientific field:** Chemical Engineering  
**Supervisor:** Ph.D. Miroslav Labor, Associate Professor

### **SINTERING OF MAGNESIUM OXIDE OBTAINED FROM SEAWATER BITTERN** **Mia Mazalin, 352**

**Summary:** The influence of the addition of poly(vinyl–alcohol) as a surfactant on the size and agglomeration of magnesium oxide particles obtained from seawater bittern was tested. The magnesium hydroxide precipitation process was carried out using saturated limestone water as precipitation reagent. Poly(vinyl–alcohol) was added in a mass ratio (1:1,5) in proportion to the magnesium hydroxide mass obtained. After the drying and calcination process, the particle size distribution and chemical composition of the calcined magnesium oxide sample were determined. The results show that the addition of surfactants has a positive effect on the reduction of particle size and prevents their accumulation, but not the complete formation of agglomerates. The magnesium oxide obtained was then sintered at temperatures of 1400 °C, 1500 °C and 1600 °C with an isothermal heating time of 2 hours. The results obtained show that increasing the sintering temperature has a positive effect on the microstructure, density, porosity and reduction of boron content in the sintered magnesium oxide samples from seawater bittern.

**Key words:** magnesium oxide, precipitation, sintering, poly(vinyl – alcohol), seawater bittern

**Thesis contains:** 59 pages, 21 figures, 9 tables, 23 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. PhD Damir Barbir, Assoc. Prof. - chair person
2. PhD Jelena Jakić, Assist. Prof. - member
3. PhD Miroslav Labor, Assoc. Prof. - supervisor

**Defence date:** October 31<sup>st</sup>, 2024

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Miroslava Labora, u razdoblju od ožujka 2023. do lipnja 2024. godine.*

## Zahvala

*Iskreno se zahvaljujem svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na nesebičnoj pomoći, stručnim savjetima, strpljenju i konstruktivnim kritikama tijekom izrade ovog rada. Njegova podrška i znanje bili su ključni za uspješni završetak ovog rada. Također, zahvaljujem se doc. dr. sc. Jeleni Jakić na pomoći i savjetima u eksperimentalnom dijelu rada.*

*Veliku zahvalnost upućujem svojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci, ljubavi i vjeri u moj uspjeh tijekom školovanja. Vaše razumijevanje i prisutnost bili su moj najveći vjetar u leđa. Hvala vam što ste dijelili sa mnom radost i tugu te mi omogućili da ustrajem na ovom putu.*

*Hvala mojim prijateljima na osmjesima, ustrajnosti i uspomenama za cijeli život. Zajednički izazovi i uspjesi pretvorili su studentske dane u nezaboravno putovanje. Svaki trenutak proveden s vama učinio je ovaj uspjeh još posebnijim.*

*"Svi naši snovi mogu se ostvariti ako imamo hrabrosti da ih slijedimo" (Walt Disney).*



## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA:

- Izvršiti stehiometrijski način taloženja magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode uz pomoć zasićene vode vapnenice kao taložnog reagensa i poli(vinil-alkohola) u masenom omjeru 1:1,5. Proces taloženja voditi pri  $t = 50\text{ °C}/2\text{h}$  uz konstantno miješanje.
- Dobivene otopine profiltrirati kroz filter papir, a nastali talog isprati pet puta vrućom destiliranom vodom te staviti sušiti u struji zraka pri  $105\text{ °C}/5\text{h}$ . Tako osušene uzorke žariti u peći pri  $950\text{ °C}/5\text{h}$  u svrhu dobivanja kalciniranog magnezijeva oksida.
- Uzorku kalciniranog magnezijeva oksida odrediti raspodjelu veličina čestica i kemijski sastav s obzirom na CaO, MgO i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Pripremiti uzorke magnezijeva oksida u obliku pastila te provesti proces sinteriranja pri  $1400\text{ °C}$ ,  $1500\text{ °C}$  i  $1600\text{ °C}$  uz vrijeme izotermnog zagrijavanja od 2 sata.
- Sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida odrediti sadržaj B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poroznost, gustoću te mikrostrukturu koristeći SEM/EDS analizu.

# SADRŽAJ

<b>UVOD .....</b>	<b>11</b>
<b>1. OPĆI DIO .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Gorka morska voda .....	4
1.1.2. Zasićena voda vapnenica.....	6
1.1.3. Poli(vinil-alkohol).....	8
<b>1.2. METODE ZA DOBIVANJE MINERALA IZ MORSKE VODE.....</b>	<b>13</b>
1.2.1. Precipitacija.....	13
<b>1.3. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA.....</b>	<b>16</b>
1.3.1. Svojstva i primjena magnezijeva oksida .....	18
<b>1.4. SINTERIRANJE .....</b>	<b>20</b>
1.4.1. Sinteriranje magnezijeva oksida.....	23
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE MgO .....</b>	<b>26</b>
2.1.1. Priprema zasićene vode vapnenice .....	28
<b>2.2. TALOŽENJE I SEDIMENTACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA UZ PRIMJENU ZASIĆENE VODE VAPNENICE I POLI(VINIL-ALKOHOLA).....</b>	<b>29</b>
2.2.1. Priprema reagensa .....	32
2.2.2. Određivanje kalcija i magnezija u uzorku MgO .....	34
2.2.3. Određivanje bora metodom potenciometrijske titracije .....	36
2.2.4. Raspodjela veličine čestica.....	38
<b>2.3. SINTERIRANJE UZORKA MAGNEZIJEVA OKSIDA .....</b>	<b>38</b>
2.3.1. Izrada ispreska.....	38
2.3.2. Sinteriranje uzoraka magnezijeva oksida .....	39
2.3.3. Ispitivanje uzoraka sinteriranog magnezijeva oksida.....	40
<b>3. REZULTATI.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Rezultati određivanja sadržaja kalcija, magnezija i bora u kalciniranom magnezijevom oksidu .....</b>	<b>45</b>
<b>3.3. Rezultati određivanja gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida.....</b>	<b>46</b>
<b>3.4. Rezultati određivanja poroznosti sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida ....</b>	<b>47</b>
<b>3.5. Rezultati određivanja sadržaja B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida .....</b>	<b>47</b>
<b>3.6. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka magnezijevog oksida .....</b>	<b>48</b>

<b>4. RASPRAVA.....</b>	<b>51</b>
<b>5. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>52</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>55</b>

**UVOD**

Koncentrirana slana otopina gustoće 20-30 °Bé, saliniteta 299,8-310,4 gL<sup>-1</sup> pri 25 °C, koja zaostaje u bazenima solana kao posljedica isparavanja i kristalizacije NaCl naziva se gorka ili ugušćena morska voda (eng. *Seawater bittern*). S obzirom da sadrži koncentrirani oblik mnogih soli predstavlja vrlo važan izvor sirovina za dobivanje različitih minerala.

Postupak dobivanja minerala iz gorke morske vode je ekonomski isplativiji u odnosu na dobivanje iz sirovina koje se nalaze na kopnu, a ekološki prihvatljiv jer omogućava zbrinjavanje gorke morske vode te time smanjuje njezin negativan utjecaj na okoliš.

Kako koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi može imati vrijednosti od 30 - 40 kgm<sup>-3</sup>, što je i do 30 puta više u odnosu na svježu morsku vodu, gorka morska vodi predstavlja alternativni i značajan izvor sirovina za dobivanje magnezijevih soli poput MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> i MgO.

Proces dobivanja magnezijeva oksida iz gorke morske vode uključuje precipitaciju magnezijeva hidroksida koji nastaje reakcijom magnezijevih soli prisutnih u gorkoj morskoj vodi s bazom tj. taložnim reagensom.

Procesom precipitacije nastoji se dobiti magnezijev oksid što manjih veličina čestica i velike površine kako bi se poboljšala adsorpcijska svojstva, te sa što manjim sadržajem primjesa SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Magnezijev oksid koristi se kao visokotemperaturni, izolacijski i vatrostalni materijal u proizvodnji stakla, čelika i cementa, kao izolacijski materijal u elektrotehničkoj industriji te pri oblaganju reaktora u nuklearnoj i kemijskoj industriji. Isto tako, koristi se kao abrazivno sredstvo te kao punilo u proizvodnji papira, električnih grijača i plastičnih masa, a svoju primjenu pronalazi i u medicini.

Za dobivanje visokokvalitetnog vatrostalnog materijala, magnezijev oksid se sinterira pri visokim temperaturama (>1400 °C). Svojstva dobivenog proizvoda značajno ovise o sadržaju B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Prema Hesmanu, sadržaj dozvoljenog B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vatrostalnim materijalima treba biti ≤0,05%.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

### 1.1.1. Gorka morska voda

Gorka morska voda je koncentrirana slana otopina, gustoće 20-30 °Bé, saliniteta 299,8-310,4 gL<sup>-1</sup> pri 25 °C koja nastaje tijekom procesa desalinizacije morske vode, odnosno izdvajanja NaCl-a u solanama. Salinitet gorke morske vode je tri puta veći od saliniteta izvorne morske vode koja se obrađuje te ju je potrebno razmatrati kao izvor mineralnih sirovina, a ne kao otpadni tok. Ime je dobila zbog svog gorkog okusa, a same karakteristike ovise o različitim faktorima kao što su kemijski sastav slane vode, klimatski uvjeti, metode isparavanja, biološka aktivnost, adsorbiranje organskih tvari, itd.<sup>1</sup>

Zaostalu gorku morsku vodu u bazenima solana potrebno je na kvalitetan način zbrinuti zbog njezine velike koncentracije i negativnog utjecaja na okoliš. Zbrinjavanjem gorke morske vode metodama ispuštanja u kanalizacije ili ubrizgavanja u bušotine, zanemaruje se njezina iskoristivost i potencijal za dobivanje vrijednih minerala. Iskorištavanjem gorke morske vode za dobivanjem minerala smanjuje se njezina opasnost za ekosustav te se postiže odgovarajuća dobit zadovoljavanjem potreba industrija za velikom količinom samih minerala. Metode za izdvajanje minerala iz gorke morske vode su elektroliza, elektrodijaliza, nanofiltracija, precipitacija, toplinska obrada, ekstrakcija otapalom, ionska izmjena te kombinirane metode.

Uz veliki sadržaj NaCl-a od 35%, gorka morska voda sadrži i vrijedne elemente poput Mg, K, Ca, Li, Cs, Rb, Ga, Co, Ge i B. U tablici 1 može se vidjeti raspodjela glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi u ovisnosti o gustoći. Visoki sadržaj Na i Mg ukazuje da gorka morska voda još uvijek sadrži visoku količinu NaCl i MgCl<sub>2</sub> koji se mogu izdvojiti taloženjem. Gorka morska voda pokazuje pH vrijednost 6 što je posljedica visokog sadržaja MgCl<sub>2</sub>.<sup>2</sup>

Tablica 1. Kemijski sastav gorke morske vode <sup>2</sup>

Gustoća morske vode (°Bè)	Sastav (mgL <sup>-1</sup> )				pH
	Na	K	Mg	Ca	
28	19786,1	217,0	13804,4	203,7	6
29	19128,7	359,4	14931,2	158,2	6
30	18962,6	302,8	15051,9	287,6	6
33	18207,9	266,9	14973,9	411,8	6

U posljednje vrijeme raste potreba za eksploatacijom magnezija i litija iz gorke morske vode. Koncentracija magnezija u matičnoj lužini može biti od 30 – 40 kgm<sup>-3</sup> što je 20-30 puta više od izvorne morske vode. Prema tome, gorka morska voda je izvrsna sirovina za proizvodnju magnezijevih soli kao što su MgCl<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO, MgSO<sub>4</sub>. Upotreba magnezijevih spojeva pronalazi se u kemijskoj, prehrambenoj, građevinskoj i drugim industrijama. Suprotno magneziju koji je prisutan u visokim koncentracijama, litij se smatra elementom u tragovima te ga je zbog toga teško izdvojiti iz morske vode. Međutim dobivanje litija iz morske vode, a ne iz ruda je ekonomski i ekološki isplativije. Njegova upotreba vidljiva je u automobilskoj industriji u obliku litijskih baterija, u proizvodnji sintetičkih bojila te farmaceutske industriji.

Upotreba minerala dobivenih iz gorke morske vode prikazana je u tablici 2.<sup>1</sup>

Tablica 2. Upotreba minerala dobivenih iz gorke morske vode <sup>1</sup>

<b>Na<sup>+</sup> kao NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, NaOCl,</b>	Prehrambena industrija, korekcija pH, kemijska industrija, proizvodnja površinski aktivnih tvari
<b>Mg<sup>2+</sup> kao MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub></b>	Pročišćavanje voda, neutralizacija kiselina, punilo za proizvodnju papira, guma i boja, aluminij, čelik, gnojivo, tekstil
<b>Ca<sup>2+</sup> kao CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub></b>	Pigment za premazivanje papira, punilo za plastiku i gumu, pročišćavanje otpadnih voda, pH puferiranje, građevinska industrija
<b>K<sup>+</sup> kao KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNaSO<sub>4</sub></b>	Kalijevo gnojivo
<b>Br<sub>2</sub></b>	Poljoprivreda, naftni aditivi
<b>B<sup>3+</sup> kao B(OH)<sub>3</sub></b>	Industrija stakla i porculana, medicina (borni prah), ljepilo, inhibicija korozije, raketno gorivo, sapuni i deterdženti, gnojiva
<b>Li<sup>+</sup> kao Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH, LiCl, Li metal, ostali Li spojevi</b>	Baterije, keramika i proizvodnja stakla, maziva i masti, farmaceutski proizvodi, metalurgija, klimatizacija
<b>Rb<sup>+</sup></b>	Optička vlakna, svjetiljke, uređaji za noćni vid, laserska tehnologija, zračenje, sterilizacija medicinskih uređaja, itd.



