

Precipitacija $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl

Grgičević, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:990403>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-05**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**PRECIPITACIJA $\text{Mg}(\text{OH})_2$ IZ GORKE MORSKE VODE NAKON
IZDVAJANJA NaCl**

ZAVRŠNI RAD

MARIJA GRGIČEVIĆ

Matični broj: 1354

Split, rujan 2020.

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

**PRECIPITACIJA $\text{Mg}(\text{OH})_2$ IZ GORKE MORSKE VODE NAKON
IZDVAJANJA NaCl**

ZAVRŠNI RAD

MARIJA GRGIČEVIĆ

Matični broj: 1354

Split, rujan 2020.

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

**PRECIPITATION OF $\text{Mg}(\text{OH})_2$ FROM A SEA BITTERN AFTER NaCl
EXTRACTION**

MARIJA GRGIČEVIĆ

Parent number: 1354

Split, September 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. rujna 2019.

Mentor: Dr. sc. Jelena Jakić, znanstveni suradnik

Pomoć pri izradi: Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

PRECIPITACIJA $Mg(OH)_2$ IZ GORKE MORSKE VODE NAKON IZDVAJANJA NaCl

Marija Grgičević, 1354

Sažetak:

Ispitivanja su provedena u svrhu iskorištavanja gorke morske vode za dobivanje visokokvalitetnog magnezijeva hidroksida, tj. magnezijeva hidroksida u obliku praha visoke čistoće i što manjih dimenzija čestica. Korištena gorka morska voda uzorkovana je u Solani Ramova s lokacije Krvavica (Makarska). Ispitivanja su provedena na uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i praha. Magnezijev hidroksid u obliku praha pripremljen je s promjenom temperatura radi proučavanja utjecaja temperature na veličinu čestica dobivenog taloga. Rezultati kemijskog sastava s obzirom na Mg i Ca ukazuju na visoki postotak MgO (97,47 %) u uzorku dok je sadržaj CaO (2,89%) znatno manji. EDS analiza potvrđuje visoku čistoću dobivenog praha magnezijevog hidroksida. Analiza raspodjele veličina čestica određena je prije (mulj) i poslije sušenja (prah) uzoraka metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 μ m. Uzorci su analizirani bez i uz primjenu ultrazvuka u trajanju od 100 s neposredno prije mjerenja u svrhu razbijanja aglomerata. Srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida je 3,082 μ m. Vidljivo je odstupanje raspodjele veličina čestica u uzorcima praha bez (11,482 μ m) i s povišenjem temperature (6,607 μ m). Morfologija praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak ljuspičastih i nitastih struktura nepravilnih oblika (debljine do 400 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μ m). Nitaste strukture smanjuju se do 100 nm u uzorku praha s primjenom temperature.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, zasićena voda vapnenica, gorka morska voda, precipitacija, veličina čestica, mikrostruktura

Rad sadrži: 45 stranica, 24 slika, 4 tablica, 24 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 25.09.2020.

Rad je u tiskanome 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 Split

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no. 25 (September 25th 2019)

Mentor: Jelena Jakić, Ph. D., research associate

Technical assistance: Miroslav Labor, Ph. D., associate prof.

PRECIPITATION OF $\text{Mg}(\text{OH})_2$ FROM A SEA BITTERN AFTER NaCl EXTRACTION

Marija Grgičević,
parent number 1354

Abstract:

In this work sea bittern was used in order to obtain a high quality precipitate of magnesium hydroxide, i.e. magnesium hydroxide in the form of a high purity powder with a particle size as small as possible. Used sea bittern water was sampled at Solana Ramova from the Kravica (Makarska). The investigations were carried out on magnesium hydroxide samples in the form of sludge and powder. Magnesium hydroxide in powder form was prepared with a temperature change to investigate the influence of temperature on the particle size of the precipitation obtained. The results of the chemical composition in terms of Mg and Ca indicate a high percentage of MgO (97.47%) in the sample, while the CaO content (2.89%) was significantly lower. The EDS analysis confirms the high purity of the magnesium hydroxide powder obtained. The analysis of the mean particle size distribution was determined before (sludge) and after drying (powder) of the samples by the laser light scattering method in the range of 20 nm to 2 mm. For the purpose of agglomerate reduction, the samples were analyzed immediately before the measurement for 100 s without and with ultrasound. The mean particle size of magnesium hydroxide sludge is 3.082 μm . The deviation of the particle size distribution in powder samples without (11.482 μm) and with temperature increase (6.607 μm) is visible. The morphology of magnesium hydroxide powder confirms the formation of flaky and filamentous structures of irregular shape (up to 400 nm thickness) agglomerated into much larger structures (μm). The filamentous structures are reduced to 100 nm in the powder sample by applying the temperature.

Key words: magnesium hydroxide, saturated limewater, sea bittern, precipitation, particle size, microstructure

Thesis contains: 45 pages, 24 figures, 4 tables and 24 references

Origin: in Croatian

Defense committee:

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

Defence date: 25.09.2020.

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Jelene Jakić, znanst. suradnik, u razdoblju od veljače do rujna 2020. godine

Iskreno se zahvaljujem mentorici dr.sc. Jeleni Jakić, te izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada. Također, veliko hvala mojoj obitelji na podršci tijekom školovanja i vjeri u moj uspjeh.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Izvršiti kemijsku analizu gorke morske vode (eng. *sea bittern*) zaostale nakon izdvajanja NaCl u bazenima solane.
- Izvršiti stehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl uz dodatak zasićene vode vapnenice kao taložnog sredstva. Proces taloženja voditi uz promjenu temperature u vremenu od 8h u svrhu ispitivanja utjecaja temperature na veličinu čestica nastalog taloga.
- Nastali talog isprati pet puta sa zagrijanom destiliranom vodom ($\text{pH} = 5,58$) u postupku filtracije u svrhu uklanjanja zaostalih nečistoća. Pripremljene uzorke sušiti pri $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ u struji zraka.
- Izvršiti raspodjelu veličina čestica mokrog uzorka (mulja) kao i taloga magnezijeva hidroksida nakon sušenja (prah).
- Izvršiti kemijsku analizu i EDS/SEM analizu dobivenog taloga magnezijeva hidroksida.

SAŽETAK

Ispitivanja su provedena u svrhu iskorištavanja gorke morske vode za dobivanje visokokvalitetnog magnezijeva hidroksida, tj. magnezijeva hidroksida u obliku praha visoke čistoće i što manjih dimenzija čestica. Korištena gorka morska voda uzorkovana je u Solani Ramova s lokacije Krvavica (Makarska). Ispitivanja su provedena na uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i praha. Magnezijev hidroksid u obliku praha pripremljen je s promjenom temperatura radi proučavanja utjecaja temperature na veličinu čestica dobivenog taloga. Rezultati kemijskog sastava s obzirom na Mg i Ca ukazuju na visoki postotak MgO (97,47 %) u uzorku dok je sadržaj CaO (2,89%) znatno manji. EDS analiza potvrđuje visoku čistoću dobivenog praha magnezijevog hidroksida. Analiza raspodjele veličina čestica određena je prije (mulj) i poslije sušenja (prah) uzoraka metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 μm . Uzorci su analizirani bez i uz primjenu ultrazvuka u trajanju od 100 s neposredno prije mjerenja u svrhu razbijanja aglomerata. Srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida je 3,082 μm . Vidljivo je odstupanje raspodjele veličina čestica u uzorcima praha bez (11,482 μm) i s povišenjem temperature (6,607 μm). Morfologija praha magnezijevog hidroksida potvrđuje nastanak ljuspičastih i nitastih struktura nepravilnih oblika (debljine do 400 nm) aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μm). Nitaste strukture smanjuju se do 100 nm u uzorku praha s primjenom temperature.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, zasićena voda vapnenica, gorka morska voda, precipitacija, veličina čestica, mikrostruktura

SUMMARY

In this work sea bittern was used in order to obtain a high quality precipitate of magnesium hydroxide, i.e. magnesium hydroxide in the form of a high purity powder with a particle size as small as possible. Used sea bittern water was sampled at Solana Ramova from the Krvavica (Makarska). The investigations were carried out on magnesium hydroxide samples in the form of sludge and powder. Magnesium hydroxide in powder form was prepared with a temperature change to investigate the influence of temperature on the particle size of the precipitation obtained. The results of the chemical composition in terms of Mg and Ca indicate a high percentage of MgO (97.47%) in the sample, while the CaO content (2.89%) was significantly lower. The EDS analysis confirms the high purity of the magnesium hydroxide powder obtained. The analysis of the mean particle size distribution was determined before (sludge) and after drying (powder) of the samples by the laser light scattering method in the range of 20 nm to 2 mm. For the purpose of agglomerate reduction, the samples were analyzed immediately before the measurement for 100 s without and with ultrasound. The mean particle size of magnesium hydroxide sludge is 3.082 μm . The deviation of the particle size distribution in powder samples without (11.482 μm) and with temperature increase (6.607 μm) is visible. The morphology of magnesium hydroxide powder confirms the formation of flaky and filamentous structures of irregular shape (up to 400 nm thickness) agglomerated into much larger structures (μm). The filamentous structures are reduced to 100 nm in the powder sample by applying the temperature.

Key words: magnesium hydroxide, saturated limewater, sea bittern, precipitation, particle size, microstructure

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA.....	3
1.1.1. Morska voda.....	3
1.1.2. Zasićena voda vapnenica.....	6
1.2. MINERALNE SOLI IZ MORSKE VODE I NJIHOVA EKSPLOATACIJA	8
1.2.1. Mineralne soli iz morske vode	8
1.2.2. Eksploatacija mineralnih sirovina iz mora.....	9
1.2.3. Sinteza magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl	12
1.3. PRIMJENA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA.....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
2.1. Analiza polaznih sirovina.....	20
2.1.1. Gorka morska voda.....	20
2.1.2. Zasićena voda vapnenica	22
2.1.2.1. Izračunavanje potrebnog volumena zasićene vode vapnenice za 100%-tno taloženje $Mg(OH)_2$ iz gorke morske vode	23
2.2. Taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida uz primjenu zasićene vode vapnenice.....	24
2.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida.....	25
2.4. Karakterizacija magnezijeva hidroksida.....	26
2.4.1. Određivanje sadržaja MgO i CaO u uzorcima.....	26
2.4.2. Raspodjela veličina čestica	29
2.4.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)	30
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	31
4. ZAKLJUČCI	40
5. LITERATURA	42

UVOD

Morska voda sadrži velike količine otopljenih anorganskih soli. U njenom sastavu dominira šest glavnih elemenata (Na, Mg, Ca, K, Cl, S) čije su količine gotovo konstantne, u odnosu jedna na drugu, iako se ukupno otopljeni sadržaj soli otvorenog oceana mijenja od 3,3 do 3,75%. Morska voda predstavlja veliki izvor magnezija, u kojoj je magnezij treći element po količini, a prosječno sadrži $1,35 \text{ g dm}^{-3}$, odnosno 0,13% magnezija u ukupnoj masi morske vode.

Isparavanjem se morska voda postepeno koncentrira i rezultira uzastopnoj precipitaciji najmanje topivih soli. Prvo kristalizira željezni oksid i kalcijev karbonat (vrlo male količine), a zatim kalcijev sulfat (poznat kao gips). U trenutku isparavanja 97% ukupne vode kristalizira oko 75% NaCl (halogenid). Otopina koja ostaje nakon isparavanja i kristalizacije NaCl (kuhinjska sol) iz morske vode tj. matična lužina ili gorka morska voda (eng. *sea bittern*) sadrži visoku koncentraciju magnezijevih, kalijevih, sulfatnih i kloridnih soli, kao što su KCl, MgCl_2 , MgSO_4 i u manjoj količini Br i B. Gorka morska voda nastaje u velikim količinama kao nusproizvod ili otpadni proizvod prilikom desalinizacije ili proizvodnje morske soli (na 1 tonu proizvedene morske soli nastaje 1 m^3 gorke morske vode dostupne za daljnju obradu).

Gorka morska voda može predstavljati bogat i perspektivan izvor sirovina, posebno kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednosti od 30 do 40 kg m^{-3} što je 20 – 30 puta više nego u svježoj morskoj vodi. Zbog toga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih soli (MgCl_2 , MgSO_4 , Mg(OH)_2 , MgO).

