# Utjecaj kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije na maseni udjel B2O3

**Popec, Kristina**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*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:167:251921

*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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**

**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

# UTJECAJ KOMBINIRANOG NAČINA ISPIRANJA TALOGA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA U POSTUPKU DEKANTACIJE NA MASENI UDJEL $B_2O_3$

## ZAVRŠNI RAD

**KRISTINA POPEC**

**Mat. br. 794**

**Split, srpanj 2017.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**
**PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**
**SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

# UTJECAJ KOMBINIRANOG NAČINA ISPIRANJA TALOGA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA U POSTUPKU DEKANTACIJE NA MASENI UDJEL $B_2O_3$

**ZAVRŠNI RAD**

**KRISTINA POPEC**
**Mat. br. 794**

**Split, srpanj 2017.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**

**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING**

# EFFECT OF THE COMBINED RINSING METHOD IN DECANTATION PROCESS OF THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE ON MASS FRACTION OF $B_2O_3$

**BACHELOR THESIS**

**KRISTINA POPEC**

**Parent number: 794**

**Split, July 2017.**

**TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Sveučilište u Splitu**
**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**
**Preddiplomski studij kemijske tehnologije**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti
**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo
**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 09. prosinca 2015. god.

**Mentor:** prof. dr. sc. Vanja Martinac
**Pomoć pri izradi:** -

# UTJECAJ KOMBINIRANOG NAČINA ISPIRANJA TALOGA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA U POSTUPKU DEKANTACIJE NA MASENI UDJEL $B_2O_3$

Kristina Popec, broj indeksa 794

**Sažetak:**
U radu je ispitivan utjecaj kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije na maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevu oksidu iz morske vode. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva, iznosio je 80% od stehiometrijski potrebne količine. Cilj rada je utvrditi učinkovitiji način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije kako bi se značajnije smanjio sadržaj $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevom oksidu. Rezultati ispitivanja pokazuju da primjena zaluženе destilirane vode pH vrijednosti 12,50 u prvim fazama ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u kombiniranom postupku značajnije djeluje na smanjenje masenog udjela $B_2O_3$ u konačnom produktu u odnosu na zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 11,50. Ispitivanja također pokazuju da bi kombinirani način ispiranja uz primjenu destilirane vode u prvim fazama u kombiniranom postupku ispiranja taloga magnezijeva hidroksida trebao biti 2+3, tj. nakon dvokratnog ispiranja destiliranom vodom trebalo bi slijediti ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 do tri puta.

**Ključne riječi:** magnezijev hidroksid, magnezijev oksid, nestehiometrijsko taloženje, ispiranje, sadržaj $B_2O_3$

**Rad sadrži:** 38 stranica, 2 slike, 3 tablice, 13 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić – član
3. Prof. dr. sc. Vanja Martinac – član-mentor

**Datum obrane: 5.7.2017.**

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

**BASIC DOCUMENTATION CARD**

**BACHELOR THESIS**

**University of Split**
**Faculty of Chemistry and Technology**
**Undergraduate Study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical sciences
**Scientific field:** Chemical engineering
**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 04. (09. December 2015.).

**Mentor:** Vanja Martinac, PhD, full prof.
**Technical assistance:** -

# EFFECT OF THE COMBINED RINSING METHOD IN DECANTATION PROCESS OF THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE ON MASS FRACTION OF $B_2O_3$

Kristina Popec, index number 794

**Abstract:**
This paper examines the effect of the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate in decanting on the mass fraction of $B_2O_3$ in calcined magnesium oxide from seawater. The addition of dolomite lime as the precipitation agent amounted to 80% of the stoichiometric quantity required. The aim of the paper is to establish a more effective method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate in decanting in order to substantially reduce the $B_2O_3$ content in calcined magnesium oxide. The test results indicate that the use of alkalized distilled water with pH of 12.50 in the first stages of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate in the combined method reduces the $B_2O_3$ mass fraction in the final product more than the use of the alkalized distilled water with pH of 11.50. The tests also show that the combined rinsing method using the distilled water in the first stages in the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate should be 2+3, i.e. rinsing with distilled water for two times should be followed by rinsing with alkalized distilled water with pH of 12.50 for three times.

**Keywords:** magnesium hydroxide, magnesium oxide, substoichiometric precipitation, rinsing method, $B_2O_3$ content

**Thesis contains:** 38 pages, 2 figures, 3 tables, 13 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Miroslav Labor – PhD, associate prof.– chair person
2. Pero Dabić – PhD, full prof. – member
3. Vanja Martinac, PhD, full prof. – supervisor

**Defence date: 5 July 2017.**

**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed** in Library of Faculty of Chemistry and Technology, Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vanje Martinac tijekom prosinca 2015. te siječnja 2016. godine.*

*Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Vanji Martinac na stručnoj pomoći tijekom izrade završnog rada, kao i na cjelokupnoj pomoći da rad bude što uspješniji.*

# ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Izvršiti nestehiometrijsko (80%-tno) taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode uz upotrebu dolomitnog vapna kao taložnog sredstva.

Utvrditi utjecaj kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije na maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevom oksidu.

U postupku dekantacije primijeniti kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (3+2) i (2+3), mijenjajući pri tome redosljed i broj ispiranja korištenog sredstva za ispiranje, tj. ispiranje taloga izvršiti:

- 3 puta zaluženom destiliranom vodom i 2 puta destiliranom vodom
- 2 puta destiliranom vodom i 3 puta zaluženom destiliranom vodom
- 3 puta destiliranom vodom i 2 puta zaluženom destiliranom vodom

Kao sredstvo za ispiranje koristiti destiliranu vodu određene pH vrijednosti, te zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 12,50 i 11,50.

Pripremiti uzorak MgO (80%-tno taloženje) bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida.

U pripremljenim uzorcima MgO (80%-tno taloženje), nakon procesa kalcinacije pri 950 $^oC$/5h, odrediti maseni udjel $B_2O_3$.

# SAŽETAK

U radu je ispitivan utjecaj kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije na maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevu oksidu iz morske vode. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva, iznosio je 80% od stehiometrijski potrebne količine. Cilj rada je utvrditi učinkovitiji način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije kako bi se značajnije smanjio sadržaj $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevom oksidu. Rezultati ispitivanja pokazuju da primjena zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 u prvim fazama ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u kombiniranom postupku značajnije djeluje na smanjenje masenog udjela $B_2O_3$ u konačnom produktu u odnosu na zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 11,50. Ispitivanja također pokazuju da bi kombinirani način ispiranja uz primjenu destilirane vode u prvim fazama u kombiniranom postupku ispiranja taloga magnezijeva hidroksida trebao biti 2+3, tj. nakon dvokratnog ispiranja destiliranom vodom trebalo bi slijediti ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 do tri puta.



**Ključne riječi:** magnezijev hidroksid, magnezijev oksid, nestehiometrijsko taloženje, morska voda, ispiranje, sadržaj $B_2O_3$

## SUMMARY

This paper examines the effect of the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate in decanting on the mass fraction of $B_2O_3$ in calcined magnesium oxide from seawater. The addition of dolomite lime as the precipitation agent amounted to 80% of the stoichiometric quantity required. The aim of the paper is to establish a more effective method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate in decanting in order to substantially reduce the $B_2O_3$ content in calcined magnesium oxide. The test results indicate that the use of alkalized distilled water with pH of 12.50 in the first stages of rinsing of the magnesium hydroxide precipitate in the combined method reduces the $B_2O_3$ mass fraction in the final product more than the use of the alkalized distilled water with pH of 11.50. The tests also show that the combined rinsing method using the distilled water in the first stages in the combined method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate should be 2+3, i.e. rinsing with distilled water for two times should be followed by rinsing with alkalized distilled water with pH of 12.50 for three times.