Uz vrlo važnu eksploataciju minerala, gorka morska voda pronalazi svoju primjenu u industriji plastike, električkoj, kemijskoj i poljoprivrednoj industriji. Koristi se kao koagulant u obradama otpadnih voda, sredstvo za hlađenje te CO<sub>2</sub> adsorbent. S obzirom da je gorka morska voda vrijedan resurs, a ne otpad, važno ju je pravilno oporabiti te opremiti solane modernim alatima koji će omogućiti njenu daljnju primjenu.<sup>1,3</sup>

#### 1.1.2. Zasićena voda vapnenica

Vapnenac je rasprostranjena sedimentna stijena koja u svojoj strukturi sadrži u najvećoj mjeri kalcit te različite primjese poput gline, kremenca, hematita, limonita, cirkona, itd. Vapnenac spada u jedan od najjeftinijih i najpopularnijih građevinskih materijala prirodnog podrijetla. Njegove glavne prednosti su velika izdržljivost, otpornost na habanje, ekološki i biološki je prihvatljiv te ima prirodna antiseptička i antialergijska svojstva. Vapnenac spada u meke stijene te unatoč svojim prednostima, mehanička svojstva vapnenca s vremenom slabe pod utjecajem prirodnih čimbenika tj. vremenskih utjecaja. Kao posljedica toga, dolazi do kemijske razgradnje minerala i kiselina otopljenih u vodi, u stijeni se stvaraju pukotine te se smanjuje njezina čvrstoća i stabilnost.<sup>4</sup>

Vapnenac se sastoji od tri glavna dijela: zrna ili alokeme, osnove (matriksa) te veziva. Zrna mogu biti biogena ili anorganska. Biogena zrna u obliku vapnenačkoga taloga jače su ili slabije razmravljeni skeletni kalcitni ostatci izumrlih morskih organizama (modrozelenne alge, bodljikaši, koralji, mekušci). Bitno je istaknuti važnost vapnenačkih stijena u razvoju krškog reljefa u Hrvatskoj. Hrvatske planine poput Risnjaka, Velebita i Dinare te otoci, građeni su od vapnenca mezozojske starosti.<sup>5</sup> Primjer vapnenačke stijene u Hrvatskoj prikazan je na slici 1.

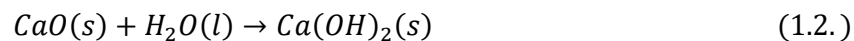


Slika 1. Vapnenačke stijene u Nacionalnom parku Sjeverni Velebit <sup>6</sup>

Vapno je zajednički naziv za živo vapno ( $\text{CaO}$ ) i gašeno ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) odnosno hidratizirano vapno. Živo vapno nastaje termičkom razgradnjom vapnenca pri temperaturi oko  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  pri čemu se oslobađa ugljikov(IV) oksid prema reakciji (1.1.).



Dodatkom stehiometrijske količine vode živom vapno, dobije se gašeno vapno ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) prema reakciji (1.2.).



Iz gašenog vapna dobiva se žbuka koja se koristi kao vezivo u građevinarstvu, također ostali oblici vapna imaju široku primjenu u poljodjelstvu, tekstilnoj i keramičkoj industriji, obradi voda te proizvodnji papira.

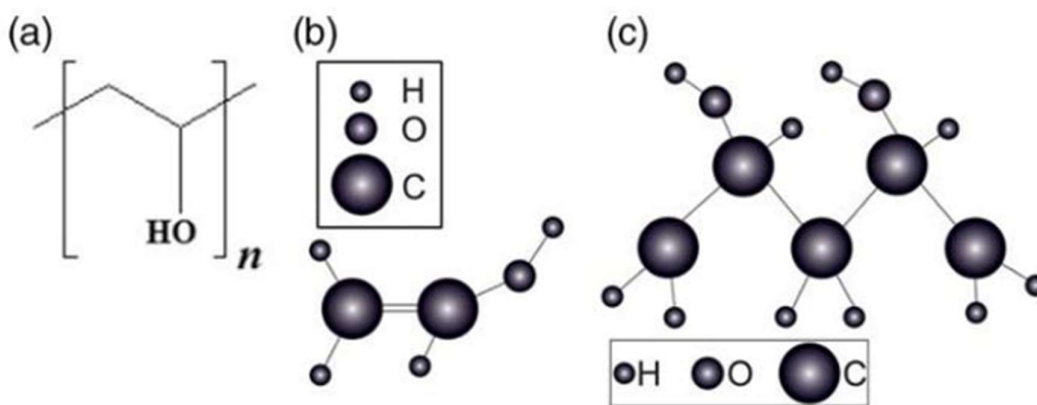
Vapno se najčešće primjenjuje kao taložno sredstvo jer je jeftino i lako dostupno. Upotrebljava se najčešće u obliku zasićene vode vapnenice ili u obliku vapnenog mlijeka koji predstavlja suspenziju vapna i vode sa sadržajem  $\text{CaO}$  u vrijednosti od  $25\text{-}40\text{ gL}^{-1}$ . Topljivost  $\text{CaO}$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  iznosi  $1,25\text{ gL}^{-1}$ . Zasićena voda vapnenica se zbog slabe topljivosti vapna koristi u uređajima manjeg kapaciteta, a kao taložno sredstvo pretvara topljive soli u netopljive taloge. Vapno se

pored procesa dekarbonizacije koristi i prilikom mekšanja vode prije potpunog uklanjanja tvrdoće vode.<sup>7</sup>

### 1.1.3. Poli(vinil-alkohol)

Poli(vinil-alkohol), (PVA) je bjelkasti, bez okusa i mirisa, termostabilni, netoksični, granulirani ili praškasti linearni sintetski polimer koji posjeduje izvrsna optička svojstva kao i veliku dielektričnu čvrstoću te sposobnost skladištenja naboja. PVA je pristupačan termoplastičan polimer koji djeluje kao emulgator koji smanjuje međufazne napetosti, a dostupan je na tržištu u različitim stupnjevima viskoznosti i stupnjevima hidrolize.

Hermann i Haehnel su uspješno sintetizirali prvi PVA 1924. godine procesom saponifikacije poli(vinil-estera) otopinom NaOH. Za komercijalnu proizvodnju poli(vinil-alkohola), osnovna sirovina je monomer vinil acetat, a proizvodni proces teče u dva stupnja. U početnoj fazi monomeri vinil acetata podvrgavaju se radikalnoj polimerizaciji pri čemu nastaje poli(vinil-acetat, PVAc). Nastali PVAc hidrolizira te se acetatne skupine zamjenjuju hidroksilnim što dovodi do stvaranja poli(vinil-alkohola). Kemijska formula PVA je  $(C_2H_4O)_n$ , a njegova struktura kao i struktura vinilnog alkohola prikazana je na slici 2.<sup>8,9</sup>



Slika 2. Prikaz struktura (a) monomer PVA (potpuno hidrolizirani ),  
(b) vinil alkohola, (c) PVA.<sup>8</sup>

Fizikalna svojstva poput gustoće, kristalnosti, stvaranja filma, topljivosti, stupanj polimerizacije itd. ovise o stupnju hidrolize, taloženju kristala, molekulskoj masi i prisutnosti vlage. Različita fizikalna, kemijska, mehanička i optička svojstva PVA mogu se korigirati pomoću raznih nanopunila. PVA ima visoka barijerna svojstva kisika i arome zbog čega se koristi u pakiranju i očuvanju hrane. Također, njegova topljivost u vodi omogućuje upotrebu u filmovima topljivim u vodi i ekološki prihvatljivim rješenjima za pakiranje. Njegova fizikalna i kemijska svojstva prikazana su u tablici 3. i 4.

Tablica 3. Fizikalna svojstva PVA<sup>8</sup>

SVOJSTVO	OPIS	SVOJSTVO	OPIS
<b>Izgled</b>	Bjelkasti, granulirani prah	<b>Talište</b>	230 °C za potpuno hidroliziran, 180 °C–190 °C za djelomično hidroliziran
<b>Gustoća</b>	1,19–1,31 g/cm <sup>3</sup>	<b>Vrelište</b>	228 °C
<b>Stabilnost na sunčevu svjetlost</b>	Stabilan	<b>Toplinska stabilnost</b>	Promjena boje pri ≈100 °C, tamni iznad 150 °C, raspada se pri ≈200 °C
<b>Zapaljivost</b>	Gori poput papira	<b>Temperatura staklastog prijelaza</b>	75 °C-85 °C

Tablica 4. Kemijska svojstva čistog PVA<sup>8</sup>

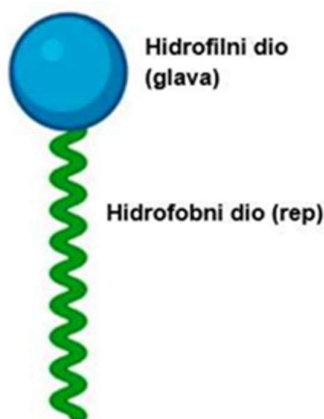
PARAMETRI	OPIS
Molekulska masa	20 000 – 400 000 gmol <sup>-1</sup>
Strukturna formula	$(-CH_2CHOH)_n-(CH_2CHOCOCH_3-)_m$
Empirijska formula	$(C_2H_4O)_n(C_4H_6O_2)_m$
Djelomično hidroliziran	84,2%-89%
Umjereno hidroliziran	92,2%-96,5%
Potpuno hidroliziran	98%-99%
Topljivost	Topljiv u vodi

Zbog svoje pristupačne cijene i dobrih svojstava, PVA je prisutan u širokom spektru komercijalnih primjena poput:

- Tekstilne industrije
- Pri izradi papira i proizvodnji ljepila
- Filmskoj industriji pri proizvodnji filmova topljivih u vodi
- Pakiranju
- U medicini i farmaciji pri proizvodnji lijekova i kontaktnih leća
- Služi kao potporni materijal u 3D ispisu

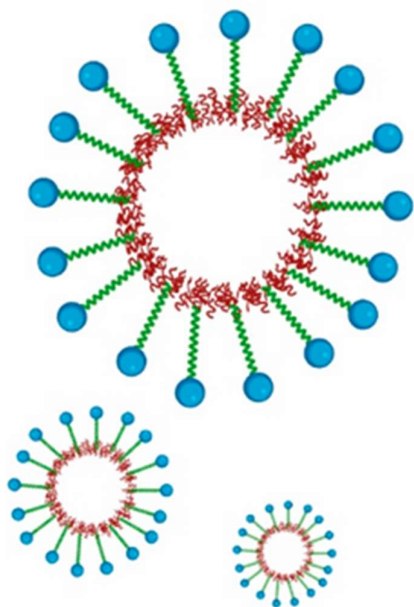
Isto tako, PVA se smatra vrlo sigurnim za upotrebu jer nije toksičan i ne proizvodi opasne pare tijekom obrade. Usporedno s drugim sintetičkim polimerima, PVA je biorazgradiv te ekološki prihvatljiv.

Poli(vinil-alkohol) je vrlo učinkovit kao koloidni zaštitnik i stabilizator suspenzija stoga pri taloženju magnezijeva hidroksida tj. dobivanju MgO djeluje kao surfaktant. Surfaktanti su površinski aktivne tvari koji zbog svoje specifične strukture smanjuju površinsku napetost između dvije ili više različitih faza. Njihova struktura sastoji se od dva kemijska dijela s različitim polaritetima, gornji dio – glava s afinitetom prema polarnim fazama te repna skupina koju privlače nepolarne faze. Surfaktanti su pomoćne tvari u sintezi nanočestica karakterizirane hidrofilnom skupinom glava (ionska ili neionska) i hidrofobnim repom (slika 3). Glava može biti ispunjena te je polarna zbog prisutnosti kisika i sličnih atoma. Repna skupina se sastoji od lanaca ugljikovodika te je nepolarna.<sup>10</sup>



Slika 3. Struktura surfaktanta<sup>10</sup>

Pri stabilizaciji hidrofobnih nanomaterijala u vodenim medijima, hidrofilni dio površinski aktivnih tvari, zbog polarnosti stupa u interakciju s vodom dok hidrofobni dio tj. nepolarni stupa u interakciju s površinom nanočestica. Na taj način se osigurava koloidna stabilnost, stabilnost disperzije te se sprječava agregacija samih čestica. Premazivanje nanočestica površinski aktivnim tvarima prikazano je na slici 4. Hidrofobni rep se okreće prema površini nanočestica dok hidrofobna glava ima afinitet prema vodenoj disperziji.

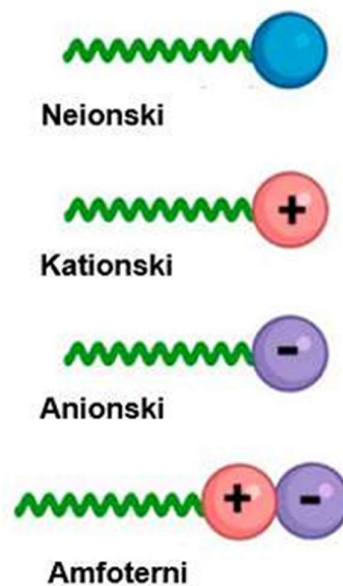


Slika 4. Vezivanje surfaktanta na površinu nanočestice<sup>10</sup>

Površinski aktivne tvari razvrstavaju se i prema naboju glavne skupine (polarne glave):

- Neionski – npr. etoksilati, derivati etilen oksida, amin oksidi, esteri
- Kationski – npr. cetilin piridin klorid (CPC), beztionium klorid (BZT)
- Anionski – npr. sulfati, fosfatni esteri, sulfonati
- Amfoterni – npr. aminopropionati, betaini, imidazolini

Neionski surfaktanti nemaju nabijene čestice u hidrofilnoj glavi, kationski imaju pozitivan naboj, anionski negativan, a ukoliko su prisutna oba naboja radi se o amfoternim surfaktanima (slika 5).<sup>10</sup>



Slika 5. Klasifikacija surfaktanata prema ionskom naboju<sup>10</sup>

Uz pripremu stabilnih disperzija, amfifilna priroda površinskih aktivnih tvari omogućava im i upotrebu u brojnim industrijskim proizvodima poput lijekova, deterdženata, sredstva za vlaženje, inhibitora korozije, farmaceutskim pripravcima te pri isporuci lijekova.<sup>11</sup>

## 1.2. METODE ZA DOBIVANJE MINERALA IZ MORSKE VODE

Zbog velike količine minerala koje morska voda sadrži velika pozornost se posvećuje pronalaženju metoda za njihovo eksploatiranje. Glavni sadržajni elementi su Na, Mg, Ca, K, Cl i S, ali isto tako u njenom sastavu pronalaze se i vrijedni elementi kao što su alkalijski i zemnoalkalijski metali poput: Li, Rb, Cs, Sr te prijelazni metali U, In, Co, Ga, Ge, itd. Kako je već naglašeno, gorka morska voda koja zaostaje u solanama kao nusproizvod treba se razmatrati kao vrijedan resurs, a ne kao otpad. Njeno ispuštanje u okoliš je vrlo opasno i smrtonosno za vodeni ekosustav te je sve više potrebno usmjeriti interes na njezino iskorištavanje, minimiziranje volumena i dobivanje vrijednih minerala.<sup>1</sup>

Metode za dobivanje minerala su nanofiltracija, elektrodijaliza, elektroliza, precipitacija, ekstrakcija otapalom, ionska izmjena, toplinske metode i kombinirani procesi.<sup>1</sup>

### 1.2.1. Precipitacija

Uz ostale metode, važno je istaknuti postupak precipitacije ili taloženja jer se još uvijek smatra ekonomski povoljnim za dobivanje MgO iz morske vode. Ovaj proces podrazumijeva nastajanje čvrstih faza iz vodenih otopina u neravnotežnim uvjetima. Isto tako, proces kemijskog taloženja najčešće se koristi za uklanjanje otopljenih metala iz otopina kao što su otpadne vode. Taloženje hidroksida spada u najpoznatije vrste taloženja zbog svoje niske cijene, jednostavnosti i lakoće kontroliranja pH vrijednosti. Metalni hidroksidi mogu se jednostavno ukloniti procesom flokulacije ili sedimentacije, a u industriji kao sredstvo za taloženje najčešće se koristi vapno zbog svoje niske cijene i lake dostupnosti. Međutim, pri taloženju hidroksida postoje i određeni nedostaci kao što su stvaranje velike količine mulja relativno niske gustoće, pri čemu dolazi do problema s odvodnjavanjem i odlaganjem. Također, neki metalni hidroksidi su amfoterni i stoga stvaraju probleme u odabiru idealnog pH. Osim toga, taloženje metalnih hidroksida je inhibirano ako su u otpadnoj vodi prisutni agensi za kompleksiranje.

