Primjena ultrazvuka pri dobivanju magnezijeva hidroksida iz morske vode

Herceg, Matea

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:227951

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

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

PRIMJENA ULTRAZVUKA PRI DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

ZAVRŠNI RAD

MATEA HERCEG

Matični broj 1259

Split, listopad 2018.

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

PRIMJENA ULTRAZVUKA PRI DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

ZAVRŠNI RAD

MATEA HERCEG

Matični broj 1259

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ACADEMIC UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

APPLICATION OF ULTRASOUND FOR OBTAINING MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SEAWATER

BACHELOR THESIS

MATEA HERCEG

Parent number: 1259

Split, October 2018

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 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017. god.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor
Pomoć pri izradi: dr. sc. Jelena Jakić

PRIMJENA ULTRAZVUKA PRI DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

Matea Herceg, broj indeksa 1259

Sažetak:
Tehnološki postupak dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode, koji je razvijen prije 50 godina, zauzima značajno mjesto među kemijskim postupcima dobivanja. Magnezijev hidroksid nalazi široku primjenu u različitim granama kemijske industrije, a u novije vrijeme i u području nanotehnologije. U ovom radu, uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta, cilj je bio dobiti talog magnezijeva hidroksida veličine čestica nanometra. Dobiveni talog magnezijeva hidroksida karakteriziran je određivanjem raspodjele veličine čestica metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm, te SEM analizom. Rezultati ukazuju da primijenjeni eksperimentalni uvjeti ultrazvuka (amplituda 25%/60 min.) nisu dovoljni da bi se dobio magnezijev hidroksid veličine čestica nanometra.

Ključne riječi: nestehiometrijsko taloženje, magnezijev hidroksid, ultrazvuk, nanočestice

Rad sadrži: 42 stranice, 16 slika, 3 tablice, 13 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 31.10.2018.

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
Academic 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. 03. (November 29th 2017).

Mentor: Ph. D. Miroslav Labor, associate prof.
Technical assistance: Ph. D. Jelena Jakić

APPLICATION OF ULTRASOUND FOR OBTAINING MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SEAWATER

Matea Herceg, parent number 1259

Abstract:
The technological process of obtaining the magnesium hydroxide from seawater, which has been developed for over 50 years, has a significant place among the chemical processes of preparation. Magnesium hydroxide is widely used in various branches of the chemical industry, and recently in the field of nanotechnology. The purpose of this paper is to obtain magnesium hydroxide, with nm particle size by using the high intensity ultrasound. Magnesium hydroxide obtained was characterized by determining particle size distribution in the range of 20 nm to 2 mm by laser scattering method and SEM analysis. The results indicate that experimental conditions of ultrasound (25% amplitude/60 min.) is not sufficient to obtain the magnesium hydroxide with nm particle size.

Keywords: substoichiometric precipitation, magnesium hydroxide, ultrasound, nanoparticles

Thesis contains: 42 pages, 16 figures, 3 tables, 13 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: October 31st 2018

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 izv. prof. dr. sc. Miroslava Labora, u razdoblju od srpnja do rujna 2018. godine.

Zahvala:

Veliku zahvalnost, ovim putem, želim uputiti izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju tijekom izrade završnog rada.

Posebno se zahvaljujem svojoj obitelji na razumijevanju i pruženoj podršci tijekom cijelog studija koji su vjerovali u mene i onda kada ja nisam.

Matea Herceg

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Izvršiti nestehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida. Dodatak dolomitnog vapna kao taložnog sredstva iznosi 80% od stehiometrijski potrebne količine.

Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida izvršiti 5 puta destiliranom vodom u postupku dekantacije.

Nakon zadnjeg ispiranja u suspenziju magnezijeva hidroksida uroniti sondu ultrazvučnog generatora u svrhu dobivanja nanočestica.

Uvjeti rada ultrazvučnog generatora:

amplituda = 25%, vrijeme = 60 min, snaga = 96 W.

Radi usporedbe pripremiti uzorak magnezijeva hidroksida bez uporabe ultrazvuka.

Dobivenim uzorcima magnezijeva hidroksida odrediti:

- raspodjelu veličina čestica i
- SEM analizu dobivenog praha magnezijeva hidroksida.

SAŽETAK:

Tehnološki postupak dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode, koji je razvijen prije 50 godina, zauzima značajno mjesto među kemijskim postupcima dobivanja. Magnezijev hidroksid nalazi široku primjenu u različitim granama kemijske industrije, a u novije vrijeme i u području nanotehnologije. U ovom radu, uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta, cilj je bio dobiti talog magnezijeva hidroksida veličine čestica nanometra. Dobiveni talog magnezijeva hidroksida karakteriziran je određivanjem raspodjele veličine čestica metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm, te SEM analizom. Rezultati ukazuju da primijenjeni eksperimentalni uvjeti ultrazvuka (amplituda 25% /60 min.) nisu dovoljni da bi se dobio magnezijev hidroksid veličine čestica nanometra.

Ključne riječi: nestehiometrijsko taloženje, magnezijev hidroksid, ultrazvuk, nanočestice

ABSTRACT:

The technological process of obtaining the magnesium hydroxide from seawater, which has been developed for over 50 years, has a significant place among the chemical processes of preparation. Magnesium hydroxide is widely used in various branches of the chemical industry, and recently in the field of nanotechnology. The purpose of this paper is to obtain magnesium hydroxide, with nm particle size by using the high intensity ultrasound. Magnesium hydroxide obtained was characterized by determining particle size distribution in the range of 20 nm to 2 mm by laser scattering method and SEM analysis. The results indicate that experimental conditions of ultrasound (25% amplitude/60 min.) is not sufficient to obtain the magnesium hydroxide with nm particle size.

Keywords: substoichiometric precipitation, magnesium hydroxide, ultrasound, nanoparticles

SADRŽAJ

UVOD …….. 1

1. OPĆI DIO ……..……. 3

1.1. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE …… 4

1.1.1. Predobrada morske vode …… 4

1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida ……. 5

1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida …….. 5

1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode …….. 6

1.1.5. Obrada taloga magnezijeva hidroksida …….. 7

1.2. NANOTEHNOLOGIJA …… 8

2. EKSPERIMENTALNI DIO …… 9

2.1. ANALIZA MORSKE VODE …….. 10

2.1.1. Određivanje kalcija u morskoj vodi …….. 10

2.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi ……. 11

2.1.3. Određivanje slobodnog CO_2 u morskoj vodi ……. 12

2.1.4. Određivanje bora u morskoj vodi…… 13

2.1.4.1. Princip rada pH-metra SevenCompact^{TM} S220 …….. 15

2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE ..... DOLOMITNIM VAPNOM ……... 16

2.2.1. Izvedba eksperimenta …… 16

2.2.1.1. Predobrada morske vode …… 16

2.2.1.2. Priprema dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode …… 17

2.2.1.3. Izračunavanje mase dolomitnog vapna potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode……..……..... 18
2.2.1.4. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode dolomitnim vapnom……. 20
2.2.1.5. Dobivanje nanočestica taloga magnezijeva hidroksida …….. 21
2.3. KARAKTERIZACIJA PRAHA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA …… 22
2.3.1. Određivanje kemijskog sastava praha …….. 22
2.3.2. Određivanje raspodjele veličina čestica praha magnezijeva hidroksida …… 22
2.3.3. SEM analiza praha magnezijeva hidroksida …….. 24
3. REZULTATI …… 25
4. RASPRAVA …… 36
5. ZAKLJUČCI …… 39
6. LITERATURA …… 41

UVOD

Zadnjih desetljeća nanotehnologija i nanomaterijali postali su nezaobilazna tema među istraživačima. Područje nanotehnologije pruža nove mogućnosti u razvoju materijala budući da čestice materijala veličine od 1-100 nm imaju drugačija svojstva u odnosu na čestice istog materijala makro i mikro veličine.

Prah magnezijeva hidroksida čije su čestice veličine nanometra može se uporabiti u različite svrhe: kao sredstvo za neutralizaciju otpadnih voda, sredstvo za desulfuriranje dimnih plinova, kao aditiv za očuvanje hrane te kao punilo u polimernim materijalima.

Zadatak ovog rada je primijeniti ultrazvuk visokog intenziteta u suspenziji magnezijeva hidroksida pri njegovu dobivanju iz morske vode kako bi se pripravio prah magnezijeva hidroksida dimenzija reda veličine nanometra.

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

Karakterizacija dobivenog praha magnezijeva hidroksida izvršena je određivanjem raspodjele veličina čestica i SEM analizom.

1. OPĆI DIO

1.1. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

Tehnološki proces[1-4] dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode može se podijeliti na nekoliko uzastopnih faza:

- predobrada morske vode,
- taloženje magnezijeva hidroksida,
- sedimentacija magnezijeva hidroksida,
- neutralizacija otpadne morske vode i
- obrada taloga magnezijeva hidroksida.