**Keywords:** magnesium hydroxide, magnesium oxide, substoichiometric precipitation, seawater, rinsing, $B_2O_3$ content

# SADRŽAJ


UVOD ..... 1

1. OPĆI DIO ..... 2

1.1. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE ..... 2

1.1.1. Predobrada morske vode ..... 2

1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode ..... 3

1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida ..... 4

1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode ..... 7

1.1.5. Ispiranje i filtracija magnezijeva hidroksida ..... 7

1.1.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon filtracije ..... 8

2. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 9

2.1. ANALIZA SIROVINE ..... 9

2.1.1. Analiza morske vode ..... 9

2.1.1.1. Određivanje kalcija u morskoj vodi ..... 9

2.1.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi ..... 10

2.1.1.3. Određivanje slobodnog $CO_2$ u morskoj vodi ..... 12

2.1.1.4. Određivanje bora u morskoj vodi ..... 13

2.1.1.5. Princip rada pH-metra SevenCompact$^{TM}$ S220 ..... 15

2.1.2. Analiza dolomita ..... 16

2.1.2.1. Određivanje $SiO_2$ ..... 16

2.1.2.2. Određivanje CaO ..... 18

2.1.2.3. Određivanje MgO ..... 19

2.1.2.4. Određivanje $Al_2O_3$ ..... 20

2.1.2.5. Određivanje $Fe_2O_3$ ..... 21

2.1.2.6. Određivanje gubitka žarenjem ..... 21

2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE DOLOMITNIM VAPNOM ..... 22

2.2.1. Izvedba eksperimenta ..... 22

2.2.1.1. Predobrada morske vode ..... 22

2.2.1.2. Priprema dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode ..... 24

2.2.1.3. Izračunavanje mase dolomitnog vapna potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode ..... 24

2.2.1.4. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode dolomitnim vapnom ..... 26
2.2.1.5. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida ..... 28
2.2.2. Određivanje sastava praha magnezijeva oksida ..... 30
2.2.2.1. Postupak rada kod određivanja bora metodom potenciometrijske titracije ..... 30
2.3. REZULTATI ISPITIVANJA ..... 32
3. RASPRAVA ..... 34
4. ZAKLJUČCI ..... 37
5. LITERATURA ..... 38

# UVOD

Potražnja za mineralnim sirovinama neprestano raste, a zbog sve većeg iscrpljivanja rudnih nalazišta na kopnu, eksploatacija mineralnih sirovina iz mora i podmorja pobudila je značajan međunarodni interes.

Svjetskoj proizvodnji magnezija značajno doprinosi dvadesetak postrojenja (Kina, Francuska, Irska, Izrael, Jordan, Južna Koreja, Japan, USA, Brazil, Meksiko) u kojima se magnezijev oksid dobiva iz morske vode i/ili slanih izvora.

Osnovne sirovine za ovu tehnologiju su morska voda i taložno sredstvo, koje može biti vapno iz vapnenca ili dolomitno vapno.

Tehnološki proces dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode odvija se po postupcima koji su u industrijskim mjerilima razvijeni već preko 50 godina.

Tijekom samog tehnološkog procesa nečistoće prisutne u morskoj vodi i taložnom sredstvu dospijevaju u talog magnezijeva hidroksida uzrokujući onečišćenje istog. Stoga je posebna pažnja usmjerena na čimbenike koji utječu na kvalitetu gotovog proizvoda.

U ovom radu ispitivani su kombinirani načini ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije sa svrhom što većeg smanjenja masenog udjela $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevu oksidu iz morske vode.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

Tehnološki proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode[1-5] može se podijeliti na nekoliko uzastopnih faza:

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

### 1.1.1. Predobrada morske vode

Predobrada morske vode uključuje sljedeće faze:

- uklanjanje čvrstih onečišćenja – prolaskom morske vode kroz sita
- uklanjanje pijeska – pomoću filtara
- uklanjanje mikroorganizama – pomoću sterilizatora
- kloriranje morske vode da se spriječi obraštaj (rast morske flore i faune) kako bi se spriječilo smanjenje protočnog kapaciteta crpki koje dovode morsku vodu do postrojenja
- uklanjanje karbonatnih ($CO_3^{2-}$) i hidrogenkarbonatnih ($HCO_3^-$) iona prisutnih u morskoj vodi (dekarbonizacija morske vode) zakiseljavanjem morske vode sulfatnom kiselinom ($H_2SO_4$) do pH vrijednosti od 3,8 do 4,0. Prilikom zakiseljavanja morske vode sulfatnom kiselinom dolazi do razlaganja karbonatnih i hidrogenkarbonatnih iona prema reakcijama:

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + CO_2(aq) \quad (1.1)$$

$$Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2CO_2(aq) \quad (1.2)$$

Reakcijama (1.1) i (1.2) nastaje $CO_2(aq)$ koji ostaje otopljen u morskoj vodi i može djelovati s dodanim taložnim sredstvom prema reakciji:

$$CO_2(aq) + CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \quad (1.3)$$

$$2CO_2(aq) + CaO{\cdot}MgO(s) + H_2O(l) \rightarrow CaCO_3(s) + MgCO_3(s) + H_2O(l) \quad (1.4)$$

Da bi se uklonio $CO_2$ te spriječilo onečišćenje taloga kalcijevim karbonatom, provodi se zakiseljena morska voda kroz desorpcijski toranj u protustruji s komprimiranim zrakom ili nekim inertnim plinom. Struja zraka u desorpcijskom tornju raspršuje kapljice morske vode i odnosi $CO_2$ u atmosferu, a morska voda, oslobođena od $CO_2$, izlazi na dnu kolone i ide dalje u proces.

- postupak hidroobrade[6], odnosno bistrenja, u svrhu uklanjanja raspršenih čvrstih onečišćenja, prvenstveno $SiO_2$ s manjom količinom $Al_2O_3$ i $Fe_2O_3$. Postupak hidroobrade provodi se jedino ukoliko se morska voda uzima u blizini riječnih ušća, tj. delta.

### 1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode

Taloženje magnezijeva hidroksida[1,2] je reakcijsko taloženje: nastajanje magnezijeva hidroksida uslijed kemijske reakcije između magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva (dolomitnog vapna ili vapna iz vapnenca). Proces se odvija u odgovarajućim reaktorima koji su opremljeni miješalicama gdje se morska voda miješa s klasiranim taložnim sredstvom. Prema kapacitetu postrojenja može biti više reaktora spojenih u seriju.

Ukoliko se kao taložno sredstvo upotrijebi dolomitno vapno odvija se sljedeća reakcija:

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

Iz reakcije (1.5) je vidljivo da se magnezijev oksid iz dolomitnog vapna hidratizira i taloži zajedno s magnezijevim hidroksidom iz morske vode što rezultira nastajanjem dvostruke količine magnezijeva hidroksida po jedinici volumena morske vode. Na taj način se smanjuje količina morske vode u kojoj se vrši taloženje magnezijeva hidroksida što predstavlja prednost s ekološkog i tehnološkog stajališta.

Ukoliko se taloženje odvija uz dodatak vapna iz vapnenca odvija se sljedeća reakcija:

$$2CaO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(ag) + 2Cl^-(aq) \quad (1.6)$$

Reakcija taloženja[1,5] se može obavljati i s količinom taložnog sredstva koja je manja ili veća od stehiometrijski potrebne. Uobičajeno je dodati 20% manje ili 20% više taložnog sredstva od stehiometrijski potrebnog.

Ukoliko je dodana manja količina taložnog sredstva od stehiometrijski potrebnog govori se o „nestehiometrijskom taloženju“ (engl. *substoichiometric precipitation*).

Ukoliko se taloženje provodi uz višak taložnog sredstva govori se o „prestehiometrijskom taloženju“ (engl. o*verstoichionometric precipitation*).

Iako kod oba taloženja dodatak taložnog sredstva nije stehiometrijski te bi se oba mogla nazvati „nestehiometrijskima“, naziv „nestehiometrijski“ koristi se samo u slučaju kada je dodan manjak taložnog sredstva.

Nestehiometrijskim načinom taloženja sadržaj bora izražen kao $B_2O_3$ je u konačnom proizvodu prisutan u nešto većem mas. % (do 0,193 mas. %) što je posljedica smanjenja pH vrijednosti suspenzije magnezijeva hidroksida. Navedeno pogoduje većoj adsorpciji ionskih oblika ortoboratne kiseline (prvenstveno $H_2BO_3^-$) na talog magnezijeva hidroksida tijekom reakcijskog taloženja.

### 1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida

Sedimentacija magnezijeva hidroksida predstavlja najosjetljiviju fazu tehnološkog procesa proizvodnje. Uređaji u kojima se sedimentacija odvija nazivaju se taložnicima. Prema kapacitetu postrojenja može biti više taložnika koji rade paralelno.