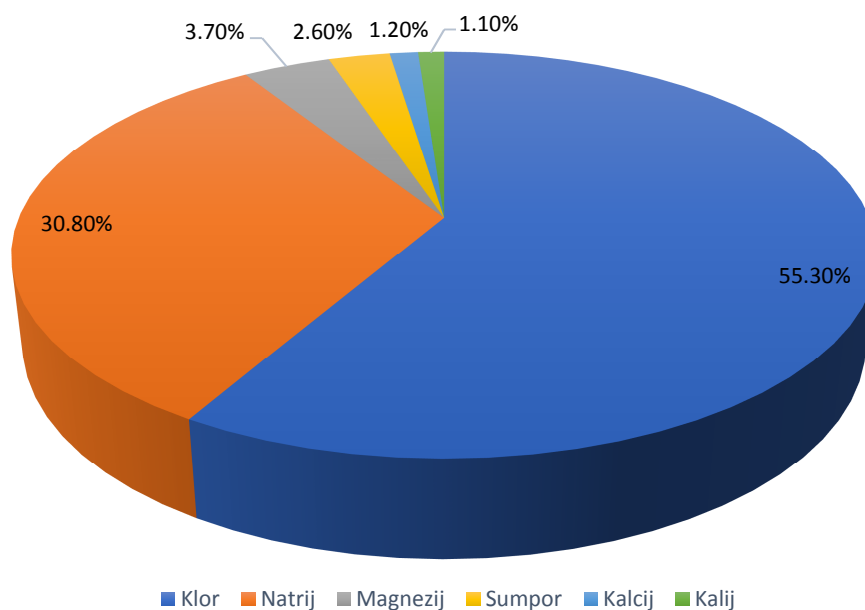
Cilj rada je bio istaložiti čestice magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode, zaostale nakon izdvajanja NaCl u bazenima solane, visoke čistoće i što manjih dimenzija. Precipitacija magnezijevog hidroksida provodila se stehiometrijski uz dodatak zasićene vode vapnenice ($\gamma = 1,54 \text{ g L}^{-1}$) kao taložnog sredstva. Karakterizacija praha magnezijeva hidroksida izvršena je primjenom kemijske analize, raspodjelom veličina čestica i SEM/EDS analizom.

1. OPĆI DIO

1.1. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

1.1.1. Morska voda

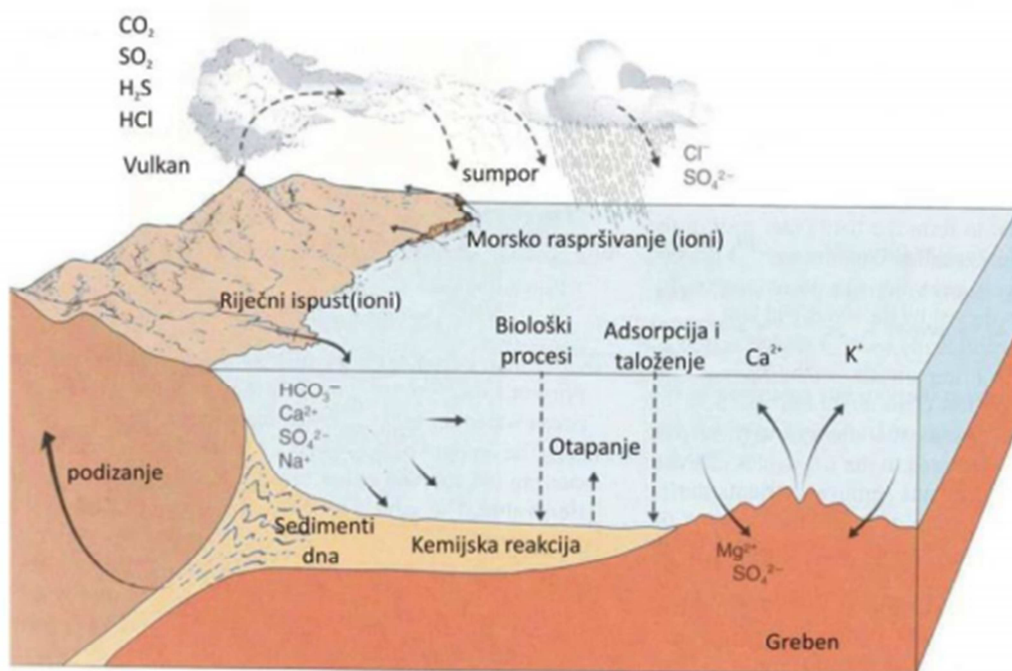
Mora i oceani zauzimaju 71% površine Zemlje ($510\,100\,933\text{ km}^2$) i čine ukupno $\frac{3}{4}$ njezine površine, stoga je Zemlja s razlogom nazvana „VODENIM PLANETOM“. Kao izvor najveće zalihe vode, organskih tvari te anorganskih soli, otopljenih u obliku molekula i iona. Morska voda sadrži 96,7% vode i 3,3% otopljenih soli tj. $5 \cdot 10^{16}$ t soli, mnogo više nego mineralne rezerve na kopnu te se smatra neiscrpnim skladištem mineralnih sirovina.^{1,2} Kemijski sastav morske vode star je više od 600 milijuna godina te u njemu prevladava 6 glavnih elemenata (Na, Mg, Ca, K, Cl, S) čiji su udjeli prikazani na slici 1.1.



Slika 1.1. Shematski prikaz glavnih elemenata u morskoj vodi.

Zalihe soli kontinuirano dopijevaju u mora i oceane iz različitih izvora i na taj način ga obogaćuju. Otopljene soli dolaze u mora i oceane putem riječnih dotoka i kišnih oborina, nastaju kemijskom reakcijom morske vode sa sedimentima, potom potječu iz plinova pri vulkanskim erupcijama te iz morskih grebena. Smatra se da su kationi (Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+) dospjeli u more riječnim vodama nakon razaranja i

ispiranja sedimentnih stijena kišnicom, a anioni (CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , H_2BO_3^-) vulkanskim djelovanjem, reakcijom vulkanskih plinova s karbonatima iz morske vode ili stijena (slika 1.2.).



Slika 1.2. Procesi dobivanja glavnih konstituenata u morskoj vodi.³

Salinitet predstavlja količinu otopljenih tvari u vodi, a definira se kao udio otopljenih anorganskih soli u morskoj vodi. Kao bezdimenzijska veličina izražava se u promilima (‰), odnosno u gramima po kilogramu (g/kg ili g/dm³) uz pretpostavku da 1 dm³ morske vode odgovara masi od 1 kg. Salinitet mora i oceana obično varira između 30 i 40‰. Količine glavnih iona u morskoj vodi koji daju bitan doprinos salinitetu (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br^- , H_3BO_3 , Sr^{2+} , F^-) gotovo su uvijek prisutne u konstantnom odnosu jedna prema drugoj te čine 99,7% ukupno otopljenih sastojaka u morskoj vodi.^{1,4} Srednja koncentracija glavnih iona u morskoj vodi pri salinitetu 34,32 ‰ i mas. % od ukupno prisutnih soli prikazana je u tablici 1.1.

Tablica 1.1. Srednja koncentracija glavnih iona u morskoj vodi pri salinitetu 34,32 ‰ i mas. % od ukupno prisutnih soli.⁴

ion	g / kg morske vode	mas. % od ukupno prisutnih soli
Cl ⁻	18,980	55,04
Na ⁺	10,556	30,61
SO ₄ ²⁻	2,649	7,68
Mg ²⁺	1,272	3,69
Ca ²⁺	0,400	1,16
K ⁺	0,380	1,10
HCO ₃ ⁻	0,140	0,41
Br ⁻	0,065	0,19
H ₃ BO ₃	0,026	0,07
Sr ³⁺	0,013	0,04
F ⁻	0,001	0,03

1.1.2. Zasićena voda vapnenica

Vapnenac je sedimentna stijena (slika 1.3.) koja je građena od najmanje 50% minerala kalcita te primjesa kao što su glina, hematit, limonit, kremen, cirkon, turmalin, granat. U građi vapnenca razlikuju se 3 sastavnice: zrna ili alokeme, osnova (matriks) i vezivo. Razlikuju se biogena ili anorganska zrna. Biogena zrna jače su ili slabije razmravljeni skeletni kalcitni ostatci izumrlih morskih organizama (mekušci, koralji, bodljikaši), anorganska zrna su čestice starijih stijena ili zaobljena zrna taložnoga mulja, a vezivo je najčešće krupnije kristalizirani kalcit (tzv. sparit).⁵

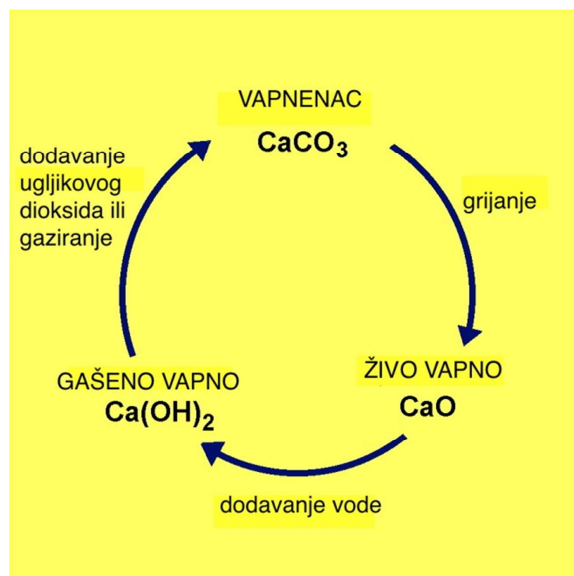


Slika 1.3. Vapnenačka stijena.⁶

Čisti vapnenac je uglavnom bijele boje, djelovanjem drugih minerala boja mu se mijenja, tako od minerala željeza postaje žućkast ili crvenkast, od ugljevitih tvari tamnosiv do crn. Vapnenac je podložan kemijskom djelovanju atmosferilija, uglavnom se otapa, a netopljivi minerali zaostaju na površini tvoreći zemlju crvenicu. Otapanjem vapnenca nastaju karakteristični oblici krša kao što su škrape, ponikve, špilje i dr. U Hrvatskoj su vapnenačke stijene imale bitnu ulogu u nastajanju reljefa. Otoci i planine (Dinara, Velebit, Risnjak) izgrađene su od vapnenačkih stijena mezozojske starosti.⁵

Pečenjem vapnenca, CaCO_3 , pri temperaturama približno oko $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ oslobađa se ugljikov (IV) oksid (CO_2) i nastaje živo vapno (CaO). Vapno⁷ je skupni naziv za živo (CaO), gašeno (Ca(OH)_2) i hidratizirano vapno. Živo vapno dobiveno ovim postupkom je u obliku bijelog grumenja te se procesom mljevenja dobiva prah prljavo bijele boje. Reakcijom živoga vapna s velikom količinom vode (tzv. gašenjem) dobiva se gašeno vapno, a uz minimalnu količinu vode hidratizirano vapno. Vapneni ciklus prikazan je na

slici 1.4. Vapno dobiveno u bilo kojem obliku ima široku primjenu u građevinarstvu, poljodjelstvu, keramičkoj i tekstilnoj industriji, u proizvodnji papira, obradi voda i sl.



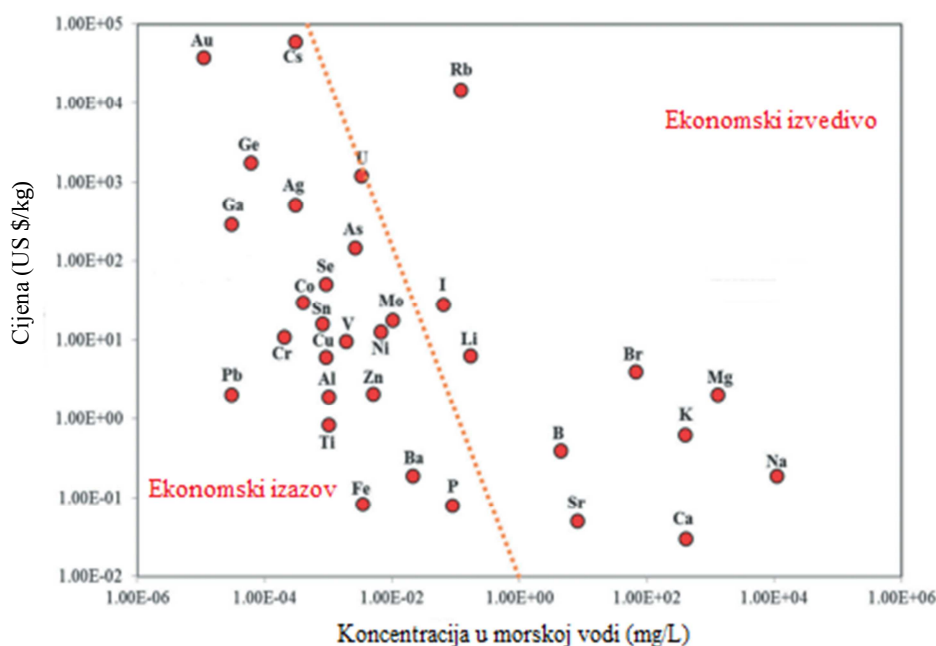
Slika 1.4. Vapneni ciklus.⁷

Zasićena voda vapnenica (bistra zasićena otopina vapna)⁸ ili vapneno mlijeko (bijela suspenzija vapna) je suspenzija vapna i vode sa sadržajem CaO u iznosu od $25 - 40 \text{ g L}^{-1}$. Topljivost CaO pri 25°C je $1,25 \text{ g L}^{-1}$. Zasićena voda vapnenica koristi se kao taložno sredstvo u reakcijama taloženja i pretvorbe topljivih soli u netopljive taloge. Veliku primjenu ima prilikom mekšanja vode, tj. uklanjanja karbonatne tvrdoće vode koju čine kalcijevi i magnezijevi ioni.

