Studij aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode

Jakić, Jelena

Doctoral thesis / Disertacija

2016

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:167:216973

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

JELENA JAKIĆ

STUDIJ AKTIVIRANOG SINTERIRANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

DOKTORSKI RAD

Split, travanj 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
POVJERENSTVO ZA OCJENU DOKTORSKOG RADA

Pristupnica Jelena Jakić, dipl. ing. kem. teh. predala je izrađeni doktorski rad dana _____.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
Prof. dr. sc. Vanja Martinac
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

prihvatilo je izrađeni doktorski rad dana_____.
Obrana doktorskog rada održat će se dana_____.

Predsjednik povjerenstva:
Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Potvrđuje se Povjerenstvo za obranu doktorskog rada pristupnice Jelene Jakić, dipl. ing. kem. teh. u sastavu:
Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Prof. dr. sc. Hrvoje Ivanković
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu
Prof. dr. sc. Vanja Martinac
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Ujedno se potvrđuje da je doktorski rad obranjen dana_____.

Dekan:
Prof. dr. sc. Igor Jerković

UDK:	661.846.22 : 622.785(043.3)
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana:	Analiza, sinteza i vođenje kemijskih procesa
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Kemijsko-tehnološki fakultet Zavod za termodinamiku
Voditeljica rada:	Prof. dr. sc. Vanja Martinac
Broj stranica:	187
Broj slika:	80
Broj tablica:	35
Broj literaturnih referenci:	92
Broj priloga:	3

Doktorski rad pohranjen je u:

- knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35
- Sveučilišnoj knjižnici u Splitu, Ruđera Boškovića 31
- Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice 4

Tema rada prihvaćena je na 22. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj dana 28. veljače 2013. godine.

SAŽETAK

Istraživanja provedena u ovom radu su sa svrhom poboljšanja tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja dolomitnim vapnom. S obzirom da je nedostatak nestehiometrijskog načina taloženja povećani udjel B_2O_3 u konačnom produktu u eksperimentalnom djelu rada detaljno je istraživan način obrade taloga magnezijeva hidroksida kod različitih uvjeta rada u svrhu iznalaženja optimalnog načina ispiranja. Istraživanja se odnose na odabir sredstva za ispiranje određene pH vrijednosti, redosljed korištenja sredstva za ispiranje te utvrđivanje minimalnog broja ispiranja kako u postupku dekantacije tako i u postupku ispiranja na filter papiru da bi se dobio kalcinirani magnezijev oksid s niskim sadržajem B_2O_3. Na temelju dobivenih rezultata iznašao se optimalni način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida kojim se smanjuje kako sadržaj B_2O_3 tako i sadržaj CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu. Najefikasniji način ispiranja taloga $Mg(OH)_2$, obzirom na sadržaj CaO i B_2O_3 te količinu utrošene zalužene vode, je kombinirani način ispiranja (2+3) (ispiranje obavljeno 2 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50) u procesu dekantacije i 5 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 na filter papiru. Kalcinirani magnezijev oksid (80%-tno taloženje) dobiven žarenjem taloga magnezijeva hidroksida koji je ispran navedenim načinom sadrži 98,68 mas. % MgO, 0,83 mas. % CaO i 0,1888 mas. % B_2O_3 te se može koristiti kao polazna sirovina za dobivanje sinteriranog magnezijeva oksida. Na kvalitetu sinteriranog magnezijeva oksida utječe i sastav polaznih sirovina, stoga se istraživao kemijski sastav morske vode (s lokacije Oceanografskog instituta u Splitu) i kemijske, mineraloške te granulometrijske karakteristike dolomitnog vapna dobivenog kalcinacijom dolomita (s lokacije Đipalo-Sinj). Istraživan je zatim proces sinteriranja magnezijeva oksida na temperaturama od 1400, 1500 i 1700 ^oC, u trajanju od 1 do 4 sata, te utjecaj dodatka TiO_2 ($\omega = 1, 2\ i\ 5\%$) na njegovu mikrostrukturu. Cilj istraživanja je također bio da se utvrdi kako magnezijev oksid dobiven iz morske vode nestehiometrijskim 80%-tnim načinom taloženja magnezijeva hidroksida, učiniti jeftinim, a kvalitetnim vatrostalnim materijalom, tj. uz što nižu temperaturu sinteriranja i manji postotak dodanog TiO_2 sintetizirati ugušćeni polikristalinični uzorak odgovarajuće mikrostrukture. Već pri nižim temperaturama sinteriranja (1400 ^oC) uz dodatak 2 mas. % odnosno 5 mas. % TiO_2, ovisno o vremenu sinteriranja, sintetizirao se kvalitetni MgO (sadrži $\leq$ 0,05 mas.% B_2O_3) za

primjenu u industriji vatrostalnih materijala. Postignute gustoće sinteriranih uzoraka pri nižim temperaturama (< 1500 ^{o}C) iznose do 96,50% dok pri višim temperaturama iznose i do 99,50% od teorijske gustoće ($\rho_t = 3{,}576\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$). Mikrostruktura uzoraka MgO uz dodatak TiO_2 postaje gušća već pri nižim temperaturama i uz kraće vrijeme sinteriranja zbog rasta i sinteriranja zrna periklasa (MgO). $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$ izdvajaju se u obliku tankog sloja po graničnoj površini zrna periklasa tijekom hlađenja. Na višim temperaturama pojava male količine tekuće faze dodatno intenzivira sinteriranje i rast zrna periklasa. Na reakcije nastajanja $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$ primjenjeni su zakoni termodinamike nepovratnih procesa u cilju iznalaženja fenomenoloških jednadžbi procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode. Istražene relacije omogućavaju da se računskim putem predvidi sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO kao i količinu nastalog $CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4 ovisno o temperaturi i vremenu izotermnog sinteriranja te dodatku TiO_2. Postavljeni matematički modeli omogućavaju kontrolu procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode u temperaturnom intervalu od 1400 – 1700 ^{o}C, u trajanju 1 – 4 sata.

Ključne riječi: aktivirano sinteriranje, dodatak TiO_2, dolomit, dolomitno vapno, fenomenološke jednadžbe, ispiranje, magnezijev hidroksid, magnezijev oksid, matematički model, mikrostruktura, morska voda, nestehiometrijsko taloženje, niska temperatura sinteriranja, sadržaj B_2O_3

SUMMARY

The aim of this study has been to improve the technological process of obtaining magnesium oxide from seawater by sub-stoichiometric (80 %) precipitation with dolomite lime. Taking into account that the flaw of sub-stoichiometric precipitation is the increased B_2O_3 content in the final product, the experimental part examines in detail the method of treating the magnesium hydroxide precipitate for different operating conditions in order to determine the optimum rinsing method. Examinations relate to the selection of the rinsing agent of a specific pH value, the sequence of application of the rinsing agent, and determination of the minimum number of rinses both in decantation and in rinsing on filter paper with the aim of obtaining magnesium oxide with a low B_2O_3 content. Based on the results obtained, the optimum method of rinsing the magnesium hydroxide precipitate has been found, which reduces both the B_2O_3 content and the CaO content in the calcined magnesium oxide. The optimum method of rinsing of the $Mg(OH)_2$ precipitate is the combined rinsing method (2+3) (rinsing 2 times with distilled water of pH of 5.86 and 3 times with alkalized distilled water of pH of 12.50) in the process of decantation, and 5 times with fresh distilled water of pH of 5.86 on filter paper with regards to the CaO and B_2O_3 content and the quantity of alkalized water spent. The calcined magnesium oxide (80% precipitation) obtained by calcination of the magnesium hydroxide precipitate rinsed according to the method described contains 98.68 mass % MgO, 0.83 mass % CaO and 0.1888 mass % B_2O_3 and can be used as the initial raw material in obtaining the sintered magnesium oxide. The quantity of sintered magnesium oxide is affected by the composition of initial raw materials, and consequently the chemical composition of seawater (from the location of the Oceanographic institute in Split) was examined as well as the chemical, mineralogical and granulometric properties of dolomite lime obtained by calcination of dolomite (from the Đipalo – Sinj location). Then the process of sintering of magnesium oxide was examined and the effect of the TiO_2 addition ($\omega = 1, 2\ and\ 5\%$) on its microstructure at sintering temperatures of 1400, 1500 and 1700 ^oC, with the duration from 1 to 4 hours. The aim of the study has also been to determine how to make the seawater-derived magnesium oxide obtained by sub-stoichiometric 80% precipitation of magnesium hydroxide the efficient refractory material, i.e. how to obtain densified polycrystalline sample of appropriate microstructure with as low sintering temperature and small percent of added TiO_2 as possible. Already at low sintering temperatures (1400 ^oC) with the addition of 2 mass % TiO_2 or

5 mass % TiO_2, depending on the duration, the requirement has been met for obtaining quality sintered MgO (containing ≤ 0.05 mass % B_2O_3) that is used in the refractory industry. The density of samples sintered at lower temperatures (< 1500 ^oC) amount up to 96.50% and at higher temperatures they amount up to 99.50% of the theoretical density ($\rho_t = 3.576\ g\ cm^{-3}$). The microstructure of the MgO samples with the addition of TiO_2 becomes more compact already at lower temperatures and shorter sintering duration due to the increased periclase grain (MgO). $CaTiO_3$ and $MgTiO_4$ separate in the form of a thin layer over the periclase grain boundary surface during cooling. At higher temperatures the appearance of a small quantity of the liquid phase additionally intensifies sintering and growth of the periclase grain. The laws governing the thermodynamics of irreversible processes have been applied to reactions of formation of $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ and $MgTiO_4$ in order to determine the phenomenological equations of activated sintering of seawater-derived magnesium oxide. The relations obtained make it possible to use computing to predict the B_2O_3 content in sintered MgO samples as well as the content of $CaTiO_3$ and Mg_2TiO_4 formed relative to temperature and duration of isothermal sintering and the addition of TiO_2. The mathematical models established make it possible to control the activated sintering of seawater-derived magnesium oxide in the temperature range 1400 – 1700 ^oC, for the duration of 1 – 4 hours.