Proces sedimentacije se vrši pri uvjetima laminarnog strujanja te stoga vrijedi Stokesov zakon:

$$v = \frac{g \cdot d_s^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)}{18 \cdot \mu} \qquad (1.7)$$

gdje je:

$v$ – brzina sedimentacije, m $s^{-1}$

$g$ – gravitacijsko ubrzanje, m $s^{-2}$

$d_s$ – promjer čestice, m

$\rho_s$ – gustoća čestice, kg $m^{-3}$

$\rho_l$ – gustoća kapljevine, kg $m^{-3}$

$\mu$ – viskoznost, Pa s

Na talog magnezijeva hidroksida adsorbira se velik broj molekula vode te je stoga suspenzija magnezijeva hidroksida karakterizirana sporom brzinom sedimentacije.

Iz izraza (1.7) je vidljivo da brzina slijeganja čestica ovisi o promjeru čestice i njenoj gustoći. Što je čestica većeg promjera i veće gustoće to će brže padati.

Sustav magnezijev hidroksid-morska voda je zapravo koloidni sustav čvrsto-kapljevito kojeg karakterizira kinetička (sedimentacijska) i koagulacijska (agregacijska) stabilnost.[1,7]

Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije i povećava se smanjenjem veličine čestica. Što su čestice manje to je Brownovo gibanje jače izraženo i ne dolazi ili jako slabo dolazi do sedimentacije pod utjecajem sile gravitacije.

Koagulacijska stabilnost je funkcija elektrokinetičkog ($\zeta$) potencijala. Što je elektrokinetički potencijal manji to čestica bolje sedimentira uslijed svoje povećane nestabilnosti.

Poboljšanje brzine sedimentacije magnezijeva hidroksida može se postići dodatkom odgovarajućih anionskih flokulanata[8,9] ili pak nestehiometrijskim načinom taloženja magnezijeva hidroksida.[5]

Flokulanti su sintetički u vodi topljivi linearni dugolančani polimeri na osnovi poli(akril-amida) visoke molarne mase, te posjeduju više električnih naboja duž molekularnog lanca ugljikovih atoma. Po svom naboju usmjereni su na naboj koloidnog taloga. Na tržištu se pojavljuju pod komercijalnim nazivima. U svojem nazivu sadrže oznaku „A" koja ukazuje da se radi o anionskom flokulantu, tj. da posjeduje negativni naboj. Po svojoj konzistenciji mogu biti praškasti ili želatinozni, a međusobno se razlikuju prema sadržaju (mas. %) aktivne tvari koju sadrže. Aktivna tvar označava stvarnu aktivnost osnovne specifične komponente, poli(akril-amid) od koje je flokulant napravljen.

Dodatkom flokulanta postiže se povećanje dimenzija čvrstih čestica taloga i njihove brže sedimentacije. Nakon što se jedan kraj molekule flokulanta adsorbirao na česticu taloga magnezijeva hidroksida ona se destabilizira te se tako destabilizirane čestice dalje povezuju. Ovaj efekt se naziva „premošćivanje"[10], a rezultira brzom aglomeracijom i flokulacijom čestica u suspenziji.

Dodatak flokulanta mora biti u optimalnoj količini. Praćenjem taložnih karakteristika suspenzije magnezijeva hidroksida u uvjetima diskontinuiranog taloženja može se odrediti optimalna količina dodanog flokulanta u svrhu povećanja brzine sedimantacije magnezijeva hidroksida.[8,9]

Na brzinu sedimentacije taloga magnezijeva hidroksida može se utjecati i nestehiometrijskim načinom taloženja[5], pri čemu se smanjuje koagulativna stabilnost navedenog sustava magnezijev hidroksid-morska voda, posljedica čega je povećanje brzine sedimentacije, a time i povećanje kapaciteta taložnika. Uslijed viška neistaloženih $Mg^{2+}$ iona smanjuje se elektrokinetički ili zeta potencijal ($\zeta$-potencijal) što dovodi do ubrzavanja procesa sedimentacije magnezijeva hidroksida odnosno dolazi do opadanja viskoznosti i gustoće polazne suspenzije.

Pri uvjetima nestehiometrijskog taloženja u otopini zaostaju $Mg^{2+}$ ioni te se oni prvenstveno adsorbiraju na talog magnezijeva hidroksida, a ne $Ca^{2+}$ ioni. Pri uvjetima stehiometrijskog taloženja i prestehiometrijskog taloženja, $Mg^{2+}$ ioni su istaloženi u potpunosti pa se na talog magnezijeva hidroksida adsorbiraju $Ca^{2+}$ ioni. S obzirom da se

taloženje odvija u alkalnom mediju, a $Mg^{2+}$ gradi stabilniji (teško topljivi) spoj s $OH^-$ ionima nego $Ca^{2+}$, proizlazi da će se $Mg^{2+}$ ioni jačim adsorpcijskim silama vezati na površinu $Mg(OH)_2$ nego $Ca^{2+}$. Time se smanjuje debljina električnog dvosloja što dovodi do bržeg postizanja izoelektrične točke, a time i povećanja brzine sedimentacije magnezijeva hidroksida pri nestehiometrijskom taloženju.[1]

### 1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode

Nakon završene faze sedimentacije, otpadna morska voda koja se preljeva preko rubova taložnika, prije vraćanja u more se neutralizira zbog ekoloških razloga, a navedeno se vrši dodatkom kloridne kiseline do postizanja pH vrijednosti morske vode, tj. u granicama od 8,0 do 8,2, prema reakciji:

$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + H_2O(l) \qquad (1.8)$$

Neutralizacija alkalne morske vode može se obaviti i pomoću otpadnih dimnih plinova (iz postrojenja za kalcinaciju taložnog sredstva) koji u sebi sadrže ugljikov (IV) oksid, pri čemu nastaje talog kalcijeva karbonata, prema sljedećoj reakciji:

$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l) \qquad (1.9)$$

Nastali talog kalcijeva karbonata može se koristiti kao taložno sredstvo te se odvaja u taložnicima, a bistra morska voda nakon podešavanja pH vrijednosti se vraća natrag u more.[1]

### 1.1.5. Ispiranje i filtracija magnezijeva hidroksida

Ugušćeni talog magnezijeva hidroksida s dna taložnika se crpkama prebacuje u praonike. To su okrugli bazeni koji rade na istom principu kao i taložnici. Može biti više praonika spojenih u seriju zbog efikasnosti samog procesa. Ugušćeni mulj magnezijeva hidroksida se ispire dva ili više puta morskom ili vodovodnom vodom zbog uklanjanja neizreagiranog vapna. Poželjno je ispiranje demineraliziranom vodom kako bi se dobio

konačni proizvod, tj. magnezijev oksid sa što nižim sadržajem onečišćenja s kalcijevim solima, natrijevim solima i borom.

U cilju smanjenja količine adsorbiranog bora na talog magnezijeva hidroksida veoma učinkovito se pokazalo ispiranje taloga magnezijeva hidroksida sredstvom za ispiranje povećane pH vrijednost. Isprani talog magnezijeva hidroksida naziva se „pulpa“ te sadrži 15-20 mas. % $Mg(OH)_2$ i 80-85 mas. % morske vode što odgovara 200-275 g $MgO/dm^3$ morske vode. U svrhu daljnjeg ugušćivanja pulpa se crpkama prebacuje do vakuum filtra. Filtracijom se uklanja najveći dio morske vode zajedno s topljivim sastojcima, a to su uglavnom $Na^+$ i $Cl^-$ ioni. Ugušćeni talog magnezijeva hidroksida na izlasku iz vakuum filtra naziva se „pogača“ i sadrži 45-55 mas. % čvrste tvari, dok je ostatak morska voda.[1]

### 1.1.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon filtracije

Nakon faze filtriranja talog magnezijeva hidroksida se podvrgava daljnjoj obradi, ovisno o konačnoj namjeni dobivenog proizvoda.

Za dobivanje visokotemperaturno otporne vatrostalne keramike, na osnovi magnezijevog oksida iz morske vode, dobiveni magnezijev hidroksid se kalcinira pri temperaturi 950 $^oC$. Tim procesom nastaje praškasti aktivni magnezijev oksid tzv. „kaustični“ magnezijev oksid, koji se dalje transportira u postrojenje za briketiranje (prešanje) gdje se prevodi u oblik koji je pogodan za daljnju fazu obrade, a to je proces sinteriranja. Sinteriranjem se dobiva „teško pečeni“ magnezijev oksid ili „mrtvo pečeni“ magnezijev oksid što ovisi o temperaturi sinteriranja. Sinteriranjem magnezijeva oksida pri 1750 $^oC$ nastaje periklas (MgO) i silikatni minerali čiji sastav ovisi o sadržaju i međusobnom odnosu prisutnih primjesa $SiO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, CaO, $B_2O_3$ koje potječu iz morske vode i iz taložnog sredstva. Način taloženja magnezijeva hidroksida u morskoj vodi također značajno utječe na sadržaj primjesa u magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode. Ukoliko je izvršeno nestehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida (80%-tno taloženje) značajno se povećava sadržaj $B_2O_3$ dok se sadržaj CaO u magnezijevu oksidu smanjuje. Sinterirani se proizvod nakon hlađenja pomoću pneumatskih ili mehaničkih transportera može skladištiti kao gotovi proizvod ili poluproizvod.