1.2. MINERALNE SOLI IZ MORSKE VODE I NJIHOVA EKSPLOATACIJA

1.2.1. Mineralne soli iz morske vode

Morska voda sadrži sve stabilne elemente Zemljine kore i predstavlja neiscrpan rezervoar različitih mineralnih soli i metala. Ekonomska isplativost eksploatacije pojedinih minerala iz morske vode ovisi o njihovoj koncentraciji u morskoj vodi, o njihovoj cijeni kao i dostupnoj količini tih minerala na kopnu. Na slici 1.5. prikazani su minerali koji se mogu ekonomski eksploatirati iz morske vode na temelju trenutnih tržišnih cijena i koncentracija u morskoj vodi.⁹ Vidljivo je da su Na, Ca, Mg, K, Li, Sr, Br, B i U potencijalno atraktivni za ekonomsku eksploataciju iz morske vode pod uvjetom primjene prikladnih metoda koje su ekonomičnije od iskopavanja iz kopnenih rezervi.



Slika 1.5. Ekonomski pregled ekstrakcije minerala otopljenih u morskoj vodi u ovisnosti o koncentraciji i tržišnoj cijeni.⁹

Danas se ekonomski eksploatiraju iz mora i oceana NaCl, Br₂, sumpor (Meksički zaljev), Mg(OH)₂ (Kina, Irska, Izrael, Japan, Francuska...itd.) i pitka voda. Iz literature^{10,11} je vidljiva mogućnost eksploatacije urana i litija iz morske vode, ali ne i

komercijalna proizvodnja. Magnezij, koji se u morskoj vodi nalazi u obliku topljivih soli MgCl_2 i MgSO_4 , može se ekonomično eksploatirati za dobivanje magnezijeva hidroksida ako se u njoj nalazi najmanje 13 mas. % magnezija.¹²

Danas^{9,13,14} se zbog veće potražnje za pitkom vodom razvijaju postrojenja za desalinizaciju morske vode. Koncentracija otopljenih soli od 33 - 37 g L⁻¹ u morskoj vodi previsoka je za piće, industriju ili poljoprivredu, te se iz tog razloga voda treba desalinizirati. Tijekom procesa ekstrakcije pitke vode pojavljuju se mnogi minerali kao nusproizvodi koncentrirani u zaostaloj morskoj vodi (gorka morska voda ili eng. *sea bittern*). Mnoga istraživanja danas su usmjerena u cilju iskorištavanja i zbrinjavanja zaostale gorke morske vode. Gorka morska voda može predstavljati bogat i perspektivan izvor sirovina, posebno kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednosti od 30 do 40 kg m⁻³ što je 20 – 30 puta više nego u svježoj morskoj vodi. Procjenjuje se da proizvodnjom 10⁶ t g⁻¹ NaCl (>97% čistoće) iz solane zaostaje gorka morska voda s količinom magnezija (MgO ekvivalent) oko 150 000 t/g.¹⁵ Zbog toga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih soli (MgCl_2 , MgSO_4 , Mg(OH)_2 , MgO).¹³

Također mnogi minerali niske koncentracije u morskoj vodi, koji nisu ekonomski isplativi za eksploataciju, u zaostaloj gorkoj morskoj vodi imaju dvostruko veću koncentraciju te primjenom odgovarajućih tehnika eksploatacije mogu postati ekonomski isplativi za proizvodnju.

1.2.2. Eksploatacija mineralnih sirovina iz mora

Metode⁹ koje se koriste za eksploataciju mineralnih sirovina iz mora su:

- Solarno isparavanje,
- Elektrodijaliza,
- Membranska destilacija / membranska destilacijska kristalizacija i
- Adsorpcijski / desorpcijski proces.

U svim ovim metodama koncentracija minerala povećava se na razinu prezasićenja kako bi se omogućila njihova kristalizacija. Prve tri metode primjenjuju se za minerale kojima je koncentracija u morskoj vodi visoka i s čijom se koncentracijom

može varirati u cilju premašivanja količine topljivosti soli. Minerali koji se obično dobivaju primjenom ovih metoda su NaCl, MgSO₄, Mg(OH)₂, CaCO₃ i Br.⁹

Solarno isparavanje bazira se na prirodnom isparavanju vode iz morske vode prilikom čega dolazi do kristalizacije soli koristeći sunčevu energiju. Ova metoda koristi se već tisućama godina za proizvodnju NaCl (kuhinjske soli) iz morske vode u mnogim dijelovima svijeta. Otopina koja zaostaje nakon isparavanja i kristalizacije NaCl (kuhinjska sol) iz morske vode tj. matična lužina ili gorka morska voda (eng. *sea bittern*) sadrži visoku koncentraciju magnezijevih, kalijevih, sulfatnih i kloridnih soli, kao što su KCl, MgCl₂, MgSO₄ i u manjoj količini Br i B.

Elektrodijaliza je elektromembranski postupak za ekstrakciju ili koncentraciju iona u otopinama migracijom iona pod utjecajem električnog polja kroz anion-selektivne i kation-selektivne polupropusne membrane.

Membranska destilacijska kristalizacija je inovativan proces eksploatacije minerala iz ugušćenih slanih voda, a prethodi joj membranska destilacija. Membranska destilacija je proces odvajanja čiste vode (destilata) pomoću hidrofobne mikroporozne membrane iz ugušćenih slanih voda. Voda isparava na membranskom sučelju s tople strane, difundira kroz pore i kondenzira na suprotnoj hladnoj strani (destilat).

Adsorpcijskim/desorpcijskim procesom eksploatiraju (laboratorijska ispitivanja) se minerali koji se selektivno adsorbiraju određenim adsorbentima u prisutnosti ostalih minerala, te se kvantitativno desorbiraju i kristaliziraju. Ovom metodom eksploatiraju se minerali niske koncentracije u morskoj vodi kao što su Li, Sr, Rb i U.⁹

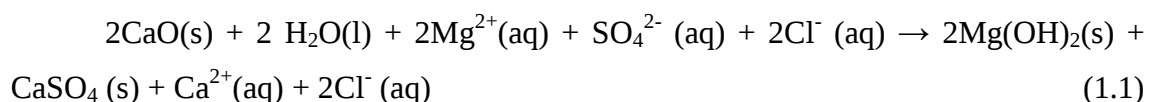
Minerali se mogu eksploatirati iz morske vode izravno ili iz ugušćene morske vode (slane vode i gorke morske vode) nastale kao nusproizvod u postupcima desalinizacije, elektrodijalize, mebranske filtracij itd.

Magnezijev hidroksid izravno se dobiva iz morske vode procesom taloženja, koji nastaje reakcijom magnezijevih soli, MgCl₂ i MgSO₄ prisutnih u morskoj vodi s odgovarajućim baznim reagensom (kalcinirani dolomit ili kalcinirani vapnenac u obliku otopine ili mulja). Proces je u svijetu razvijen već preko 50 g. u industrijskim mjerilima.^{1,12} Tehnološki proces dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode sastoji se od predobrade morske vode, taloženja magnezijeva hidroksida, sedimentacije magnezijeva hidroksida, neutralizacije otpadne morske vode i obrade taloga magnezijeva hidroksida. Predobradom morske vode uklanjaju se onečišćenja prolaskom

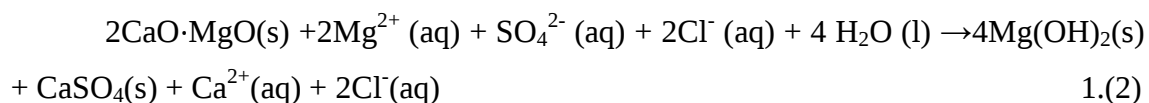
morske vode kroz sita, uklanja se pijesak pomoću filtera i uklanjaju se mikroorganizmi pomoću sterilizatora. Vršiti se dekarbonizacija morske vode, tj. uklanjanje karbonatnih (CO_3^{2-}) i hidrogenkarbonatnih (HCO_3^-) iona. Kloriranjem morske vode sprječava se rast morske flore i faune u cjevovodima koje dovode morsku vodu do postrojenja, a time i njihovo začepljenje. Bistrenjem odnosno hidroobradom uklanjaju se suspendirane čvrste čestice (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) ukoliko se morska voda crpi u blizini riječnih ušća.

Nakon predobrade, morska voda se crpkama prebacuje u reaktore gdje dolazi do kemijske reakcije uslijed dodatka taložnog sredstva (dolomitnog vapna ili vapna iz vapnenca) između magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dolazi do taloženja magnezijeva hidroksida.

Dodatkom vapna iz vapnenca kao taložnog sredstva, kemijska reakcija je sljedeća:



a ako se doda dolomitno vapno, kemijska reakcija je sljedeća:



Taloženje magnezijeva hidroksida može biti nestehiometrijsko (ako je dodana manja količina taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne) i prestehiometrijsko taloženje (ako je dodana veća količina taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne). Suspenzija magnezijeva hidroksida pumpama se prebacuje iz reaktora u taložnik. Taložnici su okrugli bazeni promjera 10 m i dubine do 8 m. Teško topljivi bijeli talog magnezijeva hidroksida zaostaje na dnu taložnika, dok se bistri sloj preljeva preko rubova taložnika i nakon obrade ponovno pušta u more.

Sedimentacija magnezijeva hidroksida predstavlja najosjetljiviju fazu tehnološkog procesa, budući da u toj fazi postoji velik broj molekula koji se adsorbiraju na talog i sam proces dugo traje. Suspenzija Mg(OH)_2 u morskoj vodi predstavlja koloidni sustav čvrsto – kapljevito koji ima posebna svojstva karakteristična za koloidne sustave.^{1,12,16} Tijekom sedimentacije preko rubova taložnika preljeva se otpadna morska voda koja se vraća u more. Zbog ekoloških razloga otpadnu vodu je prije vraćanja u more potrebno neutralizirati dodatkom koncentrirane kloridne kiseline.

Neutralizacija se obavlja do postizanja pH vrijednosti koja približno odgovara pH vrijednosti morske vode (8,0 – 8,2). Neutralizacijom pri nestehiometrijskom (80%-tnom) taloženju potrebna je znatno manja količina kloridne kiseline nego što je potrebna pri stehiometrijskom ili prestehiometrijskom taloženju. Potrebna količina koncentrirane kloridne kiseline iznosi 1,1 g konc. HCl/kg MgO kod nestehiometrijskog taloženja, dok je kod prestehiometrijskog taloženja potrebna količina od 210,5 g konc. HCl/kg MgO.¹

Ovisno o konačnoj namjeni ovisi koji će se postupci obrade taloga provoditi. Ukoliko se želi dobiti metalni magnezij, talog magnezijeva hidroksida prevodi se u bezvodni magnezijev klorid i podvrgava procesu elektrolize. Kako bi se dobile nanočestice, talog magnezijeva hidroksida može se tretirati primjenom ultrazvuka visokog intenziteta. Dobiveni talog magnezijeva hidroksida nakon tretiranja s ultrazvukom suši se u sušioniku pri temperaturi 105 °C. Ako se želi dobiti visokovatrostalni magnezijev oksid, žari se talog magnezijeva hidroksida pri 950 °C pri čemu nastaje „kaustični magnezijev oksid“. Procesom sinteriranja pri visokim temperaturama (>1750 °C) „kaustični magnezijev oksid“ prelazi u periklas, tj. vatrostalni magnezijev oksid.^{1,12,16}

1.2.3. Sinteza magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl

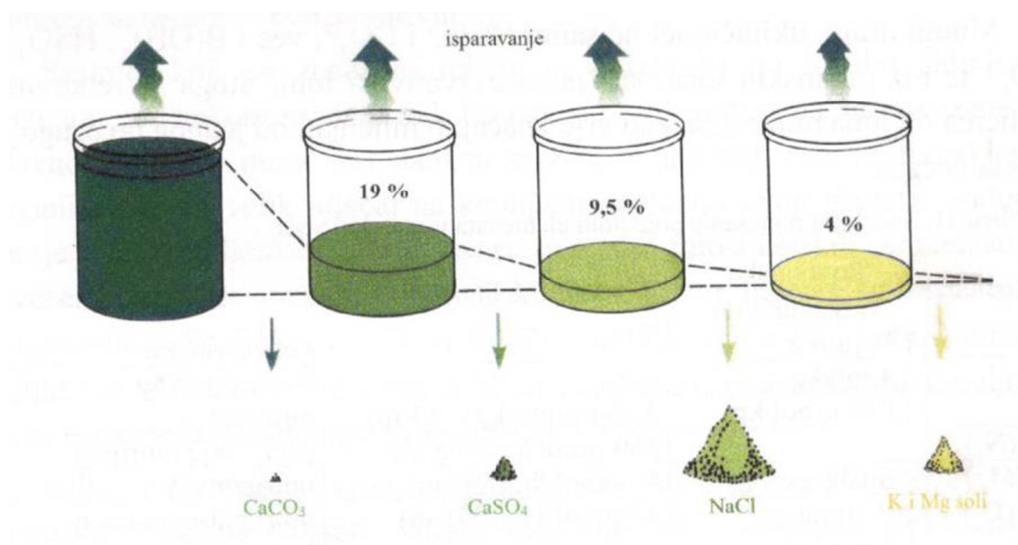
Izdvajanje NaCl iz morske vode vrši se isparavanjem jer morska voda sadrži oko osam puta više vode po kilogramu soli nego zasićene slane vode. Najekonomičnije isparavanje je korištenje sunčeve energije koja predstavlja i najstariji izvor energije korišten za dobivanje NaCl soli.¹⁷ Tehnologija eksploatacije NaCl soli poznata je više od 4 tisuće godina i od tada pa sve do današnjih dana provodi se na isti način, pomoću mora, sunca i vjetra.