1.1.1. Predobrada morske vode

Pod predobradu morske vode podrazumijevaju se sljedeće faze:

- uklanjanje krutih onečišćenja prolaskom morske vode kroz sita
- uklanjanje pijeska pomoću filtara i mikroorganizama pomoću sterilizatora
- kloriranje morske vode da se spriječi obraštaj (rast morske flore i faune) u cjevovodima koje dovode morsku vodu do postrojenja, a time i njihovo začepljenje
- dekarbonizacija morske vode, tj. uklanjanje karbonantnih (CO_3^{2-}) i hidrogenkarbonatnih (HCO_3^-) iona dodatkom sulfatne kiseline dok se ne postigne pH vrijednost morske vode u granicama od 3,8 – 4. Pri tom pH karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni prelaze u CO_2 koji ostaje otopljen u morskoj vodi. U svrhu uklanjanja CO_2, zakiseljena morska voda se provodi kroz desorpcijski toranj u protustruji s komprimiranim zrakom ili inertnim plinom. Struja zraka (inertnog plina) raspršuje kapljice morske vode i odnosi CO_2 u atmosferu, a morska voda izlazi na dnu kolone i ide dalje u proces.
- bistrenje, odnosno hidroobrada, gdje se uklanjaju suspendirane čvrste čestice (Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2) ukoliko se morska voda crpi u blizini riječnih ušća.

1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida

Taloženje magnezijeva hidroksida odvija se u odgovarajućim reaktorima. Dodatkom taložnog sredstva (dolomitnog vapna ili vapna iz vapnenca) dolazi do kemijske reakcije između magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva, prema sljedećim reakcijama:

- Dodatkom vapna iz vapnenca, kemijska reakcija je sljedeća:

$$2CaO(s) + 2H_2O(l) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) = 2Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (1)$$

- Dodatkom dolomitnog vapna, kemijska reakcija je sljedeća:

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

Taloženje magnezijeva hidroksida može se odvijati uz dodatak manje količine taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne pa se u tom slučaju govori o nestehiometrijskom (eng. *substoichiometric*) taloženju ili uz dodatak veće količine taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne pa se u tom slučaju govori o prestehiometrijskom (eng. *overstoichiometric*) taloženju.

Mehanizam nastajanja taloga magnezijeva hidroksida se dijeli u 2 faze koje su određene koncentracijama Mg^{2+} i Ca^{2+} iona:

- otapanje kalcijeva hidroksida
- nastajanje magnezijeva hidroksida

Ukupna brzina nastajanja taloga ovisi o najsporijoj fazi procesa, a ispitivanja su pokazala da ista opada s porastom veličine čestica korištenog dolomitnog vapna, tj. brzina taloženja je ograničena brzinom otapanja taložnog sredstva.

1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida

Suspenzija magnezijeva hidroksida pumpama se prebacuje iz reaktora u taložnik. To su okrugli bazeni određenog promjera i dubine. Magnezijev hidroksid je teško topljiv, bijeli talog te ostaje na dnu taložnika, dok se bistri sloj preljeva preko rubova taložnika i nakon obrade ponovno pušta u more. Ovo je najosjetljivija faza tehnološkog procesa,

zbog velikog broja molekula koji se adsorbiraju na talog, te sam proces dugo traje. Sedimentaciju koloidnih čestica karakterizira kinetička (sedimentacijska) i koagulacijska (agregacijska) stabilnost. Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije dok je koagulacijska stabilnost funkcija elektrokinetičkog (ζ) potencijala. Smanjenjem vrijednosti (ζ) potencijala čestica je nestabilnija i sedimentira. U stanju ζ = 0, čestice se nesmetano talože jer nema razlike potencijala između koloidne čestice i disperzne sredine. To stanje predstavlja izoelektričnu točku. Sedimentacija se vrši pri uvjetima laminarnog strujanja, pa vrijedi Stokesov zakon:

$$v = \frac{g \cdot d_s^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)}{18 \cdot \mu} \tag{3}$$

gdje je:

v − brzina sedimentacije, m s^{-1}

g − gravitacijsko ubrzanje, m s^{-2}

d_s − promjer čestice, m

ρ_s − gustoća čestice, kg m^{-3}

ρ_l − gustoća kapljevine, kg m^{-3}

μ − viskoznost, Pa s

Što je čestica većeg promjera i što joj je gustoća veća to će brže padati. Porastom veličine čestice, opada kinetička (sedimentacijska) stabilnost koloidnog sustava. Snažno miješanje otopine dovodi do brže raspodjele i izmješanosti reaktanata. Dodatkom odgovarajućih koagulirajućih sredstava (anionskih flokulanata) pospješuje se brzina sedimentacije magnezijeva hidroksida. Oni neutraliziraju ζ-potencijal te omogućuju okrupnjavanje čestica, zbog čega raste i brzina padanja čestica ($v \sim d_s^2$). Optimalno vrijeme, obzirom na potpunost reakcije, je oko 30 min.

1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode

Tijekom sedimentacije preko rubova taložnika prelijeva se otpadna morska voda koja se prije vraćanja u more, radi ekoloških razloga, neutralizira dodatkom konc. kloridne kiseline. Reakcija je sljedeća:

$Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l)$ (4)

Neutralizacija se obavlja do postizanja pH vrijednosti oko (8,0 – 8,2), što odgovara pH vrijednosti morske vode. Pri nestehiometrijskom 80%-tnom taloženju potrebna je znatno manja količina kloridne kiseline koja iznosi 1,1 g konc. HCl / kg MgO.[5]

1.1.5. Obrada taloga magnezijeva hidroksida

Obrada taloga magnezijeva hidroksida ovisi o njegovoj konačnoj namjeni. Ukoliko se želi dobiti visokovatrostalni magnezijev oksid, talog magnezijeva hidroksida se žari pri 950 ^{o}C pri čemu nastaje „kaustični magnezijev oksid“, koji procesom sinteriranja pri visokim temperaturama (>1750 ^{o}C) prelazi u periklas, tj. vatrostalni magnezijev oksid. Ako se želi dobiti metalni magnezij talog magnezijeva hidroksida prevodi se u bezvodni magnezijev klorid i podvrgava procesu elektrolize.

U svrhu dobivanja nanočestica talog magnezijeva hidroksida tretira se primjenom ultrazvuka visokog intenziteta.[6] Ultrazvučni uređaji velike snage najčešće djeluju s rasponom frekvencija od 20 do 100 kHz. Princip rada ultrazvuka velike snage temelji se na pretvaranju električne energije u ultrazvuk velike snage s visokim amplitudama.

Ultrazvuk tako visokog intenziteta može uzrokovati fizičke promjene materijala te određene kemijske reakcije u materijalima na kojima je primijenjen. Ultrazvuk pokreće generator koji pretvara napon istosmjerne struje u visoke frekvencije od oko 25 kHz (25 000 ciklusa po sekundi) električne energije. Pomoću ultrazvučnih pretvarača, uglavnom piezoelektričnih, električna energija pretvara se u energiju zvuka. U nastalom električnom polju piezoelektrični kristali se šire i kontrahiraju. Uslijed privlačenja polariziranih molekula dolazi do pojave mehaničkih vibracija koje se pojačavaju na pojačalu te se ultrazvučni valovi emitiraju sondom u medij. Prolaskom ultrazvučnog vala kroz medij dolazi do nastanka longitudinalnih valova što dovodi do stvaranja promjenjivih kompresija i ekspanzija tlaka.

Dobiveni talog magnezijeva hidroksida nakon tretiranja s ultrazvukom suši se u sušioniku pri 105 °C.

1.2. NANOTEHNOLOGIJA

Zadnjih desetljeća nanotehnologija i nanometerijali sve više zaokupljaju interes među znanstvenicima i vrlo su živo područje istraživanja u svijetu. Velika zainteresiranost prema nanotehnologiji leži u novim mogućnostima koje ovo područje donosi u medicini, zaštiti okoliša, informacijsko-komunikacijskim tehnikama, kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te kozmetici.[7] U širem smislu pojam „nanotehnologija“ uključuje istraživanje i razvoj tehnologija i novih svojstava struktura s dimenzijama na nanoskali (1 do 100 nm).[8]

Ono što nanomaterijale čini jedinstvenima je njihovo različito ponašanje u usporedbi s makromaterijalima istog sastava. Te razlike proizlaze iz promjena fizikalnih i kemijskih svojstava zbog reduciranja veličine od makro i mikro na nano. Iz navedenog proizilazi i njihova jedinstvena primjena u mnogim komercijalnim i tehnološkim područjima.[9] Smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu) pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao npr. katalizatori ili kao punila i ojačavala u kompozitnim materijalima.[7]

Nanokeramički prašci[7] uske raspodjele veličine čestica i visoke čistoće omogućuju:

- dobivanje uređenih struktura i uniformnih poredaka
- sinteriranje pri nižim temperaturama i
- proizvodnju dobro kontroliranih proizvoda za mikroelektroniku, magnetnu pohranu podataka, različite kemijske primjene.

Područje nanotehnike[7] može se podijeliti na tri dijela:

- Prvoj skupini pripadaju nanomaterijali – to su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm (nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine
- Drugu skupinu čine nanoalati (alati i tehnike za sintezu nanomaterijala)
- Treći dio pripada nanouređajima (naprave na nanoskali važne u mikroelektronici i optoelektronici).