# 2. EKSPERIMENTALNI DIO

# ANALIZA SIROVINE

## 2.1.1. Analiza morske vode

Morska voda korištena za dobivanje magnezijeva oksida uzeta je na lokaciji Oceanografskog instituta u Splitu.
Za analizu morske vode na sadržaj magnezijeva oksida i kalcijeva oksida primjenjuje se kompleksometrijska metoda.

Slobodni $CO_2$ u morskoj vodi, kao i potpunost uklanjanja $CO_2$ nakon prolaska morske vode kroz desorpcijski toranj tijekom predobrade, određen je titracijom s natrijevim hidroksidom.

Sadržaj bora u morskoj vodi određen je metodom potenciometrijske titracije.

### 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

Postupak rada:

U 5 $cm^3$ morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se $R_2O_3$; R = Al, Fe) i uključi 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 (pri tom pH magnezij je istaložen kao $Mg(OH)_2$) te se na kraju 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, izračunava se na sljedeći način:

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

gdje je:

B – $\mathrm{cm^3}$ 0,05 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ EDTA

r – razrijeđenje

$M$ (CaO) – molarna masa CaO

Primjer proračuna:

B = 1,098 $\mathrm{cm^3}$ 0,05 mol $\mathrm{dm^{-3}}$ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 0,9617

r = 200

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

$$\mathrm{CaO} = \frac{1{,}098 \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}9617 \cdot 200 \cdot 56{,}08}{1000} = 0{,}5922 \ \mathrm{g\ dm^{-3}}$$

### 2.1.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi

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

Postupak rada:

U 5 $cm^3$ morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se $R_2O_3$; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi sa 50-60 $cm^3$ destilirane vode. Zatim se doda pufer otopina ($NH_4Cl$ + $NH_4OH$) 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:

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

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 utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA

r – razrijeđenje

$M$ (MgO) – molarna masa MgO

Primjer proračuna:

A = 6,933 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

B = 1,098 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 0,9617

r = 200

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

$$MgO = \frac{(6{,}933 - 1{,}098) \cdot 0{,}05 \cdot 0{,}9617 \cdot 200 \cdot 40{,}32}{1000} = 2{,}2626 \text{ g dm}^{-3}$$

### 2.1.1.3. Određivanje slobodnog $CO_2$ u morskoj vodi

Potrebni reagensi: – 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH

– fenolftalein indikator

Postupak rada:

Otpipetira se 200 $cm^3$ zakiseljene morske vode i stavi u tikvicu od 250 $cm^3$ s brušenim čepom. Doda se 0,5 $cm^3$ fenolftaleina i titrira s 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH uz mućkanje do lagano roze boje. Tijekom mućkanja tikvicu treba držati začepljenu.

Sadržaj slobodnog $CO_2$ u morskoj vodi računa se na osnovi odnosa:

1,00 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH ~ 2,2 mg $CO_2$ (2.3)

Primjer proračuna:

Analiza morske vode prije propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH = 3,025 $cm^3$ (srednja vrijednost tri mjerenja)

1,00 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH ~ 2,2 mg $CO_2$

3,025 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH ~ x mg $CO_2$

x = 6,655 mg $CO_2$ / 200 $cm^3$ morske vode = 33,275 mg $CO_2$ / $dm^3$ = 0,0333 g $CO_2$ / $dm^3$

Analiza morske vode nakon propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH = 0,830 $cm^3$ (srednja vrijednost tri mjerenja)

1,00 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH ~ 2,2 mg $CO_2$

0,830 $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ NaOH ~ x mg $CO_2$

x = 1,826 mg $CO_2$ / 200 $cm^3$ morske vode = 9,130 mg $CO_2$ / $dm^3$ = 0,0091 g $CO_2$ / $dm^3$

Smanjenje količine $CO_2$ u morskoj vodi:

0,0333 – 0,0091 = 0,0242 g $CO_2$ / $dm^3$ morske vode.

### 2.1.1.4. Određivanje bora u morskoj vodi

Određivanje bora u morskoj vodi vrši se metodom potenciometrijske titracije. Praćenje promjene pH vrijednosti tijekom titracije vrši se na pH-metru (tip SevenCompact™ S220) uz korištenje kombinirane elektrode. Koeficijent varijacije[11] 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 $dm^{-3}$ $H_2SO_4$ do volumena u čaši od oko 250 $cm^3$ (višak 0,5-1 $cm^3$). Uzorak se zakuha da se istjera $CO_2$ (dok se volumen ne smanji na oko 200 $cm^3$), a zatim se uzorak pokrije poklopcem da se spriječi utjecaj atmosferskog $CO_2$. Hlađenje do sobne temperature vrši se 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 dodatkom 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH. Ukoliko se dodatkom lužine prijeđe vrijednost pH = 7,00, tada se dodatkom HCl (1:1) vrijednost snizuje na pH ≤ 7,00.

U početnoj točki titracije (pH = 7,00) doda se 5,0 g (± 0,1 g) manitola. Nastavlja se titrirati sa 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH dok se ponovo ne postigne početna točka titracije.

Bilježi se broj $cm^3$ 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, određuje se prema izrazu:

$$B = \frac{(A - C) \cdot 0{,}0231 \cdot f \cdot M(B)}{a} \cdot 1000 \qquad \text{mg dm}^{-3} \qquad (2.4)$$

gdje je: A – $cm^3$ 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH utrošeni za titraciju bora u uzorku

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

f – faktor 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH

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

a – $cm^3$ uzorka (morska voda)

<u>Primjer proračuna :</u>

A = 1,602 $cm^3$ 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,1774

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

a = 100 $cm^3$ morske vode

$$B = \frac{1{,}602 \cdot 0{,}0231 \cdot 1{,}1774 \cdot 10{,}82 \cdot 1000}{100} = 4{,}71 \text{ mg dm}^{-3} = 4{,}71 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

### 2.1.1.5. Princip rada pH-metra SevenCompact™ S220




Slika 2.1. Shematski prikaz pH-metra SevenCompact™ S220

**Kalibracija instrumenta:**

- uključiti instrument pritiskom na **On/Off**
- uroniti elektrodu u pufer otopinu 1 i na pokazivaču pritisnuti oznaku **Cal**
- kad se vrijednost stabilizira isprati elektrodu destiliranom vodom
- uroniti elektrodu u pufer otopinu 2 i na pokazivaču pritisnuti oznaku **Cal**
- nakon što se vrijednost stabilizira na pokazivaču pritisnuti oznaku **End**, a zatim **Save**.

Na taj način izvršena je kalibracija instrumenta.

Za određivanje pH nepoznate otopine uroniti elektrodu u otopinu i pritisnuti oznaku **Read**,

- nakon što se vrijednost ustali očitati pH.

Postignuti rezultati ispitivanja sastava morske vode prikazani su u tablici 2.1.

TABLICA 2.1. Kemijski sastav morske vode (s lokacije Oceanografskog instituta)

| Sastojak | CaO | MgO | $CO_2$ | B |
|---|---|---|---|---|
| $\gamma$ / g $dm^{-3}$ | 0,5922 | 2,2626 | 0,033 | $4{,}71 \cdot 10^{-3}$ |

## 2.1.2. Analiza dolomita

Dolomit upotrijebljen kao taložno sredstvo kod dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode uzet je s lokacije Đipalo-Sinj.

Određivanja CaO, MgO, $Fe_2O_3$ i $Al_2O_3$ u dolomitu vrše se kompleksometrijskom metodom, a $SiO_2$ gravimetrijskom metodom uz upotrebu anhidrida octene kiseline (prema metodi Fred A. De Maestrija) i isplinjavanjem s HF.

### 2.1.2.1. Određivanje $SiO_2$

Dehidratacija $SiO_2$ vrši se s anhidridom octene kiseline. Dehidratizirani $SiO_2$ se filtrira, ispere i žari u mufolnoj peći pri 950 °C/1 sat. Ova metoda je adaptivna metoda standardne metode za određivanje silicija u cementnoj industriji.