Isparavanje morske vode i dobivanje NaCl korištenjem sunčeve energije tj. solarno isparavanje morske vode odvija se u solanama. Kako bi neko priobalno područje bilo pogodno za izgradnju solana treba zadovoljiti nekoliko karakteristika:

1. Sadržaj NaCl-a u moru mora biti veći od 30 g dm⁻³ (iznad 3,5 ‰),

2. Klimatski uvjeti trebaju se odlikovati velikim brojem sunčanih dana i suhim vjetrovima,
3. Obalno zemljište mora biti što ravnije površine te s pogodnim sastavom tla (tlo nepropusno za vodu),
4. Područje treba biti dovoljno udaljeno od ušća rijeka koje se ulijevaju u more, zbog mogućnosti miješanja morske vode sa slatkom vodom, te razrjeđenje ulazne morske vode u postrojenje treba biti svedeno na minimum.^{18,19}

Postoje dvije vrste solana za proizvodnju NaCl uz primjenu sunčeve energije, solarno termička solana i solarna morska solana. Postupkom u solarno termičkoj solani u prvom dijelu procesa vrši se isparavanje tj. ugušćivanje morske vode od početnih 3,5 do 16 ili 18 ‰ uz pomoć sunčeve energije, a u drugom dijelu procesa ugušćena morska voda, koja sadrži 180-210 g dm⁻³ soli odvodi se u postrojenja za isparavanje gdje se vrši termičko isparavanje ugušćene slane vode. Kao konačni produkt dobije se tzv. vakuumska sol 99% -tne čistoće. Modelom morske solane korištenjem samo sunčeve energije vrši se isparavanje slane vode do kristalizacije soli. Kristalizacija soli je vrlo spor proces, a kao krajnji proizvod dobiva se krupno – kristalna sol 96% -tne čistoće. Prilikom isparavanja morske vode slabo topljive soli će prve postići zasićenje. Redosljed taloženja (slika 1.6.) je u smjeru povećanja topljivosti, a ne u smjeru količine.^{1,4}



Slika 1.6. Redosljed taloženja soli pri isparavanju morske vode.^{1,4}

Prvi se taloži kalcijev karbonat, CaCO_3 s malim udjelom soli zbog prilično niskog sadržaja HCO_3^- i CO_3^{2-} iona. Potom se taloži kalcijev sulfat, CaSO_4 u obliku anhidrata ili kao gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ovisno o uvjetima. NaCl, natrijev klorid po količini je najviše zastupljen, a zaostala gorka morska voda (eng. *sea bittern*) sadrži kloride magnezija i kalija koji su najviše topljivi i zato se istalože zadnji.^{1,4}

Kristalizacija NaCl djelovanjem sunčeve energije u solanama (slika 1.7.) temelji se na isparavanju morske vode iz bazena.^{17,19}

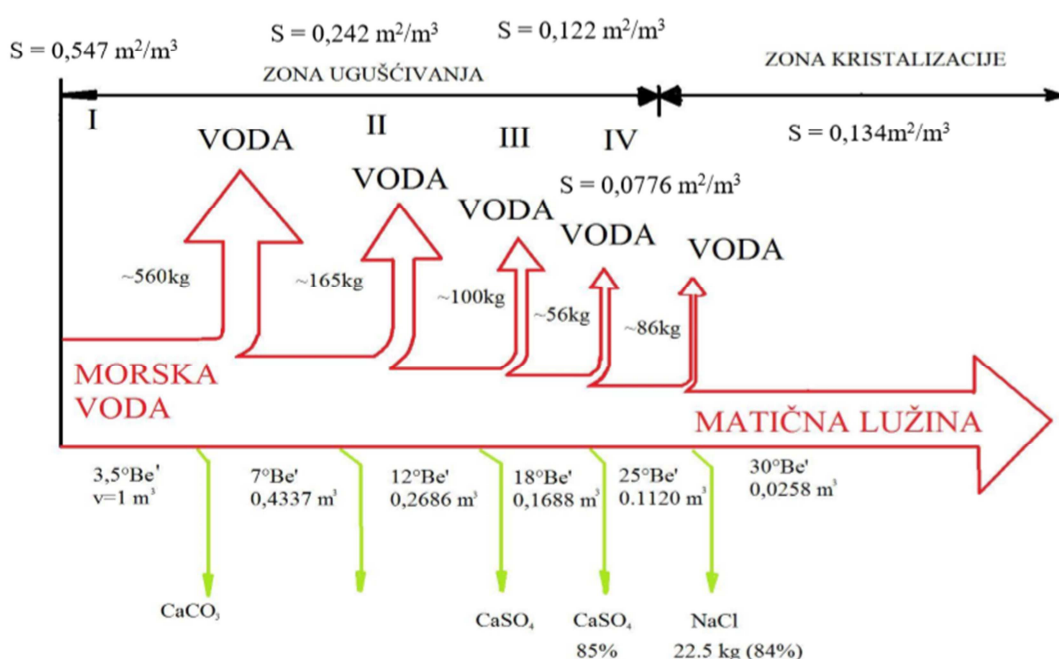


Slika 1.7. Solana u I de Reu, Francuska.¹⁹

Proces je podijeljen u četiri faze, odnosno četiri grupe bazena. U prvu grupu bazena, tj. pri prvom isparavanju morska voda se ugusti od početnih 3,5 °Bé do 7 °Bé te ispari oko 50% ukupno prisutne vode i izdvoji se sav kalcijev karbonat, CaCO_3 . Uz CaCO_3 djelomično se izdvajaju i mikroprimjese željezovih soli koje se adsorbiraju na površini kristala kalcijeva karbonata. Pri prvom isparavanju život skoro svih stanovnika mora je još uvijek moguć. Prisutnost algi čini da je morska voda tamnije boje pa se pospješuje isparavanje vode tj. povećava se apsorpcija sunčeve energije, no one se ponekad odstranjuju jer svojim razmnožavanjem smanjuju protočni kapacitet cjevovoda.

U drugom isparavanju, tj. u drugoj grupi bazena izdvaja se morska fauna i alge i voda se ugušćuje do 12 °Bé. Volumen morske vode manji je za 1/4 volumena u odnosu na početak isparavanja. Otopina postaje zasićena s $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te se on počinje taložiti zajedno s Fe_2O_3 i organskim tvarima koje potječu od mikroorganizama koji su uginuli u visoko koncentriranoj slanoj vodi. U trećoj fazi isparavanja, istaloži se više od 2/3

ukupnog sadržaja $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te koncentracija otopine poraste na 18 $^{\circ}\text{Bé}$. U četvrtoj grupi bazena pri četvrtom isparavanju slana voda se ugušćuje do zasićenja s NaCl ili do 25 $^{\circ}\text{Bé}$ te se istaloži preostala količina gipsa. Volumen otopine u ovim bazenima iznosi 1/10 početnog volumena. Nakon što se voda ugusti do 25 $^{\circ}\text{Bé}$ u vodi se u posebno izvedene bazene za kristalizaciju gdje dolazi do taloženja NaCl odnosno vrši se taložno isparavanje. Kristalizacija se prekida kada se stvori sloj istaloženog NaCl na dnu bazena debljine 6-12 cm.^{17,19} Na slici 1.8. vidljiv je shematski prikaz promjena u morskoj vodi.



Slika 1.8. Shematski prikaz promjena u morskoj vodi prilikom isparavanja.²⁰

Nakon što se izdvoji NaCl iz morske vode u bazenima za kristalizaciju zaostaje matična lužina (gorka morska voda) u kojoj zaostaje neistaloženi NaCl, dio NaBr i soli magnezija i kalija, njena koncentracija iznosi 30 $^{\circ}\text{Bé}$. Matična lužina se ili baca ili prerađuje u svrhu dobivanja magnezijevih i kalijevih soli. Nakon što se matična lužina ispusti istaložena sol se može skupljati ručno ili mehanički. Mehaničko sakupljanje tj. sakupljanje strojevima izvodi se većinom u većim solanama dok se ručno sakupljanje provodi u manjim solanama, tako sakupljena sol otprema se na skladištenje u zatvorena

skladišta ili se u velikim hrpama drži na otvorenom prostoru. To je tzv. sirova morska sol, čistoće 96% NaCl, ostalih 4% su primjese najčešće magnezijeve soli.

Gorka morska voda predstavlja nusproizvod industrijskih procesa, te se najčešće vraća u okoliš. Posljednjih godina sve je veći interes usmjeren na iskorištavanje tih resursa kao i sigurno odlaganje u okoliš. Predstavlja potencijalni izvor drugih soli, sirovina i energije.²⁰

Matična lužina ili gorka morska voda može se dalje koristiti kao izvor magnezijevih soli jer je on drugi po veličini zastupljeni kation nakon natrija u morskoj vodi. Iako je zabilježen porast proizvodnje i potražnje magnezija (11 milijuna tona ekvivalentnog MgO godišnje u 2012. g.), magnezij je nedavno svrstan u EU među 14 najkritičnijih sirovina koje su izložene velikom riziku od prekida opskrbe.^{21,22} Zbog nestašice magnezitne rudače iz koje se dobiva magnezij javio se sve veći interes za ekstrakcijom magnezija iz drugih sirovina.

Koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednosti od 30 do 40 kg/m³ što je 20 – 30 puta više nego u svježoj morskoj vodi. Zbog toga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih soli (MgCl₂, MgSO₄, Mg(OH)₂, MgO).¹³

Dosadašnja ispitivanja²⁰ ukazuju da se iz gorke morske vode procesom taloženja može dobiti magnezijev hidroksid visoke čistoće primjenom kalciniranog dolomita, kalciniranog vapnenca, amonijaka i NaOH. Primjena ovih taložnih reagensa u industrijskom mjerilu imaju nedostatke pa su ispitivanja još uvijek usmjerena u uklanjanju istih. U novije vrijeme²³ ispitivali su se uvjeti dobivanja magnezijeva hidroksida iz umjetnih slanih voda primjenom alkalnih vodenih otopina (NaOH/NH₄OH), utjecaj na veličinu, oblik i stupanj aglomeracije dobivenih kristala.

Većina ispitivanja izdvajanja magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode izvršena je u laboratorijskim uvjetima i iz umjetnih slanih otopina. Danas su sve više ispitivanja usmjerena u cilju dobivanja magnezijeva hidroksida iz pravih slanih otopina zaostalih nakon izdvajanja NaCl u solanama, tj. gorke morske vode. Posebna pažnja usmjerena je analizi raspodjele veličine kristala magnezijeva hidroksida, njihovom odvajanju iz vodene suspenzije kao i izboru reaktora za taloženje.

1.3. PRIMJENA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

Primjena magnezijevog hidroksida i magnezijevog oksida posljednjih godina je sve veća u mnogim inovativnim tehnološkim rješenjima. Raznolika morfološka i mikrostrukturalna svojstva, netoksičnost, antibakterijska aktivnost i druga svojstva omogućuju široku primjenu oba spoja. Veliku primjenu nalaze u područjima kao što su elektronika, optika, kataliza, keramika i nanokompoziti. Na slici 1.9. prikazane su različite primjene magnezijeva hidroksida.²⁴



Slika 1.9. Primjena magnezijeva hidroksida.²⁴

Trenutno je magnezijev hidroksid najpoznatiji kao usporivač gorenja, koristi se ne samo u kombinaciji s polimernim materijalima, kao što je etilen-vinil-acetatni kopolimer, polipropilen i polietilen, nego i s parafinom, siloksanima i pamukom. Poznat je i kao antibakterijsko sredstvo i neutralizator za otpadne vode. Nedavna izvješća iz literature odnose se na primjenu $Mg(OH)_2$ kao komponente membrana, kao stabilizator biokomponentata i kemijski senzor za etanol.