Keywords: activated sintering, TiO_2 addition, dolomite, dolomite lime, phenomenological equations, rinsing, magnesium hydroxide, magnesium oxide, mathematical model, microstructure, seawater, sub-stoichiometric precipitation, low sintering temperature, B_2O_3 content

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Vanji Martinac na pruženoj pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela rada, te utrošenom trudu i vremenu tijekom izrade ovog doktorskog rada, kao i tijekom cijelog mog poslijediplomskog doktorskog obrazovanja.

Također, hvala i ostalim članovima Povjerenstva prof. dr. sc. Hrvoju Ivankoviću i izv. prof. Miroslavu Laboru na dobronamjernim primjedbama i sugestijama usmjerenim na podizanju znanstvene razine rada.

Zahvaljujem se Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske, te Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu na potpori pri izradi ovog rada.

Iskrene zahvale mojoj dragoj obitelji i prijateljima na ljubavi, bezuvjetnoj podršci i neizmjernoj vjeri u moj uspjeh.

Hvala svima koji su mi na bilo koji način pomogli tijekom realizacije ovog rada.

Jelena Jakić

SADRŽAJ

1. UVOD……..……..... 1

2. **OPĆI DIO**……..... 4

2.1. PROIZVODNJA MAGNEZIJEVA OKSIDA U SVIJETU I EUROPI……..... 5

2.2. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA …… 7

2.2.1. Morska voda ……..... 7

2.2.2. Dolomit ……..... 11

2.3. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA ……..... 13

2.3.1. Predobrada morske vode ……..... 15

2.3.2. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida..... 17

2.3.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida ……..... 18

2.3.4. Neutralizacija otpadne morske vode ……..... 20

2.3.5. Ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida……..... 20

2.3.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon filtracije..... 22

2.4. SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA ……..... 23

2.4.1. Sinteriranje ……..... 23

2.4.2. Utjecaj aditiva pri sinteriranju……..... 31

2.4.3. Utjecaj dodatka TiO_2 na proces sinteriranja magnezijeva oksida..... 34

2.5**.** FENOMENOLOŠKE JEDNADŽBE NEPOVRATIVIH PROCESA U NERAVNOTEŽNOJ TERMODINAMICI ……..... 38

3. METODOLOGIJA……..... 44

3.1. Priprema i karakterizacija polaznih sirovina 46

3.1.1. Morska voda……..... 46

3.1.2. Dolomitno vapno …..... 48

3.2. Reakcijsko taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida…..... 51

3.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida…..... 51

3.4. Karakterizacija kalciniranog MgO…..... 55

3.5. Aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida iz morske vode…..... 55

3.5.1. Karakterizacija sinteriranog MgO…..... 57

4. REZULTATI……..... 59

4.1. Analiza polaznih sirovina …..... 60

4.1.1. Rezultati analize morske vode…..... 60

4.1.2. Rezultati karakterizacije dolomitnog vapna…..... 60
4.2. Rezultati istraživanja različitih načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida..... 67
4.3. Rezultati analize sastava i svojstava MgO praha…..... 81
4.4. Utjecaj eksperimentalnih uvjeta aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida na svojstva konačnog proizvoda……..... 84
4.4.1. Određivanje sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida..... 84
4.4.2. Određivanje gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida..... 98
4.4.3. Određivanje poroznosti sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida..... .. 109
4.4.4. Rendgensko difrakcijska analiza uzoraka magnezijeva oksida..... 113
4.4.5. Mikrostrukturna analiza uzoraka magnezijeva oksida..... 120
4.5. Definiranje fenomenoloških jednadžbi procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode..... 126
5. RASPRAVA……..... 135
6. ZAKLJUČCI…..... 157
7. LITERATURA……..... 166
8. PRILOG……..... 174
8.1. Sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO (80%-tno taloženje) za statističku analizu……..... 175
8.2. Gustoće sinteriranih uzoraka MgO (80%-tno taloženje) za statističku analizu…..... 179
8.3. Lista simbola……..... 182
9. DODATAK……..... 186

1. UVOD

Magnezijev oksid nalazi niz primjena u industriji, a upotrebljava se kao dodatak pri proizvodnji umjetnih gnojiva, kao punilo pri proizvodnji gume, plastičnih masa, papira, za proizvodnju magnezija, kemikalija i lijekova. Zbog svoje odlične fizičke i kemijske stabilnosti na visokim temperaturama (temperatura taljenja 2823 ^{o}C, otporan na djelovanje mnogih kiselina, kiselih plinova, baznih šljaka i neutralnih soli, s ugljikom reagira tek iznad 1800 ^{o}C, visok električni otpor, itd.) sinterirani magnezijev oksid nalazi svoju široku primjenu kao visokotemperaturni vatrostalni konstrukcijski i izolacijski keramički materijal.

U sirovinama za dobivanje magnezijeva oksida nalaze se najčešće i drugi prateći oksidi koji snižavaju kvalitet materijala u odnosu na spomenute karakteristike čistog manezijevog oksida, a istovremeno utječu i na tehnološki postupak dobivanja. Kvalitet vatrostalnih materijala temeljenih na magnezijevu oksidu može se poboljšati primjenom morske vode, kao sirovine, za njegovo dobivanje. Morska voda predstavlja veliki rezervoar i neiscrpan izvor magnezijeva oksida obzirom na visok sadržaj magnezija koji prosječno iznosi 1,35 g dm^{-3}, odnosno 0,13% magnezija u cijeloj masi morske vode. Taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode u nestehiometrijskim uvjetima još uvijek predstavlja izazov kako pri odabiru metode tako i pri odabiru taložnog reagensa.

Istraživanja u ovom radu provedena su s ciljem poboljšanja tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja s dolomitnim vapnom. Detaljno je istraživan način obrade taloga magnezijeva hidroksida, kod različitih uvjeta rada, kako bi se količina borne kiseline koja se adsorbira na talog magnezijeva hidroksida tijekom reakcijskog taloženja svela na najmanju moguću mjeru. To se u prvom redu odnosi na odabir sredstva za ispiranje (pH vrijednost), redosljed korištenja sredstva za ispiranje te utvrđivanje minimalnog broja ispiranja kako u postupku dekantacije tako i u postupku ispiranja na filter papiru. Iznalaženjem optimalnog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida smanjuje se kako sadržaj B_2O_3 tako i sadržaj CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu.

Kod proizvodnje vatrostalnih materijala posebna pažnja usmjerena je na korištenje aditiva za sinteriranje. Dodatak male količine aditiva tijekom procesa sinteriranja može imati vrlo značajan utjecaj na zgušnjavanje, rast zrna, poroznost i mikrostrukturu glavnog materijala. TiO_2 je osobito značajan dodatak jer utječe i na vezanje B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida tijekom procesa sinteriranja. Stoga je neophodno istražiti korelaciju između uvjeta sinteriranja i reakcija koje se odvijaju u čvrstom stanju. Pri tome treba voditi brigu o utjecaju sastava i kristalne strukture reaktanata na svojstva nastalih produkata,

mogućnost njihovih polimorfnih transformacija i nastajanja čvrstih otopina. Sve to utječe na zgušnjavanje, tj. volumne promjene koje se zbivaju pri sinteriranju takvih sustava.

Cilj predloženih istraživanja je eksperimentalno utvrditi optimalne uvjete vođenja tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja, uz dodatak 80 % od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna, kako bi se dobio sinterirani magnezijev oksid dobre kvalitete uz što manje investicijske troškove procesa proizvodnje.