Uz golem tržišni potencijal oni donose i nove rizike zbog negativnog utjecaja nanočestica na žive organizme, ljudsko zdravlje i okoliš.[10,11]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. 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 potenciometrijskom titracijom.

2.1.1. 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^3destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12,00-13,00 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:

$$CaO = \frac{B \cdot 0{,}005 \cdot f \cdot r \cdot M(CaO)}{1000}\ ,\ g\ dm^{-3} \qquad (5)$$

gdje je:

B − cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA utrošeni za titraciju CaO
f − faktor 0,05 mol dm^{-3} EDTA
r – razrijeđenje
M(CaO) − molarna masa CaO

Primjer proračuna:

B = 1,29 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,0151

r = 200

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

$$CaO = \frac{1,29 \cdot 0,05 \cdot 1,0151 \cdot 200 \cdot 56,08}{1000} = 0,7344 \text{ g dm}^{-3}$$

2.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi

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

Postupak rada:

U 5 cm^3 morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se 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:

$$MgO = \frac{(A\text{-}B) \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(MgO)}{1000}, \text{ g dm}^{-3} \qquad (6)$$

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 = 6,94 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

B = 1,29 cm^3 0,05 mol dm^{-3} EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,0151

r = 200

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

$$MgO = \frac{(6,94 - 1,29) \cdot 0,05 \cdot 1,0151 \cdot 200 \cdot 40,32}{1000} = 2,3125 \text{ g } dm^{-3}$$

2.1.3. 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 ružičaste 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 (7)

Primjer proračuna:

Analiza morske vode prije propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen 0,05 mol dm^{-3} NaOH = 1,45 cm^3 (srednja vrijednost tri mjerenja)

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

1,45 cm^3 0,05 mol dm^{-3} NaOH ~ x mg CO_2

x = 3,19 mg CO_2 /200 cm^3 morske vode = 15,95 mg CO_2 /dm^3 = 0,01595 g CO_2 /dm^3

Analiza morske vode nakon propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen 0,05 mol dm^{-3} NaOH = 0,85 cm^3 (srednja vrijednost tri mjerenja)

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

0,85 cm^3 0,05 mol dm^{-3} NaOH ~ x mg CO_2

x = 1,87 mg CO_2/200 cm^3 morske vode = 9,35 mg CO_2/dm^3 = 0,00935 g CO_2/dm^3

Smanjenje količine CO_2 u morskoj vodi:

15,95 – 9,35 = 6,6 mg CO_2/dm^3 morske vode = 0,0066 g CO_2/dm^3 morske vode

2.1.4. 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 SevenCompactTM S220) uz korištenje kombinirane elektrode. Koeficijent varijacije ove metode[12] 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 0,5-1,0 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 snižava 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:

$$B = \frac{(A - C) \cdot 0{,}0231 \cdot f \cdot M(B)}{a}, \quad \text{mg dm}^{-3} \qquad (8)$$

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)

Primjer proračuna:

A = 1,717 cm^3 0,0231 mol dm^{-3} NaOH (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,0909

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

a = 100 cm^3 morske vode

$$B = \frac{1{,}717 \cdot 0{,}0231 \cdot 1{,}0909 \cdot 10{,}82 \cdot 1000}{100} = 4{,}68 \text{ mg dm}^{-3} = 4{,}68 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

2.1.4.1. Princip rada pH-metra SevenCompact™ S220



Slika 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 uzete s lokacije Oceanografskog instituta prikazani su u tablici 1.

TABLICA 1. Kemijski sastav morske vode

Komponenta	CaO	MgO	CO_2	B
γ / g dm^{-3}	0,7344	2,3125	0,016	$4{,}68 \cdot 10^{-3}$

2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE DOLOMITNIM VAPNOM

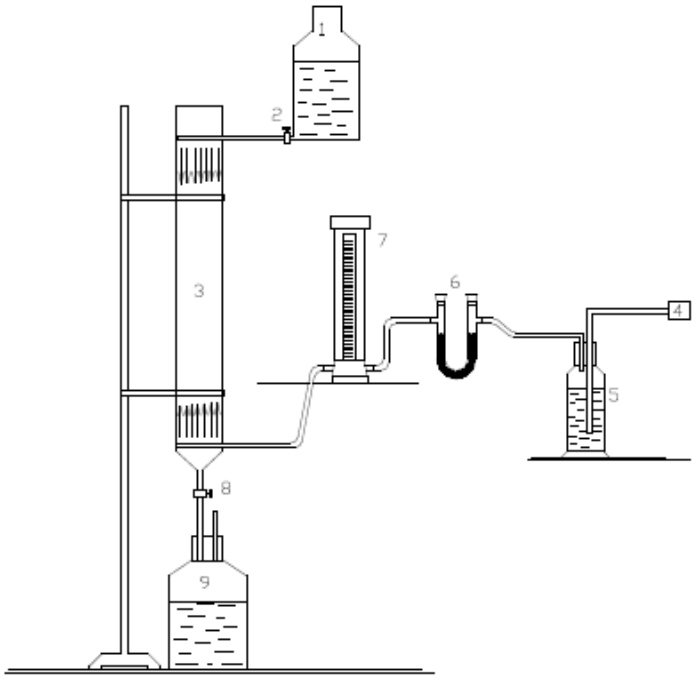
2.2.1. Izvedba eksperimenta

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 SevenCompactTM 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.

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 se spriječi 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).



Slika 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

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 2.1.3.).

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

Prije reakcije taloženja obavlja se kalcinacija dolomita prema reakciji:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3(s) \rightarrow CaO \cdot MgO(s) + CO_2(g) \qquad (9)$$

Proces kalcinacije potrebno je voditi tako da dođe do potpunog raspada karbonata prema reakciji (9), 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 u trajanju 5 sati.

Kemijska analiza kalciniranog dolomita prikazana je u tablici 2.

TABLICA 2. Kemijska analiza dolomitnog vapna

Sastojak	Maseni udjel mas. %
MgO	40,69
CaO	59,03
SiO_2	0,1083
Fe_2O_3	0,0705
Al_2O_3	0,0925

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 (2), 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:

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

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:

$MgO = 2{,}3125\ g\ dm^{-3}$.

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 ≈ 2,3125

x = 3,2164 g CaO je potrebno za taloženje MgO iz 1 dm^3 morske vode

1 g žarenog dolomita ≈ 0,5903 g CaO

x ≈ 3,2164

x = 5,4488 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 5,4488 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:

$m = 5{,}4488 \cdot 0{,}8 \cdot 2 = 8{,}7181\ g$

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[13] 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[13] 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, asuspenzija se ostavi da sedimentira. Masa magnezijeva hidroksida koja se dodatkom 8,7181 g dolomitnog vapna (za 80%-tno taloženje) taloži može se izračunati na sljedeći način:

$8{,}7181 \cdot 0{,}5903 = 5{,}1463$ g CaO

$8{,}7181 \cdot 0{,}4069 = 3{,}5474$ g MgO

CaO iz dolomita ≈ MgO iz morske vode

56,08 ≈ 40,32

x ≈ 5,1463

x = 3,7001 g MgO

Dakle, CaO iz ovog uzorka dolomitnog vapna može istaložiti 3,7001 g MgO iz 2 dm^3 morske vode.

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

Ukupno MgO = 3,7001 + 3,5474 = 7,2475 g

$$MgO \approx Mg(OH)_2$$
$$40{,}32 \approx 58{,}32$$
$$x \approx 7{,}2475$$

$$x = 10{,}4829 \text{ g } Mg(OH)_2$$

Dakle, masa taloga magnezijeva hidroksida koji sedimentira pri 80%-tnom taloženju iz 2 dm^3 morske vode iznosi 10,4829 g.

2.2.1.5. Dobivanje nanočestica taloga magnezijeva hidroksida

Nakon sedimentacije taloga magnezijeva hidroksida vrši se dekantacija i talog magnezijeva hidroksida 5 puta ispire destiliranom vodom.
Nakon završenog ispiranja u suspenziju magnezijeva hidroksida unosi se sonda ultrazvuka HIELSCHER UP 400St pri radnim uvjetima:

- amplituda = 25%,
- vrijeme = 30 min,
- snaga = 96 W.

U svrhu izdvajanja taloga vrši se centrifugiranje na uređaju TEHTNICA LC-320 pri brzini od 3000 okr./min u trajanju 5 min.

Radi usporedbe pripremljen je i uzorak taloga magnezijeva hidroksida bez uporabe ultrazvuka. Uzorak je nakon dekantacije i ispiranja 5 puta destiliranom vodom, filtriran na većem broju lijevaka (filtar papir plava vrpca) da se odstrani kapljevita faza.

Talozi koji ostaju nakon ispiranja na lijevcima i nakon centifugiranja se prenose na satna stalakca i suše u sušioniku pri 105 °C, a zatim se usitne mljevenjem u mikro mlinu (“pulverisette 0” – njemačke tvrtke Fritsch) .