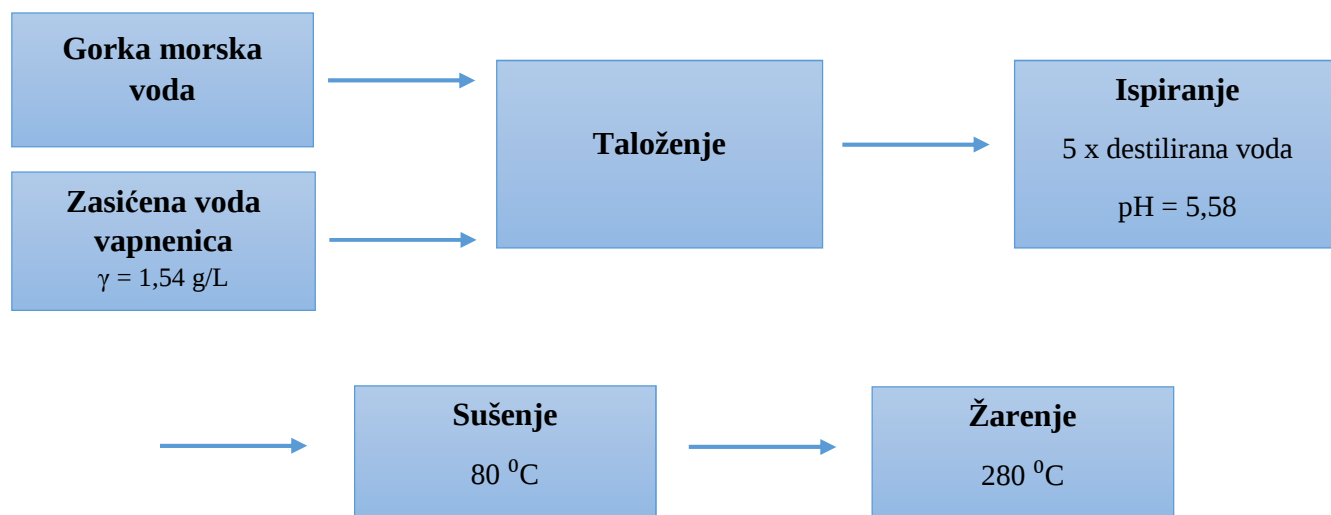
Ispitivanja²⁴ su ukazala da primjena magnezijeva hidroksida ovisi o njegovoj raznolikoj morfologiji čestica oblika pahuljica, listova, iglica, diskova, latica, šipki, slojeva i cijevi. Raznolika morfologija čestica magnezijeva hidroksida dobiva se zbog primjene različitih metoda dobivanja kao što su procesi taloženja, sol-gel procesi, elektrokemijski procesi, solvotermalna i hidrotermalna metoda, mikrovalne metode, metode na bazi mikroemulzije. Magnezijev hidroksid može se dobiti i iz mineralnih izvora kao što su dolomit, serpentin, polihalit, karnalit, magnezit, morska voda i slani izvori. Svaki od ovih metoda i izvora pokazuje određene prednosti.

Ovisno o načinu sinteze i izvoru čestice magnezijeva hidroksida imaju različitu morfologiju, ali i veličinu. Magnezijev hidroksid može se sintetizirati u mikro i nano veličini. Danas je sve veća primjena magnezijeva hidroksida u obliku finoga praha, nano veličine čestica bez formiranja aglomerata. Nastali aglomerati nepravilnog oblika narušavaju mehanička svojstva anorganskih i polimernih materijala smanjujući njihovu otpornost na savijanje i istezanje.

U svrhu dobivanja željenih morfoloških i mikrostrukturnih učinaka potrebno je odabrati prikladne uvjete i metodu sinteze magnezijeva hidroksida uključujući i postupak sušenja.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Taloženje magnezijeva hidroksida provedeno je iz gorke morske vode stehiometrijski uz dodatak zasićene vode vapnenice. Unutar eksperimentalnog istraživanja izvršena je karakterizacija početnih sirovina te dobivenog magnezijeva hidroksida u obliku mulja i praha. Na slici 2.1. shematski je prikazan tok izvođenja eksperimenta.



Slika 2.1. Shema izvođenja eksperimenta

2.1. Analiza polaznih sirovina

Polazne sirovine za dobivanje magnezijeva hidroksida su gorka morska voda dobivena nakon izdvajanja NaCl i zasićena voda vapnenica.

2.1.1. Gorka morska voda

Gorka morska voda, korištena za dobivanje magnezijeva hidroksida, uzorkovana je u Solani Ramova s lokacije Krvavica (Makarska). Elementarna analiza gorke morske

vode nakon izdvajanja NaCl napravljena je na uređaju ICP-MS (Institut Ruđer Bošković, Zagreb), te je prikazana u tablicama 2.1. i 2.2.

Tablica 2.1. Analiza glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja NaCl (solana Ramova, Krvavica, Makarska)

mg/L	Na	Mg	Ca	K
Konc.	10027	73454	37	16693

Tablica 2.2. Analiza elemenata u tragovima u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja NaCl (solana Ramova, Krvavica, Makarska)

Element	Konc. (µg/L)
Li	37569,7
Rb	16970,4
Pb	0,83
U	406,78
B	504920,0
V	69,66
Cr	14,66
Mn	14,69
Fe	15,46
Co	11,69
Ni	24,11
Cu	2330,9
Zn	4695,4
As	73,58

2.1.2. Zasićena voda vapnenica

Zasićena voda vapnenica priprema se dodatkom vapna kao taložnog sredstva u količini 25 – 40 g/L CaO. Točna koncentracija zasićene vode vapnenice određuje se titracijom s HCl (0,1 mol/dm³) uz indikator fenolftalein. Alikvot uzorka (10 mL) zasićene vode vapnenice prenese se pipetom u tikvicu, i potom se izvrši titracija do promjene boje.

Primjer proračuna:

Utrošak HCl (0,1 mol/dm³):

$$V_1 = 4,1 \text{ ml}$$

$$V_1 = 4,2 \text{ ml}$$

$$V_1 = 4,2 \text{ ml}$$

$$V_{sr.} = 4,17 \text{ ml}$$



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

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

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

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

Određivanje masene koncentracije zasićene vode vapnenice

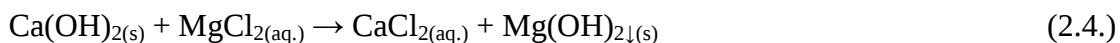
$$\gamma_{z.v.v.} = c_{z.v.v.} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \quad (2.3.)$$

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

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

2.1.2.1. Izračunavanje potrebnog volumena zasićene vode vapnenice za 100%-tno taloženje $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iz gorke morske vode

Koristeći reakciju taloženja magnezijeva hidroksida (2.4) i sadržaj magnezija u gorkoj morskoj vodi može se izračunati volumen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ potreban za stehiometrijsko taloženje $\text{Mg}(\text{OH})_2$ iz 100 mL gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl.



Primjer proračuna:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = n(\text{MgCl}_2)$$

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

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

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

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

U eksperimentu je korišteno 2 L zasićene vode vapnenice radi preciznije izvedbe pa se količina gorke morske vode korigirala:

Ca(OH)_2 iz z.v.v. $\approx$ MgCl_2 iz gorke morske vode

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

$$2\text{L} \approx x$$

$$x = 2\text{L} \cdot 100 \text{ mL} / 3,714\text{L} = 52,80 \text{ mL gorke morske vode}$$

2.2. Taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida uz primjenu zasićene vode vapnenice

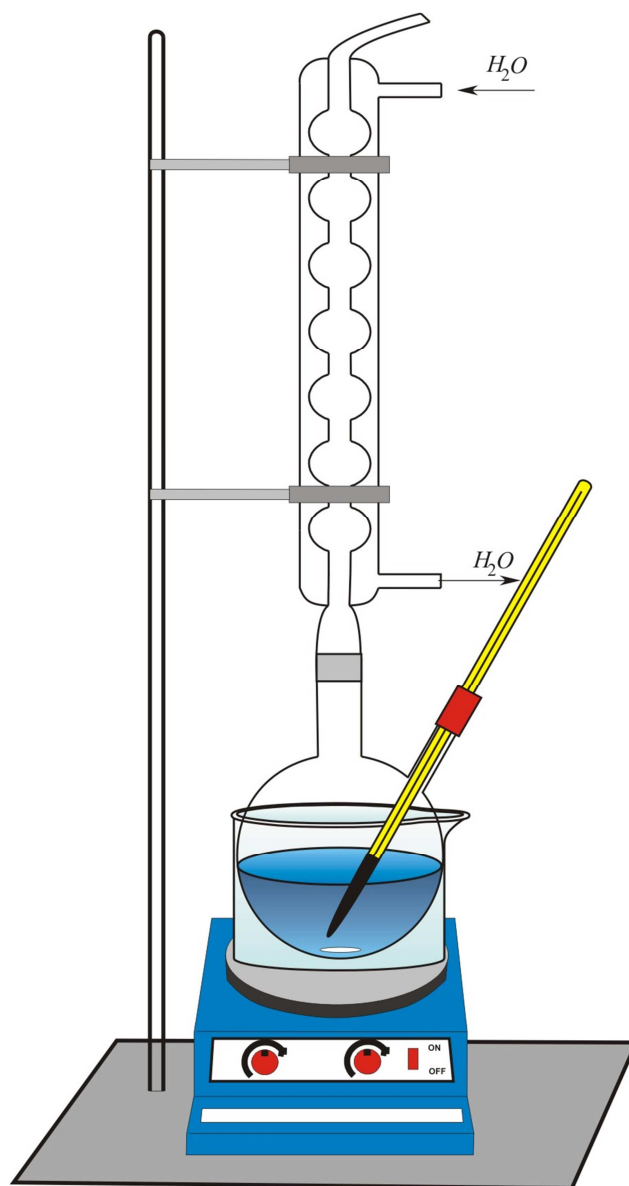
Taloženje magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode vršilo se sa zasićenom vodom vapnenicom kao taložnim sredstvom u stehiometrijskom odnosu. Taloženje se vršilo uz promjenu temperature radi proučavanja utjecaja temperature na veličinu čestica dobivenoga taloga magnezijeva hidroksida.

Postupak rada:

U tikvicu okruglog dna od 2 dm^3 ulije se prethodno pripremljena i filtrirana zasićena voda vapnenica čiji se volumen izmjeri odmjernom tikvicom. Tikvica se postavi u vodenu kupelj kako bi se mogla regulirati temperatura. U tikvicu se uroni termometar radi očitavanja temperature uzorka. Cijela aparatura se postavi na magnetsku miješalicu. Nakon pojave "vira" dodaje se izmjereni volumen gorke morske vode i suspenzija se miješa na magnetskoj miješalici 30 minuta.

Nakon 30.-te minute uzorcima s promjenom temperature se regulira temperatura i održava konstantnom 8h pomoću vodene kupelji. Na tikvicu se postavi hladilo radi hlađenja para nastalih zagrijavanjem uzorka (refluks). Nastala suspenzija se nakon 8h

hladi na zraku. Nastali talog magnezijeva hidroksida postepeno sedimentira. Shema aparature prikazana je na slici 2.2.

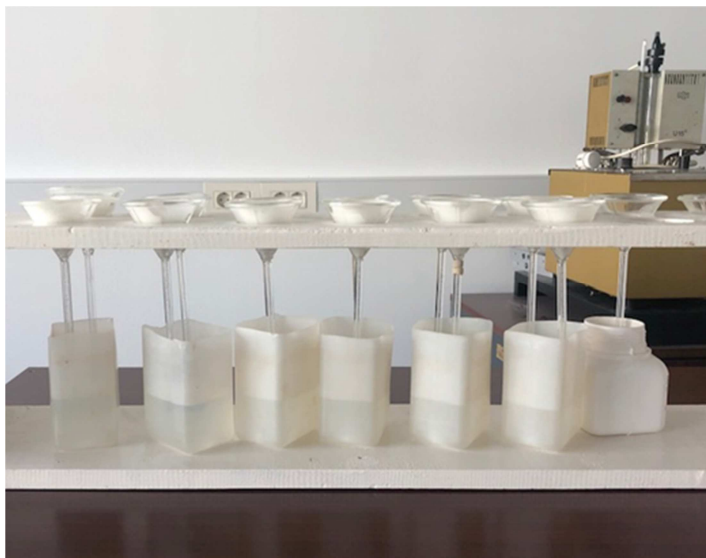


Slika 2.2 Shema aparature za izvedbu eksperimenta.

2.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida

Nakon provedene sedimentacije magnezijeva hidroksida slijedi dekantiranje i ispiranje taloga na lijevcima (filtar papir plava vrpca) (slika 2.3.). Kao sredstvo za ispiranje koristi se vruća destilirana voda ($\text{pH} = 5,58$). Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida potrebno je provesti pet puta s ciljem dobivanja što čistijeg taloga. Nakon

toga slijedi sušenje u struji zraka pri 80 °C. Nastali talog se mehaničkim putem pomoću žličice odijeli od filter papira. Magnezijev hidroksid se usitnio mljevenjem (mikro mlin “pulverisette 0” – njemačke tvrtke Fritsch), a zatim se jedan uzorak žario u mufolnoj peći pri 280 °C, u trajanju od 5 sati.