To se u prvom redu odnosi na način obrade taloga magnezijeva hidroksida, kod različitih uvjeta rada, kako bi se količina borne kiseline koja se adsorbira na talog magenezijeva hidroksida tijekom reakcijskog taloženja svela na najmanju moguću mjeru, što ekonomičnijim postupkom dobivanja. Svrha je dobiti visokotemperaturnu vatrostalnu keramiku, na osnovi magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode, pa se talog magnezijeva hidroksida najprije kalcinira, a zatim sinterira. Sinteriranje se odvija reakcijama u čvrstom stanju. Značajan utjecaj na zgušnjavanje, rast zrna, poroznost i mikrostrukturu glavnog materijala ima dodatak male količine aditiva tijekom procesa sinteriranja. Dosadašnja ispitivanja su pokazala da je TiO_2 osobito značajan dodatak jer utječe i na uklanjanje B_2O_3 iz uzoraka magnezijeva oksida tijekom procesa sinteriranja. Stoga je neophodno ispitati korelaciju uvjeta sinteriranja i reakcija u čvrstom stanju. Proces izotermnog i aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida proveden je pri 1400, 1500 i 1700 ^oC, u trajanju od 1 do 4 sata te uz dodatak TiO_2 ($\omega = 1,2\ i\ 5\%$).

Izvršena je matematička obrada svih parametara aktiviranog procesa sinteriranja MgO iz morske vode s ciljem optimiziranja procesa i izrade matematičkog modela.

Primjenom termodinamike otvorenih sustava i na temelju Osangerovih fenomenoloških postavki određen je međusobni utjecaj simultanih ireverzibilnih procesa tijekom izotermnog i aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode. Fenomenološke jednadžbe definirane su s fenomenološkim koeficijentima u ovisnosti o temperaturi, vremenu izotermnog sinteriranja i količini dodanog aditiva TiO_2. Određene ovisnosti svih parametara sinteriranja omogućuju predviđanje sadržaja B_2O_3 u sinteriranom uzorku kao i mineralni sastav konačnog proizvoda.

2. OPĆI DIO

2.1. PROIZVODNJA MAGNEZIJEVA OKSIDA U SVIJETU I EUROPI

Magnezijev oksid, MgO, je najvažniji industrijski spoj magnezija koji svoju primjenu pronalazi ne samo u industriji vatrostalnih materijala, čelika, cementa, obojenih metala, vapna, stakla već i u građevinarstvu, poljoprivredi, proizvodnji papira, kemikalija i lijekova. Na slici 2.1. prikazane su države koje su glavni proizvođači magnezijeva oksida u svijetu.[1]



Slika 2.1. Pregled glavnih proizvođača magnezijeva oksida u svijetu.[1]

Svjetska proizvodnja magnezijeva oksida iznosila je oko 6,7 milijuna tona u 2003. g. od čega je 86% magnezijeva oksida proizvedeno iz prirodnih izvora magnezija kao što su magnezit ($MgCO_3$), dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), hidromagnezit ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$), brucit ($Mg(OH)_2$) i serpentin ($Mg_3\ (Si_2O_5)(OH)_4$).[1] Najčešći način dobivanja magnezijeva oksida je toplinska razgradnja magnezita.

Međutim, zbog smanjenja rezervi magnezita (npr. u Velikoj Britaniji, Japanu), a time i mogućnosti proizvodnje čistog i kvalitetnog magnezijeva oksida, u svijetu se već dulje radi na kemijskim postupcima dobivanja magnezijeva oksida visoke čistoće iz morske vode ili slanih izvora bogatih magnezijem. Značajan dio svjetske prizvodnje sintetskog magnezijeva oksida (taloženjem magnezijeva hidroksida iz morske vode i/ili slanih izvora) danas proizvodi oko dvadesetak postrojenja u industrijski razvijenim zemljama (Kina, Francuska, Irska, Izrael, Jordan, Južna Koreja, Japan, USA, Brazil, Meksiko), što iznosi oko 14% svjetske proizvodnje magnezija.[2]

Magnezijev oksid može se proizvesti različitih fizikalno-kemijskih svojstava kao što su kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid, sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid te topljeni ili teško pečeni magnezijev oksid. Europski proizvođači prikazani u Tablici 2.1. uglavnom proizvode sinterirani magnezijev oksid u obliku periklasa zbog njegove primjene u industriji vatrostalnih materijala.

Tablica 2.1. Proizvođači magnezijeva oksida u Europi.[1]

Država	Br. proizvođača	Sirovina	Kapacitet (kt MgO / godini)	
			KALCINIRANI MgO	SINTERIRANI MgO
Austria	2	MZ	35	250
Francuska	1	S	30	
Grčka	1	MZ	120	80
Irska	1	S	90	
Izrael	1	S	10	60
Italija	3	MZ + S / B	30	130
Nizozemska	1	D + B	5	150
Norveška	1	S	25	
Poljska	1	MZ	10	
Rusija	2	MZ	10	2670
Srbija i Crna gora	1	MZ	40	200
Slovačka	2	MZ	440	
Španjolska	2	MZ	155	60
Turska	4	MZ	50	310
Ukrajina	2	MZ + S / B	20	200
Ujedinjeno Kraljevstvo	1	S / B	70	80
∑	**26**		**600**	**4730**

∗Sirovina: MZ - Magnezit ($MgCO_3$), S - morska voda, B - slana voda, D - dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)

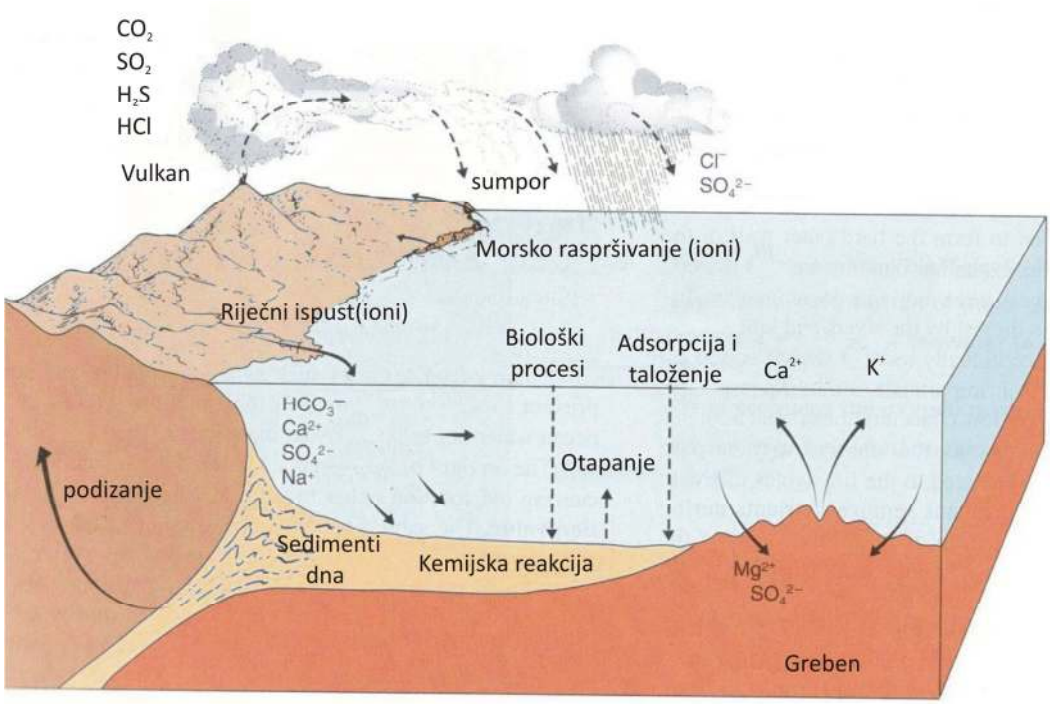
Kao vatrostalni materijal najviše magnezijeva oksida koristi se kod proizvodnje čelika (6%) i cementa (15%), dok u proizvodnji obojenih metala i stakla 7% od ukupne svjetske proizvodnje magnezijeva oksida.[1] Sve veći razvoj navedenih industrija zahtjeva i veću potražnju vatrostalnih materijala na bazi magnezijeva oksida kao i čistoću samog materijala.

Prednost magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode je u većoj čistoći sinteriranog magnezijeva oksida i dostupnosti, budući je more neiscrpan izvor magnezijevih spojeva (sadržaj magnezijeva oksida, MgO, u morskoj vodi iznosi 3 milijuna tona / km^3). Kvalitetni sinterirani magnezijev oksid sa sadržajem MgO > 98 mas. %, danas se gotovo isključivo dobiva iz mora.