U radu su, dakle, pripremljena dva uzorka magnezijeva hidroksida:

- Uzorak 1 – bez uporabe ultrazvučnog generatora
- Uzorak 2 – uz uporabu ultrazvučnog generatora

2.3. KARAKTERIZACIJA PRAHA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

2.3.1. Određivanje kemijskog sastava praha

Uzorci magnezijeva hidroksida žareni su pri 950 ^{o}C u trajanju 5 sati te im je određen kemijski sastav s obzirom na MgO, CaO, sadržaj bora kao i gubitak žarenja.
Prikazani rezultati predstavljaju prosjek većeg broja mjerenja.

Gubitak žarenja ispitivanih uzoraka iznosio je 32,44 mas. %.

Dobiveni MgO imao je sljedeći kemijski sastav:
MgO = 96,62 mas. %; CaO = 3,07 mas. %; B = 0,0829 mas. %

Koristeći navedene podatke izračunat je kemijski sastav magnezijeva hidroksida dobivenog (80%-tnim taloženjem) iz morske vode. Rezultati su prikazani u tablici 3.

TABLICA 3. Kemijski sastav magnezijeva hidroksida (80%-tno taloženje) iz morske vode

Sastojak	CaO	MgO	B	g.ž.
mas. %	2,07	65,28	0,0560	32,44

2.3.2. Određivanje raspodjele veličina čestica praha magnezijeva hidroksida

Raspodjela veličina čestica praha magnezijeva hidroksida za Uzorak 1 i Uzorak 2 izvršena je na analizatoru veličina čestica „Mastersizer 2000“ na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu u Laboratoriju za sintezu novih materijala.

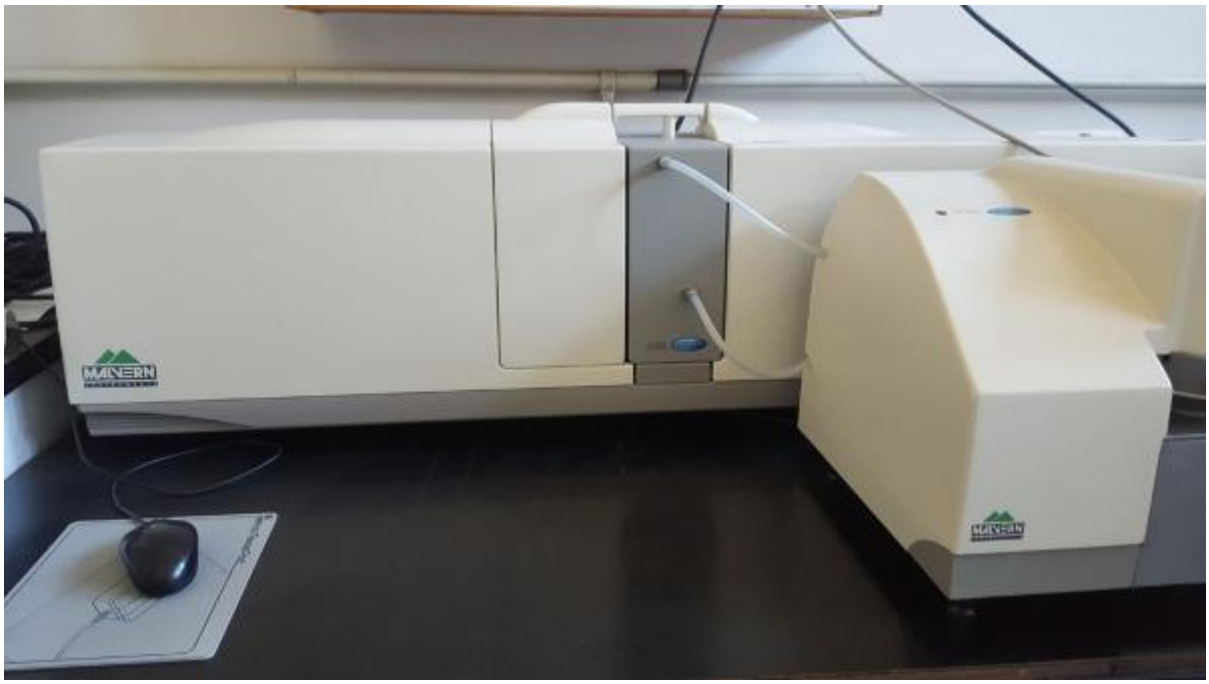
Uređaj služi za mjerenje raspodjele veličina čestica metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm.

Analiza raspodjele veličina čestica laserskom difrakcijom temelji se na činjenici da čestice prilikom prolaska kroz izvor svjetlosti (lasersku zraku) raspršuju svjetlost pod određenim kutevima koji izravno ovise o veličini čestica.

Kut pod kojim čestica raspršuje svjetlost logaritamski raste sa smanjenjem veličine čestica. Intenzitet raspršene svjetlosti također ovisi o veličini čestica.

Čestice velikih dimenzija raspršuju svjetlost pod malim kutevima, ali sa visokim intenzitetom, dok čestice malih dimenzija svjetlost raspršuju pod širim kutevima ali s manjim intenzitetom.

Uređaj za određivanje veličina čestica (Slika 3.) sastoji se od lasera kao izvora svjetlosti točno definirane valne duljine, detektora koji mjere intenzitet raspršene svjetlosti pod raznim kutevima te dobavne jedinice koja je odgovorna za raspršenje i ravnomjernu raspodjelu čestica u mjernoj ćeliji.



Slika 3. Uređaj za određivanje raspodjele veličina čestica

Uređaj se koristi za određivanje raspodjele veličina čestica koje se nalaze raspršene u tekućini (voda ili organsko otapalo) metodom raspršenja laserskog svjetla prema Mie teoriji. Koristi se za čestice različitih oblika, disperziteta, gustoće i podrijetla (organske, anorganske, kristalne, amorfne, itd.). Potrebno je znati refrakcijski indeks materijala za

ispitivane čestice. Hydro 2000S je vanjska jedinica za kontinuirani protok uzorka kroz protočnu ćeliju. Ima ugrađen ultrazvuk za razbijanje agregata, računalnu kontrola protoka, ispiranja i čišćenja ćelije.

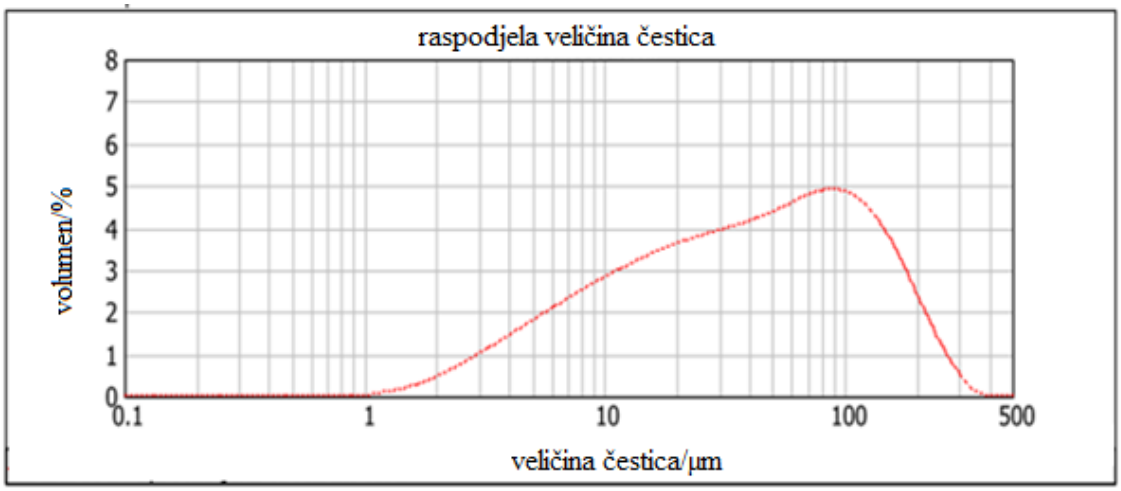
2.3.3. SEM analiza praha magnezijeva hidroksida

Mikrostruktura uzoraka magnezijeva hidroksida promatrana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) tipa JEOL JSM-7000F, optičke rezolucije 1,2 nm. Uzorci su snimljeni u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku 10^{-4} – 10^{-6} mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30 - 60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjera 5-10 nm.

3. REZULTATI

Rezultati određivanja raspodjele veličina čestica za Uzorak 1 i Uzorak 2 prikazani su na slikama od 4 do 12.



Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00
0.109	0.00
0.119	0.00
0.129	0.00
0.141	0.00
0.153	0.00
0.167	0.00
0.182	0.00
0.198	0.00
0.215	0.00
0.234	0.00
0.255	0.00
0.278	0.00
0.303	0.00
0.330	0.00
0.359	0.00
0.391	0.00
0.425	0.00

Size (µm)	Volume In %
0.425	0.00
0.463	0.00
0.504	0.00
0.549	0.00
0.598	0.00
0.651	0.00
0.709	0.00
0.772	0.00
0.841	0.00
0.916	0.00
0.997	0.00
1.086	0.02
1.182	0.05
1.287	0.06
1.402	0.08
1.526	0.11
1.662	0.14
1.810	0.18

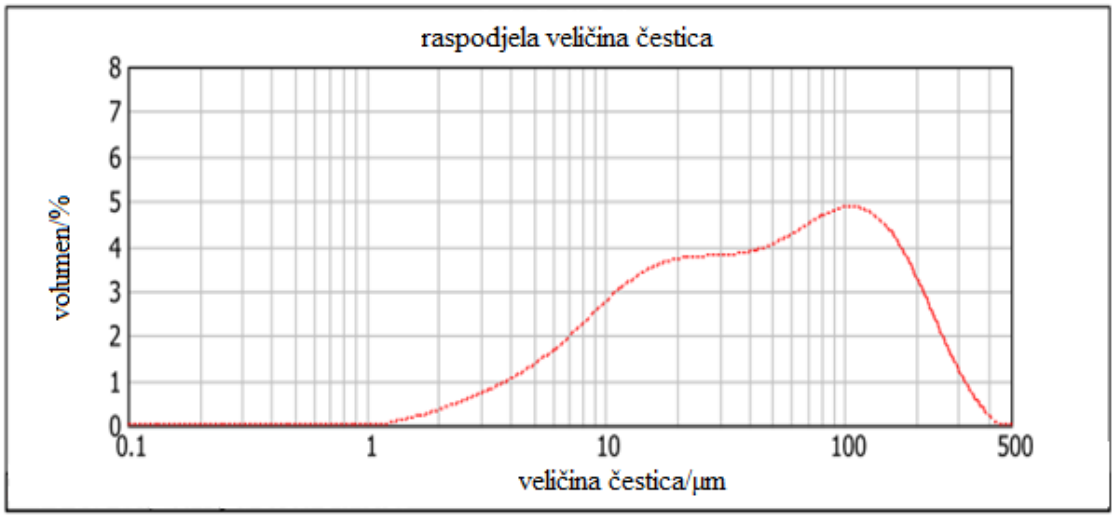
Size (µm)	Volume In %
1.810	0.23
1.971	0.28
2.146	0.34
2.337	0.40
2.545	0.46
2.771	0.53
3.017	0.60
3.285	0.67
3.577	0.74
3.895	0.82
4.242	0.89
4.619	0.97
5.030	1.04
5.477	1.11
5.964	1.19
6.494	1.26
7.071	1.33
7.700	

Size (µm)	Volume In %
7.700	1.40
8.384	1.47
9.130	1.54
9.941	1.60
10.825	1.66
11.788	1.72
12.836	1.78
13.977	1.84
15.219	1.89
16.572	1.94
18.046	1.99
19.650	2.03
21.397	2.07
23.299	2.11
25.371	2.14
27.626	2.18
30.082	2.21
32.757	

Size (µm)	Volume In %
32.757	2.25
35.669	2.28
38.840	2.32
42.293	2.37
46.053	2.41
50.147	2.47
54.606	2.52
59.460	2.58
64.747	2.63
70.503	2.68
76.771	2.72
83.596	2.74
91.028	2.74
99.121	2.70
107.933	2.64
117.529	2.54
127.978	2.39
139.356	

Size (µm)	Volume In %
139.356	2.22
151.745	2.01
165.236	1.78
179.926	1.54
195.922	1.28
213.340	1.03
232.307	0.79
252.960	0.58
275.450	0.40
299.938	0.22
326.604	0.09
355.640	0.04
387.258	0.00
421.687	0.00
459.177	0.00
500.000	

Slika 4. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 1



Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00
0.109	0.00
0.119	0.00
0.129	0.00
0.141	0.00
0.153	0.00
0.167	0.00
0.182	0.00
0.198	0.00
0.215	0.00
0.234	0.00
0.255	0.00
0.278	0.00
0.303	0.00
0.330	0.00
0.359	0.00
0.391	0.00
0.425	0.00

Size (µm)	Volume In %
0.425	0.00
0.463	0.00
0.504	0.00
0.549	0.00
0.598	0.00
0.651	0.00
0.709	0.00
0.772	0.00
0.841	0.00
0.916	0.00
0.997	0.00
1.086	0.00
1.182	0.03
1.287	0.05
1.402	0.07
1.526	0.10
1.662	0.13
1.810	0.17

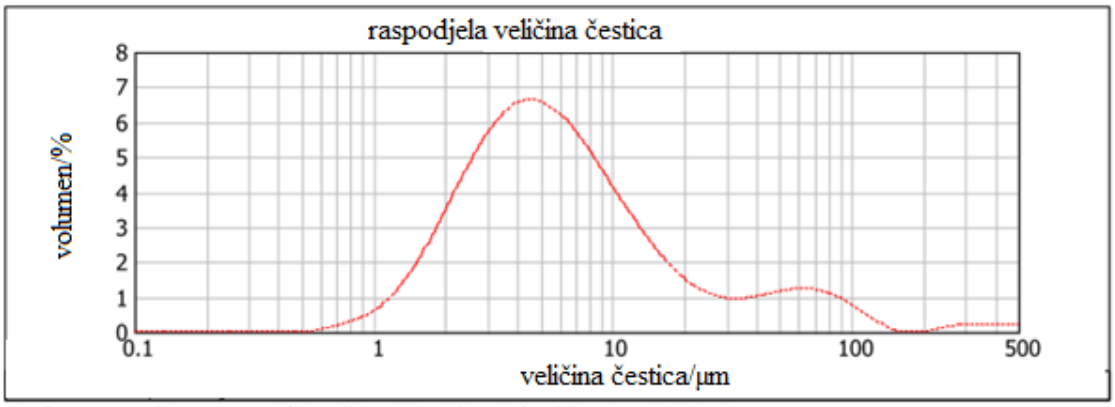
Size (µm)	Volume In %
1.810	0.17
1.971	0.20
2.146	0.24
2.337	0.29
2.545	0.33
2.771	0.37
3.017	0.42
3.285	0.47
3.577	0.52
3.895	0.58
4.242	0.64
4.619	0.71
5.030	0.79
5.477	0.87
5.964	0.96
6.494	1.05
7.071	1.15
7.700	1.25

Size (µm)	Volume In %
7.700	1.25
8.384	1.36
9.130	1.47
9.941	1.57
10.825	1.67
11.788	1.76
12.836	1.84
13.977	1.91
15.219	1.97
16.572	2.01
18.046	2.05
19.650	2.07
21.397	2.09
23.299	2.10
25.371	2.10
27.626	2.11
30.082	2.11
32.757	2.12

Size (µm)	Volume In %
32.757	2.12
35.669	2.13
38.840	2.16
42.293	2.19
46.053	2.22
50.147	2.27
54.606	2.33
59.460	2.39
64.747	2.46
70.503	2.52
76.771	2.59
83.596	2.65
91.028	2.69
99.121	2.71
107.933	2.71
117.529	2.69
127.978	2.62
139.356	2.52

Size (µm)	Volume In %
139.356	2.52
151.745	2.39
165.236	2.21
179.926	2.01
195.922	1.78
213.340	1.54
232.307	1.29
252.960	1.04
275.450	0.80
299.938	0.59
326.604	0.40
355.640	0.25
387.258	0.13
421.687	0.02
459.177	0.00
500.000	

Slika 5. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 2



Opažena anomalija – agregati (ili možda mjehurići zraka) veličine iznad 500 mikrometera.

Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00	0.425	0.00	1.810	1.77	7.700	2.88	32.757	0.54	139.356	0.07
0.109	0.00	0.463	0.00	1.971	2.05	8.384	2.66	35.669	0.55	151.745	0.00
0.119	0.00	0.504	0.00	2.146	2.33	9.130	2.45	38.840	0.57	165.236	0.00
0.129	0.00	0.549	0.03	2.337	2.60	9.941	2.22	42.293	0.60	179.926	0.00
0.141	0.00	0.598	0.06	2.545	2.85	10.825	2.00	46.053	0.64	195.922	0.01
0.153	0.00	0.651	0.09	2.771	3.09	11.788	1.79	50.147	0.67	213.340	0.04
0.167	0.00	0.709	0.13	3.017	3.29	12.836	1.59	54.606	0.69	232.307	0.07
0.182	0.00	0.772	0.17	3.285	3.45	13.977	1.41	59.460	0.70	252.960	0.10
0.198	0.00	0.841	0.22	3.577	3.58	15.219	1.24	64.747	0.70	275.450	0.12
0.215	0.00	0.916	0.29	3.895	3.66	16.572	1.08	70.503	0.67	299.938	0.13
0.234	0.00	0.997	0.38	4.242	3.70	18.046	0.94	76.771	0.63	326.604	0.14
0.255	0.00	1.086	0.50	4.619	3.69	19.650	0.83	83.596	0.58	355.640	0.13
0.278	0.00	1.182	0.64	5.030	3.64	21.397	0.73	91.028	0.50	387.258	0.13
0.303	0.00	1.287	0.82	5.477	3.55	23.299	0.65	99.121	0.42	421.687	0.12
0.330	0.00	1.402	1.02	5.964	3.43	25.371	0.59	107.933	0.32	459.177	0.12
0.359	0.00	1.526	1.25	6.494	3.27	27.626	0.56	117.529	0.23	500.000	
0.391	0.00	1.662	1.50	7.071	3.08	30.082	0.54	127.978	0.14		
0.425		1.810		7.700		32.757		139.356			