Uspješnost samog procesa ovisi o nekoliko čimbenika: vrsti korištenog sredstva za taloženje, koncentraciji ionskih metala prisutnih u otopini, pH otopine te prisutnosti drugih sastojaka koji mogu usporiti tj. inhibirati sami proces taloženja.<sup>12,13</sup>



Taloženje se zasniva na dobivanju modificiranih topljivih kristalnih ili amorfnih krutih čestica iz tekuće otopine koje se odvija u visokim uvjetima prezasićenosti. Zamjetno je nekoliko važnih karakteristika ovog procesa:

- Nastali talozi su rijetko topljivi, a njihovo formiranje se odvija pod visokim uvjetima prezasićenosti
- Taloženje ne ovisi o prisutnosti otopljenog kristalnog materijala
- Zbog velike prezasićenosti, nukleacija preuzima glavnu ulogu u procesu zbog čega nastaje velik broj kristala malih veličina
- Zbog visoke koncentracije i male veličine čestica dolazi do mogućnosti pojave sekundarnih procesa kao što su Ostwaldovo zrenje i agregacija.

Procesi taloženja svoju upotrebu pronalaze u kemijskoj i procesnoj industriji. Proizvodi poput lijekova, pigmenata, metalnih oksida, keramike, nanostrukturnih materijala proizvode se procesima taloženja. Vrlo važna uloga taloženja pojavljuje se u obradi otpadnih voda pri uklanjanju kalcijevih soli i teških metala te u smanjenju emisija u okoliš.<sup>14</sup>

#### 1.2.1.1. Precipitacija Mg(OH)<sub>2</sub>

Razvijeno je više metoda za sintezu magnezijeva hidroksida, kao što su hidrotermalna obrada magnezijeva oksida, prirodna oksidacija Mg metala, hidroliza organske magnezijeve soli, hidrotermalna/solotermna metoda, sol-gel tehnika i taloženje. U usporedbi s drugim metodama koje koriste organske aditive ili hidrotermalnu obradu, metoda kristalizacije taloženja najekonomičnija je metoda za industrijsku kontinuiranu proizvodnju s jednostavnim procesom i niskom potrošnjom energije. Međutim, tijekom procesa kristalizacije nanočestice magnezijeva hidroksida mogu se lako agregirati u želatinozne taloge što rezultira poteškoćama u procesu filtracije jer dolazi do velikog sadržaja vode u filter kolaču.

Različiti znanstvenici svoja ispitivanja usmjerili su prema poboljšanju brzine filtracije i dobivanju odgovarajuće veličine čestica magnezijeva hidroksida. Söhnle i Mareček su tijekom filtracijskog ispitivanja utvrdili da otpor filtraciji uglavnom ovisi o vremenu zadržavanja i omjeru koncentracije taložena otopina  $\gamma = [\text{MgCl}_2]/[\text{NaOH}]$ .<sup>15</sup> Turek i Gnot su pronašli postupak oblikovanja bez miješanja prije kvantitativne reakcije natrijevog hidroksida i slane vode, a rezultati su pokazali da su se veličina čestica, brzina sedimentacije i brzina filtracije

znatno povećali, dok se sadržaj vode u filtracijskom kolaču smanjio unutar 24 h.<sup>16</sup> Petric je utvrdio da je brzina taloženja magnezijeva hidroksida izrazito povećana u prisutnosti flokulanata tijekom procesa taloženja. Međutim, uvođenje aditiva u reakciju može smanjiti čistoću konačnog proizvoda. Stoga, još nije razvijen jednostavan proizvodni proces s odgovarajućom veličinom čestica Mg(OH)<sub>2</sub>.<sup>17</sup>

Taloženje magnezijeva hidroksida može se prikazati reakcijom (1.3.):



Proizvodnja visoko čistih Mg(OH)<sub>2</sub> spojeva oporabom iz slanih otopina ili morske vode moguća je korištenjem otopina NaOH kao alkalnih reaktanata. Međutim, zbog visoke cijene NaOH kao reaktanta, nastoji se okrenuti upotrebi jeftinih suspenzija poput vapna, Ca(OH)<sub>2</sub>. Upotrebom vapna moguće je doći do visoke čistoće Mg(OH)<sub>2</sub> proizvoda ako se napravi kvalitetna predobrada morske vode gdje se uklanjaju karbonatni, sulfatni i Ca<sup>2+</sup> ioni.

Magnezijev hidroksid je kemijski spoj od velikog interesa za brojne industrije kada je njegova čistoća praha veća od 95%. Svoju upotrebu pronalazi kao antibakterijsko sredstvo, neutralizacijski reagens kiselog tekućeg otpada, kao ekološki prihvatljiv materijal za smanjenje onečišćenja vode teških metala, kao konzervans za papir i kao reagens za pripremu magnezijeva oksida. Također, magnezijev hidroksid primjenjuje se u tehnologiji odsumporavanja dimnih plinova ili otpadnih plinova, u područjima usporivača gorenja u polimerima, pročišćavanju otpadnih voda, kao apsorber ugljičnog dioksida i antacidni materijal. Među brojnim karakteristikama magnezijeva hidroksida, jedna od zanimljivijih je raznolikost morfoloških oblika koji su opisani kao iglice, cijevi, vlakna i šipke.<sup>17,18</sup>

Osim prethodno navedenih primjena, magnezij hidroksid može poslužiti kao stabilizator lijekova s produljenim djelovanjem, kemijski senzor i kao sastavni dio membrana. Budućnost ovog spoja povezana je s naprednom biotehnologijom, medicinom i farmacijom.<sup>19</sup>

### 1.3. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

Magnezij je treći najzastupljeniji element u morskoj vodi nakon natrija i klorida. Njegova koncentracija u morskoj vodi iznosi oko  $1,3 \text{ gL}^{-1}$ , a u ugušćenoj morskoj vodi, nakon procesa desalinizacije, ta se vrijednost udvostručuje. Europska unija ga je uvrstila među 30 ključnih sirovina, a kako bi se zadovoljila njihova potražnja, okreće se održivim izvorima s ciljem smanjene potrošnje mineralne rude kao sirovine za dobivanje magnezija. Prema tome, gorka morska voda kao nusproizvod desalinizacije morske vode, privukla je veliku pozornost zahvaljujući velikom sadržaju  $\text{Mg}^{2+}$  iona, a niskom sadržaju  $\text{Ca}^{2+}$  i bikarbonata.<sup>18</sup>

Jedan od bitnih razloga za ekstrakciju magnezija iz morske vode je dobivanje kvalitetnijeg i čisteg proizvoda koji će zadovoljiti potrebe industrije čelika u procesima kontinuiranog lijevanja i rafinacije čelika. Nameće se potreba za poboljšanjem kvalitete vatrostalnih materijala na osnovi  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$  s ciljem visoke postojanosti na koroziju i habanje. Dakle, različite tehnologije i industrije zahtijevaju upotrebu vrlo čistog  $\text{MgO}$ , a takav se najbolje može dobiti iz morske vode uz odgovarajuće taložno sredstvo, najčešće vapno.

Iako je postupak dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode kompleksniji od dobivanja iz rude, naglasak i prednost je u samoj čistoći sinteriranog  $\text{MgO}$ ,  $> 98 \text{ mas. \%}$ . S druge strane, magnezijev oksid dobiven iz morske vode onečišćen je borovim oksidom u konačnom proizvodu, ali pravilnim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida sadržaj  $\text{B}_2\text{O}_3$  moguće je smanjiti.

Proces dobivanja  $\text{MgO}$  iz morske vode u prvom redu uključuje taloženje magnezijeva hidroksida koji nastaje reakcijom magnezijevih soli,  $\text{MgCl}_2$  i  $\text{MgSO}_4$ , prisutnih u morskoj vodi s odgovarajućim baznim reagensom (kalcinirani dolomit ili kalcinirano vapno u obliku otopine ili mulja). Pri samoj proizvodnji pažnju je potrebno usmjeriti prema sirovinama i čistoći taloga magnezijeva hidroksida. Da bi dobivanje  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i  $\text{MgO}$  iz morske vode bilo ekonomično, potrebno je da sadržaj magnezija bude najmanje  $0,13 \text{ mas. \%}$  što je u većini mora i oceana ispunjeno. Na samu čistoću taloga magnezijeva hidroksida iz kojeg se dobiva  $\text{MgO}$  može utjecati nekoliko faktora. Kako bi se talog što manje onečistio utjecajem vapna, potrebno je koristiti vapno visoke kvalitete s niskim sadržajem netopljivih ili teško topljivih soli. Proces kalcinacije treba voditi do potpunog raspada karbonata, ali ne i do prepečenosti jer dolazi do stvaranja netopljivih kalcijevih soli. Također, morsku vodu potrebno je podvrgnuti predobradi s ciljem uklanjanja hidrogenkarbonata ( $\text{HCO}_3^-$ ) i karbonata ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) jer ukoliko se ne bi uklonili, istaložili bi se zajedno s magnezijevim hidroksidom i time ga onečistili. Prisutnost bora također

se negativno očituje na kvalitetu konačnog proizvoda. Pri visokim temperaturama, mehanička otpornost vatrostalnih materijala na bazi MgO značajno opada s porastom sadržaja B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a smanjuje se i modul elastičnosti takvih materijala. Stoga je njegovo uklanjanje vrlo važno kako bi se dobila željena čistoća konačnog materijala, a granica onečišćenja ne bi smjela biti veća od 0,05 mas. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u sinteriranom MgO.<sup>20</sup>

Tehnološki proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode može se podijeliti na više faza: predobradu morske vode; taloženje magnezijeva hidroksida; sedimentaciju magnezijeva hidroksida; neutralizaciju otpadne morske vode; ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida i obradu magnezijeva hidroksida nakon filtracije. No, većina svojstava magnezijevo oksida, poput aktivnosti pretežito ovise o procesu kalciniranja, tj. o uvjetima toplinske razgradnje prekursora magnezijeva hidroksida. Kao rezultat kalciniranja pri nižim temperaturama (400-600 °C) dobiva se oksid s velikom površinskom aktivnošću, a magnezij nastao neposredno nakon razgradnje tzv. kaustični magnezij je krhak i snažan reaktivni materijal s velikom površinom. Aktivni magnezijev oksid koristi se kao katalizator i adsorbent te u proizvodnji guma i vulkanizacijskih usporivača. Povećavanjem temperature kalcinacije dolazi do progresivnog rasta kristala i smanjenja mikroporoznosti. Također, materijalu se smanjuje reaktivnost, a taj tzv. spaljeni oblik magnezijeva oksida se koristi u proizvodnji vatrootpornih materijala te u elektroničkoj i elektrokemijskoj industriji kao keramički izolator.<sup>19</sup>

Proces proizvodnje magnezijeva oksida kalciniranjem magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode uključuje zagrijavanje filtarskog kolača koji sadrži između 50 – 70% krutine Mg(OH)<sub>2</sub> pri čemu isparava voda. Toplinska razgradnja Mg(OH)<sub>2</sub> može se prikazati reakcijom (1.4.):



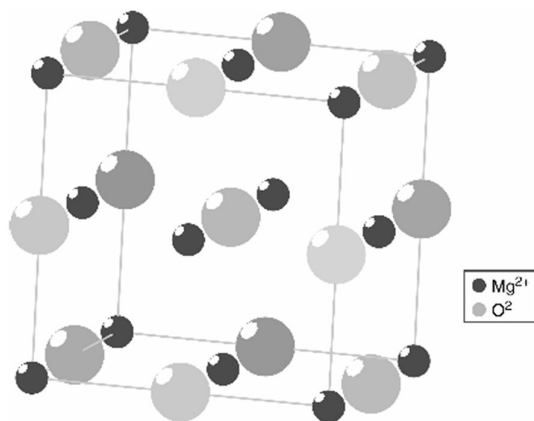
Iz jednog kilograma čistog magnezij hidroksida kada se potpuno razgradi dobit će se 0,69 kg magnezijeva oksida i 0,31 kg vodene pare. Filtarski kolač koji ulazi u peć prolazi kroz nekoliko procesa:

1. Dehidracija filtarskog kolača
2. Razgradnja suhog magnezij hidroksida u MgO i vodenu paru
3. Sinteriranje magnezijeva oksida

U stvarnosti se sva tri procesa nastoje odvijati u isto vrijeme, a tragove vode moguće je u potpunosti ukloniti ukoliko se temperatura unutar peći podigne iznad 1000 °C. Nakon toga nastali MgO odlazi na proces sinteriranja kako bi se dobio vatrostani materijal.<sup>21</sup>

### 1.3.1. Svojstva i primjena magnezijeva oksida

Magnezijev oksid poznat je po svojoj toplinskoj i dielektričnoj otpornosti i mehaničkoj čvrstoći, a jedna od češćih njegovih primjena javlja se u keramici, katalizi i adsorpcijskim procesima. Ta primjena objašnjena je njegovom jedinstvenim mikrostrukturnim svojstvima kao i poroznošću te velikom reaktivnom površinom unatoč nedostacima u kristalnoj strukturi. Kod magnezijeva oksida prisutna je raznolika morfologija čestica kao što su: igle, trombociti, šipke i sfere do "cvijeća" i "zvijezda", što ga čini prikladnim za uporabu u proizvodnji modernih i naprednih materijala. Kubična kristalna struktura magnezijeva oksida prikazana je na slici 6.