2.2. POLAZNE SIROVINE ZA DOBIVANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

2.2.1. Morska voda

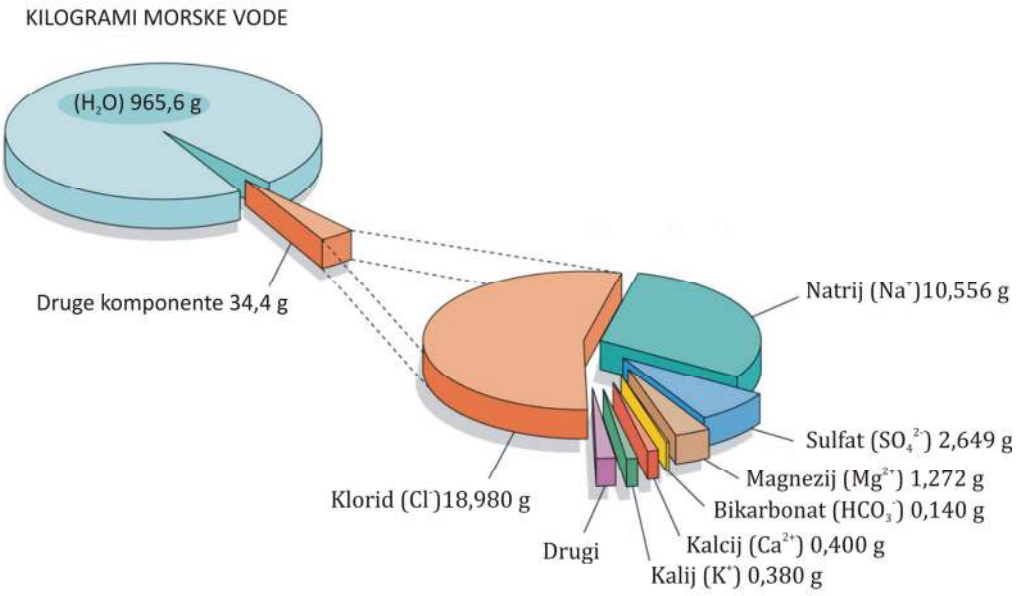
Mora i oceani predstavljaju 3/4 odnosno 71% površine Zemlje (510 100 933 km^2). Predstavljaju najveće zalihe vode, anorganskih soli te organske tvari. Morska voda sadrži veliku količinu otopljenih tvari u obliku iona, molekula te je zbog toga neiscrpno skladište minerala. Zalihe soli kontinuirano dospijevaju u mora i oceane iz različitih izvora (Slika 2.2.) i na taj način stalno ga obogaćuju. Otopljene soli u mora i oceane dolaze s kopna preko riječnih dotoka i kišnih oborina, nastaju kemijskom reakcijom morske vode sa sedimentima, potječu iz plinova pri vulkanskim erupcijama te iz morskih grebena. Smatra se da su kationi (Na^+, Mg^{2+}, Sr^{2+}, K^+, Ca^{2+}) dospjeli u more riječnim vodotokovima nakon razaranja i ispiranja sedimentnih stijena kišnicom, a anioni (CO_3^{2-}, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, $H_2BO_3^-$) reakcijom vulkanskih plinova s karbonatima iz morske vode ili stijena.



Slika 2.2. Procesi koji reguliraju glavne konstituente u morskoj vodi.[3]

Količina otopljenih soli u morskoj vodi izražava se salinitetom, koji se definira omjerom mase anorganskih soli u 1 kg morske vode. Salinitet se izražava u promilima, $^o/_{oo}$ (dijelova na tisuću, g kg^{-1} ili g dm^{-3} uz pretpostavku da 1 dm^3 morske vode odgovara masi od 1 kg) i mijenja se ovisno o geografskom položaju mora i oceana. Salinitet se u poluzatvorenim

morima, gdje isparavanje nadmašuje količinu padalina, kreće u granicama između 37 – 41 $^{o}/_{oo}$, dok se u obalnim vodama salinitet smanjuje zbog dotoka slatke vode. Salinitet površinskih oceanskih voda je uglavnom 33 – 37,5 $^{o}/_{oo}$.[4] Vrijeme zadržavanja mnogih elemenata u moru mjeri se u milijunima godina, a vrijeme miješanja morske vode u tisućama godina što omogućava dobru izmješanost elemenata u moru i homogenost mora s obzirom na relativne odnose pojedinih elemenata. Zbog toga su relativni odnosi pojedinih elemenata u morima i oceanima gotovo konstantni bez obzira na promjene saliniteta. Morska voda u prosjeku sadrži 965 g vode i 35 g otopljenih soli. U sastavu morske vode dominira šest glavnih elemenata (Na, Mg, Ca, K, Cl, S), čije su količine u odnosu jedna na drugu gotovo konstantne i čine salinitet morske vode. One čine 99,7% ukupno otopljenih konstituenata u morskoj vodi. Makroelementi su elementi konc. > 100 ppm dok su mikroelementi Br, C, Sr, B, Si i F koncentracije od 1 – 100 ppm. Shematski prikaz glavnih iona u morskoj vodi prikazan je na slici 2.3.



Slika 2.3. Shematski prikaz glavnih iona u morskoj vodi.

Srednja koncentracija glavnih iona u morskoj vodi pri salinitetu od 34,32 $^{o}/_{oo}$ i mas. % od ukupno prisutnih soli prikazana je u tablici 2.2.[4,5] Klor i natrij čine 85,2% otopljene čvrste tvari u morskoj vodi. U morskoj vodi jedino se mijenja sadržaj svježe vode zbog različitih fizičkih procesa kao što su smrzavanje, odmrzavanje, oborine ili isparavanje, a što ne utječe na odnos otopljenih soli u morskoj vodi. Otopljeni plinovi (CO_2, N_2, O_2), nutrijenti (Si, N, P) i

elementi u tragovima (I, Fe, Mn, Pb, Hg) mijenjaju se u svom sastavu, ali nemaju velikog značaja na salinitet jer oni čine svega 0,3% svih otopljenih soli u morskoj vodi.

Tablica 2.2. Srednja koncentracija glavnih iona u morskoj vodi pri salinitetu 34,32 $^{o}/_{oo}$ i mas. % od ukupno prisutnih soli.[4,5]

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_3BO_3	0,026	0,07
Sr^{2+}	0,013	0,04
F^-	0,001	0,003

Morska voda sadrži sve stabilne elemente Zemljine kore iako se zastupljenost pojedinih elemenata bitno razlikuje. Oni elementi koji imaju stabilnu relativnu koncentraciju u morskoj vodi nazivaju se “konzervativnim” dok oni koji se značajno mijenjaju u odnosu na salinitet nazivaju se “nekonzervativnim”. Na sadržaj i ponašanje pojedinih elemenata u morskoj vodi značajnu ulogu imaju organski i biološki procesi koji se odvijaju u morskoj okolini. Elementi kao što su bor, litij, antimon, uranij i brom manje su zastupljeni u morskoj vodi ali također se smatraju konzervativnim. Ponašanje nekih elemenata[6] u morima i oceanima vidljivo je u tablici 2.3. Stalnost pojedinih elemenata vrlo je bitna zbog eksploatacije pojedinih soli otopljenih u morskoj vodi. Zbog toga morska voda predstavlja neiscrpan rezervoar nekih soli kao što je magnezij. Morska voda može se ekonomično upotrijebiti za dobivanje magnezijeva hidroksida ako se u njoj nalazi najmanje 0,13 mas. % magnezija. Magnezij se u morskoj vodi nalazi u obliku topljivih soli $MgCl_2$ i $MgSO_4$. Uz eksploataciju $Mg(OH)_2$ iz mora i oceana danas se ekonomski još eksploatiraju NaCl, Br_2, pitka voda i sumpor (Meksički zaljev).