Slika 6. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 1

(prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 60 sekundi)



Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00
0.109	0.00
0.119	0.00
0.129	0.00
0.141	0.00
0.153	0.00
0.167	0.00
0.182	0.00
0.198	0.00
0.215	0.00
0.234	0.00
0.255	0.00
0.278	0.00
0.303	0.00
0.330	0.00
0.359	0.00
0.391	0.00
0.425	0.00

Size (µm)	Volume In %
0.425	0.00
0.463	0.02
0.504	0.07
0.549	0.10
0.598	0.15
0.651	0.19
0.709	0.23
0.772	0.27
0.841	0.33
0.916	0.40
0.997	0.48
1.086	0.58
1.182	0.71
1.287	0.86
1.402	1.04
1.526	1.24
1.662	1.47
1.810	1.71

Size (µm)	Volume In %
1.810	1.71
1.971	1.97
2.146	2.25
2.337	2.52
2.545	2.79
2.771	3.06
3.017	3.30
3.285	3.53
3.577	3.72
3.895	3.87
4.242	3.98
4.619	4.05
5.030	4.07
5.477	4.04
5.964	3.97
6.494	3.85
7.071	3.69
7.700	3.50

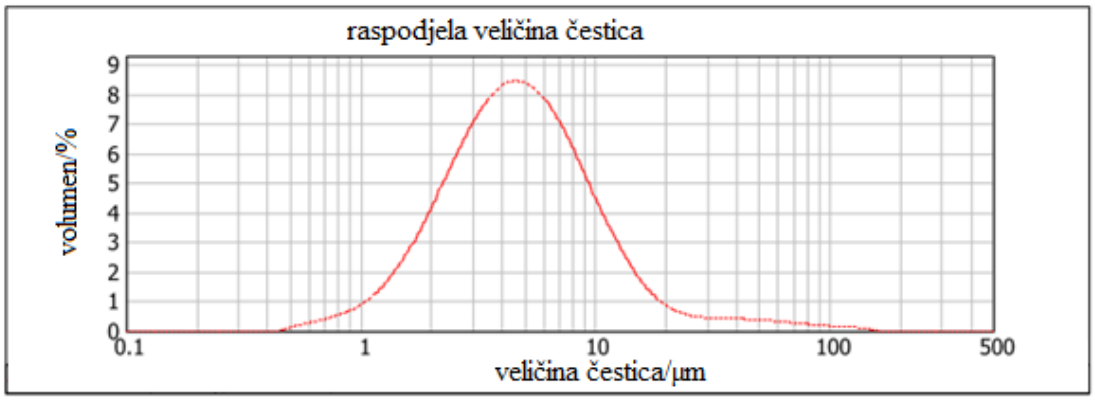
Size (µm)	Volume In %
7.700	3.50
8.384	3.28
9.130	3.04
9.941	2.79
10.825	2.54
11.788	2.28
12.836	2.04
13.977	1.80
15.219	1.58
16.572	1.37
18.046	1.19
19.650	1.02
21.397	0.87
23.299	0.75
25.371	0.64
27.626	0.55
30.082	0.49
32.757	0.44

Size (µm)	Volume In %
32.757	0.44
35.669	0.40
38.840	0.38
42.293	0.38
46.053	0.38
50.147	0.39
54.606	0.40
59.460	0.41
64.747	0.41
70.503	0.41
76.771	0.39
83.596	0.36
91.028	0.31
99.121	0.26
107.933	0.20
117.529	0.14
127.978	0.07
139.356	0.05

Size (µm)	Volume In %
139.356	0.05
151.745	0.00
165.236	0.00
179.926	0.00
195.922	0.00
213.340	0.00
232.307	0.00
252.960	0.00
275.450	0.00
299.938	0.00
326.604	0.00
355.640	0.00
387.258	0.00
421.687	0.00
459.177	0.00
500.000	

Slika 7. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 2

(prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 60 sekundi)



Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00
0.109	0.00
0.119	0.00
0.129	0.00
0.141	0.00
0.153	0.00
0.167	0.00
0.182	0.00
0.198	0.00
0.215	0.00
0.234	0.00
0.255	0.00
0.278	0.00
0.303	0.00
0.330	0.00
0.359	0.00
0.391	0.00
0.425	0.00

Size (µm)	Volume In %
0.425	0.00
0.463	0.03
0.504	0.10
0.549	0.12
0.598	0.17
0.651	0.20
0.709	0.24
0.772	0.29
0.841	0.35
0.916	0.43
0.997	0.53
1.086	0.66
1.182	0.82
1.287	1.01
1.402	1.24
1.526	1.49
1.662	1.78
1.810	

Size (µm)	Volume In %
1.810	2.10
1.971	2.43
2.146	2.78
2.337	3.12
2.545	3.46
2.771	3.77
3.017	4.06
3.285	4.30
3.577	4.49
3.895	4.63
4.242	4.70
4.619	4.70
5.030	4.63
5.477	4.50
5.964	4.31
6.494	4.06
7.071	3.76
7.700	

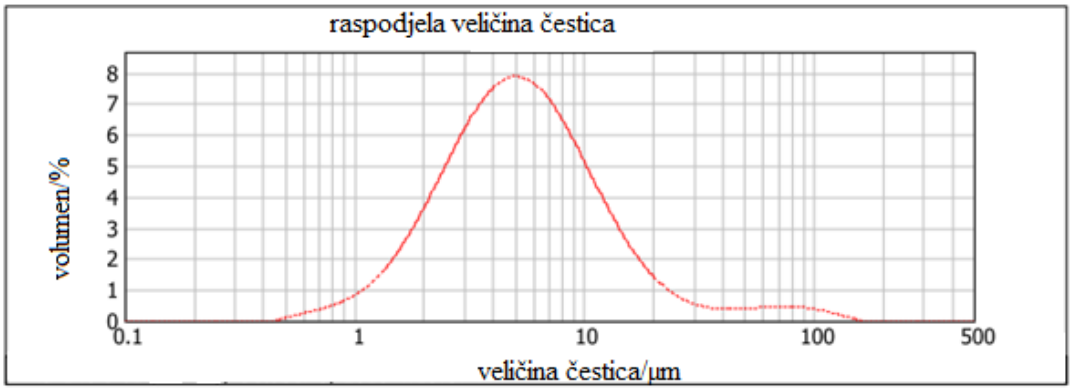
Size (µm)	Volume In %
7.700	3.44
8.384	3.08
9.130	2.72
9.941	2.36
10.825	2.01
11.788	1.69
12.836	1.40
13.977	1.14
15.219	0.92
16.572	0.73
18.046	0.58
19.650	0.46
21.397	0.38
23.299	0.32
25.371	0.28
27.626	0.25
30.082	0.24
32.757	

Size (µm)	Volume In %
32.757	0.23
35.669	0.23
38.840	0.23
42.293	0.22
46.053	0.21
50.147	0.20
54.606	0.19
59.460	0.18
64.747	0.16
70.503	0.15
76.771	0.13
83.596	0.12
91.028	0.10
99.121	0.09
107.933	0.08
117.529	0.07
127.978	0.06
139.356	

Size (µm)	Volume In %
139.356	0.05
151.745	0.00
165.236	0.00
179.926	0.00
195.922	0.00
213.340	0.00
232.307	0.00
252.960	0.00
275.450	0.00
299.938	0.00
326.604	0.00
355.640	0.00
387.258	0.00
421.687	0.00
459.177	0.00
500.000	

Slika 8. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 1

(prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 140 sekundi)



Size (µm)	Volume In %
0.100	0.00
0.109	0.00
0.119	0.00
0.129	0.00
0.141	0.00
0.153	0.00
0.167	0.00
0.182	0.00
0.198	0.00
0.215	0.00
0.234	0.00
0.255	0.00
0.278	0.00
0.303	0.00
0.330	0.00
0.359	0.00
0.391	0.00
0.425	0.00

Size (µm)	Volume In %
0.425	0.00
0.463	0.03
0.504	0.08
0.549	0.11
0.598	0.15
0.651	0.19
0.709	0.23
0.772	0.28
0.841	0.33
0.916	0.41
0.997	0.49
1.086	0.61
1.182	0.74
1.287	0.91
1.402	1.10
1.526	1.32
1.662	1.57
1.810	1.84

Size (µm)	Volume In %
1.810	1.84
1.971	2.12
2.146	2.42
2.337	2.72
2.545	3.02
2.771	3.31
3.017	3.58
3.285	3.83
3.577	4.04
3.895	4.20
4.242	4.32
4.619	4.38
5.030	4.39
5.477	4.33
5.964	4.23
6.494	4.07
7.071	3.86
7.700	3.62

Size (µm)	Volume In %
7.700	3.62
8.384	3.34
9.130	3.05
9.941	2.74
10.825	2.43
11.788	2.13
12.836	1.84
13.977	1.58
15.219	1.34
16.572	1.11
18.046	0.92
19.650	0.76
21.397	0.62
23.299	0.51
25.371	0.41
27.626	0.34
30.082	0.29
32.757	0.25