Slika 6. Kristalna struktura magnezijeva oksida<sup>21</sup>

Dobra dielektrična svojstva s visokom dielektričnom konstantom i električnim otporom čine ga prikladnim za upotrebu u proizvodnji izolacijskih materijala u elektroničkoj, keramičkoj i elektrokemijskoj industriji. Također, zbog povoljnih toplinskih svojstava, uključujući njegovu visoku toplinsku vodljivost, MgO svoju primjenu pronalazi u tehnologijama za proizvodnju otpornika, grijaćih elemenata i vatrootpornih materijala.

Magnezijev oksid isto tako privlači veliko zanimanje zbog svojih vrijednih svojstava kao što su mehanička čvrstoća, netoksičnost i antibakterijska aktivnost. Njegova visoka otpornost na vatru i koroziju, u kombinaciji s niskom osjetljivošću na hidrataciju, daje MgO jedinstvene

karakteristike zbog kojih se koristi u širokom rasponu primjena. Spoj se koristi kao punilo u bojama i lakovima, u cementu te kao neutralizator u zaštiti okoliša. Magnezijev oksid je jedna od najvažnijih sirovina u proizvodnji vatrootpornih materijala, a zahvaljujući visokom stupnju vatrostalnosti ( $\text{MgO}$  se tali na  $(2823 \pm 40) \text{ }^\circ\text{C}$ ), vatrostalni materijali na bazi magnezijeva oksida su neotrovni i kemijski inertni.

Zbog svoje netoksičnosti, magnezijev oksid se može koristiti u farmaceutskoj industriji kao neutralizator kiseline u liječenju želučane hiperacidnosti, čira na želucu i povećane fermentacije crijeva. Također, koristi se kao izvor magnezijevih iona u tijelu i kao pomoćni sastojak lijekova.<sup>19</sup>

## 1.4. SINTERIRANJE

Sinteriranje se može definirati kao proces zgušnjavanja poroznog tijela pri visokim temperaturama koje obično iznose od 1/2 do 2/3 temperature taljenja glavnog konstituenta. Proces sinteriranja predstavlja zadnji stupanj toplinske obrade uzorka pri proizvodnji vatrostalnih materijala te nastaje kao posljedica difuzijskih procesa, rekristalizacije i površinskog naprezanja. Procesom sinteriranja smanjuje se poroznost i povećava gustoća. Istovremeno se smanjuje površina i površinska slobodna energija, a s time i ukupna slobodna energija samog sustava. Glavni cilj samog procesa je dobiti ugušćeni materijal pravilne mikrostrukture što se postiže kontrolom parametara sinteriranja (tlak, temperatura i dimenzije čestica). Parametri koji utječu na proces sinteriranja i mikrostrukturu mogu se podijeliti u dvije skupine:

- 1) Sirovinske varijable - veličina čestica praha, oblik praha, raspodjela veličine čestica, mješljivost, aglomeracija, kemijski sastav, nečistoće, homogenost, itd.
- 2) Procesne varijable - temperatura, tlak, vrijeme, brzina zagrijavanja, brzina hlađenja, atmosfera u peći, itd.

Tijekom faze rasta zrna, početni rast zrna je brz, ali kako se veličina zrna s vremenom povećava, stopa rasta zrna se usporava. Glavna pokretačka sila procesa sinteriranja prilikom rasta zrna je smanjenje površinske slobodne energije disperznog sustava odnosno kako zrna rastu tako se interfazna slobodna energija smanjuje uz konstantnu temperaturu, tlak i sastav (jed. 1.1.):

$$\gamma_s = \left( \frac{\partial E}{\partial A} \right)_{T,p,n_i} \quad (1.1.)$$

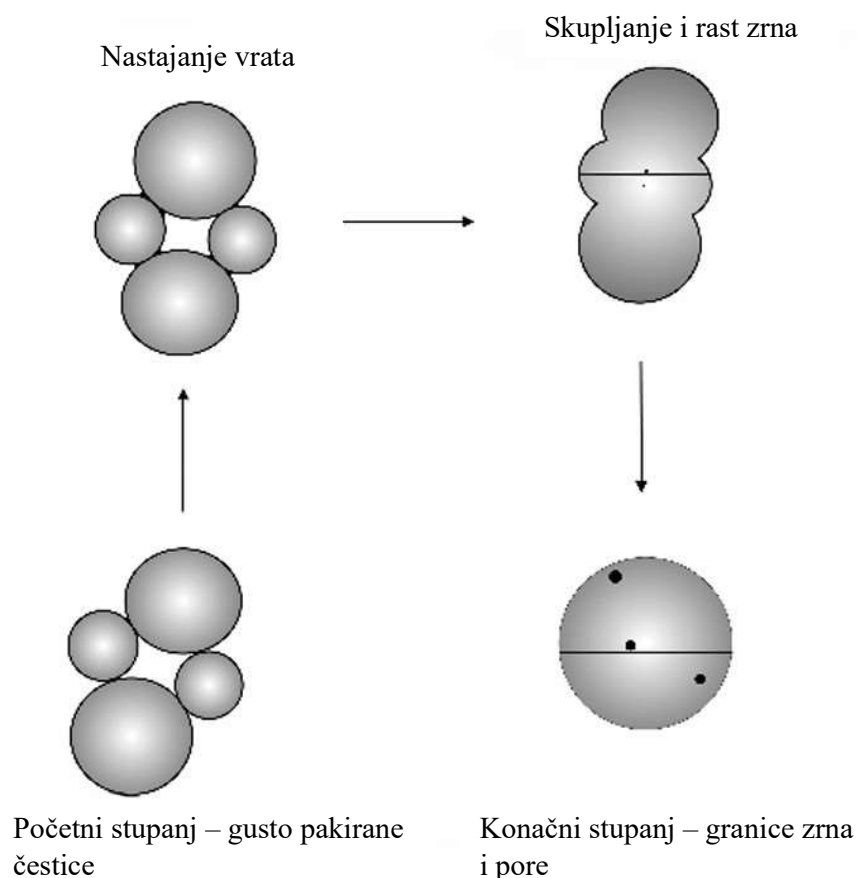
gdje je:

$\gamma_s$  – površinska energija sustava

$\partial E$  – promjena slobodne energije

$\partial A$  – promjena površine sustava.

Praćenje procesa sinteriranja materijala odvija se proučavanjem skupljanja i/ili promjene gustoće sinteriranih ispresaka tijekom procesa. Proces skupljanja materijala može se podijeliti na početni, srednji i konačni stupanj, a pojave koje se događaju tijekom procesa sinteriranja mogu se svrstati u tri faze (slika 7).



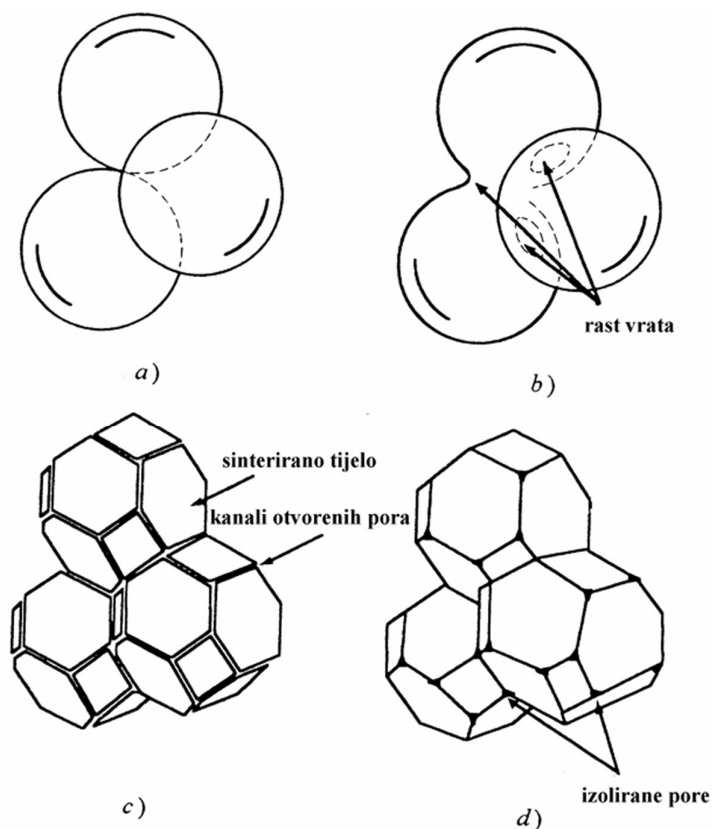
Slika 7. Faze tijekom procesa sinteriranja čestica<sup>21</sup>

U početnoj fazi sinteriranja, odvija se povećanje kontaktnog područja između čestica stvaranjem vrata tijekom vremena. To obuhvaća zaokruživanja područja oštrog kontakta nastalog na mjestu dodira zrna. Prijenos mase događa se površinskom difuzijom i mogućim isparavanjem i kondenzacijom u plinskoj fazi.<sup>21,22</sup>

Nekoliko je osnovnih procesa tijekom postupka sinteriranja, a njihov shematski prikaz dan je na slici 8. U početnom stadiju (slika 8 a)) nastaje stanje povezanih čestica s otvorenim porama gdje promjena u gustoći nije zamjetna tj. relativna gustoća raste od 60 – 65%. Također, nisu vidljive linearne promjene na uzorku, a s vremenom se čestice sve više zbližavaju i započinju zajednički rast dok se površinske neravnine smanjuju. Povezivanjem čestica dolazi do rasta



vrata na njihovim dodirnim točkama (slika 8 b)). U početku, na brzinu zgušnjavanja čestica utječe strukturno stanje i oblik praha dok se pri rastu zrna stvaraju granice zrna i metastabilne pore. Tijekom vremena, zrna nastavljaju rasti, ali dolazi do njihovog međusobnog sakupljanja te se posljedično tome pore zatvaraju. U fazi gdje zrna poprimaju oblik tetraedra (slika 8 c)) dolazi do rasta relativne gustoće od 65 – 90%. Tijekom konačnog stupnja, sustav se transformira tako da uključuje zatvorene i izolirane pore, koje su međusobno udaljene i nemaju mogućnost međudjelovanja. Ovaj proces obuhvaća prekid kanala, zaokruživanje i zatvaranje pora. Zatvorene pore, koje su izduženog oblika, formiraju se uglavnom duž granica zrna, težeći prema kutovima tetrakaidekaedra (slika 8 d)), dok unutar zrna zaostaju pore okruglog oblika. Relativna gustoća materijala povećava se s 90% na 95%. Ključna značajka ovog procesa je porast pokretljivosti pora i granica zrna, a kako bi se postigla teorijska gustoća materijala, proces je važno kontrolirati.<sup>20</sup>



Slika 8. Osnovni procesi tijekom sinteriranja<sup>20</sup>

U stvarnim sustavima stvaraju se nakupine čestica, poznate kao aglomerati, koji imaju gušće pakiranje u odnosu na ukupnu gustoću sustava. Ovi sustavi obiluju mikroporama unutar aglomerata i većim porama između aglomerata. Prisutnost većih pora ometa postizanje maksimalne gustoće jer kada se mikropore unutar aglomerata zatvore, formiraju se veća zrna, a udaljenost između preostalih pora (aglomerata) se povećava. Sinteriranje se prema tome može podijeliti na dva glavna koraka: sinteriranje unutar aglomerata i sinteriranje između aglomerata.

#### 1.4.1. Sinteriranje magnezijeva oksida

Sinteriranje magnezijeva oksida uključuje ispitivanje i praćenje temperature, tlaka prešanja, vremena potrebnog za sinteriranje, atmosfere u peći i sastava sirovine u cilju dobivanja materijala kontrolirane mikrostrukture. Isto tako, tijekom procesa sinteriranja ispituju se mehanizmi prijenosa tvari te površinska difuzija kontrolirana rastom „vrata“ na početku procesa. Porastom temperature do 1400 °C proces je kontroliran mehanizmom difuzije duž granice zrna. Na reaktivnost magnezijeva oksida i konačan produkt procesa sinteriranja utječe sastav polazne sirovine kao i temperatura kalcinacije koja je prethodila procesu sinteriranja.

Prije samog procesa sinteriranja magnezijeva oksida, provodi se proces kalcinacije magnezijeva hidroksida. Optimalna temperatura kalcinacije kreće se u rasponu od 950 – 1000 °C. Čestice koje nastaju razgradnjom magnezijeva hidroksida pri nižim temperaturama (400 - 500 °C) sastoje se od aglomerata kristalita magnezijeva oksida. Praškasti materijal takvih čestica obuhvaća mikropore unutar aglomerata i makropore između aglomerata. Tijekom sinteriranja, aglomerati djeluju kao samostalni sustavi te se skupljaju, što rezultira većim skupljanjem u odnosu na cijelu masu materijala. Pri višoj temperaturi kalcinacije (975 °C), aglomerati se raspadaju na mnogo manje čestice zbog nestanka mikropora. Takve čestice imaju pravilniji oblik te tijekom sinteriranja rezultiraju gusto strukturiranom materijalu bez velikih pora.

Magnezijev oksid dobiven iz morske vode pokazuje visoku aktivnost i efikasno se podvrgava procesu sinteriranja. Pri temperaturi od 1650 °C, sinteriranjem se formira periklas i različiti silikati, čiji sastav ovisi o vrsti i međusobnom odnosu prisutnih primjesa.