Potrebni reagensi:
- konc. HCl
- anhidrid octene kiseline
- HCl (1:1)
- $H_2SO_4$ (1:1)
- HF

Postupak rada:

1. Izvaže se 1,0000 g dolomita osušenog do konstantne mase pri 105 °C.
2. Prenese se u čašu od 250 $cm^3$ i doda 5 $cm^3$ destilirane vode i 20 $cm^3$ konc. HCl.
3. Čaša se postavi na pješčanu kupelj, smrve zaostale krute čestice staklenim štapićem i čaša prekrije stakalcem.
4. Ispari se uzorak do suha.
5. Ohlađenom ostatku doda se 10 $cm^3$ anhidrida octene kiseline i 10 $cm^3$ destilirane vode.
6. Zagrijava se, a smirivanje reakcije ukazuje da treba prestati sa zagrijavanjem. Tada se čaša postavi na pješčanu kupelj dok reakcija ne prestane.
7. Doda se 4 $cm^3$ HCl (1:1) i 10 $cm^3$ destilirane vode. Miješa se intenzivno.
8. Filtrira se uzorak kroz filtar papir (bijela vrpca) u odmjernu tikvicu od 500 $cm^3$.
9. Ostatak na filtar papiru ispere se 4 puta s 25 $cm^3$ tople zakiseljene vode (25 $cm^3$ konc. HCl u 1 $dm^3$ destilirane vode) i zatim ispere potpuno s vrućom destiliranom vodom.
10. Prebaci se filtar papir u ižareni platinski lončić.
11. Platinski lončić se žari u mufolnoj peći 1 sat pri 950 °C.
12. Izvaže se lončić s talogom ($m_1$).
13. Dodaju se 2 kapi $H_2SO_4$ (1:1) i 3 – 5 $cm^3$ HF i ispari do suha na pješčanoj kupelji.
14. Žari se u mufolnoj peći 1 sat pri 950 °C.
15. Izvaže se lončić s talogom ($m_2$).

Sadržaj $SiO_2$ u uzorku (u mas. %) računa se na osnovi gubitka mase (između točke 12 i 15) te ukupne mase uzorka (m), prema sljedećem izrazu:

$$SiO_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.5)$$

gdje je:

$m_1$ – masa lončića s talogom (točka 12), g

$m_2$ – masa lončića s talogom (točka 15), g

m – ukupna masa uzorka, g

Ukoliko se analizira uzorak s niskim sadržajem $SiO_2$, tada je potrebno izvagati 5,0000 g uzorka. Utrošci svih kemikalija pri analizi povećavaju se na analogan način.

### 2.1.2.2. Određivanje CaO

Potrebni reagensi:
- 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA
- konc. Trietanolamin
- 10%-tna otopina KOH
- kalcein indicator

Postupak rada:

U 5 $cm^3$ otopine doda se 10 kapi konc. trietanolamina i dobro promiješa. Razrijedi se s malo destilirane vode, zaluži 10%-tnom KOH do pH = 12,00-12,50 i doda malo kalcein indikatora. Otopina se titrira s 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA do prvog izrazitog prijelaza iz zelenkasto-žute u jasno ružičastu fluorescenciju.

Sadržaj CaO (u mas. %) u uzorku određuje se prema izrazu:

$$CaO = \frac{A \cdot f \cdot 0{,}0028039 \cdot r}{\text{odvaga}} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.6)$$

gdje je:

A – $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA

r – razrijeđenje

### 2.1.2.3. Određivanje MgO

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

– konc. trietanolamin

– pufer otopina ($NH_4Cl$ + $NH_4OH$)

– metil-timol plavo indikator

Postupak rada:

U 5 $cm^3$ otopine doda se 10 kapi konc. trietanolamina i dobro promiješa (na magnetskoj miješalici). Razrijedi se s malo destilirane vode, doda se pufer otopine ($NH_4Cl$ + $NH_4OH$) da pH bude 10,00 i malo metil-timol plavo indikatora. Otopina se titrira do prijelaza iz svjetlo plave u prljavo sivu boju.

Sadržaj MgO (u mas. %) u uzorku određuje se prema izrazu:

$$MgO = \frac{(A - B) \cdot f \cdot 0{,}0020196 \cdot r}{\text{odvaga}} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.7)$$

gdje je:

A – $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA utrošeni za titraciju (CaO+ MgO)

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

f – faktor 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA

r – razrijeđenje

### 2.1.2.4. Određivanje $Al_2O_3$

Potrebni reagensi:
– 10%-tni amonijacetat
– Cu-kompleksonat
– 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA
– PAN indikator

Postupak rada:

Otpipetira se iz odmjerne tikvice 50 $cm^3$ otopine, podesi pH na 3,5 s 10%-tnim amonijacetatom, a zatim zagrije do vrenja. Doda se 2-3 kapi Cu-kompleksonata i 3-4 kapi PAN indikatora. Tako vruće titrira se s 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA do svijetlo žute boje. Ponovnim grijanjem do vrenja crvena boja se vraća, zato se ponovo titrira uz miješanje (magnetska miješalica) do stalne žute boje.

Sadržaj $Al_2O_3$ (u mas. %) u uzorku određuje se prema izrazu:

$$Al_2O_3 = \frac{(A - B)\cdot f \cdot 0{,}0025491 \cdot r}{\text{odvaga}} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.8)$$

gdje je:

A – $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA utrošeni za titraciju ($Fe_2O_3$ + $Al_2O_3$)
B – $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA utrošeni za titraciju $Fe_2O_3$
f – faktor 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA
r – razrijeđenje

### 2.1.2.5. Određivanje $Fe_2O_3$

Potrebni reagensi: – 10%-tni amonijev acetat

– 10%-tna sulfosalicilna kiselina

– 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA

Postupak rada:

Otpipetira se iz odmjerne tikvice 50 $cm^3$ otopine, podesi pH na 2,5 s 10%-tnim amonijevim acetatom. Otopina se zagrije na 50-60 °C, doda 3 kapi 10%-tne sulfosalicilne kiseline, te se pri konstantnom miješanju (magnetska miješalica) titrira s 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA do nestanka plave boje.

Sadržaj $Fe_2O_3$ (u mas. %) u uzorku određuje se prema izrazu:

$$Fe_2O_3 = \frac{A \cdot f \cdot 0{,}0039922 \cdot r}{\text{odvaga}} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.9)$$

gdje je:

A – $cm^3$ 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA utrošeni za titraciju $Fe_2O_3$

f – faktor 0,05 mol $dm^{-3}$ EDTA

r – razrijeđenje

### 2.1.2.6. Određivanje gubitka žarenjem

Masa od 1,0000 g dolomita osušenog u sušioniku pri 105 °C (oko 2 sata) žari se u mufolnoj peći pri 950 °C do konstantne mase. Uzorak se stavi u hladnu peć radi postupnog zagrijavanja.

Gubitak žarenja, g.ž. (u mas. %), određuje se prema izrazu:

$$\text{g.ž.} = \frac{\text{razlika u masi}}{\text{odvaga}} \cdot 100 \qquad \text{mas.\%} \qquad (2.10)$$

Od ukupne mase dolomita, metodom četvrtanja, dobije se prosječni uzorak dolomita za analizu.

Dobiveni uzorak dolomita žaren je u mufolnoj peći pri 950 °C u trajanju od 5 sati.

Nakon žarenja izvršena je kemijska analiza dobivenog dolomitnog vapna prema navedenoj proceduri, te su u tablici 2.2. prikazani postignuti rezultati ispitivanja koji predstavljaju srednju vrijednost svih izvršenih mjerenja.