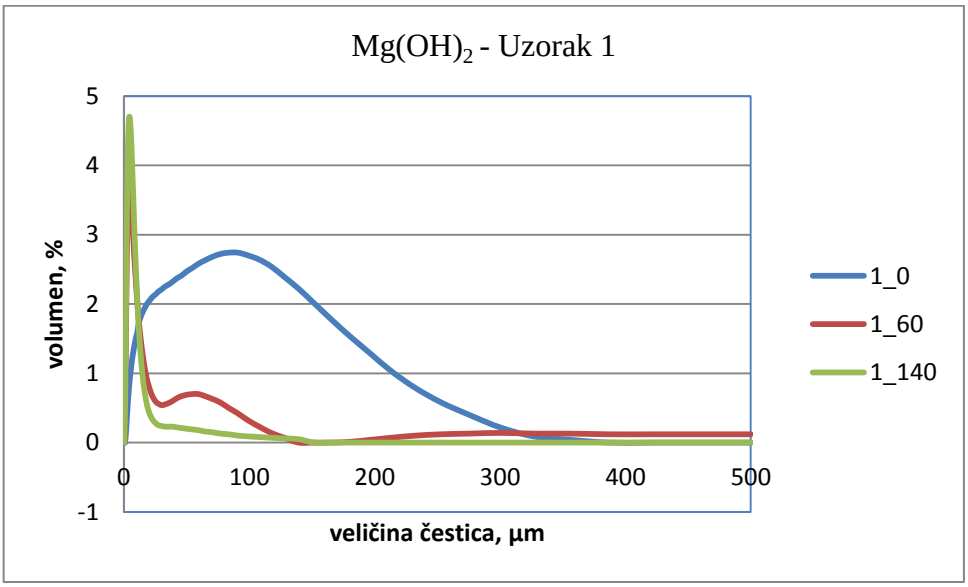
Size (µm)	Volume In %
32.757	0.25
35.669	0.23
38.840	0.22
42.293	0.21
46.053	0.22
50.147	0.23
54.606	0.24
59.460	0.25
64.747	0.25
70.503	0.26
76.771	0.26
83.596	0.25
91.028	0.23
99.121	0.21
107.933	0.18
117.529	0.14
127.978	0.10
139.356	0.07

Size (µm)	Volume In %
139.356	0.07
151.745	0.00
165.236	0.00
179.926	0.00
195.922	0.00
213.340	0.00
232.307	0.00
252.960	0.00
275.450	0.00
299.938	0.00
326.604	0.00
355.640	0.00
387.258	0.00
421.687	0.00
459.177	0.00
500.000	

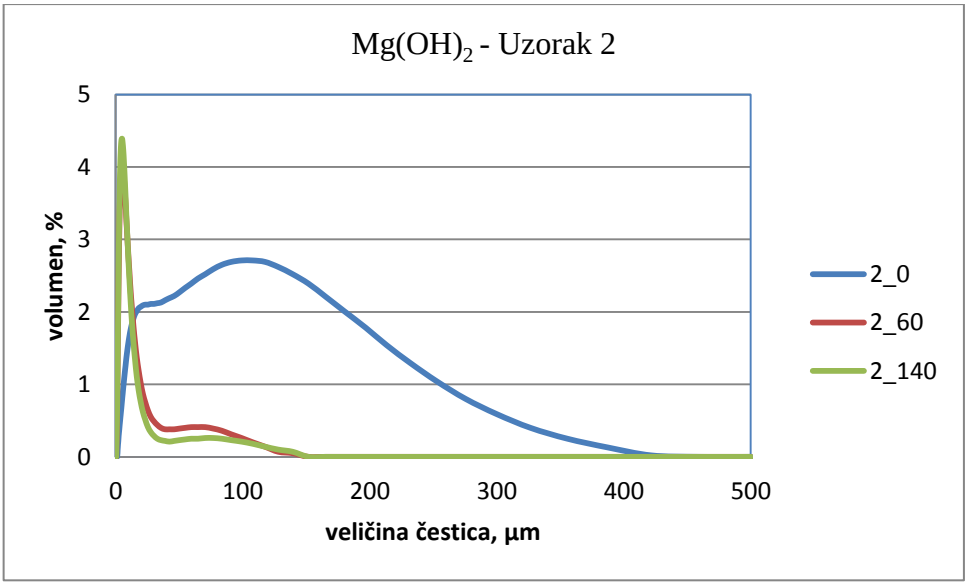
Slika 9. Raspodjela veličina čestica za Uzorak 2

(prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 140 sekundi)

Na slici 10 prikazana je ovisnost volumena i veličine čestica za Uzorak 1, a na slici 11 prikazana je ovisnost volumena i veličine čestica za Uzorak 2 magnezijeva hidroksida

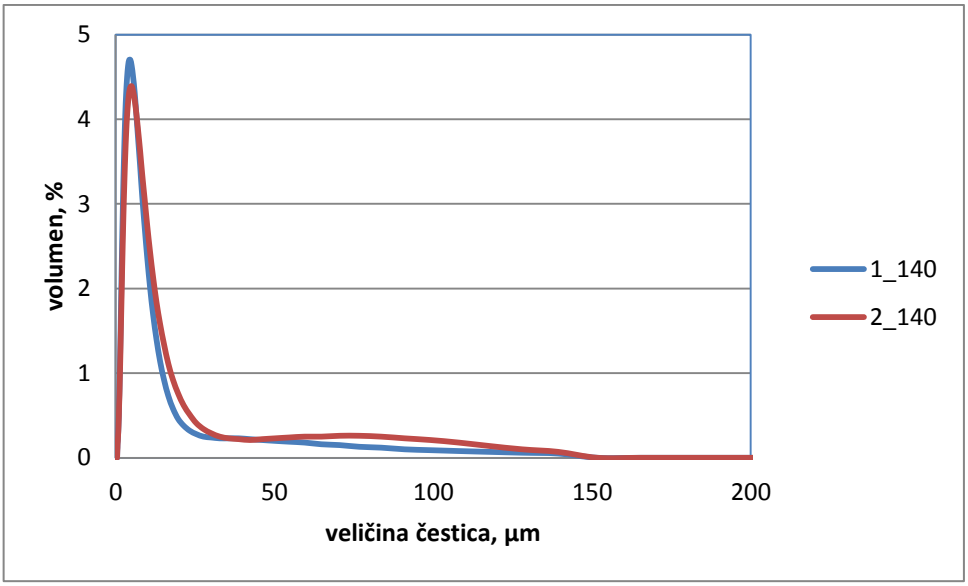


Slika 10. Ovisnost volumena i veličina čestica za Uzorak 1 magnezijeva hidroksida



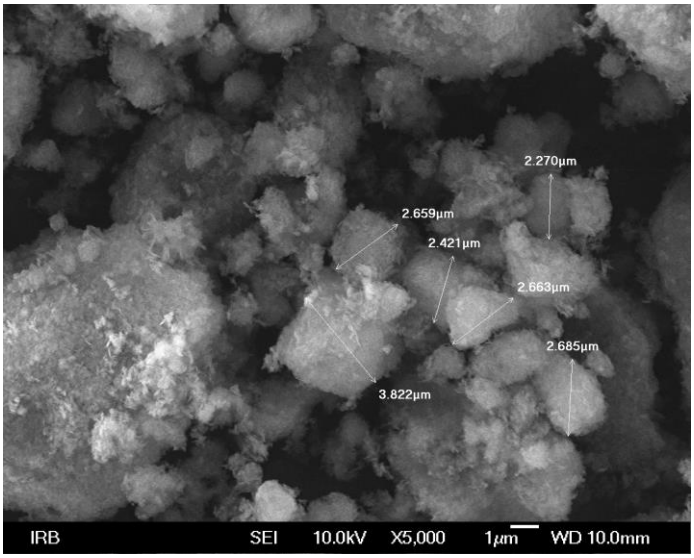
Slika 11. Ovisnost volumena i veličina čestica za Uzorak 2 magnezijeva hidroksida

Na slici 12 prikazana je usporedba Uzorka 1 i Uzorka 2 magnezijeva hidroksida (prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanje aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 140 sekundi).

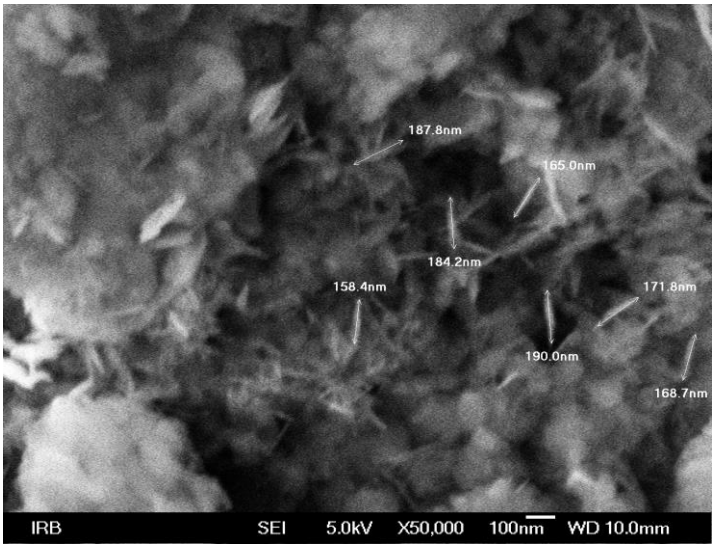


Slika 12. Usporedba ovisnosti volumena i veličina čestica za Uzorak 1 i Uzorak 2 magnezijeva hidroksida (prije određivanja raspodjele veličina čestica izvršeno razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od 140 sekundi).