Tablica 2.3. Raspodjela nekih elemanata s obzirom na koncentraciju i ponašanje u morima i oceanima.[6,7]

Element	Pretpostavljeni oblici	Koncentracija	Ponašanje
Li	Li^+	25 µM	konzervativan
Be	$BeOH^+$, $Be(OH)_2$	4 – 30 pM, 20 pM	nutrijent
B	$B(OH)_3$, $B(OH)_4$	0,416 mM	konzervativan
C	HCO_3^-, CO_3^{2-}	2,0 – 2,5 mM, 2,3 mM	nutrijent
N	NO_3^-, (N_2)	0 – 45 µM	nutrijent
F	F^-, MgF^+, CaF^+	68 µM	konzervativan
Na	Na^+	0,468 M	konzervativan
Mg	Mg^{2+}	53,2 mM	konzervativan
Si	$Si(OH)_4$	0 – 180 µM	nutrijent
P	HPO_4^{2-}, $MgHPO_4$	0 – 3,2 µM	nutrijent
S	SO_4^{2-}, $NaSO_4^-$, $MgSO_4$	28,2 mM	konzervativan
Cl	Cl^-	0,546 M	konzervativan
K	K^+	10,2 mM	konzervativan
Ca	Ca^{2+}	10,3 mM	konzervativan
Sc	$Sc(OH)_3$	8 – 20 pM, 15 pM	osiromašen
Cr	CrO_4^{2-}	2 – 5 nM, 4 nM	nutrijent
Mn	Mn^{2+}	0,2 – 3 nM, 0,5 nM	osiromašen
Fe	$Fe(OH)_3$	0,1 – 2,5 nM, 1 nM	osiromašen
Co	Co^{2+}, $CoCO_3$	0,01 – 0,1 nM, 0,02 nM	osiromašen
Ni	$NiCO_3$	2 – 12 nM, 8 nM	nutrijent
Cu	$CuCO_3$	0,5 – 6 nM, 4 nM	nutrijent
Zn	Zn^{2+}, $ZnOH^+$	0,05 – 9 nM, 6 nM	nutrijent
As	$HAsO_4^{2-}$	15 – 25 nM, 23 nM	nutrijent
Se	SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}	0,5 – 2,3 nM, 1,7 nM	nutrijent
Br	Br^-	0,84 nM	konzervativan
Rb	Rb^+	1,4 µM	konzervativan
Sr	Sr^{2+}	90 µM	konzervativan
Y	YCO_3^+	0,15 nM	nutrijent
Zr	$Zr(OH)_4$	0,3 nM	?
Nb	$NbCO_3^+$	50 pM	nutrijent (?)
Mo	MoO_4^{2-}	0,11 µM	konzervativan
Ag	$AgCl_2^-$	0,5 – 35 pM, 25 pM	nutrijent
Cd	$CdCl_2^-$	0,001 – 1,1 nM, 0,7 nM	nutrijent
Cs	Cs^+	2,2 nM	konzervativan
Ba	Ba^{2+}	32 – 150 nM, 100 nM	nutrijent
W	WO_4^{2-}	0,5 nM	konzervativan
Re	ReO_4^-	14 – 30 pM, 20 pM	konzervativan
I	IO_3^-	0,2 – 0,5 µM, 0,4 µM	nutrijent
Al	$Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_3$	5 – 40 nM, 2 nM	?
Ti	$Ti(OH)_4$	nekoliko pM	?

2.2.2. Dolomit

Dolomiti[8] su karbonatne stijene pretežno sastavljene od minerala dolomita (udio minerala dolomita veći od 90%). Mineral dolomit je dvojni karbonat kalcija i magnezija $CaMg(CO_3)_2$ u kristalnome stanju. Najčešće nastaju rekristalizacijom starijih vapnenaca. Kemijskom reakcijom i prisustvom otopina bogatih magnezijem kalcij iz kalcijeva karbonata dijelom se zamjenjuje magnezijem te nastaje dolomit. Ovaj proces naziva se dolomitizacija, a pogoduju mu plitka i topla mora. Na slici 2.4. prikazan je izgled dolomitne stijene, minerala dolomita te njegova kristalna struktura.[9]



(a) (b) (c)

Slika 2.4. Dolomitna stijena (a), mineral dolomit (b) i kristalna struktura (c).[9]

Dolomiti su bijele, roza ili jednoliko sive boje i posjeduju "šećerastu" strukturu zrna jednake veličine. Stehiometrijski čisti dolomit sadrži 54,23% $CaCO_3$ i 45,77% $MgCO_3$, odnosno jednak broj molova Ca i Mg-karbonata pa se označava kao $Ca_{50}Mg_{50}$-dolomit.[8] Fizikalna svojstva[10,11] dolomita prikazana su u tablici 2.4.

Tablica 2.4. Fizikalna svojstva dolomita.[10,11]

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

U prirodi se rijetko nalazi stehiometrijski čisti dolomit. Uglavnom su to "protodolomiti" koji u odnosu na stehiometrijski sastav sadrže više Ca-iona od stehiometrijski

potrebnog jer se u $MgCO_3$ sloju kristalne rešetke dolomita umjesto pojedinih Mg-iona ugrade Ca-ioni. Posljedica zamjene Mg-iona ionom Ca jest porast razmaka slojeva u kristalnoj rešetki karbonata budući je ionski radijus Ca-iona veći od Mg-iona. Dolomiti koji imaju suvišak Ca, tj. dolomiti čiji sastav nije stehiometrijski, manje su stabilni i lakše topljivi u odnosu na stehiometrijske dolomite.

Najčešće primjese u dolomitu su SiO_2, Al_2O_3, MnO, Fe_2O_3, spojevi sumpora i fosfora. Kvaliteta dolomita ima značajan utjecaj na onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida kao i konačnog proizvoda MgO pa se za proizvodnju što čistijeg proizvoda koristi iznimno čisti dolomit (< 2,5% nečistoća i > 97,5% MgO i CaO).[11] Prema N. Hesmanu[12] gornja granica onečišćenja kalciniranog dolomita ili vapnenca je 0,2 mas. % SiO_2, 0,1 mas. % Al_2O_3 i 0,1 mas. % Fe_2O_3. Također CO_2 koji zaostaje tijekom kalcinacije uzrokuje onečišćenje konačnog magnezijeva oksida s CaO (svaki 0,1 mas. % CO_2 uzrokuje onečišćenje s 0,13 mas. % CaO).

Dolomiti se najčešće koriste kao sirovina u proizvodnji vatrostalnih materijala i kao sirovina za proizvodnju magnezija. Također koriste se i u metalurgiji, industriji stakla, cementa, kao punilo u proizvodnji papira, guma i plastike. Velike količine dolomita koriste se u graditeljstvu i poljoprivredi. U kemijskoj industriji dolomit je najbolji izvor magnezijevih soli i predstavlja važnu sirovinu za industriju vatrostalnih materijala. Kalcinirani dolomit može se koristi i kao taložno sredstvo pri dobivanju magnezijeva hidroksida iz morske vode.

Toplinska razgradnja dolomita[10,13-15] odvija se u dva stupnja, koji se mogu općenito prikazati jednadžbama:

I stupanj

$$CaMg(CO_3)_2(s) \rightarrow MgO(s) + CaCO_3(s) + CO_2(g)\uparrow \qquad (2.1)$$

II stupanj

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)\uparrow \qquad (2.2)$$

I stupanj toplinske razgradnje dolomita u struji zraka i CO_2 dešava se u temperaturnom području između 550 i 765 ^oC, a ovisi o strukturi i obliku dolomitne stijene. Dolomit se direktno raspada u MgO uz zaostajanje $CaCO_3$. Faze nastale ovom reakcijom stabilne su od 900 do 910 ^oC, kad započinje reakcija (2.2), tj. reakcija raspada kalcijeva karbonata, koja je potpuna u području od 950 – 960 ^oC.

Reaktivnost dolomita ovisi o različitim parametrima vezanim uz sirovinu i proces kalcinacije kao što su: temperatura i vrijeme kalcinacije, kristalna struktura dolomita, nečistoće polazne sirovine, gorivo i vrsta peći. Proizvode se tri vrste kalciniranog dolomita: polupečeni, lagano pečeni i mrtvo pečeni dolomit.[1,10] Polupečeni dolomit ($CaCO_3 \cdot MgO$)

kalcinira se pri temperaturi 650 ^{o}C. Ako je dolomit kalciniran pri niskim temperaturama precipitirani MgO će imati jako loše taloženje, kompaktnost i filtrirajuća svojstva. Također rezultira i povećanim sadržajem karbonata u konačnom proizvodu.