TABLICA 2.2. Kemijski sastav dolomitnog vapna

| Sastojak | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Fe_2O_3$ | $Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Maseni udjel / % | 0,1083 | 59,03 | 40,69 | 0,0705 | 0,0925 |

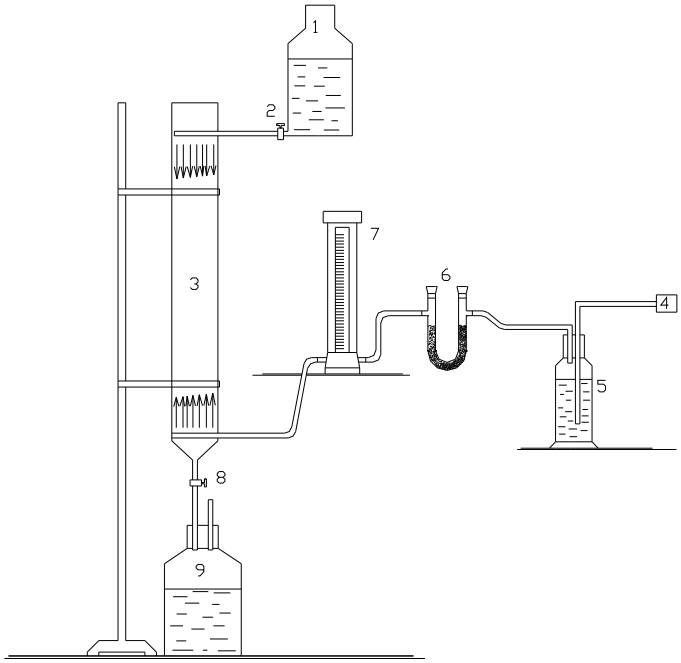
## 2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE DOLOMITNIM VAPNOM

### 2.2.1. Izvedba eksperimenta

#### 2.2.1.1. Predobrada morske vode

Nakon analize morske vode na kalcij i magnezij (prema postupku 2.1.1.), obavlja se predobrada morske vode zakiseljavanjem sulfatnom kiselinom do pH = 3,8-4,0. Promjena pH morske vode prati se na pH-metru (tip SevenCompact$^{TM}$ S220). Da se odstrani $CO_2$ koji ostaje otopljen u morskoj vodi, zakiseljena morska voda provodi se kroz desorpcijski toranj u protustruji s komprimiranim zrakom.

Aparatura za desorpciju $CO_2$ iz morske vode prikazana je na slici 2.2.




Slika. 2.2. Shematski prikaz aparature za desorpciju $CO_2$ iz morske vode, 1 – posuda napunjena zakiseljenom morskom vodom, 2 – pipac, 3 – desorpcijski toranj, 4 – crpka, 5 – ispiralica, 6 – U-cijev, 7 – rotametar, 8 – pipac, 9 – posuda s obrađenom morskom vodom

U posudi (1) nalazi se zakiseljena morska voda (pH = 3,8-4,0). Pomoću pipca (2) regulira se protok morske vode u desorpcijski toranj (3). Toranj je ispunjen Raschingovim prstenima kako bi se povećala reakcijska površina tornja. Iz pumpe (4), protustrujno morskoj vodi, dolazi inertni plin (zrak). Zrak prolazi kroz ispiralicu (5) s 10%-tnom KOH. KOH apsorbira $CO_2$ iz zraka. Zrak dalje prolazi kroz U-cijev (6) ispunjenu pamukom kako bi se odstranile eventualne kapljice KOH nošene zrakom iz ispiralice. Ovo je neophodno da bi se spriječilo prijevremeno taloženje magnezijeva hidroksida u desorpcijskom tornju. Protok zraka mjeri se rotametrom (7). Nakon prolaza kroz rotametar zrak ulazi u desorpcijski toranj. U desorpcijskom tornju struja zraka raspršuje kapljice morske vode, odnosi $CO_2$ u atmosferu, dok morska voda oslobođena od $CO_2$ preko pipca (8) otječe u posudu (9). Stupanj desorpcije $CO_2$ podešava se

uspostavljanjem odgovarajućeg protoka zraka na rotametru (7) i regulacijom protoka morske vode pomoću pipca (2).

Protok komprimiranog zraka iznosio je Q = 120 $dm^3\ h^{-1}$, a protok morske vode Q = 100 $cm^3\ min^{-1}$ (odnosno 6 $dm^3\ h^{-1}$). Potpunost uklanjanja $CO_2$ ispituje se titracijom s NaOH (vidi postupak 2.1.1.3.).

### 2.2.1.2. Priprema dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode

Prije reakcije taloženja obavlja se kalcinacija dolomita prema reakciji:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3(s) \rightarrow CaO \cdot MgO(s) + 2CO_2(g) \qquad (2.11)$$

Proces kalcinacije potrebno je voditi tako da dođe do potpunog raspada karbonata prema reakciji (2.11), ali ne i do prepečenosti. Nedovoljno kalciniran ili pak pretjerano kalciniran dolomit ulazi u talog magnezijeva hidroksida kao onečišćenje. Osim toga, nepravilno kalciniran dolomit pokazuje znatno slabiju reaktivnost.

Ispitivanja su pokazala da se povoljni rezultati postižu žarenjem do konstantne mase pri temperaturi 950 °C (oko 5 sati). Kemijska analiza kalciniranog dolomita prikazana je u tablici 2.2.

### 2.2.1.3. Izračunavanje mase dolomitnog vapna potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode

Proces taloženja magnezijeva hidroksida u morskoj vodi dolomitnim vapnom može se prikazati jednadžbom (1.5), tj.:

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

Kako magnezijev oksid iz dolomitnog vapna ne sudjeluje u reakciji taloženja slijedi da je:

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

odnosno da je:

$$CaO \approx Mg(OH)_2 \qquad (2.12)$$

Koristeći se ovom relacijom može se iz poznatih kemijskih analiza morske vode i dolomitnog vapna izračunati masa taložnog reagensa potrebnog za taloženje magnezijeva hidroksida iz 2 $dm^3$ morske vode.

Primjer proračuna:

Morska voda u kojoj se taložio magnezijev hidroksid imala je ovu masenu koncentraciju s obzirom na magnezijev oksid:

$MgO = 2{,}2626\ g\ dm^{-3}$.

Sastav žarenog dolomita s obzirom na kalcijev oksid iznosio je:

CaO = 59,03 mas. %

Dakle, u 100 g žarenog dolomita ima 59,03 g CaO.

| | | |
|---|---|---|
| CaO iz dolomita | ≈ | MgO iz morske vode |
| 56,08 | ≈ | 40,32 |
| x | ≈ | 2,2626 |

x = 3,1470 g CaO je potrebno za taloženje MgO iz 1 $dm^3$ morske vode

1 g žarenog dolomita ≈ 0,5903 g CaO

x ≈ 3,1470

x = 5,3312 g dolomitnog vapna je potrebno za 100 %-tno taloženje MgO u 1 $dm^3$ morske vode

Za 100%-tno taloženje u volumenu od 1 $dm^3$ morske vode potrebno je izvagati 5,3312 g dolomita.

Odgovarajuću masu, m, dolomitnog vapna potrebnu za nestehiometrijsko, 80%-tno taloženje magnezijeva hidroksida u volumenu od 2 $dm^3$ morske vode dobit će se ako masu dolomitnog vapna potrebnu za 100%-tno taloženje (stehiometrijsko taloženje) pomnožimo s odgovarajućim koeficijentom.

Za 80%-tno taloženje, iz 2 $dm^3$ morske vode, potrebna masa dolomitnog vapna iznosi:

$m = 5,3312 \cdot 0,8 \cdot 2 = 8,5300$ g

### 2.2.1.4. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode dolomitnim vapnom

Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida u predobrađenoj morskoj vodi obavlja se s 80%-tnom količinom dolomitnog vapna kao taložnog sredstva uz optimalni dodatak flokulanta[8] 818A, u svrhu poboljšanja brzine sedimentacije nastalog magnezijeva hidroksida.

Postupak rada je sljedeći:

U čašu od 2 $dm^3$ doda se prethodno obrađena morska voda (volumen izmjeriti odmjernom tikvicom). Uključi se magnetska miješalica i pričeka do pojave "vira". Zatim se u "vir" doda izvagana količina dolomitnog vapna u prahu i suspenzija miješa na magnetskoj miješalici 30 minuta.

Dva puta tijekom reakcije (u 10-oj i 20-oj min.) prekida se rad miješalice i suspenzija promiješa staklenim štapićem tako da se krupnije čestice neizreagiranog reagensa koncentriraju na središnjem dijelu dna čaše. Krupnija zrna se razbiju štapićem, a zatim se miješalica ponovo uključi.

U 30-oj minuti u "vir" se doda određena količina flokulanta 818A. Optimalna količina 818A flokulanta za 80 %-tno taloženje iz 2 $dm^3$ morske vode iznosi 6,8 $cm^3$. Miješalica se isključi i ponovo uključi do pojave "vira". Kad se pojavi "vir" miješalica se isključi, a suspenzija se ostavi da sedimentira.