Slika 2.3. Ispiranje uzorka na lijevcima.

2.4. Karakterizacija magnezijeva hidroksida

Uzorcima magnezijeva hidroksida koji su dobiveni iz gorke morske vode stehiometrijskim taloženjem uz primjenu zasićene vode vapnenice određen je kemijski sastav s obzirom na MgO, CaO. Zatim je izvršena raspodjela veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida (u obliku mulja i praha) metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm. Mikrostruktura praha magnezijeva hidroksida određena je Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM.)

2.4.1. Određivanje sadržaja MgO i CaO u uzorcima

Kemijska analiza dobivenih uzoraka magnezijevog hidroksida iz gorke morske vode stehiometrijskim taloženjem uz primjenu zasićene vode vapnenice određena je kompleksometrijskom metodom. Kemijska analiza određena je u kalciniranim uzorcima

magnezijeva hidroksida, a sadržaj magnezija i kalcija izražen je u obliku oksida. Odvagne se 1,0000 g uzorka sušenog pri 105 °C i kalciniranog pri 950 °C/ 5h. Prebaci se u odmjernu tikvicu od 200 cm³, otopi u HCl (1:1) i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Iz ovako pripremljenog uzorka uzima se alikvot za daljnju analizu.

Određivanje kalcija

Potrebni reagensi: – 0,05 mol dm⁻³ EDTA

– konc. trietanolamin

– 10%-tna otopina KOH

– kalcein indikator

Postupak rada:

U 5 cm³ uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R₂O₃; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50 – 60 cm³ destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12 – 13 (pri tom pH magnezij je istaložen kao Mg(OH)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 prema izrazu:

$$CaO = \frac{B \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(CaO) \cdot 100}{m(uzorka)} \quad \text{mas.}\% \quad (2.5.)$$

gdje je:

B – cm³ 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

Određivanje magnezija

Potrebni reagensi: – 0,05 mol dm⁻³ EDTA
– konc. trietanolamin
– pufer otopina (NH₄Cl + NH₄OH)
– metil-timol plavo indikator

Postupak rada:

U 5 cm³ uzorka doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R₂O₃ ; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50 – 60 cm³ destilirane vode. Zatim se doda pufer otopina (NH₄Cl + NH₄OH) da se postigne pH = 10,00. Uz dodatak male količine metil-timol plavo indikatora otopina se titrira do prijelaza modre u prljavo-sivu boju. Pri kraju titracije treba raditi sasvim polagano uz intenzivno miješanje. Ovom metodom određuje se ukupni kalcij i magnezij u uzorku. Sadržaj magnezija u uzorku, izražen kao MgO, izračunava se na sljedeći način:

$$MgO = \frac{(A-B) \cdot 0,05 \cdot f \cdot r \cdot M(MgO)}{m(uzorka)} \quad \text{mas.}\% \quad (2.6.)$$

gdje je:

A – cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA utrošeni kod titracije (CaO + MgO)

B – cm³ 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

2.4.2. Raspodjela veličina čestica

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

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



Slika 2.4. PerkinElmerovom uređaj Mastersizer 2000.

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

2.4.3. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM)

Mikrostruktura uzoraka magnezijeva hidroksida promatrana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron microscopy, SEM) model JEOL JSM-7000, Institut Ruđer Bošković u Zagrebu, Laboratorij za sintezu novih materijala (slika 2.5.), optičke rezolucije 1,2 nm. Uzorci se na nosač uzorka (ljepljiva električno vodljiva grafitna traka) nanose u obliku praha i kao takvi su proučavani pri različitim povećanjima.



Slika 2.5. JEOL JSM-7000.

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

3. REZULTATI I RASPRAVA

Istraživanja u ovom radu provedena su s ciljem iskorištavanja gorke morske vode zaostale u bazenima solane nakon izdvajanja NaCl. Gorka morska voda predstavlja bogat i perspektivan izvor sirovina, posebno kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi je 20 – 30 puta viša nego u svježoj morskoj vodi. Kemijska analiza gorke morske vode, uzorkovane u solani Ramova, pokazuje najvišu koncentraciju Mg (73454 mg L^{-1}). Visoka koncentracija Mg predstavlja mogućnost izdvajanja istoga u obliku taloga magnezijeva hidroksida.

Cilj rada bio je istaložiti čestice magnezijeva hidroksida iz gorke morske vode, visoke čistoće i što manjih dimenzija. Precipitacija magnezijeva hidroksida provodila se stehiometrijski uz dodatak zasićene vode vapnenice ($\gamma = 1,54 \text{ g L}^{-1}$) kao taložnog sredstva. Taloženje se vršilo uz promjenu temperature radi proučavanja utjecaja temperature na veličinu čestica dobivenoga taloga magnezijeva hidroksida. Pripremljena su tri uzorka magnezijeva hidroksida:

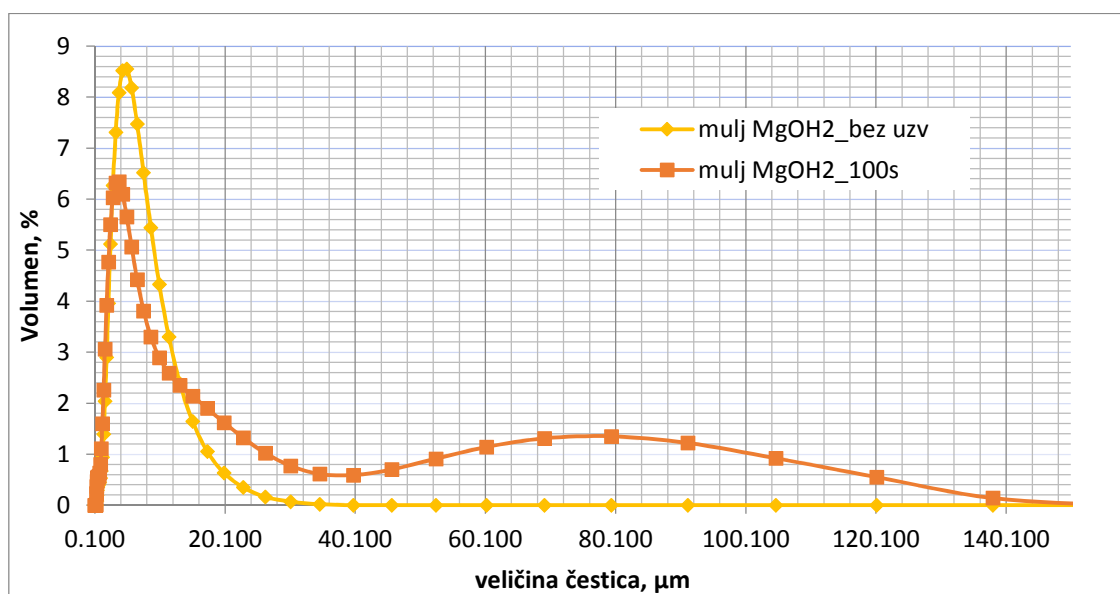
- uzorak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku mulja; u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 30 min uz konstantno miješanje pri 25°C
- uzorak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1); u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 8h uz konstantno miješanje pri 25°C , nastali talog ispiru se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda) a zatim suši pri 80°C u struji zraka
- uzorak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2); u gorku morsku vodu dodana je zasićena voda vapnenica, reakcija precipitacije provodila se 8h uz konstantno miješanje pri 50°C , nastali talog ispiru se na filter papiru 5 puta (vruća destilirana voda), zatim suši pri 80°C u struji zraka, a zatim žari u mufolnoj peći pri $280^\circ\text{C}/5 \text{ h}$.

Svim uzorcima magnezijeva hidroksida određen je sastav s obzirom na Mg i Ca, te je određena raspodjela veličina čestica i EDS/SEM analiza. Sastav s obzirom na Mg i Ca dobivenog magnezijeva hidroksida određen je na kalciniranim uzorcima pri $950^\circ\text{C}/5\text{h}$ i izražen je u obliku oksida (tablica 3.1.). Dobiveni rezultati ukazuju na visoki postotak MgO (97,47 %) u uzorku dok je sadržaj CaO (2,89%) znatno manji. Dobiveni prah magnezijeva hidroksida posjeduje visoku čistoću.

Tablica 3.1. Maseni % glavnih elemenata (izražen u obliku oksida) istaloženog praha magnezijeva hidroksida.

Sastojak	CaO	MgO
mas. %	2,89	97,47

Analiza raspodjele veličina čestica izvršena je prije (mulj) i poslije sušenja (prah) uzoraka metodom raspršenja laserskog svjetla u području od 20 nm do 2 mm. Uzorci su neposredno prije mjerenja tretirani ultrazvukom u svrhu što boljeg raspršenja čestica. Na slici 3.1. provedena je analiza raspodjele veličina čestica na uzorcima magnezijeva hidroksida prije procesa sušenja, tj. u obliku izvornog mulja. Uzorci su analizirani bez primjene ultrazvuka i uz primjenu ultrazvuka u trajanju od 100 s neposredno prije mjerenja.



Slika 3.1. Grafički prikaz uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku izvornog mulja.

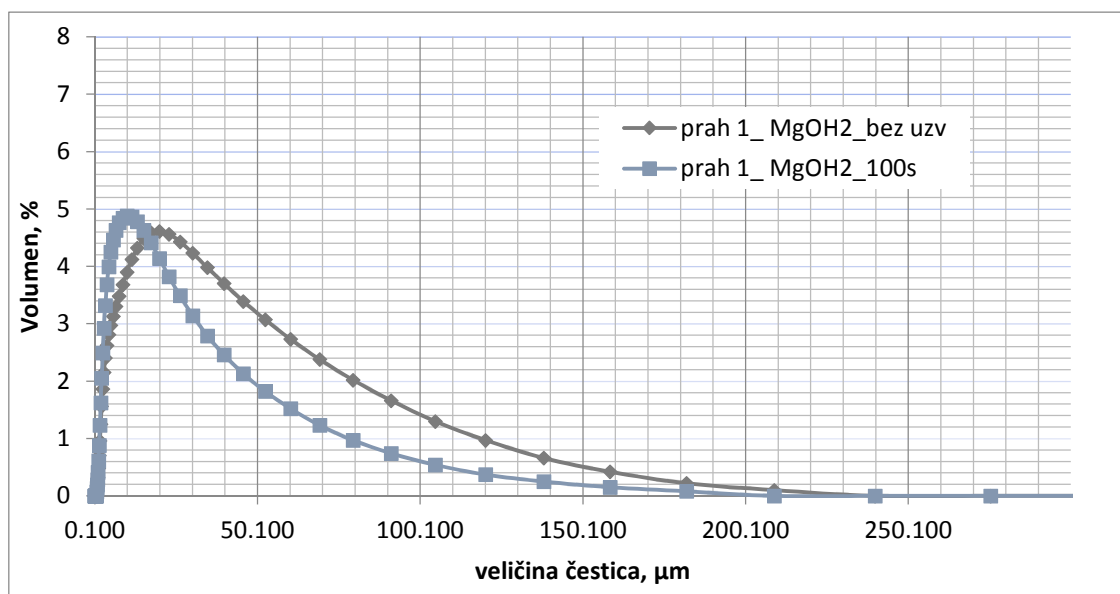
Iz dobivenih rezultata uočava se da je raspodjela veličine čestica mulja $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bez primjene ultrazvuka u području od 0,1 do 30,2 μm . Srednja veličina čestica je 4,365 μm . Primjena ultrazvuka u trajanju od 100 s utječe na veličinu čestica, te se uočava da se veličina jednog dijela čestica pomaknula prema nižim vrijednostima tj. u

području od 0,1 do 34,674 μm , a jedan dio čestica prema većim vrijednostima zbog novog aglomeriranja jako finih čestica uzrokovanog primjenom ultrazvuka.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da se procesom taloženja gorke morske vode sa stehiometrijskom količinom zasićene vode vapnenice može dobiti talog magnezijevog hidroksida srednje veličine čestica 3,082 μm .