Istaknuta karakteristika magnezijeva oksida iz morske vode jest visoka disperzija i ravnomjerna raspodjela primjesa. Tijekom žarenja, tanki slojevi silikata obavijaju zrna periklasa, što

omogućuje da čak i uz prisutnost većeg udjela kalcijeva oksida (do 5% po masi), magnezijev oksid dobiven iz morske vode ne reagira s vodom, za razliku od magnezijeva oksida dobivenog iz magnezita. Raspodjela pora unutar magnezijeva oksida iz morske vode je homogena, pri čemu su pore često slične veličine kao i kristali periklasa. Stvaranje direktnih veza između kristala periklasa raste sa smanjenjem udjela nečistoća.

Uz karakterističan proces skupljanja materijala, može se odvijati i njegovo zgušnjavanje koje ovisi o stupnju aglomeracije polaznog uzorka praha. Ovisno o veličini početnog uzorka, zgušnjavanje se može odvijati na tri načina: sinteriranjem unutar aglomerata, između aglomerata i zrna te reorganizacijom aglomerata i zrna. Prva dva načina pogoduje mala veličina čestica dok porastom veličine čestica zgušnjavanju uzorka pogoduje reorganizacija aglomerata i zrna.

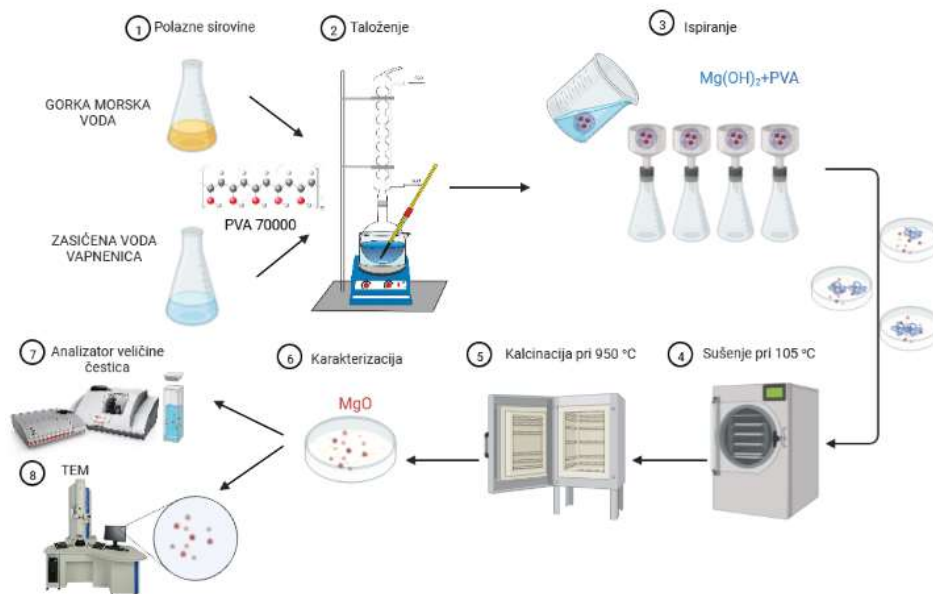
Procesom sinteriranja nastaju razni silikati od kojih se ističe periklas. Njihov sastav ovisit će o vrsti i interakciji prisutnih primjesa u morskoj vodi kao što su:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Njihova količina u magnezijevom oksidu, ovisit će o načinu taloženju i uspješnosti kalcinacije magnezijeva hidroksida. Tako se, uz višak taložnog sredstva povećava sadržaj  $\text{CaO}$ , dok se kod nestehiometrijskog taloženja povećava sadržaj  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

U cilju pospješivanja procesa sinteriranja, oksidnim materijalima dodaju se aditivi. Njihovim dodatkom, zgušnjavanje je bolje, smanjuje se površina i volumen pora te se omogućuje zgušnjavanje pri nižim temperaturama. Aditivi mogu biti različiti oksidi poput:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , itd.<sup>20</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. SIROVINE ZA DOBIVANJE MgO

Pri procesu dobivanja magnezijeva hidroksida, a potom i magnezijeva oksida korištena je gorka morska voda, zasićena voda vapnenica te poli(vinil-alkohol) kao surfaktant koji se dodavao u masenom omjeru 1:1,5 u odnosu na masu magnezijeva hidroksida. Shema procesa dobivanja i analize MgO dana je na slici 9.



Slika 9. Shema procesa precipitacije magnezijeva oksida.

Gorka morska voda koja je korištena za dobivanje magnezijeva hidroksida, uzorkovana je u Solani Ramova na lokaciji Krvavica (Makarska). Elementarna analiza gorke morske vode određena je na uređaju ICP-MS (Institut Ruđer Bošković, Zagreb), a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. Glavni i sporedni elementi gorke morske vode (Solana Ramova, Krvavica, Makarska)

GLAVNI ELEMENTI				
Sastav	Na	Mg	Ca	K
Konc. /mgL <sup>-1</sup>	10027	73454	37	16693

SPOREDNI ELEMENTI					
<b>Sastav</b>	Li	Rb	Pb	U	Zn
Konc. /mgL <sup>-1</sup>	37,569	16,970	0,00083	0,407	4,695
<b>Sastav</b>	B	V	Cr	Mn	As
Konc. /mgL <sup>-1</sup>	504,920	0,070	0,015	0,015	0,074
<b>Sastav</b>	Fe	Co	Ni	Cu	
Konc. /mgL <sup>-1</sup>	0,015	0,012	0,024	2,331	

Pri postupku taloženja magnezijeva hidroksida korištena je zasićena voda vapnenica i poliv(vinil-alkohol) kao surfaktant (slika 10)



Slika 10. Poli(vinil – alkohol), djelomično hidroliziran (Sigma – Aldrich).

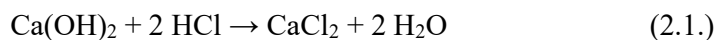
### 2.1.1. Priprema zasićene vode vapnenice

Zasićena voda vapnenica priprema se dodatkom vapna kao taložnog sredstva u količini 25 – 40 gL<sup>-1</sup> CaO. Točna koncentracija zasićene vode vapnenice određuje se titracijom s HCl (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) uz indikator fenolftalein. Alikvot uzorka (10 mL) zasićene vode vapnenice prenese se pipetom u tikvicu i potom se izvrši titracija do promjene boje.

#### Primjer proračuna:

Utrošak HCl (0,1 mol dm<sup>-3</sup>):

$$\begin{array}{l} V_1 = 4,1 \text{ ml} \\ V_1 = 4,2 \text{ ml} \\ V_1 = 4,2 \text{ ml} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} V_1 = 4,1 \text{ ml} \\ V_1 = 4,2 \text{ ml} \\ V_1 = 4,2 \text{ ml} \end{array}} \right\} V_{\text{sr}} = 4,17 \text{ ml}$$



$$c_{\text{z.v.v.}} \cdot V_{\text{z.v.v.}} = c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \frac{1}{2} \quad (2.2.)$$

$$c_{\text{z.v.v.}} = \frac{c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot \frac{1}{2}}{V_{\text{z.v.v.}}}$$

$$c_{\text{z.v.v.}} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \cdot 4,17 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1}{2}}{10 \text{ cm}^3}$$

$$c_{\text{z.v.v.}} = 0,02085 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Masena koncentracija zasićene vode vapnenice određuje se na sljedeći način:

$$\gamma_{\text{z.v.v.}} = c_{\text{z.v.v.}} \cdot M(\text{Ca(OH)}_2) \quad (2.3)$$

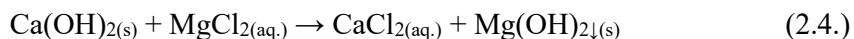
$$\gamma_{\text{z.v.v.}} = 0,02085 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\gamma_{\text{z.v.v.}} = 1,54 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

## 2.2. TALOŽENJE I SEDIMENTACIJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA UZ PRIMJENU ZASIĆENE VODE VAPNENICE I POLI(VINIL-ALKOHOLA)

Prema reakciji taloženja magnezijeva hidroksida i sadržaju magnezija u gorkoj morskoj vodi može se izračunati volumen  $\text{Ca(OH)}_2$  potreban za stehiometrijsko taloženje  $\text{Mg(OH)}_2$  iz 100 mL gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl.

Reakcija taloženja:



Volumen potrebnog  $\text{Ca(OH)}_2$  računa se prema stehiometriji:

$$n(\text{Ca(OH)}_2) = n(\text{MgCl}_2)$$
$$m(\text{Ca(OH)}_2) = M(\text{Ca(OH)}_2) \cdot \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M(\text{MgCl}_2)} = 74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{73,454 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{95,21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 57,162 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

$$m(\text{Ca(OH)}_2) = 5,72 \text{ g u } 100 \text{ mL gorke morske vode}$$

Volumen zasićene vode vapnenice potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz 100 mL gorke morske vode je:

$$V_{z.v.v.} = \frac{5,72 \text{ g}}{1,54 \frac{\text{g}}{\text{L}}} = 3,714 \text{ L u } 100 \text{ mL gorke morske vode}$$

S obzirom da je u eksperimentu korišteno 2 L zasićene vode vapnenice s ciljem preciznije izvedbe, vrši se korekcija dodane količine gorke morske vode:

$\text{Ca(OH)}_2$  iz z.v.v.  $\approx$   $\text{MgCl}_2$  iz gorke morske vode

$$3,714 \text{ L} \approx 100 \text{ mL}$$



$$2L \approx x$$

$$x = 2L \cdot 100 \text{ mL} / 3,714L = 53,85 \text{ mL gorke morske vode}$$

Kako bi se izračunala potrebna količina surfaktanta kojeg treba dodati tijekom sinteze, prvo je potrebno izračunati količinu istaloženog  $\text{Mg(OH)}_2$ :

$$m(\text{Mg(OH)}_2) = M(\text{Mg(OH)}_2) \cdot \frac{m(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{Ca(OH)}_2)}$$

$$m(\text{Mg(OH)}_2) = 58,3197 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{5,72 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{74,093 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,50 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{ u } 100 \text{ mL gorke morske vode}$$

$\text{Mg(OH)}_2$  istaloženi = 100 mL gorke morske vode

$$x = 53,85 \text{ mL} \approx 54 \text{ mL gorke morske vode}$$

$$x = 2,42 \text{ g Mg(OH)}_2 \text{ istaloženog}$$

S obzirom da je poli(vinil-alkohol) dodan u omjeru 1:1,5 u odnosu na masu istaloženog  $\text{Mg(OH)}_2$  njegova masa može se izračunati na sljedeći način:

$$\frac{m(\text{PVA})}{m(\text{Mg(OH)}_2)} = \frac{1}{1,5}$$

$$m(\text{PVA}) = 1,5 * m(\text{Mg(OH)}_2)$$

$$m(\text{PVA}) = 1,5 * 2,42 \text{ g} = 3,63 \text{ g}$$

#### Postupak taloženja $\text{Mg(OH)}_2$ :

U čašu od 2 L doda se zasićena voda vapnenica (volumen izmjeriti odmjernom tikvicom). Uključi se magnetsko miješalo i uz zagrijavanje doda potrebna količina poli(vinil-alkohola). Nakon što se polimer otopi (pri temperaturi 50 °C) doda se odgovarajuća količina ugušćene

morske vode. Suspenzija se miješa 2 sata. Temperatura se održava konstantnom cijelo vrijeme sinteze i kontrolira termometrom (slika 11).



Slika 11. Taloženje magnezijeva hidroksida.

Suspenzija se ohladi i talog magnezijeva hidroksida se dekantira i filtrira na većem broju lijevaka (filar papir-plava vrpca) da se odstrani tekuća faza (slika 12). Talog se ispire s vrućom destiliranom vodom pet puta. Nakon završene filtracije, isprani talog se suši u sušioniku pri 105 °C. Magnezijev hidroksid se usitni mljevenjem (mikro mlin „pulverisette 0“, Fritsch), a zatim žari u mufolnoj peći pri 950 °C u trajanju od 5 sati. Navedenim procesom dobiva se kalcinirani magnezijev oksid. Poli(vinil-alkohol) ispari tijekom kalcinacije.

U uzorku kalciniranog magnezijeva oksida dobivenog iz ugušćene morske vode izvršena je raspodjela veličine čestica te je određen kemijski sastav s obzirom na CaO, MgO i bor.



Slika 12. Filtracija magnezijeva hidroksid.

## 2.2.1. Priprema reagensa

### 2.2.1.1. Priprema 0,05 mol dm<sup>-3</sup> otopine EDTA

Masa od 37,2250 g kompleksona III p.a. (EDTA), (prethodno sušenog pri 80 °C do konstantne mase) otopi se u malo destilirane vode, prebaci u odmjernu tikvicu od 2 dm<sup>3</sup> i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Faktor 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA određuje se sa standardnom otopinom CaCl<sub>2</sub>.

### 2.2.1.2. Priprema 0,05 mol dm<sup>-3</sup> standardne otopine CaCl<sub>2</sub>

Odvagne se 5,0045 g CaCO<sub>3</sub> p.a. koji je prethodno sušen tri sata pri 350 °C, otopi u odmjernoj tikvici od 1 dm<sup>3</sup> s malo HCl (1:1), iskuha nastali CO<sub>2</sub> i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Ovako pripremljena otopina CaCl<sub>2</sub> točno je 0,05 mol dm<sup>-3</sup>.

### 2.2.1.3. Određivanje faktora 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA

Otpipetira se 10 cm<sup>3</sup> standardne otopine CaCl<sub>2</sub> u Erlenmayerovu tikvicu od 300 cm<sup>3</sup>, doda 100 cm<sup>3</sup> destilirane vode, 2 cm<sup>3</sup> 10%-tne otopine NaOH (pH = 12,0 – 12,5), malo kalcein indikatora i titrira s 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA do prijelaza zeleno-žute u narančastu fluorescenciju.