Masa magnezijeva hidroksida koja se dodatkom 8,5300 g dolomitnog vapna (za 80%-tno taloženje) taloži može se izračunati na sljedeći način:

Ova masa dolomitnog vapna sadrži:

$8{,}5300 \cdot 0{,}5903 = 5{,}0353$ g CaO

$8{,}5300 \cdot 0{,}4069 = 3{,}4709$ g MgO

| | | |
|---|---|---|
| CaO iz dolomita | ≈ | MgO iz morske vode |
| 56,08 | ≈ | 40,32 |
| 5,0353 | ≈ | x |

x = 3,6202 g MgO

Dakle, CaO iz ovog uzorka dolomitnog vapna može istaložiti 3,6202 g MgO iz 2 $dm^3$ morske vode.

Ukupno MgO = MgO istaložen iz morske vode + MgO iz dolomitnog vapna

Ukupno MgO = 3,6202 + 3,4709 = 7,0911 g

| | | |
|---|---|---|
| $MgO$ | $\approx$ | $Mg(OH)_2$ |
| 40,32 | $\approx$ | 58,32 |
| 7,0911 | $\approx$ | x |

$x = 10{,}2568\ g\ Mg(OH)_2$

Dakle, masa taloga magnezijeva hidroksida koji sedimentira pri 80%-tnom taloženju iz 2 $dm^3$ morske vode iznosi 10,2568 g.

### 2.2.1.5. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida

Nakon sedimentacije taloga magnezijeva hidroksida vrši se dekantacija i ispiranje taloga sredstvom za ispiranje.

Kao sredstvo za ispiranje upotrijebljena je:

– destilirana voda različitih pH vrijednosti:
  - 6,18
  - 5,30
  - 5,18
  - 5,55
  - 5,56
  - 4,81

– zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 i 11,50 (dobivena otapanjem granula NaOH p.a., uz određivanje pH vrijednosti pomoću pH-metra).

Kod navedenih ispitivanja mijenjani su uvjeti rada s obzirom na redosljed korištenog sredstva za ispiranje i broj ispiranja nastalog taloga u kombiniranom postupku.

Postupak ispiranja dekantacijom obavljan je s oko 1 $dm^3$ korištenog sredstva za ispiranje. Vrijeme kontakta s otopinom za ispiranje je oko 30 min., tj. dok se talog ponovo ne slegne prije sljedeće dekantacije.

Nakon ispiranja taloga dekantacijom, slijedi proces filtriranja na većem broju lijevaka (filtar papir – plava vrpca) da se odstrani kapljevita faza.

Radi usporedbe pripremljen je i uzorak magnezijeva hidroksida bez ispiranja.

Obzirom na provedeni proces kombiniranog načina ispiranja u postupku dekantacije pripremljeno je sedam uzoraka magnezijeva hidroksida.

Uzorak 1: kombinirani način (3+2), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 3 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50) i 2 puta destiliranom vodom (pH = 6,18),

Uzorak 2: kombinirani način (3+2), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 3 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50) i 2 puta destiliranom vodom (pH = 5,30),

Uzorak 3: kombinirani način (3+2), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 3 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 11,50) i 2 puta destiliranom vodom (pH = 5,18),

Uzorak 4: kombinirani način (2+3), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 2 puta destiliranom vodom (pH = 5,55) i 3 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 11,50),

Uzorak 5: kombinirani način (2+3), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 2 puta destiliranom vodom (pH = 4,81) i 2 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50),

Uzorak 6: kombinirani način (3+2), tj. talog magnezijeva hidroksida ispran je 3 puta destiliranom vodom (pH = 5,56) i 2 puta zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50),

Uzorak 7: talog magnezijeva hidroksida nije ispiran.

Nakon završene filtracije, isprani talog se suši u sušioniku pri 105 $^{o}$C te mehaničkim putem pomoću žličice odijeli od filtar papira. Magnezijev hidroksid se usitni mljevenjem (mikro mlin "pulverisette 0" – njemačke tvrtke Fritsch), a zatim žari u mufolnoj peći pri 950 $^{o}$C u trajanju od 5 sati. Navedenim procesom dobiva se kalcinirani magnezijev oksid koji sadrži nečistoće.

### 2.2.2. Određivanje sastava praha magnezijeva oksida

U uzorcima kalciniranog magnezijeva oksida dobivenog nestehiometrijskim, 80%-tnim načinom taloženja, koji se međusobno razlikuju po kombiniranom načinu ispiranja navedenim sredstvima za ispiranje u postupcima dekantacije, određen je maseni udjel $B_2O_3$.

Određena masa uzorka potrebna za pojedinu analizu dobivena je iz ukupne mase polaznog uzorka metodom četvrtanja.

#### 2.2.2.1. Postupak rada kod određivanja bora metodom potenciometrijske titracije

Odvagne se 4,0000 g uzorka magnezijeva oksida (na analitičkoj vagi), prenese u čašu od 600 cm³ i otapa dodatkom oko 40 cm³ otopine HCl (1:1). Pričeka se dok se talog ne otopi, uz zagrijavanje, a eventualno nastale grudvice razmrve se staklenim štapićem. Zatim se čaša nadopuni destiliranom vodom do volumena od 200 cm³, te se otopina zakuha da se istjera $CO_2$ (oko 10 min. kuhanja).

Hlađenje do sobne temperature vrši se na vodenoj kupelji. Da se spriječi utjecaj atmosferskog $CO_2$ čaša se pokrije poklopcem.
Tijekom potenciometrijske titracije otopina se miješa na magnetskoj miješalici.

Upotrebom 3 mol $dm^{-3}$ NaOH vrši se neutralizacija do pH vrijednosti oko 5,00, a zatim se s 0,0231 mol $dm^{-3}$ 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 (SevenCompact™ S220), uz korištenje kombinirane elektrode.

U početnoj točki titracije (pH = 7,00) doda se 5,0 g (± 0,1 g) manitola. Nastavlja se titrirati s 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH dok se ponovo ne postigne početna točka titracije. Bilježi se broj $cm^3$ standardne otopine lužine, nakon dodatka manitola u početnoj točki titracije.

Sadržaj bora u uzorku određuje se prema izrazu:

$$B = \frac{A \cdot 0{,}0231 \cdot f \cdot M(B)}{a} \cdot 100 \qquad \text{mas. \%} \qquad (2.13)$$

gdje je:

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

f – faktor 0,0231 mol $dm^{-3}$ NaOH,

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

a – odvaga uzorka, mg.

Sadržaj $B_2O_3$ izračunava se iz odnosa:

$$2B \leftrightarrow B_2O_3$$

$$B_2O_3 = B(\text{mas.\%}) \cdot \frac{M(B_2O_3)}{2 \cdot M(B)} \qquad \text{mas. \%} \qquad (2.14)$$

gdje je:

$M$ ($B_2O_3$) – molarna masa borova (III) oksida (69,64 g $mol^{-1}$)

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

## 2.3. REZULTATI ISPITIVANJA

U ovom poglavlju prikazani su postignuti rezultati ispitivanja masenog udjela $B_2O_3$ u magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80% od stehiometrijske količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva.
S obzirom na provedeni kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije pripremljeno je sedam (7) uzoraka MgO (80%-tno taloženje).

Postignuti rezultati, tj. maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje) te primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida za sve ispitivane uzorke, prikazani su u tablici 2.3.

Svi prikazani rezultati predstavljaju prosjek većeg broja mjerenja.

TABLICA 2.3. Primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije i maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje) iz morske vode

| Broj uzorka | Sredstvo za ispiranje | Broj ispiranja dekantacijom | B | $B_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| | | | mas. % | |
| 1. | Zalužena destilirana voda pH = 12,50 + Destilirana voda pH = 6,18 | 3+2 | 0,0395 | 0,1271 |
| 2. | Zalužena destilirana voda pH = 12,50 + Destilirana voda pH = 5,30 | 3+2 | 0,0437 | 0,1406 |
| 3. | Zalužena destilirana voda pH = 11,50 + Destilirana voda pH = 5,18 | 3+2 | 0,0707 | 0,2275 |
| 4. | Destilirana voda pH = 5,55 + Zalužena destilirana voda pH = 11,50 | 2+3 | 0,0669 | 0,2153 |
| 5. | Destilirana voda pH = 4,81 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50 | 2+3 | 0,0497 | 0,1599 |
| 6. | Destilirana voda pH = 5,56 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50 | 3+2 | 0,0601 | 0,1934 |
| 7. | Bez ispiranja | – | 0,0858 | 0,2761 |

# 3. RASPRAVA

U eksperimentalnom dijelu završnog rada izvršeno je nestehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode uz dodatak 80% od stehiometrijske količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva. Svrha rada je utvrditi utjecaj korištenja kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije kako bi došlo do smanjenja masenog udjela $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevom oksidu.