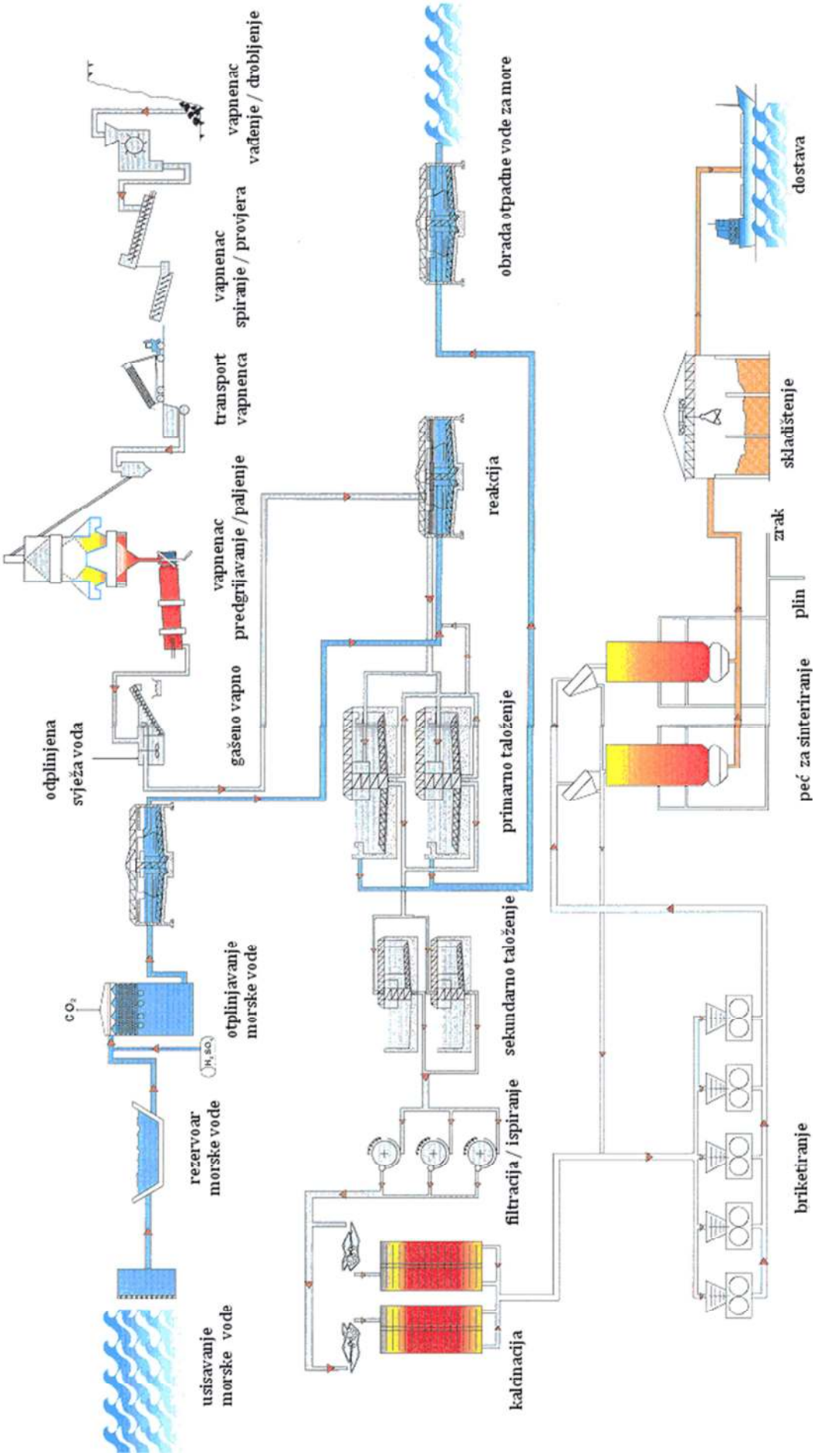
Mrtvo pečeni (sinterirani) dolomit dobiva se pri temperaturi do 1800 ^{o}C. Ako se kalcinacija provodi na previsokim temperaturama reaktivnost dolomita je preniska za potrebnu reakciju s morskom vodom. Prepečenost rezultira stvaranjem netopljivih kalcijevih silikata, aluminata i ferita, koji nastaju reakcijom između kalcijeva hidroksida i nečistoća (Si, Al, Fe) prisutnih u taložnom sredstvu (dolomitnom vapnu) i pepelu goriva.

Prilikom kalcinacije dolomita za precipitaciju $Mg(OH)_2$ cilj je proizvesti sagorjeli oksid s malim udjelom CO_2 (< 0,5%) da se minimizira onečišćenje magnezijeva hidroksida s kalcijevim karbonatom.[2] Dolomit kalciniran pri temperaturama od 900 do 1000 ^{o}C naziva se lagano pečeni dolomit.

Upotreba dolomitnog vapna kao taložnog sredstva pri dobivanju magnezijeva hidroksida iz morske vode ima niz ekonomsko-tehnoloških prednosti. Takvim načinom taloženja količina dobivenog magnezija po jedinici volumena morske vode je dvostruko veća (magnezijev oksid iz dolomitnog vapna se hidratizira i istaloži zajedno s magnezijevim hidroksidom iz morske vode). Potrebna količina morske vode za dobiti istu količinu konačnog produkta, tj. magnezijeva hidroksida, u tom se slučaju smanjuje za oko ½. Time se ujedno smanjuje i količina ortoboratne kiseline koja se tijekom reakcijskog taloženja adsorbira na talog magnezijeva hidroksida uzrokujući onečišćenje konačnog proizvoda, tj. magnezijeva oksida s borovim(III) oksidom.

2.3. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA

Proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode[2,16-22] uključuje taloženje magnezijeva hidroksida, $Mg(OH)_2$, koji nastaje reakcijom magnezijevih soli ($MgCl_2$ i $MgSO_4$) otopljenih u morskoj vodi s odgovarajućim baznim reagensom kao što je kalcinirani dolomit ili kalcinirano vapno, u obliku otopine ili mulja. Na slici 2.5. prikazan je tehnološki proces[16] dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode uz upotrebu vapna kao taložnog sredstva. Proces proizvodnje može se podijeliti na nekoliko uzastopnih faza:



Slika 2.5. Shema tehnološkog procesa proizvodnje magnezijevog oksida iz morske vode (PREMIERE PERICLAS, Irska)[16].

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

2.3.1. Predobrada morske vode

Predobrada morske vode uključuje uklanjanje čvrstih onečišćenja (pijeska, mulja, algi i mikroorganizama) prolaskom morske vode kroz sterilizatore, sita i filtere. Zatim se morska voda klorira kako bi se spriječio rast morskih organizama (morske trave, školjki i dr.) u cjevovodima kojima se morska voda dovodi do postrojenja. N. Heasman[12] definirao je da ukupna količina karbonata i hidrogenkarbonata u morskoj vodi (0,16 g H_2CO_3 / kg morske vode) uzrokuje onečišćenje kalciniranog magnezijeva oksida sa sadržajem CaO > od 6 mas. %. Stoga je potrebno izvršiti dekarbonizaciju, tj. uklanjane karbonatnih (CO_3^{2-}) i hidrogenkarbonatnih (HCO_3^-) iona prisutnih u morskoj vodi. Dekarbonizacija morske vode vrši se zakiseljavanjem sa sulfatnom kiselinom (pH = 3,8 – 4,0) prema reakcijama (2.3) i (2.4):

$$Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) + CO_2(aq) \quad (2.3)$$

$$Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) + H^+(aq) + HSO_4^-(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2H_2O(l) + 2CO_2(aq) \quad (2.4)$$

Nastali ugljik(IV) oksid potrebno je ukloniti iz morske vode kako bi se spriječila moguća reakcija CO_2 s taložnim sredstvom koja bi uzrokovala onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida s kalcijevim karbonatom. Stoga se zakiseljena morska voda propuhuje u desorpcijskom tornju u protustruji s komprimiranim zrakom ili nekim inertnim plinom (Ar, N_2) kako bi se otopljeni CO_2 nastao reakcijama (2.3) i (2.4) uklonio iz morske vode. U desorpcijskom tornju struja zraka (inertnog plina) raspršuje kapljice morske vode, odnosi CO_2 u atmosferu, a morska voda oslobođena od CO_2 izlazi na dnu kolone i dalje ide u proces. Predobrada morske vode može se vršiti i s kalcijevim hidroksidom prema reakciji

(2.5) pretvarajući topljive bikarbonate u netopljivi kalcijev karbonat bez taloženja magnezijeva hidroksida.

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^-(aq) + Ca(OH)_2(s) \rightarrow 2CaCO_3(s) + 2H_2O(l) \qquad (2.5)$$

Nedostatak ove metode je stvaranje prezasićene otopine kalcijeva karbonata što otežava njegovo uklanjanje. Koriste se različite metode za ubrzanje nastajanja kristala kao što je prolaz morske vode kroz filter – pijesak. Zrnca pijeska djeluju kao nukleacijska mjesta za taloženje kalcijeva karbonata. Druga metoda koristi suspendirane čestice koje u kontaktu s morskom vodom djeluju na sličan način kao i zrnca pijeska. Kako se kalcijev karbonat taloži tako čestice rastu do granice kada ih je moguće ukloniti.

Ukoliko se u morskoj vodi nalaze raspršena čvrsta onečišćenja, prvenstveno SiO_2, s manjom količinom Al_2O_3 i Fe_2O_3, morska voda na izlazu iz desorpcijskog tornja provodi se kroz bazen (Slika 2.6.)[23] koji je do 1/3 volumena ispunjen slojem magnezijeva hidroksida. Ovaj postupak obrade, poznat pod nazivom “hidroobrada” odnosno bistrenje, prvenstveno se obavlja za morsku vodu koja se za potrebe tehnološkog postupka crpi u blizini riječnih ušća (delta), te može sadržavati i do 200 ppm navedenih čvrstih onečišćenja. Svaki ppm SiO_2 sadržan u morskoj vodi uzrokovao bi onečišćenje[16] konačnog proizvoda, tj. magnezijeva oksida s 0,05 mas. % SiO_2. Sloj magnezijeva hidroksida nalazi se u obliku suspenzije, što se postiže laganim miješanjem. Morska voda struji odozdo prema gore kroz sloj koji djeluje poput filtra i omogućava uklanjanje čvrstih onečišćenja do sadržaja < 1 ppm.