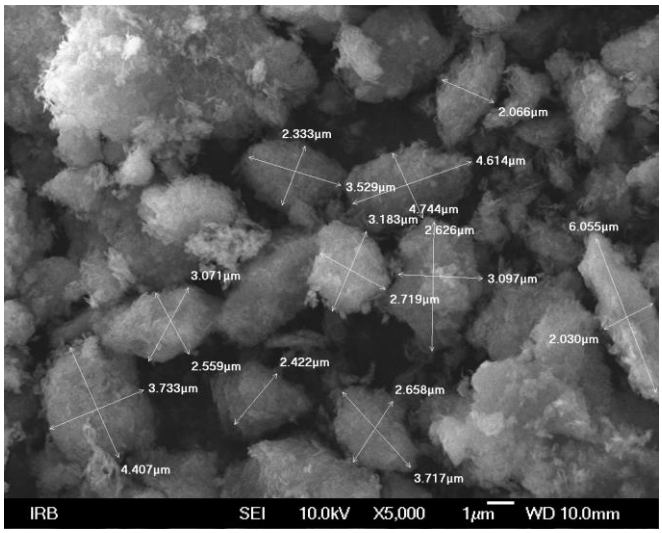
Dobiveni SEM snimci za Uzorak 1 prikazani su na slikama 13 i 14, a za Uzorak 2 na slikama 15 i 16.



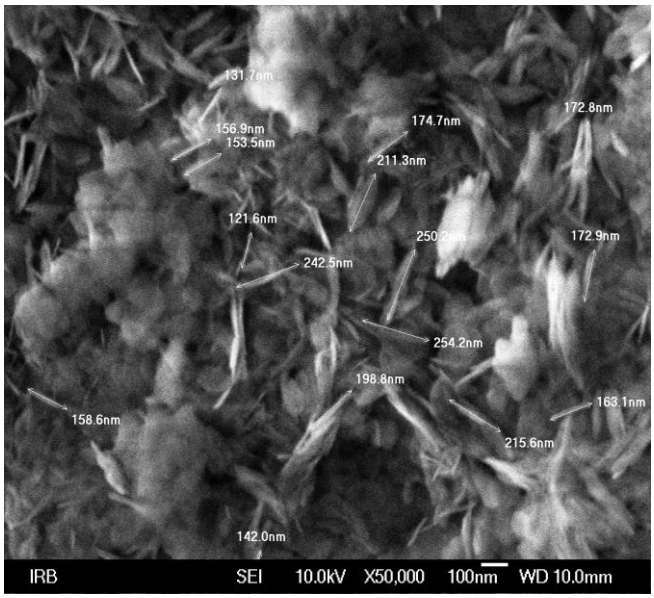
Slika 13. SEM snimka Uzorka 1, povećanje 5000 x.



Slika 14. SEM snimka Uzorka 1, povećanje 50 000 x.



Slika 15. SEM snimka Uzorka 2 (primjena ultrazvuka uz amplitudu 25% / 60 min), povećanje 5000 x.



Slika 16. SEM snimka Uzorka 2, (primjenu ultrazvuka uz amplitudu 25% / 60 min), povećanje 50 000 x.

4. RASPRAVA

Cilj ovog rada je dobivanje magnezijeva hidroksida iz morske vode čije su čestice veličine nanometra. U tu svrhu korišten je ultrazvuk HIELSCHER UP 400St čija je amplituda iznosila 25%, snaga 96 W, a ultrazvučna sonda je bila uronjena u suspenziju magnezijeva hidroksida u trajanju od 60 min. U svrhu izdvajanja taloga izvršno je centrifugiranje na uređaju TEHTNICA LC-320 pri brzini od 3000 okr./min u trajanju od 5 min.

Nakon centrifugiranja talog magnezijeva hidroksida se suši u sušioniku pri temperaturi 105 ^{o}C u trajanju od 5 sati. Da bi se ustanovila učinkovitost ultrazvuka pripravljen je uzorak magnezijeva hidroksida bez uporabe ultrazvuka.

Nakon sušenja oba uzorka su usitnjena mljevenjem u mikro mlinu Pulverisette 0- njemačke tvrtke Fritsch.

Uzorcima magnezijeva hidroksida (Uzorak 1 i Uzorak 2) određena je raspodjela veličina čestica koristeći analizator veličina čestica Mastersizer 2000. Rezultati su prikazani na slikama 4 i 5.

Raspodjela veličina čestica za oba uzorka pomaknuta je u područje od 90 do 150 μm. Navedeno upućuje na postojanje aglomerata u ispitivanim uzorcima magnezijeva hidroksida što je i potvrđeno SEM snimkama navedenih uzoraka (Slika 13. – Uzorak 1 te Slika 15.- Uzorak 2).

Da bi se aglomerati razbili oba uzorka su namakana 24 sata u vodi, a zatim izložena djelovanju ultrazvuka u trajanju od 60 s te ostavljeni oko 5 sati u kiveticama. Nakon toga je određena raspodjela veličina čestica za oba uzorka kao što je prikazano na slikama 6 i 7. Iz dobivenih vrijednosti uočava se da je raspodjela veličina čestica za oba uzorka pomaknuta prema nižim vrijednostima, tj. u područje od 2 do 6 μm.

Uočljivo je da je vrijeme djelovanja ultrazvuka nedovoljno za razbijanje aglomerata te su uzorci podvrgnuti djelovanju ultrazvuka u trajanju od 140 s. Rezultati su prikazani na slikama 8 i 9 iz kojih je vidljivo da produženo vrijeme na 140 s djeluje na daljno raspadanje aglomerata te dobivena krivulja raspodjele veličina čestica je uža.

Za pretpostaviti je da je došlo do nastajanja sraslaca u ispitivanim uzorcima (svijetli dijelovi poput iglica na SEM snimkama na slikama 14-Uzorak 1 i 15-Uzorak 2) koji se ne mogu razbiti ni nakon tretiranja uzoraka ultrazvukom u trajanju od 140 s.

Usporedba postignutih raspodjela veličina čestica za Uzorak 1 prikazana je na slici 10, a za Uzorak 2 na slici 11. Tretiranje uzoraka ultrazvukom u trajanju 60 i/ili 140 s prije izvršenog mjerenja doprinosi pomaku raspodjele veličine čestica prema nižim vrijednostima. Iz prikaza na slici 12 vidljivo je da nema značajnije razlike između

raspodjele veličina čestica Uzorka 1 i Uzorka 2. Dakle, primjena ultrazvučnog generatora pri ispitivanim uvjetima rada (amplituda 25%, vrijeme 60 min. i snaga 96 W) nije dovoljna da bi se dobio magnezijev hidroksid veličine čestica nanometra. Trebalo bi povećati amplitudu i vrijeme trajanja ultrazvučnog djelovanja u suspenziji magnezijeva hidroksida.

5. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Određivanje raspodjele veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez i uz primjenu ultrazvuka ukazuje da je raspodjela veličina čestica za oba uzorka pomaknuta prema nižim vrijednostima, tj. u područje od 2 do 6 μm, ukoliko se prije određivanja raspodjele veličina čestica izvrši razbijanja aglomerata primjenom ultrazvuka u trajanju od najmanje 60 sekundi.

- Karakterizacija uzoraka magnezijeva hidroksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez i uz primjenu ultrazvuka SEM analizom potvrđuje nastanak aglomerata (veličine μm) odnosno sraslaca u uzorku.

- Primjena ultrazvučnog generatora pri ispitivanim uvjetima rada (amplituda 25% u trajanju 60 min.) nije dovoljna da bi se dobio magnezijev hidroksid veličine čestica nanometra.

6. LITERATURA

1. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
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) 125549.
5. *N. Petric, B. Petric, V. Martinac*, Examination of boron content and properties of magnesium oxide obtained from sea water, J. Chem. Tech. Biotechnol., **52** (1991) 519-526.
6. https://geek.hr/clanak/sto-je-to-nanotehnologija/ (7.10.2018.)
7. *M. Ivanković,* Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Polimeri, 32 (1) (2011) 23-28.
8. *R. Booker& E. Boysen*, Nanotechnology for dummies, Wiley, Indianopolis, Indiana, 2005.
9. *B. Mijović,* Nano – mnoštvo rizika i koristi, Sigurnost, **57** (3) (2015) 205-209.
10. *J. S. Brown, K. L. Zeman, W. D. Bennett*, Ultrafine particle deposition and clearance in the healthy and obstructed lung, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, **166** (2002) 1240-1247.
11. *A. O. Gamer, E. Leibold, B. Van Ravenzwaay*, The in vitro absorption of microfine zinc oxide and titanium dioxide through porcine skin, Toxicology in Vitro, **20** (2006) 301-307.
12. *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.
13. *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.