Magnezijev oksid, dobiven iz morske vode, kao kvalitetan vatrostalni materijal (MgO se tali na $2823 \pm 40\ ^oC$, otporan je na djelovanje mnogih kiselina, kiselih plinova, baznih šljaki, a s ugljikom reagira tek iznad $1800\ ^oC$) u svom sastavu ne smije sadržavati $B_2O_3$ iznad 0,05 mas. %. To je prema N. Heasmanu[2] maksimalna granica do koje se magnezijev oksid dobiven iz morske vode može koristiti kao vatrostalni materijal koji ima dobru mehaničku otpornost i modul elastičnosti pri visokim temperaturama.

Tijekom reakcijskog taloženja:

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

bor koji je prisutan u morskoj vodi u masenoj koncentraciji $\gamma = 4{,}71\ mg\ dm^{-3}$ (Tablica 2.1.) adsorbira se na talog magnezijeva hidroksida te uzrokuje onečišćenje taloga s $B(OH)_3$. Tijekom procesa kalcinacije magnezijeva hidroksida adsorbirani bor prelazi u $B_2O_3$ i na taj način onečišćuje konačni proizvod.

Stoga nakon procesa sedimentacije slijedi proces ispiranja taloga magnezijeva hidroksida kako bi se uklonili ostaci neizreagiranog vapna, topljivih natrijevih i kalcijevih soli te adsorbirani bor. U tehnološkom procesu proizvodnje, ispiranje taloga magnezijeva hidroksida obavlja se u odgovarajućim praonicima. U laboratorijskim uvjetima ispiranje taloga magnezijeva hidroksida vrši se postupkom dekantacije korištenjem odgovarajućeg sredstva za ispiranje (destilirane i/ili zalužene destilirane vode). Ovaj rad je nastavak dosadašnjih ispitivanja[12,13] u svrhu iznalaženja optimalnog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije.

Cilj rada je odrediti učinkovitiji kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije, primjenjujući u prvim fazama procesa ispiranja destiliranu i/ili zaluženu destiliranu vodu odgovarajuće pH vrijednosti, mijenjajući pri tom redosljed korištenja sredstva za ispiranje kao i broj ispiranja pojedinim sredstvom za ispiranje kako bi se dobio kalcinirani magnezijev oksid što nižeg masenog udjela $B_2O_3$.

U tablici 2.3. prikazani su primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije te maseni udjel $B_2O_3$ u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje).

Pripremljeno je 7 uzoraka MgO (80%-tno taloženje) koji se međusobno razlikuju po redosljedu korištenja i broju ispiranja pojedinim sredstvom za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida u kombiniranom postupku tijekom dekantacije.

Ukoliko nije izvršeno ispiranje taloga magnezijeva hidroksida onda magnezijev oksid (uzorak 7) dobiven nestehiometrijskim 80%-tnim taloženjem sadrži povećani sadržaj $B_2O_3$ u iznosu od 0,2761 mas. %.

Rezultati ispitivanja pokazuju da je primjena zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 (uzorak 1, uzorak 2) u prvim fazama procesa ispiranja u kombiniranom postupku (3+2) učinkovitija u odnosu na zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 11,50 (uzorak 3). Iz postignutih rezultata je vidljivo da se sadržaj $B_2O_3$ u uzorku 1 smanjio za 54% u odnosu na sadržaj $B_2O_3$ u neispranom uzorku, dok se u uzorku 3 smanjio za 17%. Što je pH vrijednost destilirane vode u dvokratnom ispiranju veća (uzorak 1; pH = 6,18; uzorak 2; pH = 5,30) to je manji sadržaj $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevu oksidu.

Ukoliko se u kombiniranom postupku (3+2) u prvim fazama procesa ispiranja dekantacijom primijeni destilirana voda, a potom (2 puta) zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 (uzorak 6) sadržaj $B_2O_3$ u kalciniranom magnezijevu oksidu smanji se za oko 30% u odnosu na sadržaj $B_2O_3$ u neispranom uzorku ($B_2O_3$ = 0,1934 mas. %).

Iz postignutih rezultata, uspoređujući uzorak 2 i uzorak 6 koji se međusobno razlikuju po redosljedu korištenja sredstva za ispiranje, a također i po broju ispiranja pojedinim sredstvom za ispiranje, vidljivo je da u kombiniranom postupku (3+2) u prvim fazama procesa ispiranja svrsishodnije primijeniti zaluženu destiliranu vodu pH

vrijednosti 12,50, a nakon toga nastaviti dvokratno ispiranje svježom destiliranom vodom. Dakle, u kombiniranom postupku (3+2) korištenje destilirane vode u prvim fazama procesa ispiranja dekantacijom nije tako efikasno kao korištenje zaluženе destilirane vode povećane pH vrijednosti.

Ako broj ispiranja pojedinim sredstvom za ispiranje ostane isti, a promijeni se redosljed upotrijebljenog sredstva za ispiranje kombinirani način ispiranja (3+2) (uzorak 1) prelazi u kombinirani način ispiranja (2+3) (uzorak 5). Rezultati ispitivanja pokazuju da je takav način ispiranja zadovoljavajući te da je u prvim fazama ispiranja taloga magnezijeva hidroksida procesom dekantacije dovoljno dvokratno ispiranje destiliranom vodom.

U primjeni kombiniranog načina ispiranja (3+2) u postupku dekantacije u prvim fazama procesa ispiranja treba primijeniti zaluženu destiliranu vodu povećane pH vrijednosti 12,50, a potom nastaviti dvokratno ispiranje sa svježom destiliranom vodom, kako bi došlo do značajnije desorpcije ionskih oblika bora s površine taloga magnezijeva hidroksida iz morske vode.

U primjeni kombiniranog načina ispiranja (2+3) u postupku dekantacije u prvim fazama procesa ispiranja treba primijeniti destiliranu vodu, a potom višekratno (do 3 puta) ispiranje nastaviti zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

# 4. ZAKLJUČCI

- U postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2) u prvim fazama procesa ispiranja treba višekratno (do 3 puta) primijeniti zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 12,50, a potom nastaviti (2 puta) ispiranje svježom destiliranom vodom.

- U postupku dekantacije kombiniranim načinom (2+3) u prvim fazama procesa ispiranja treba dvokratno primijeniti svježu destiliranu vodu, a potom nastaviti višekratno (3 puta) ispiranje zaluženom destiliranom vodom povećane pH vrijednosti.

## 5. LITERATURA


1. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., URL: http://www.ktf-split.hr/bib/magnezijev_oksid.pdf (2011-12-08)
2. *N. Heasman*, New developments in seawater magnesia, Gas wärme International, **28** (1979) 392-397.
3. *M. A. Shand*, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
4. *O. V. Bonney*, Recovery of magnesium as magnesium hydroxide from seawater, U S Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9. Feb. 1982, Chem. Abstr. **96** (1982) 125-549.
5. *B. Petric, N. Petric*, Investigations of the rate of sedimentation of magnesium hydroxide obtained from sea water, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **19** (1980) 329-335.
6. *J. C. Hicks, S. Tangney*, Hight purity refractory magnesia from Irish sea, Ceram. Bull., **59** (1980) 711-714.
7. *R. Krstulović*, Tehnološki procesi anorganske industrije, Tehnološki fakultet u Splitu, Split, 1986., str. 99-106.
8. *N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin*, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, Kovine Zlitine Tehnologije, **33** (1999) 473-478.
9. *V. Martinac, M. Labor, N. Petric, N. Arbunić*, Sedimentation of magnesium hydroxide in seawater and its effects on plant capacity, Indian J. Mar. Sci., **26** (1997) 335-340.
10. *N. P. Cheremisinoff*, Handbook of water and wastewater treatment technologies, Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002., str. 268-334.
11. *F. Culkin*, The major constituents of sea water, in: Chemical Oceanography, Eds. J. P. Riley, G. Skirow, Vol. 1., Academic Press, London, 1975., str. 136-151.
12. *Lj. Hackstock*, Utjecaj načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida iz morske vode u postupku dekantacije na sadržaj $B_2O_3$ i CaO, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2011.
13. *T. Vrdoljak*, Ispiranje taloga $Mg(OH)_2$ iz morske vode u postupku dekantacije, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012.