Slika 2.6. Hidroobrada morske vode
(Ube Plant, Ube Material Industries, Ltd., Japan).[23]

2.3.2. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida

Morska voda se crpkama prebacuje u reaktor (Slika 2.7.)[23] s mješalicom gdje se dodatkom taložnog sredstva taloži magnezijev hidroksid. Ovisno o kapacitetu postrojenja može se koristiti više reaktora spojenih u seriju. Kao taložno sredstvo koristi se kalcinirani dolomit ili vapnenac visoke čistoće. Izbor taložnog sredstva ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj kvaliteti, a sadržaj nečistoća (prema N. Heasmanu[12]) ne bi smio prelaziti 0,1 mas. % Al_2O_3 i Fe_2O_3 te 0,2 mas. % SiO_2.



Slika 2.7. Reaktor za taloženje (Ube Plant, Ube Material Industries, Ltd., Japan).[23]

Taloženje magnezijeva hidroksida nastaje uslijed kemijske reakcije magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva. Ukoliko se koristi vapno iz vapnenca kao taložno sredstvo odvija se kemijska reakcija (2.6).

$$2CaO(s) + 2H_2O(l) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow 2Mg(OH)_2(s) + CaSO_4(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (2.6)$$

U slučaju upotrebe dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva odvija se reakcija (2.7) iz koje je vidljivo da je količina dobivenog magnezija po jedinici volumena morske vode dvostruko veća. To je rezultat hidratacije magnezijeva oksida iz dolomita koji se istaloži zajedno s magnezijevim hidroksidom iz morske vode.

$$2CaO{\cdot}MgO(s) + 2Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2Cl^-(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow 4Mg(OH)_2(s) + CaSO_2(s) + Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad (2.7)$$

Tijekom reakcijskog taloženja potrebno je snažno miješanje otopine kako bi se postigla brza raspodjela i izmiješanost reaktanata te magnezijev hidroksid dobio u obliku koji brzo sedimentira i lako se filtrira. Na brzinu nastajanja magnezijeva hidroksida utječe i veličina čestica taložnog sredstva. Mehanizam nastajanja taloga magnezijeva hidroksida definira se preko reakcije otapanja kalcijeva hidroksida

$$Ca(OH)_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \quad (2.8)$$

i reakcije nastajanja magnezijeva hidroksida

$$Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Mg(OH)_2(s). \quad (2.9)$$

Istraživanja[21] ukazuju da ukupna brzina nastajanja magnezijeva hidroksida opada ukoliko se kao taložno sredstvo koristi dolomitno vapno veće veličine čestica (297 μm i 149 μm). U slučaju da je dolomitno vapno fino granulirano (veličina čestica 74 μm) brzina taloženja nije ovisna o brzini otapanja taložnog sredstva.

Taloženje magnezijeva hidroksida osim uz stehiometrijsku količinu dodanog taložnog sredstva može se odvijati i nestehiometrijski, tj. uz dodatak manje (engl. *Substehiometric precipitation*) ili veće količine taložnog sredstva (engl. *Overstehiometric precipitation*). Uobičajena količina dodanog taložnog sredstva je ± 20% od stehiometrijske količine. Iako 20% magnezijevih iona iz morske vode ostaje neistaloženo nestehiometrijskim (80%-tnim) taloženjem znatno se povećava proizvodnost postrojenja (kapacitet taložnika).

2.3.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida

Suspenzija magnezijeva hidroksida prebacuje se crpkama iz reaktora u taložnike gdje se u uvjetima laminarnog strujanja odvija tehnološka operacija sedimentacije[24], tj. dolazi do odvajanja čvrstih čestica od kapljevine pod utjecajem sile gravitacije (Stokesov zakon). Nakon sedimentacije magnezijev hidroksid, kao teško topljivi bijeli talog, ostaje na dnu taložnika, dok se bistri sloj otpadne morske vode prelijeva preko rubova taložnika i nakon obrade ponovno pušta u more. Brzina sedimentacije magnezijeva hidroksida je spora zbog velikog broja molekula vode koja se adsorbiraju na nastali talog. Stoga je sedimentacija magnezijeva hidroksida najosjetljivija faza tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva hidroksida iz morske vode.

Brzina sedimentacije u ovisnosti o koncentraciji određuje se šaržnim sedimentacijskim testom.[25-28] Suspenzija magnezijeva hidroksida u morskoj vodi predstavlja koloidni sustav čvrsto-kapljevito, koji zbog svoje velike specifične površine posjeduje sve osobine

karakteristične za koloidne sustave. U tim sustavima prisutna je kinetička (sedimentacijska) i koagulacijska (agregacijska) stabilnost.[29]

Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije i opada sa povećanjem veličine čestica. Koagulacijska stabilnost je funkcija naboja čestica, odnosno elektrokinetičkog potencijala (ζ-potencijala), te ovisi o koncentraciji elektrolita u otopini. Smanjenjem vrijednosti ζ-potencijala opada i stabilnost koloidnog sustava $Mg(OH)_2$-morska voda, tj. čestica je nestabilnija i sedimentira.

Dodatkom koagulirajućih sredstava (flokulanata) povećava se veličina čestica što povećava i brzinu sedimentacije.[24,26,30-33] Organski polimeri su dobri koagulanti. Ovi materijali imaju velike molekule i više električih naboja duž molekulskog lanca ugljikovih atoma. Najčešće se koriste anionski polimeri. Na tržištu se pojavljuju pod komercijalnim nazivima flokal A, flokal B, flokal N, Hercofloc (818A, 831A, 827N) i dr. Ovi dugolančani polimeri adsorbiraju se na suspendirane čestice[2,22,24,34] stvarajući jake veze između polimera i čvrstih čestica. Ovakva koloidna čestica je destabilizirana. Nakon što se jedan kraj molekule adsorbirao na česticu, ostatak molekule još uvijek je slobodan da se adsorbira na ostale čestice u suspenziji. Zbog toga dolazi do aglomeracije i flokulacije čestica u suspenziji odnosno "premošćivanja".[34] Dodatak flokulanta (polielektrolita visoke molarne mase $3 - 4 \cdot 10^6$) mora biti u optimalnoj količini. Optimalni dodatak flokulanta[22,26,30-33] određuje se na temelju praćenja taložnih karakteristika suspenzije magnezijeva hidroksida u uvjetima diskontinuiranog taloženja. Brzina sedimentacije magnezijeva hidroksida može se povećati i nestehiometrijskim načinom taloženja kojeg su razradili B. Petric i N. Petric[20,35] pri čemu opada koagulacijska stabilnost koloidnog sustava $Mg(OH)_2$-morska voda jer se zbog viška neistaloženih Mg^{2+} iona smanjuje elektrokinetički ζ-potencijal. Mg^{2+} u odnosu na Ca^{2+} gradi stabilniji spoj s OH^- ionima te će se on jačim adsorpcijskim vezama vezati na površinu $Mg(OH)_2$ i uzrokovati smanjenje debljine električnog dvosloja, a ujedno i elektrokinetički potencijal. Posljedica toga je ubrzanje procesa sedimentacije, a time i povećanje kapaciteta taložnika. Pri nestehiometrijskom 80%-tnom taloženju kapacitet taložnika[31], izračunat prema Kynchovoj teoriji, se poveća za 71% u odnosu na stehiometrijsko taloženje. Također je uočeno da se nestehiometrijskim načinom taloženja povećava udjel B_2O_3 u konačnom produktu.[26]

2.3.4. Neutralizacija otpadne morske vode

Otpadna morska voda preljeva se preko rubova taložnika. Prije ispuštanja u more potrebno ju je neutralizirati zbog ekoloških razloga, tj. u svrhu očuvanja čovjekova okoliša. Alkalna morska voda može se neutralizirati dodatkom kloridne kiseline prema reakciji

$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + 2H^{+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^{-}(aq) + 2H_2O(l) \qquad (2.10)$$

ili pomoću otpadnih dimnih plinova koji sadrže ugljikov(IV) oksid prema reakciji:

$$Ca^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s) \downarrow + H_2O(l) \qquad (2.11)$$