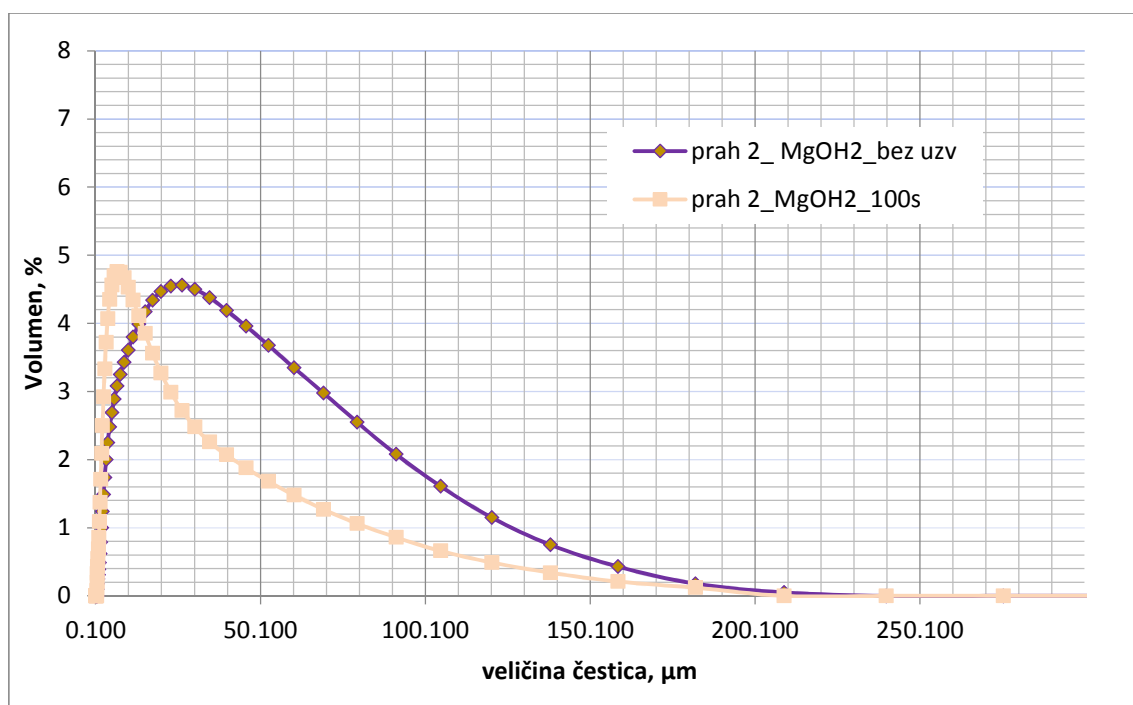
Analiza raspodjele veličina čestica napravljena na uzorcima magnezijeva hidroksida poslije procesa sušenja, tj. u obliku praha prikazana je na slika 3.2. i 3.3. Uzorci su dispergirani u vodi s primjenom ultrazvuka u trajanju od 100 s neposredno prije mjerenja. Optimalno vrijeme primjene ultrazvuka je 100 s jer se nakon daljnje primjene uočava novo aglomeriranje čestica.

Iz dobivenih rezultata veličina čestica uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1) kreće se u području od 0,1 do 181,97 μm . Srednja veličina čestica je 19,953 μm . Primjenom ultrazvuka od 100 s veličina čestica pomaknuta je prema nižim vrijednostima. Srednja veličina čestica je 11,482 μm .



Slika 3.2. Grafički prikaz $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1).

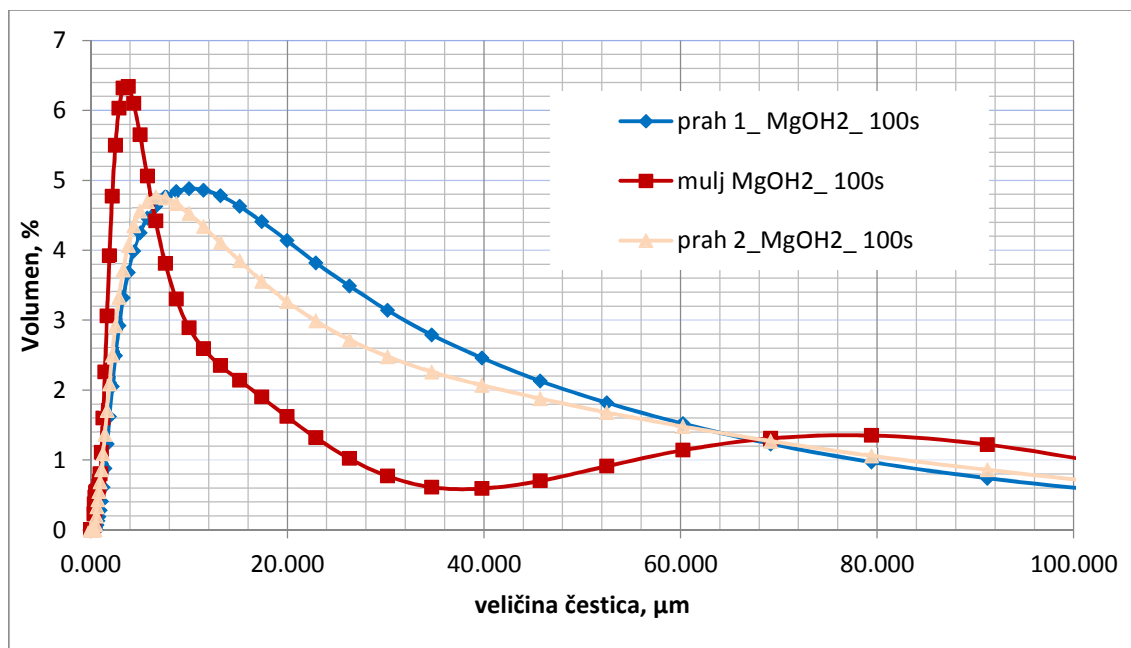
Iz dobivenih rezultata veličina čestica uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2) kreće se u području od 0,1 do 181,97 μm . Srednja veličina čestica je 22,909 μm . Primjenom ultrazvuka od 100 s veličina čestica pomaknuta je prema nižim vrijednostima. Srednja veličina čestica je 6,607 μm .



Slika 3.3. Grafički prikaz $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2).

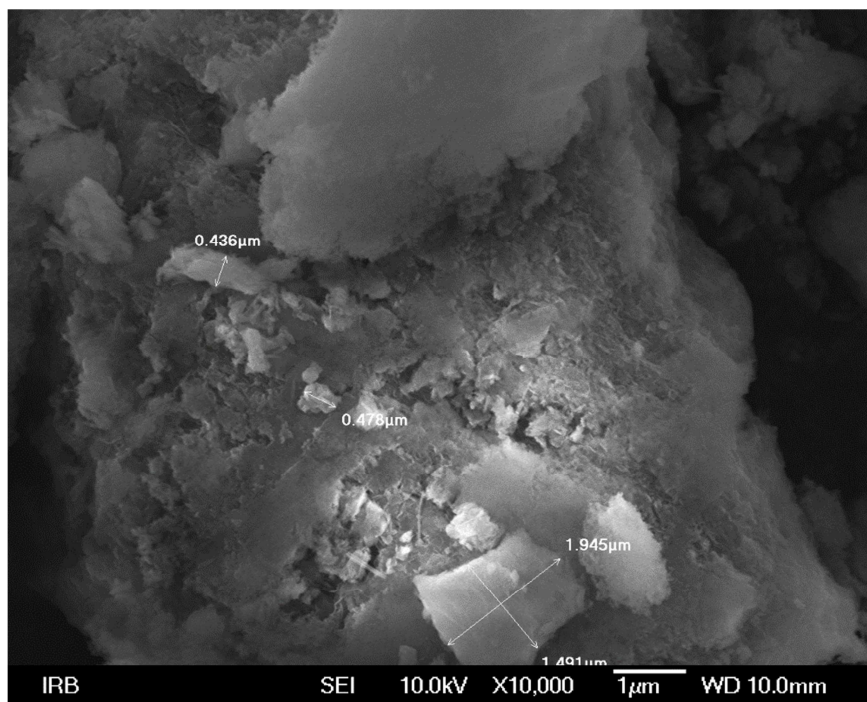
Ultrazvuk koji se primjenjuje neposredno prije mjerenja služi u svrhu dispergiranja uzorka u otapalu (voda) kako bi se moglo izvršiti mjerenje, a također utječe i na razbijanje aglomerata nastalih nakon sušenja uzoraka. Usporedbom raspodjele veličina čestica u uzorcima magnezijeva hidroksida u obliku mulja i u uzorcima praha može se uočiti odstupanje (slika 3.4.). Vidljivo je da su čestice magnezijeva hidroksida puno veće nego prije sušenja što je posljedica stvaranja aglomerata. Primjenom ultrazvuka jedan dio aglomerata se razbije, ali veličina čestica magnezijeva praha ostaje veća nego u obliku mulja. Za pretpostaviti je da je došlo do stvaranja sraslaca koji se ne mogu razbiti ni nakon tretiranja uzoraka ultrazvukom.

Usporedbom raspodjele veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida u obliku praha uočava se manja veličina čestica ($6,607 \mu\text{m}$) kod uzorka praha 2, tj. uzorka magnezijevog hidroksida koji se zagrijavao tijekom procesa taloženja i koji se žario pri 280°C . Iz rezultata je vidljivo da temperatura utječe na smanjenje veličine čestica magnezijevog hidroksida nastalog tijekom taloženja.

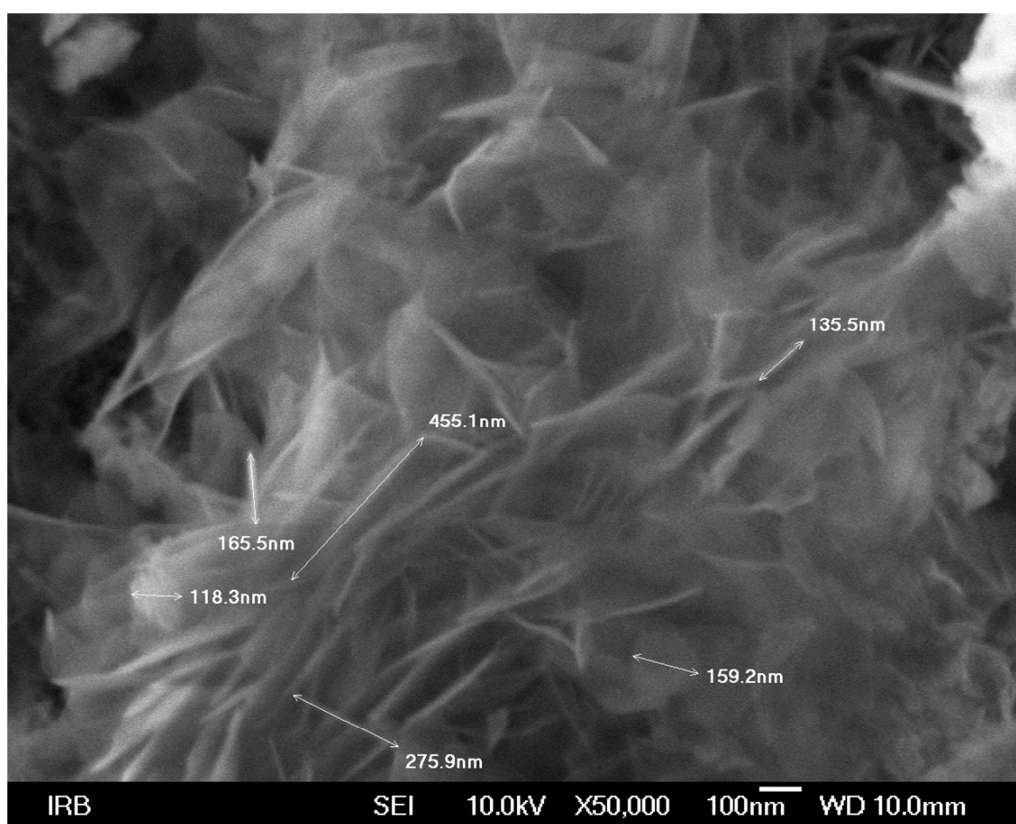


Slika 3.4. Grafički prikaz usporedbe raspodjele veličina čestica uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku mulja i praha.