Faktor 0,05 EDTA mol dm<sup>-3</sup> izračunava se prema relaciji:

$$f = \frac{10}{c} \quad (2.5.)$$

gdje je:  $c$  – volumen utrošenog 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA

#### Primjer proračuna:

$c = 11,601 \text{ cm}^3$  (srednja vrijednost tri mjerenja)

$$f = \frac{10}{c} = \frac{10}{11,601} = 0,862$$

#### 2.2.1.4. Priprema pufer otopine ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ )

Otopi se 67,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. u odmjernu tikvicu od  $1\text{ dm}^3$  s malo destilirane vode. Doda se  $570\text{ cm}^3$  konc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  i nadopuni destiliranom vodom do oznake.

#### 2.2.1.5. Priprema 10%-tne otopine KOH

Odvaži se 100 g KOH p.a. i otopi u  $900\text{ cm}^3$  prethodno prokuhane i na sobnu temperaturu ohlađene destilirane vode.

#### 2.2.1.6. Priprema kalcein indikatora

Masa od 1,0 g kalceina usitni se sa 100 g NaCl u tarioniku.

#### 2.2.1.7. Priprema metil-timol-plavo indikatora

Masa od 1,0 g metil-timol-plavo usitni se sa 100 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  p.a. ili  $\text{KNO}_3$  p.a. u tarioniku.

#### 2.2.1.8. Priprema $0,0231\text{ mol dm}^{-3}$ NaOH

Odvagne se oko 1,0 g NaOH p.a. i otopi u prethodno prokuhanoj i na sobnu temperaturu ohlađenoj destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici od  $1\text{ dm}^3$  i razrijedi do oznake. Ovako pripremljena otopina je  $0,0231\text{ mol dm}^{-3}$ . Faktor ove lužine određuje se titracijom sa standardnom otopinom  $0,01\text{ mol dm}^{-3}$  HCl.

#### 2.2.1.9. Određivanje faktora $0,0231\text{ mol dm}^{-3}$ NaOH

Otpipetira se  $5\text{ cm}^3$   $0,0231\text{ mol dm}^{-3}$  NaOH, prenese u Erlenmayer-ovu tikvicu od  $300\text{ cm}^3$  te doda  $100\text{ cm}^3$  destilirane vode. Titrira se pomoću standardne otopine  $0,01\text{ mol dm}^{-3}$

( $f = 1,0000$ ) kloridne kiseline (iz titrivala  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl razrijeđenjem 1:10) uz metil orange kao indikator.

Faktor ove lužine određuje se iz odnosa:

$$A \cdot 0,01 \cdot f_1 = B \cdot 0,0231 \cdot f_2 \quad (2.6.)$$

gdje je:

$A$  –  $\text{cm}^3$   $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl utrošeni kod titracije

$f_1$  – faktor  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl

$B$  –  $\text{cm}^3$   $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH

$f_2$  – faktor  $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH

Primjer proračuna:

$$f_2 = \frac{A \cdot 0,01 \cdot f_1}{B \cdot 0,0231} = \frac{13,2 \cdot 0,01 \cdot 1}{5 \cdot 0,0231} = 1,1429$$

$$f_2 = \frac{A \cdot 0,01 \cdot f_1}{B \cdot 0,0231} = \frac{13,3 \cdot 0,01 \cdot 1}{5,002 \cdot 0,0231} = 1,1511$$

### 2.2.2. Određivanje kalcija i magnezija u uzorku MgO

Kemijska analiza dobivenog uzorka magnezijeva oksida iz gorke morske vode stehiometrijskim taloženjem uz primjenu zasićene vode vapnenice određena je kompleksometrijskom metodom. Odvagne se  $1,0000 \text{ g}$  uzorka sušenog pri  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  i kalciniranog pri  $950 \text{ }^\circ\text{C}/ 5\text{h}$ . Prebaci se u odmjernu tikvicu od  $200 \text{ cm}^3$ , otopi u HCl (1:1) i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Iz ovako pripremljenog uzorka uzima se alikvot za daljnju analizu.

## Određivanje kalcija u uzorku

### Korišteni reagensi:

- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA
- konc. trietanolamin
- 10%-tna otopina KOH
- kalcein indikator

### Postupak rada:

U 5 cm<sup>3</sup> uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50–60 cm<sup>3</sup> destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12–13 (pri tom pH magnezij je istaložen kao Mg(OH)<sub>2</sub>) te se na kraju doda malo kalcein indikatora. Titrira se s 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA do prvog izrazitog prijelaza boje iz zeleno-žute u ružičastu. Sadržaj kalcija u uzorku, izražen kao CaO, izračunava se prema izrazu:

$$CaO = \frac{B \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(CaO) \cdot 100}{a} \quad \text{mas.}\% \quad (2.7.)$$

gdje je:

$B$  – cm<sup>3</sup> 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni za titraciju CaO

$f$  – faktor 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA

$r$  – razrjeđenje

$M(CaO)$  – molarna masa CaO, 56,08 g mol<sup>-1</sup>

$a$  – odvaga uzorka, mg

## Određivanje magnezija u uzorku

### Korišteni reagensi:

- 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA
- konc. trietanolamin
- pufer otopina (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH)
- metil-timol plavo indikator

### Postupak rada:

U 5 cm<sup>3</sup> uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50–60 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Zatim se doda pufer otopina (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH) da se postigne pH = 10,00. Uz dodatak male količine metil-timol plavo indikatora otopina se titrira do prijelaza modre u prljavo-sivu boju. Pri kraju titracije treba raditi sasvim polagano uz intenzivno miješanje. Ovom metodom određuje se ukupni kalcij i magnezij u uzorku. Sadržaj magnezija u uzorku, izražen kao MgO, izračunava se na sljedeći način:

$$MgO = \frac{(A-B) \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(MgO) \cdot 100}{a}, \quad \text{mas\%} \quad (2.8.)$$

gdje je:

*A* – cm<sup>3</sup> 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni za titraciju (CaO + MgO)

*B* – cm<sup>3</sup> 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA utrošeni za titraciju CaO

*f* – faktor 0,05 mol dm<sup>-3</sup> EDTA

*r* – razrjeđenje

*M* (MgO) – molarna masa MgO, 40,32 g mol<sup>-1</sup>

*a* – odvaga uzorka, mg

### 2.2.3. Određivanje bora metodom potenciometrijske titracije

#### Postupak rada:

Odvagne se 4,0000 g uzorka magnezijeva oksida (na analitičkoj vagi), prenese u čašu od 600 cm<sup>3</sup> i otapa dodatkom oko 40 cm<sup>3</sup> otopine HCl (1:1). Pričeka se dok se talog ne otopi, uz zagrijavanje. Zatim se čaša nadopuni destiliranom vodom do volumena od 200 cm<sup>3</sup>, te se otopina zakuha da se istjera CO<sub>2</sub> (oko 10 min. kuhanja). Hlađenje do sobne temperature vrši se na vodenoj kupelji. Da se spriječi utjecaj atmosferskog CO<sub>2</sub> čaša se pokrije poklopcem.

Tijekom potenciometrijske titracije otopina se miješa na magnetskoj miješalici. Upotrebom 3 mol dm<sup>-3</sup> NaOH vrši se neutralizacija do pH vrijednosti oko 5,00, a zatim se s 0,0231 mol dm<sup>-3</sup> NaOH do pH vrijednosti 7,00. Ukoliko se dodatkom lužine prijeđe vrijednost pH = 7,00, tada se dodatkom HCl (1:1) vrijednost snizuje na pH ≤ 7,00. Tok neutralizacije prati se

promjenom pH vrijednosti na pH-metru (tip MA-5737), uz korištenje kombinirane elektrode i temperature sonde Pt-100 za kompenziranje promjene temperature tijekom titracije. U početnoj točki titracije (pH = 7) doda se 5 g ( $\pm 0,1$  g) manitola.

Nastavlja se titrirati s  $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH dok se ponovo ne postigne početna točka titracije. Bilježi se broj  $\text{cm}^3$  standardne otopine lužine, nakon dodatka manitola u početnoj točki titracije.

Sadržaj bora u uzorku određuje se prema izrazu:

$$B = \frac{A \cdot 0,0231 \cdot f \cdot M(B)}{a} \cdot 100, \text{ mas}\% \quad (2.9.)$$

gdje je:

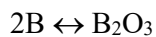
$A$  –  $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH utrošeni za titraciju bora u uzorku

$f$  – faktor  $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH

$M(B)$  – molarna masa bora ( $10,82 \text{ g mol}^{-1}$ )

$a$  – odvaga uzorka, mg

Sadržaj  $\text{B}_2\text{O}_3$  izračunava se iz odnosa:



$$\text{B}_2\text{O}_3 = B(\text{mas}\%) \cdot \frac{M(\text{B}_2\text{O}_3)}{2 \cdot M(B)} \text{ mas.}\% \quad (2.10.)$$

gdje je:

$M(\text{B}_2\text{O}_3)$  – molarna masa borovog (III) oksida ( $69,64 \text{ g mol}^{-1}$ )

$M(B)$  – molarna masa bora



#### 2.2.4. Raspodjela veličine čestica

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je na Litesizer™ 500 uređaju (slika 13.). Kao medij (otapalo), korištena je voda, a neposredno prije mjerenja uzorci su tretirani u ultrazvučnoj kupelji 10 min. Raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva oksida mjeri se dinamičkim raspršenjem svjetlosti (DLS) u području od 0,3 nm do 10 µm. Izvor svjetlosti je lasersko svjetlo valne duljine 658 nm od jednofrekventne laserske diode, pružajući 40 mW.



Slika13. Litesizer™ 500, Anton Paar.

### 2.3. SINTERIRANJE UZORKA MAGNEZIJEVA OKSIDA

#### 2.3.1. Izrada ispreska

Uzorak magnezijeva oksida podvrgava se postupku hladnog presanja. Za dobivanje kompaktnih ispresaka primijenjen je tlak presanja koji je iznosio 10 tona. Presanje je izvršeno u hidrauličnoj presi tvrtke SPECAC, model 15 T (slika 14).

Za izradu ispresaka korišten je odgovarajući kalupa promjera 2 cm. Dobiveni ispresci, oblika tablete, imaju površinu 3,14 cm<sup>2</sup>.



Slika 14. Hidraulična presa SPECAC, model 15 T.

### 2.3.2. Sinteriranje uzoraka magnezijeva oksida

Pripravljene uzorke magnezijeva oksida sinterirani su pri različitim temperaturama (1400, 1500 i 1600 °C), uz vrijeme izoternog zagrijavanja 2 sata. Vrijeme postizanja maksimalne temperature u peći iznosilo je 3 sata. Nakon završenog sinteriranja uzorci su ostavljeni u peći da se ohlade do sobne temperature. Za sinteriranje se koristila visokotemperaturna peć tvrtke Nabertherm, model LTH 04/18. (slika 15).



Slika 13. Visokotemperaturna peć, Nabertherm LTH 04/18.

### 2.3.3. Ispitivanje uzoraka sinteriranog magnezijeva oksida

Sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida određena je: gustoća, poroznost, sadržaj bora i mikrostruktura.

#### 2.3.3.1. Određivanje gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Prividna gustoća sinteriranih uzoraka (ispreska) izračunata je na osnovi mjerenja mase (na analitičkoj vagi) i volumena uzoraka prema sljedećoj relaciji:

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad (2.11.)$$

gdje je:

$\rho$  – gustoća sinteriranih uzoraka, g cm<sup>-3</sup>

$m_s$  – masa suhog ispreska, g

$V$  – volumen ispreska zajedno s porama i šupljinama, cm<sup>3</sup>.

Volumen ispreska zajedno s porama i šupljinama određen je prema HRN B.D8.302:

Ispresci su razbijeni na manje komade, tako da mogu ući u graduiranu epruvetu namjenjenu određivanju volumena. Ovako pripremljeni komadići svih ispresaka su izvagani,  $m_s$ , a zatim uronjeni u prethodno prokuhanu i na sobnu temperaturu ohlađenu destiliranu vodu. Nakon 48 sati ispresci su izvađeni iz vode i obrisani po površini da se uklone kapi vode. Nakon vaganja,  $m_v$ , ispresak je ubačen u graduiranu epruvetu u kojoj se nalazi voda. Volumen istisnute vode odgovara volumenu ispreska. Točnost očitavanja iznosi  $\pm 0,025$  cm<sup>3</sup>.

#### 2.3.3.2. Određivanje poroznosti sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Ukupna  $P_u$  i otvorena (prividna) poroznost  $P_p$  poroznost ispitivanih uzoraka određena je prema standardiziranim metodama (HRN B.D8.302, B.D8.312, B.D8.313).

Otvorena poroznost je odnos između volumena otvorenih pora i šupljina u komadićima (ispunjenih destiliranom vodom) i ukupnog volumena (zajedno s porama i šupljinama) izražen relacijom:

$$P_p = \frac{m_v - m_s}{\rho_{H_2O} \cdot V} \cdot 100, \quad \% \quad (2.12.)$$

gdje je:

$P_p$  – otvorena (prividna) poroznost, %

$m_v$  – masa ispreska zasićenog vodom, g

$m_s$  – masa suhog ispreska, g

$\rho_{H_2O}$  – gustoća vode, g cm<sup>-3</sup> (za ova određivanja  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g cm}^{-3}$ )

$V$  – volumen ispreska zajedno s porama i šupljinama, cm<sup>-3</sup>

Ukupna poroznost,  $P_u$ , određuje se prema izrazu:

$$P_u = \frac{\rho_t - \rho}{\rho} \cdot 100, \quad \% \quad (2.13.)$$

gdje je:

$P_u$  – ukupna poroznost, %

$\rho_t$  – teorijska gustoća, g cm<sup>-3</sup> ( $\rho_t = 3,576 \text{ g cm}^{-3}$ )

$\rho$  – gustoća sinteriranih uzoraka, g cm<sup>-3</sup>

Zatvorena poroznost,  $P_z$ , određuje se iz odnosa ukupne i otvorene poroznosti:

$$P_z = P_u - P_p, \quad \% \quad (2.14.)$$

gdje je:

$P_z$  – zatvorena poroznost, %

$P_u$  – ukupna poroznost, %

$P_p$  – prividna poroznost, %.

### 2.3.3.2. Određivanje mikrostrukture sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Karakterizacija materijala temelji se na poznavanju njihove mikrostrukture i u tu svrhu veliku primjenu imaju elektronske metode, a jedna od njih je kombinacija pretražne (skenirajuće) elektronske mikroskopije i energetski disperzivne rendgenske spektroskopije (SEM/EDS).