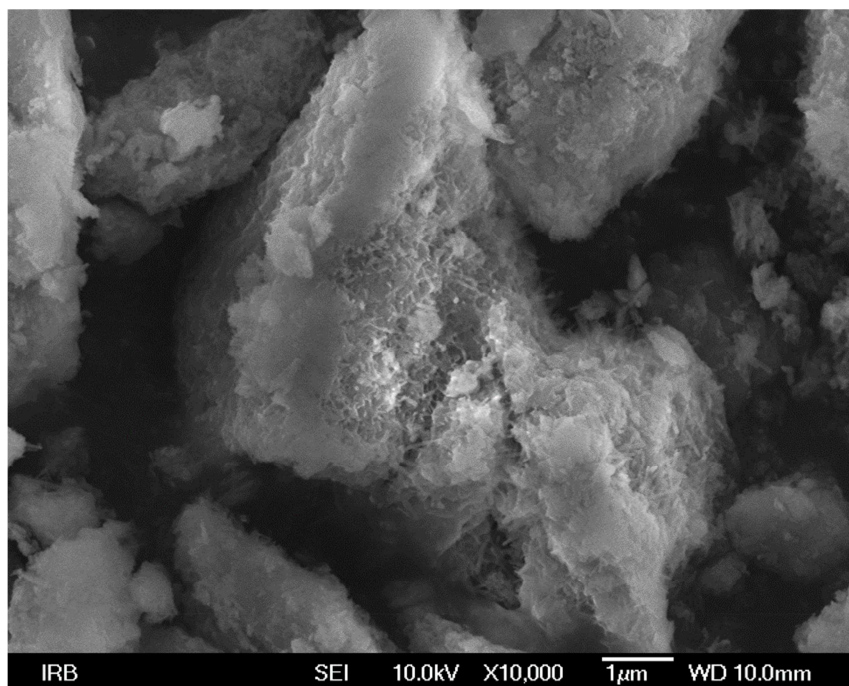
Morfologija uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha analizirana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron microscopy, SEM). U oba uzorka vidljiv je nastanak aglomerata (veličine μm), kako je prikazano na slikama 3.5. – 3.8. Iz različitih povećanja fotografija uzoraka praha magnezijevog hidroksida, u oba uzorka uočavaju se ljuspičaste i nitaste strukture nepravilnih oblika aglomeriranih u puno veće tvorevine. U uzorku $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1) nitaste strukture su veličine do 400 nm, a ljuspice su puno veće. Pod utjecajem temperature (žarenje pri 280 °C) morfologija uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2) se mijenja ali i dalje ostaje nitaste strukture. Nije bilo moguće točno odrediti veličine nitastih struktura, ali se procjenjuje da su nitaste strukture veličine do 100 nm aglomerirane u puno veće kompaktne tvorevine. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da povišena temperatura utječe na smanjenje nitastih struktura unutar aglomerata pa i na samu veličinu čestica uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2).



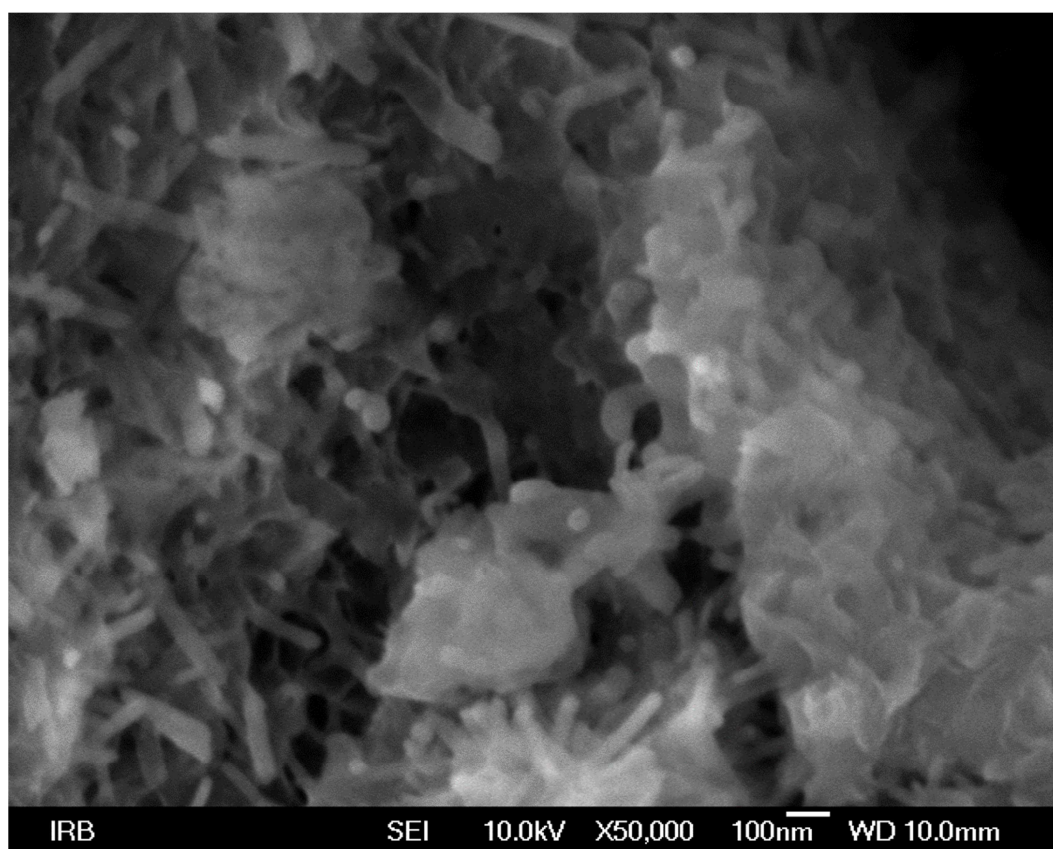
Slika 3.5. SEM snimka uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1), povećanje 10 000 x .



Slika 3.6. SEM snimka uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1), povećanje 50 000 x .

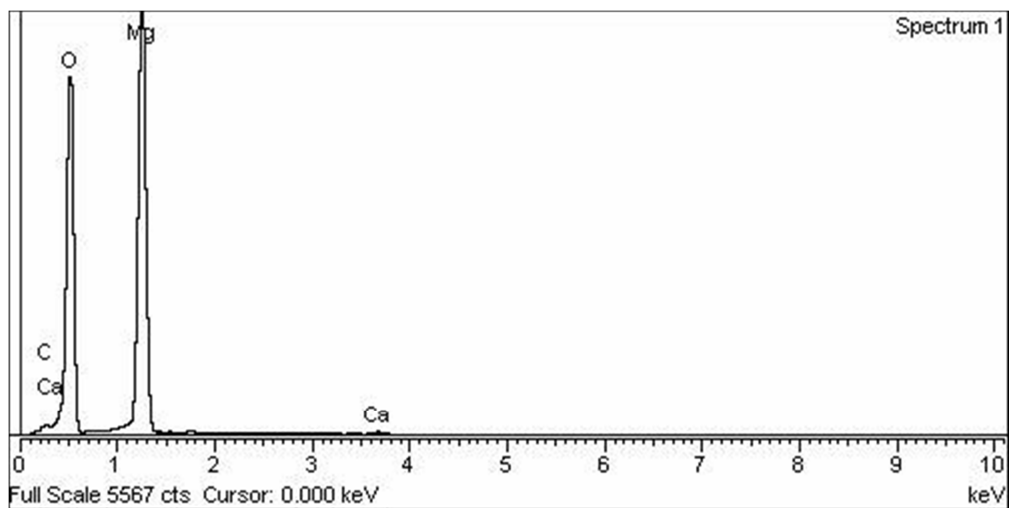


Slika 3.7. SEM snimka uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2), povećanje 10 000 x .

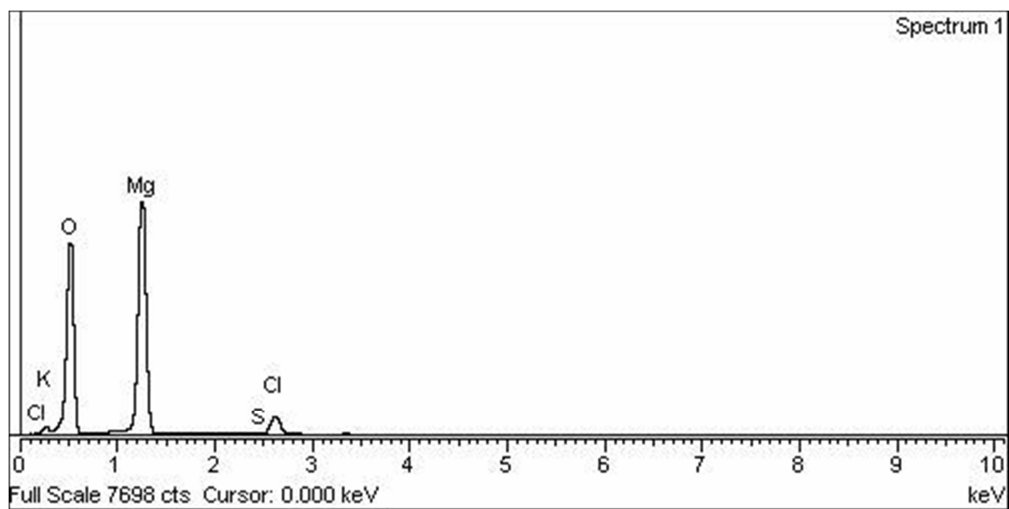


Slika 3.8. SEM snimka uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2), povećanje 50 000 x .

EDS analiza uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1) i (2) prikazana je na slikama 3.9. i 3.10. Iz dobivenih rezultata elementarne analize vidljivo je da u uzorcima ima najviše Mg i O, a u tragovima Ca, K i Cl. EDS analiza potvrđuje visoku čistoću dobivenog praha magnezijevog hidroksida.



Slika 3.9. EDS analiza uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1).



Slika 3.10. EDS analiza uzoraka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2).

4. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Rezultati ukazuju da se procesom precipitacije iz gorke morske vode, zaostale nakon izdvajanja NaCl, sa zasićenom vodom vapnenicom može dobiti visoko kvalitetni talog magnezijeva hidroksida. Visoki postotak MgO (97,47%) u uzorku te niski sadržaj CaO (2,89,%) ukazuju na visoku čistoću dobivenog taloga.
- Analizom raspodjele veličina čestica uzoraka magnezijeva hidroksida uočava se da je raspodjela veličina čestica za sve uzorke (mulj i prah) pomaknuta prema nižim vrijednostima ukoliko se prije analize izvrši razbijanje aglomerata primjenom ultrazvuka.
- Srednja veličina čestica mulja magnezijeva hidroksida je 3,082 μm . Nakon sušenja srednja veličina čestica $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (1) je 11,482 μm , dok se kod uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2) uočava srednja veličina čestica 6,607 μm . Rezultat smanjenja veličine čestica dobivenog praha je posljedica povišenja temperature.
- Morfologija praha magnezijevog hidroksida je ljuspičaste i nitaste strukture nepravilnog oblika aglomeriranih u puno veće tvorevine (veličine μm). Nitaste strukture veličine su do 400 nm, a ljuspice su puno veće. Povišena temperatura utječe na smanjenje nitastih struktura (do 100 nm) unutar aglomerata pa i na samu veličinu čestica uzorka $\text{Mg}(\text{OH})_2$ u obliku praha (2).
- EDS analiza potvrđuje visoku čistoću dobivenog praha magnezijevog hidroksida.

5. LITERATURA

1. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. M. E. Q. Pilson, An Introduction to the chemistry of the sea, Prentice Hall, New Jersey, 1998.
3. K. A. Sverdrup, A. B. Duxbury and A. C. Duxbury, Fundaments of Oceanography, McGraw-Hill, New York, 2006.
4. E. Brown et al., Seawater: Its compositions, properties and behaviour, Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997.
5. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=63876> (20.08.2020.)
6. <https://geology.com/> (20.08.2020.)
7. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Vapno> (20.08.2020.)
8. P. Krolo, P. Dabić D. Barbir, Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije, KTF Split, Split, 2014.
9. P. Loganathan, G. Naidu and S. Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review, Environ. Sci.: Water Res. Technol., **3** (2017), 37-53.
10. N. Seko, A. Katakai, H. Hasegawa, M. Tamada, N. Kasai, H. Takeda, T. Sugo, K. Saito, Aquaculture of Uranium in Seawater by a Fabric-Adsorbent Submerged System, Nucl. Technol. **144** (2003), 274–278.
11. Schwochau, K. Extraction of Metals from Sea Water. In Springer Series “Topics in Current Chemistry”; Springer: Heidelberg, Germany, 1984.
12. M. A. Shand, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
13. H. Abdel-Aal, K. Zohdy and M. Abdelkreem, Seawater Bittern a Precursor from Magnesium Chloride Separation: Discussion and assessment of Case Studies, Int. Waste Resour, **7** (2017), 1-7.
14. U. Bardi, Extracting minerals from seawater: An Energy Analysis, Sustainability, **2** (2010) 980-992.
15. A. Cipollina, M. Bevacqua, P. Dolcimascolo, A. Tamburinia, A. Brucato, H. Gladeb, L. Buetherb, G. Micale, Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines, Desalination and Water Treatment, **55** (2014), 2377-2388.
16. J. Jakić, Studij aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2016.

17. S. Pribićević and Lj. Milosavljević, Natrijum hlorid I, OSNOVI TEHNOLOGIJE, Sodaso, Tuzla, 1975.
18. M. Schorr, Desalination, Trends and Technologies, InTechOpen, 2011 (on line 2011-02-28).
19. https://www.academia.edu/5862237/Managing_Evaporated_Salt_Production (20.08.2020.)
20. A. Cipollina, A. Misseri, A. Galia, O. Scialdone, G. D'Alì Staiti, G. Micale, "Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water", Desalination and Water Treatment, **49** (2012), 390-403.
21. E. Lee Bray, MAGNESIUM COMPOUNDS, in 2012 Minerals Yearbook, UCGS, U.S. Department of the Interior, September 2013.
22. Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials, July 2010.
23. C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, Journal of Crystal Growth **249** (2003) 321–330.
24. A. A. Pilarska, Ł. Kłapiszewski, T. Jesionowski, Recent developments in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : A review, *Powder Technology*, **319** (2017) 373-407.