Skenirajuća elektronska mikroskopija je tehnika koja koristi snop elektrona za stvaranje slika površine uzorka pri čemu mala dužina vala elektrona omogućava bolju moć razlikovanja. Prema tome, skenirajući elektronski mikroskop (SEM) postaje nezamjenjiv u znanstvenim istraživanjima gdje je potrebna informacija o površini uzorka na mikroskopskom nivou.

Skeniranje površine ostvaruje se prolazom uskog snopa primarnih elektrona preko površine uzorka pri čemu u interakciji primarnog elektrona i atoma uzorka dolazi do stvaranja signala koji se zatim detektira. Sliku uzorka daju sekundarni elektroni koji su odbačeni sa skenirane površine. Razlučivost SEM-a reda je veličine  $10^{-8}$  m. SEM uređaj se sastoji od elektronskog topa, elektromagnetske leće, zavojnice za skretanje te detektora. Na slici 16 prikazan je SEM uređaj (JEOL JSM 7610 F). Kao izvor elektrona koristi se voframova nit koja se zagrijava prolaskom električne struje pri čemu elektroni dobivaju dovoljno energije za napuštanje niti. Elektroni su pod visokim naponom usmjereni prema anodi prilikom čega prolaze kroz sustav elektromagnetskih leća koje usmjeravaju snop prema uzorku. SEM uređaji najčešće sadrže dvije elektromagnetske leće. Iz interakcije elektrona s uzorkom, nastaju različiti signali koji doprinose stvaranju slike. Konačna slika uzorka na računalu je crno-bijela. Jači signali rezultiraju će svjetlijim i jasnijim pikselima, a slabiji naponi koriste se za proučavanje površine uzorka kako bi se spriječilo prodiranje elektrona u njegovu unutrašnjost.

Energetsko disperzivna spektroskopija X-zraka važna je tehnika za proučavanje elementarnog sastava i distribucije u nanomaterijalima. EDS detektor se integrira u sustave elektronske mikroskopije, kao što su skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i transmisijski elektronski mikroskop (TEM). Nakon snimanja slika moguće je mapirati elemente prisutne u uzorku. Mjerenja se obavljaju pri visokoj energiji kako bi se analizirala površina materijala.

Energetsko-disperzijska rendgenska spektroskopija temelji se na mjerenju energije karakterističnih rendgenskih emisija koje pobuđeni uzorak emitira tijekom analize. Za izazivanje ovih emisija koristi se visokoenergetski snop čestica, kao što su elektroni, protoni ili X-zrake, koji su usmjereni na uzorak. Kada atom unutar uzorka apsorbira energiju, elektroni iz unutarnjih ljuski atoma bivaju izbačeni, čime se stvara elektronska rupa. Elektron iz ljuske s višom energijom tada popunjava prazno mjesto, a razlika u energiji između tih ljuski oslobađa se u obliku X-zraka. Mjerenjem broja i energije emitiranih X-zraka pomoću energetski disperzijskog spektrometra može se precizno odrediti elementarni sastav uzorka.

EDS sustav obuhvaća četiri ključne komponente:

- Pobudni izvor
- Detektor X-zraka
- Pulsni procesor
- Analizator

EDS tehnika omogućava analizu elemenata na mikroskopskoj i nanoskopijskoj razini, omogućujući uvid u sastav materijala te olakšava razvoj i karakterizaciju naprednih nanomaterijala.



*Slika 16.* SEM, JEOL JSM 7610 F.

### **3. REZULTATI**

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati ispitivanja raspodjele veličina čestica, sadržaj CaO, MgO i bora izraženog kao B i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u kalciniranom uzorku magnezijeva oksida.

Nakon kalciniranja uzorak magnezijeva oksida sinteriran je pri temperaturama 1400, 1500 i 1600 °C u trajanju od 2 sata nakon postizanja temperature sinteriranja.

Sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida određen je sadržaj bora izražen kao B i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, poroznost, gustoća te mikrostruktura.

### 3.1. Rezultati određivanja sadržaja kalcija, magnezija i bora u kalciniranom magnezijevom oksidu

Sadržaj kalcija, magnezija i bora izražen kao B i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u kalciniranom magnezijevom oksidu određen je prema metodama 2.2.2. i 2.2.3. Postignuti rezultati prikazani su u tablici 6.

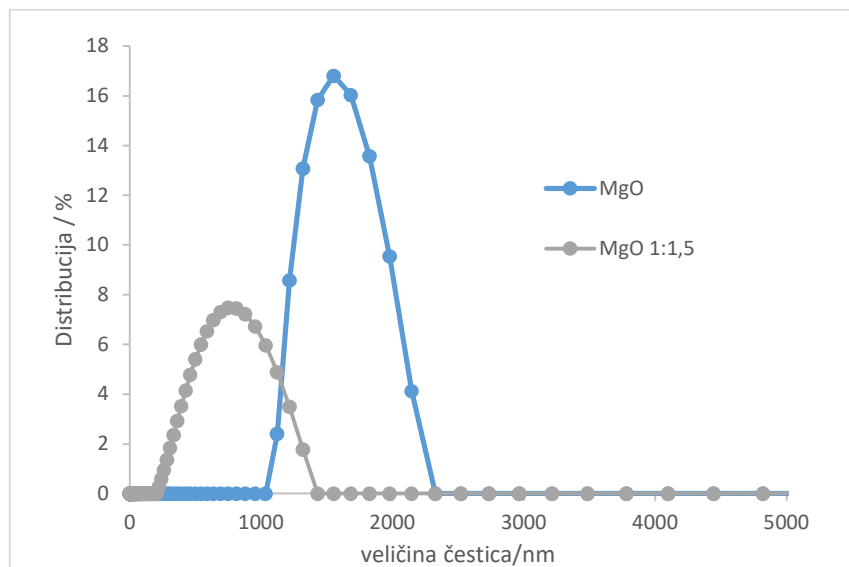
Tablica 6. Maseni udjel CaO, MgO i bora izraženog kao B i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u kalciniranom magnezijevu oksidu dobivenom iz ugušćene morske vode

CaO	MgO	B	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
mas. %			
2,44	96,46	0,72	2,3170

### 3.2. Rezultati raspodjele veličine čestica kalciniranog magnezijeva oksida

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je na kalciniranim uzorcima magnezijeva oksida bez i s dodatkom poli(vinil-alkohola) metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 0,3 nm do 10 μm (slika 17).





Slika 17. Raspodjela veličina čestica magnezijeva oksida.

### 3.3. Rezultati određivanja gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Gustoća sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida određena je iz volumena istisnute vode u graduiranom cilindru, prema metodi 2.3.3.1. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Mase suhih ispresaka ( $m_s/g$ ), mase ispresaka zasićenih vodom ( $m_v/g$ ), volumen istisnute vode ( $V/cm^3$ ) i gustoća ( $\rho/g\ cm^{-3}$ ) sinteriranih uzoraka MgO u ovisnosti o temperaturi sinteriranja

T/ °C	$m_s/g$	$m_v/g$	$V/cm^3$	$\rho/gcm^{-3}$
1400	2,8901	2,9017	0,95	3,0422
1500	3,1392	3,1425	1,0	3,1392
1600	3,3664	3,3738	1,05	3,2061

Primjer proračuna:

$t = 1400\ ^\circ C$

$$\rho = \frac{m_s}{V} = \frac{2,8901}{0,95} = 3,0422\ g\ cm^{-3}$$

### 3.4. Rezultati određivanja poroznosti sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Poroznost (ukupna, otvorena i zatvorena) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida određena je prema metodi 2.4.3.2. Postignuti rezultati prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Otvorena  $P_p$ , ukupna  $P_u$  i zatvorena  $P_z$  poroznost sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida u ovisnosti o temperaturi

T/°C	$P_p$ / %	$P_u$ / %	$P_z$ / %
1400	1,22	17,55	16,33
1500	0,33	13,91	13,58
1600	0,7	11,35	10,65

Primjer proračuna:

$$t = 1400 \text{ °C}$$

$$P_p = \frac{m_v - m_s}{\rho_{H_2O} \cdot V} \cdot 100 = \frac{2,9017 - 2,8901}{1 \cdot 0,95} \cdot 100 = 1,22\%$$

$$P_u = \frac{\rho_t - \rho}{\rho} \cdot 100 = \frac{3,576 - 3,0422}{3,0422} \cdot 100 = 17,55\%$$

$$P_z = P_u - P_p = 17,55 - 1,22 = 16,33\%$$

### 3.5. Rezultati određivanja sadržaja $B_2O_3$ u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida

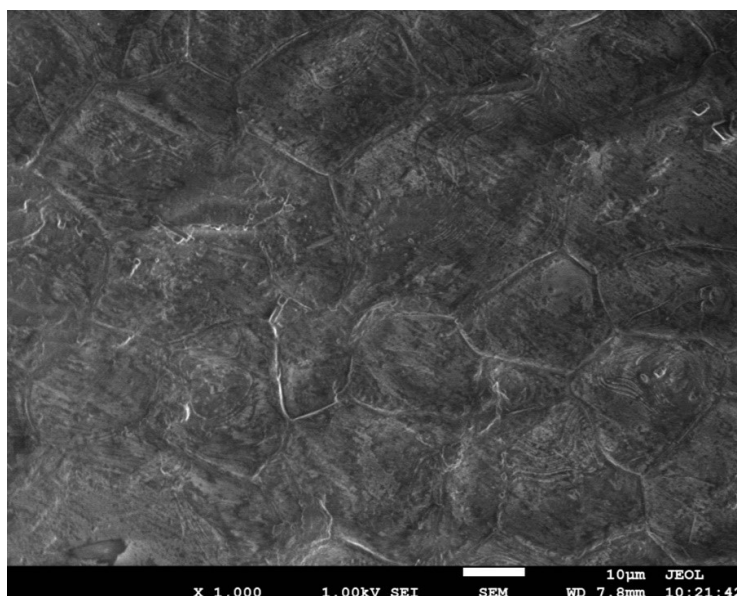
Sadržaj bora izražen kao B i  $B_2O_3$  u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida iz morske vode određen je prema metodi 2.2.3. Postignuti rezultati prikazani su u tablici 9.

Tablica 9. Maseni udjel bora izraženog kao B i B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida u ovisnosti o temperaturi sinteriranja

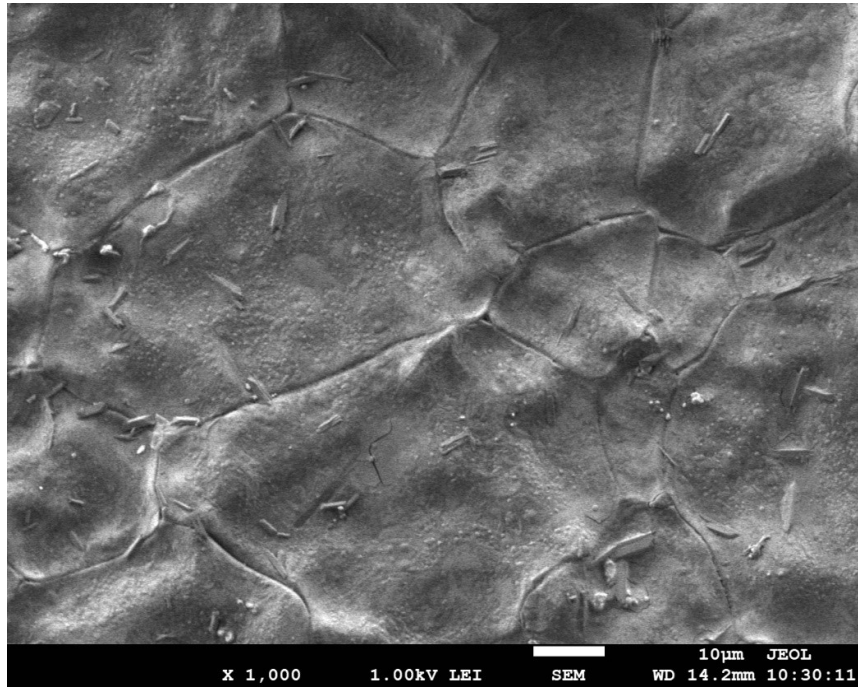
T/°C	B/%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1400	0,66	2,1240
1500	0,56	1,8021
1600	0,54	1,7378

### 3.6. Mikrostruktura sinteriranih uzoraka magnezijevog oksida

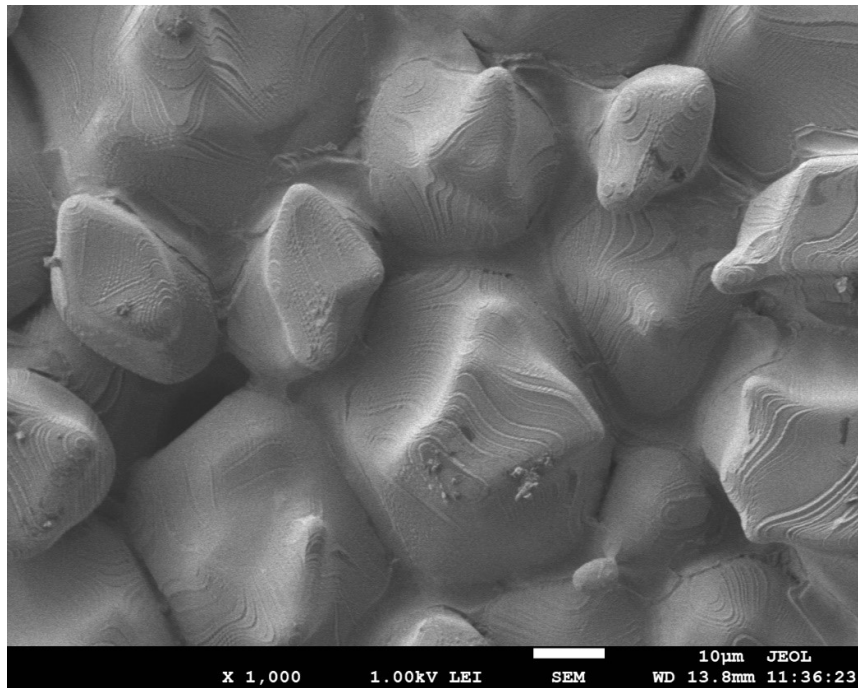
Za određivanje mikrostrukture sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida pri temperaturama 1400 °C, 1500 °C i 1600 °C u vremenskom trajanju od 2 sata primijenjena je pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 18-21. Na slici 21 prikazani su rezultati za uzorak magnezijeva oksida sinteriranog pri temperaturi 1400 °C u vremenskom trajanju od 2 sata uz primjenu pretražne (skenirajuće) elektronske mikroskopije u kombinaciji s energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (EDS).



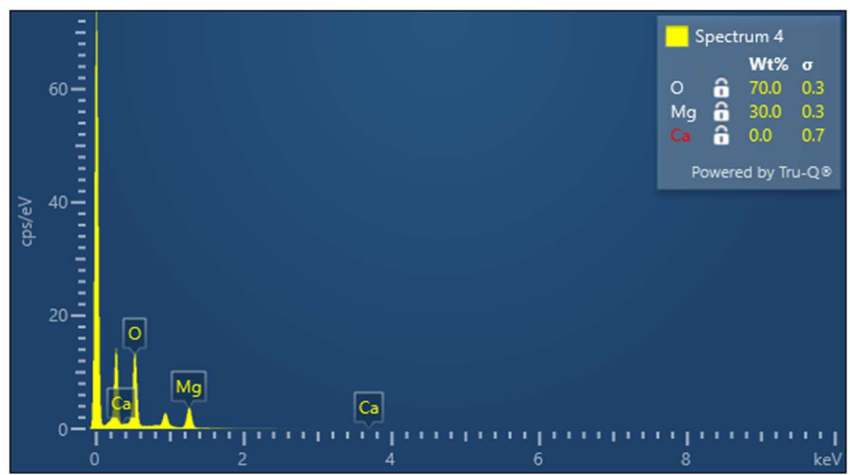
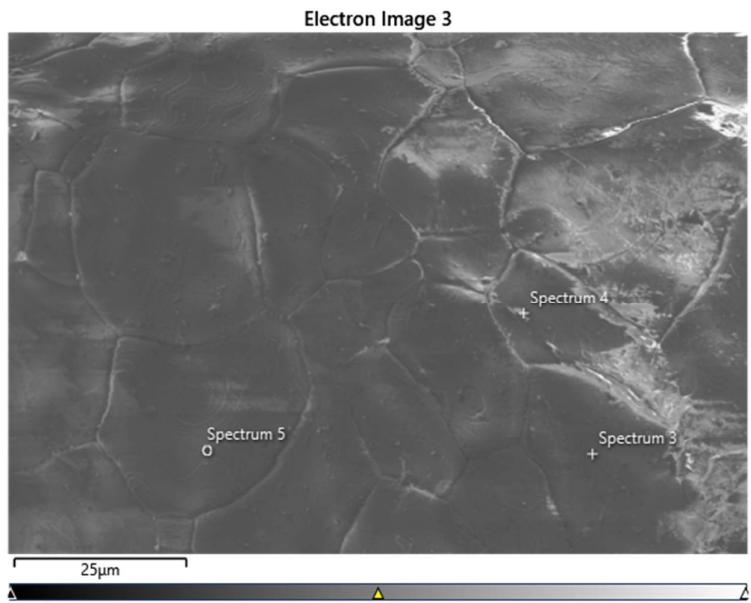
Slika 18. SEM snimak uzoraka magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode, sinteriran pri temperaturi 1400 °C/ 2h uz povećanje 1000 x



Slika 19. SEM snimak uzoraka magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode, sinteriran pri temperaturi 1500 °C/ 2h uz povećanje 1000 x.



Slika 20. SEM snimak uzoraka magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode, sinteriran pri temperaturi 1600 °C/ 2h uz povećanje 1000 x.



Slika 21. SEM/EDS snimak uzorka magnezijeva oksida dobivenog iz gorke morske vode,

## **4. RASPRAVA**

Gorku morsku vodu koja zaostaje u solanama nakon izdvajanja natrijeva klorida može se tretirati kao sirovinu bogatu različitim mineralima, a ne kao otpad. U svezi s navedenim, istraživanja ovog rada usmjerena su na dobivanje minerala iz gorke morske vode prvenstveno na dobivanje magnezijeva oksida čime se postiže ekonomska i ekološka isplativost. Metodom precipitacije koristeći zasićenu vodu vapnenicu kao taložno sredstvo dobiven je talog magnezijeva hidroksida. U svrhu smanjenja veličine nastalih čestica a time i sprječavanja aglomeracije, tijekom precipitacije u otopinu dodao se surfaktant poli(vinil-alkohol) koji se nakon filtriranja na lijevcima sušio, a zatim žario u peći pri temperaturi 950 °C kako bi se dobio kalcinirani magnezijev oksid.

U tablici 6 prikazan je kemijski sastav glavnih elemenata izražen u obliku oksida dobivenog taloga magnezijeva oksida. Dobiveni magnezijev oksid sadrži 96,46 mas. % MgO, 2,44 mas. % CaO i 2,3170 mas. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Iz dobivenih rezultata vidljiva je visoka čistoća magnezijeva oksida. Svim uzorcima magnezijeva oksida napravljena je analiza raspodjele veličine čestica (slika 17) metodom raspršenja laserskog svjetla. Iz dobivenih rezultata uočava se da je raspodjela veličine čestica magnezijeva oksida bez dodatka poli(vinil-alkohola) u području od 1000 do 2500 nm. Srednja veličina čestica je 1550 nm. Raspodjela veličine čestica magnezijeva oksida s dodatkom poli(vinil-alkohola) tijekom sinteze je u području od 200 do 1500 nm, a srednja veličina čestica je 745,88. Uočava se da dodatak poli(vinil-alkohola) utječe na veličinu čestica jer su čestice manje u odnosu na čestice magnezijeva oksida bez dodatka poli(vinil-alkohola) tijekom sinteze.<sup>23</sup> Poli(vinil-alkohol) pokazao se kao učinkovit surfaktant iako nije u potpunosti spriječio aglomeraciju čestica ipak je utjecao na smanjenje njihove veličinu. Sprječavanje aglomeracije čestica, važno je za postizanje ravnomjerne mikrostrukture konačnog materijala.

Kalcinirani magnezijev oksid zatim je sinteriran u visoko temperaturnoj peći pri temperaturama 1400 °C, 1500 °C i 1600 °C uz vrijeme izotermnog zagrijavanja 2 sata. Ispitivao se utjecaj temperature sinteriranja na sadržaj bora, poroznost i gustoću sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Dobivene gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (tablica 7) iznose od 3,0422 gcm<sup>-3</sup> za temperaturu sinteriranja 1400 °C do 3,2061 gcm<sup>-3</sup> za temperaturu sinteriranja 1600 °C, odnosno 85 % do 90 % teorijske gustoće ( $\rho_t = 3,576 \text{ gcm}^{-3}$ ). Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se povećanjem temperature sinteriranja povećava i gustoća sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida.

Ukupna poroznost (tablica 8) smanjuje se od 17,55 % (pri 1400 °C) do 11,36 % povišenjem temperature do 1600 °C. Otvorena poroznost kreće se od 1,22 % do 0,7 % povišenjem temperature do 1600 °C dok se zatvorena poroznost kreće od 16,33 % do 10,65 %. Iz navedenih rezultata može se zaključiti da se povišenjem temperature sinteriranja otvorena, ukupna i zatvorena poroznost uzoraka magnezijeva oksida smanjuje.

Analizirajući sadržaj bora u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida (tablica 9) vidljivo je da se tijekom izotermnog sinteriranja sadržaj bora smanjio od 0,72 mas. % do 0,66 mas. % (8,33 %) pri temperaturi sinteriranja 1400 °C. Daljnjim povišenjem temperature sadržaj bora se smanjuje do 0,54 mas. % (25 %). S obzirom da je maksimalna granica sadržaja bora u sinteriranom magnezijevu oksida, prema Haesmenu  $\leq 0,05$  mas. %, iz navedenog se zaključuje da se takav materijal ne može upotrijebiti kao kvalitetan vatrostalni materijal.

Sinterirani magnezijev oksid ima veći modul elastičnosti i bolja mehanička svojstva što je veća gustoća, manja poroznost i manji sadržaj bora.

Također je određena mikrostruktura sinteriranih uzoraka (slike 18-21) uz primjenu SEM/EDS analize. Na svim slikama korišteno je povećanje 1000x s energijom 1 kV. Iz dobivenih SEM slika (slika 18 i 19) vidljive su granulirane strukture i granice među zrnima što ukazuje na uspješno sinteriranje pri čemu se čestice MgO zbližavaju i formiraju čvrstu mrežu što pozitivno utječe na svojstva materijala. Povećanjem temperature do 1600 °C (slika 20) rasla je i veličina samog zrna magnezijeva oksida (periklasa) pri čemu je potvrđeno da poroznost opada porastom temperature. EDS analiza (slika 21) potvrđuje kemijski sastav uzorka i visoku čistoću. Vidljiva je visoka prisutnost kisika (70 %) i magnezija (30 %) što odgovara sastavu magnezijevog oksida, a dio kisika veže se i s kalcijem prisutnim u manjoj količini.



## **5. ZAKLJUČCI**

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Iz gorke morske vode moguće je dobiti magnezijev oksid visoke čistoće (96,46 % MgO) uz primjenu zasićene vode vapnenice.
- Poli(vinil-alkohol) pokazao se kao učinkovit surfaktant iako nije u potpunosti spriječio aglomeraciju čestica ipak je utjecao na smanjenje njihove veličinu.
- Sinteriranje uzoraka magnezijeva oksida pokazalo se najbolje pri 1600°C jer je postignuta najveća gustoća uzorka ( $3,2061 \text{ g cm}^{-3}$ ) i najmanja poroznost, međutim maseni udjel bora (0,54%) je još uvijek iznad maksimalno dozvoljene granice prema N. Heasmanu ( $\leq 0,05 \text{ mas. \%}$ ).
- Ukoliko se konačni proizvod želi koristiti kao vatrostalni materijal u industriji visok sadržaj bora je potrebno smanjiti.

## **6. LITERATURA**

1. *A. Y. Bagastyo, A. Z. Sinatria, A. D. Anggrainy, K. A. Affandi, S. W. T. Kartika, E. Nurhayati*, Resource recovery and ultization of bittern wastewater form salt production: a review of recovery tehнологies and their potential applications, *Environ. Technol. Rev.*, **10**(2021) 295–322.
2. *Jumaeri, F. W. Mahatmanti, E. F. Rahayu, D. Qoyyima, A. N. K. Ningrum*, Recovery of high purity sodium chloride from seawater bittern by precipitation evaporation method, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1918**(2021) 032023.
3. *F. Vicari, S. Randazzo, J. López, M. Fernández de Labastida, V. Vallès, G. Micale, A. Tamburini, G. D'Alì Staiti, J.L. Cortina, A. Cipollina*, Mining minerals and critical raw materials from bittern: Understanding metal ions fate in saltwork ponds, *Sci. Total Environ.*, **847**(2022) 157544.
4. *E. Korneeva, M. S. Sabri Mohanad, A. Babanina, E. Zaytsev, S. Poberezhskii*, Operational characteristics of limestone and methods to increase its strength. *E3S Web of Conferences*, **91**(2019) 02028.
5. URL: <https://enciklopedija.hr/clanak/vapnenac> (20.10.2024).
6. URL: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3001929> (20.10.2024)
7. P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir, *Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije*, KTF Split, Split, 2014.
8. *M. Aslam, M. M. A. Kalyar*, Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **58**(2018) 24855.
9. URL: <https://material-properties.org/polyvinyl-alcohol-pva/> (20.10.2024.)
10. *H. Cortés, H. Hernández-Parra, S. A. Bernal-Chávez, M. L. D. Prado-Audelo, I. H. Caballero-Florán, F. V. Borbolla-Jiménez, M. González-Torres, J. J. Magaña, G. Leyva-Gómez*, Non-Ionic Surfactants for Stabilization of Polymeric Nanoparticles for Biomedical Uses. *Materials*, **14**(2021) 3197.
11. *S. M. Shaban, J. Kang, D. H. Kim*, Surfactants: Recent advances and their applications. *Compos. Commun.*, **22**(2020)100537.

12. URL:  
[https://www.academia.edu/106431881/Nanotechnology\\_and\\_Functional\\_Materials\\_for\\_Engineers\\_by\\_Yaser\\_Dahman](https://www.academia.edu/106431881/Nanotechnology_and_Functional_Materials_for_Engineers_by_Yaser_Dahman) (20.10.2024.)
13. *S. Ahuja*, Overview of Advances. In *Water Purification Techniques*. *Advances in Water Purification Techniques*, (2019)1–15.
14. *P. Karpiński, J. Baldyga*, Precipitation Processes. In *A. Myerson, D. Erdemir, A. Lee* (Eds.), *Handbook of Industrial Crystallization*, Cambridge: Cambridge University Press, (2019)216–265
15. *M. Turek, W. Gnot*, Precipitation of magnesium hydroxide from brine, *Int. Eng. Chem. Res.* **34**(1995)244-250.
16. *O. Söhne, J. Mareček*, Precipitation of magnesium hydroxide, *Cryst. Res. Technol.*, **13**(1978)253-262.
17. *X. Song, S. Sun, Z. Sun, J. Yu*, Preparation and crystallization kinetics of Micron-sized  $Mg(OH)_2$  in a mixed suspension mixed product removal crystallizer, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **7**(2013)130–138.
18. *G. Battaglia, M. A. Domina, R. L. Brutto, J. Lopez Rodriguez, M. Fernandez de Labastida, J. L. Cortina, A. Pettignano, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale*, Evaluation of the purity of magnesium hydroxide recovered from Saltwork bitterns, *Water*, **15**(2023)29.
19. *A. A. Pilarska, L. Klapiszewski, T. Jesionowski*, Recent development in the synthesis, modification and application of  $Mg(OH)_2$  and  $MgO$ : A Review. *Powder Technology*, **319**(2017)373–407.
20. *V. Martinac*, *Magnezijev oksid iz morske vode*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2011.
21. *M. A. Shand*, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
22. *J. Jakić*, *Studij aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode*, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

23. *M Fereshteh, R. Mehran*, Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method, *Powder Technology* **199**(2010)144–148.