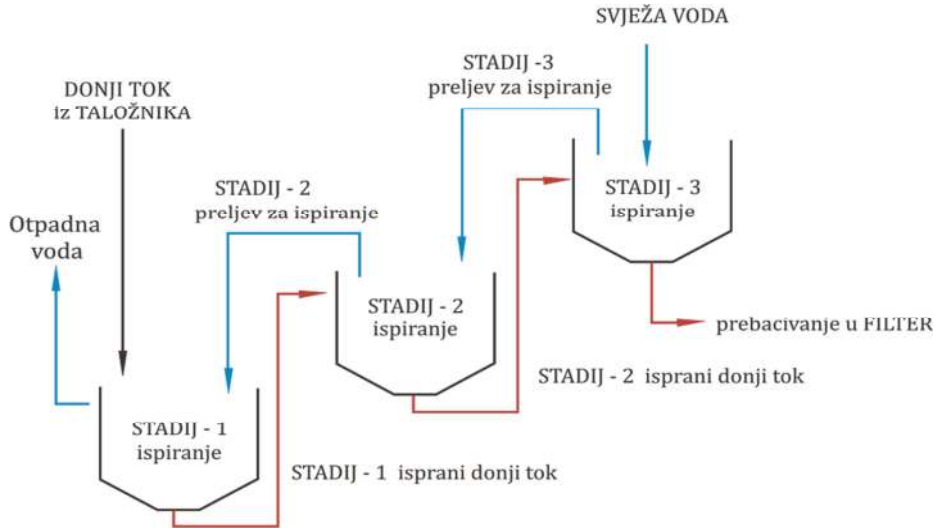
Neutralizacija prema reakciji (2.10) se obavlja do postizanja pH vrijednosti u granicama od 8,0 do 8,2 što odgovara pH vrijednosti morske vode. Istraživanja[22,36] ukazuju da pri neutralizaciji otpadne morske vode nakon nestehiometrijskog (80%-tnog) taloženja treba znatno manja količina kloridne kiseline (1,1 g konc. HCl / kg MgO) nego kod prestehiometrijskog (120%-tnog) taloženja (210,5 g konc. HCl / kg MgO).

Talog kalcijeva karbonata nastao reakcijom (2.11) može se kalcinirati i ponovo koristiti kao taložno sredstvo.

2.3.5. Ispiranje i filtracija taloga magnezijeva hidroksida

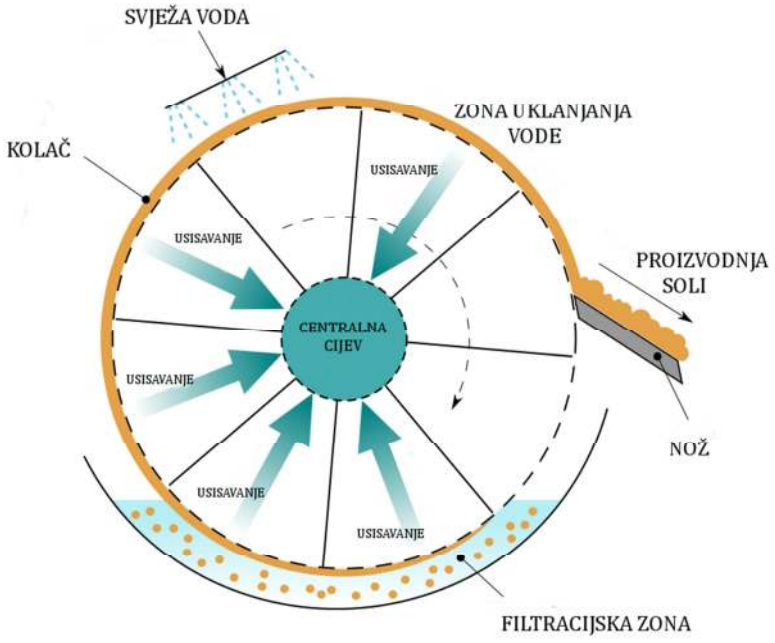
Koncentrirani talog magnezijeva hidroksida u obliku mulja prebacuje se crpkama s dna taložnika u praonike. Može biti više praonika spojenih u seriju zbog ekonomičnosti i efikasnosti samog procesa (Slika 2.8.).

Ispiranje se provodi dva ili više puta morskom ili vodovodnom vodom protustrujno pumpajući mulj odozdo na gore kroz svaki sljedeći stupanj ispiranja dok se velika količina sredstva za ispiranje pod utjecajem sile gravitacije spušta kroz svaku fazu. Ispiranjem se odstranjuju ostaci neizragiranog vapna i topljivih natrijevih i kalcijevih soli te adsorbirani bor. Poželjno je ispiranje demineraliziranom vodom u cilju što nižeg onečišćenja konačnog produkta, tj. magnezijeva oksida s kalcijevim solima. Isprani talog, tzv. pulpa, sadrži 15 – 20 mas. % $Mg(OH)_2$ i 80 – 85 mas. % morske vode, što odgovara 200 – 275 g MgO / dm^3 morske vode.



Slika 2.8. Shematski prikaz protustrujnog ispiranja taloga magnezijeva hidroksida.[2]

Nakon završne faze ispiranja mulj se prebacuje crpkama do vakuum-filtera u cilju ugušćenja taloga, tj. uklanjanja većeg dijela morske vode zajedno s topljivim sastojcima (Na^+ i Cl^- ioni). Potrebno je dobiti ugušćeni talog s minimalnim sadržajem vode zbog daljnje obrade taloga u pećima, jer voda stvara opterećenje u zoni sušenja i veću potrošnju plina. Vakuum-filtera postižu ugušćenje taloga magnezijeva hidroksida sa sadržajem čvrste tvari oko 45 – 55 mas. % (50 % čvrste tvari odgovara 34 mas. % MgO), a ostatak je morska voda. Postoje različite izvedbe vakuum-filteri, a najveću prednost ima primjena rotirajućeg "vakum-bubanj" filtera jer on omogućava ispiranje ugušćenog taloga u samom filteru (Slika 2.9.).



Slika 2.9. Rotirajući vakuum-bubanj filter.[36]

2.3.6. Obrada magnezijeva hidroksida nakon filtracije

Ugušćeni talog magnezijeva hidroksida nakon filtracije tzv. "pogača" obrađuje se procesom kalcinacije i sinteriranja (> 1300 ^{o}C), ukoliko je cilj dobiti vatrostalni materijal na temelju magnezijeva oksida. Filterski kolač ulaskom u peć prolazi proces dehidratacije i termičke razgradnje magnezijeva hidroksida u magnezijev oksid.

Optimalna temperatura kalcinacije[37] je 950 – 1000 ^{o}C. Na temperaturi iznad 1000 ^{o}C raste srednja veličina aglomerata polaznog praha, a pri temperaturama 1150 ^{o}C i 1200 ^{o}C dolazi do rasta vrata između čestica praha, te se može govoriti o pojavi početnog stupnja sinteriranja.

Toplinska razgradnja magnezijeva hidroksida započinje pri 350 ^{o}C, a odvija se prema reakciji (2.12). Iz jednog kilograma čistog magnezijeva hidroksida nakon potpune razgradnje se može dobiti 0,69 kg magnezijeva oksida i 0,31 kg vodene pare.[2]

$$Mg(OH)_2(s) + \text{toplina} \rightarrow MgO(s) + H_2O(g) \qquad (2.12)$$

Kalcinacijom se dobiva "kaustični magnezijev oksid" koji se može koristiti kao takav ili se, prije procesa sinteriranja, dalje transportira u postrojenje za briketiranje (prešanje). Tijekom prešanja praškastog materijala, odvija se čitav niz fizikalno-kemijskih procesa. Uslijed kretanja čestica u pravcu djelovanja sile prešanja dolazi do zbližavanja pojedinih čestica i/ili aglomerata praha uslijed čega se povećava kontaktna površina. Prešanjem disperzni materijal prelazi u kompaktni otpresak što dovodi do velikog smanjenja volumena otpreska, odnosno do intenzivnog povećanja gustoće sprešanog uzorka. Zbog utjecaja tlaka prešanja pri izradi otpresaka dolazi do porasta stupnja defektnosti kristalne rešetke (postojanje točkastih defekata, defekata pakiranja, dislokacija, mikropukotina i unutrašnjih mikropora) što ima za posljedicu brže sinteriranje takvih defektnih praškova u odnosu na one koji imaju manje defektnu kristalnu strukturu. Dakle, procesom prešanja dolazi do povećanja kontaktne površine između aglomerata u otpresku, odnosno povećanja one površine preko koje se obavlja prijenos mase pri sinteriranju pri povišenim temperaturama.

Sinteriranjem se dobiva "teško pečeni" magnezijev oksid ili "mrtvo pečeni" magnezijev oksid ovisno o temperaturi sinteriranja. Sinteriranjem magnezijeva oksida pri 1750 ^{o}C nastaje periklas (MgO) i silikatni minerali čiji sastav ovisi o sadržaju i međusobnom odnosu prisutnih primjesa SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, B_2O_3 koje potječu iz mora i taložnog sredstva.

Sinterirani se proizvod nakon hlađenja pomoću pneumatskih ili mehaničkih transportera može uskladištiti, kao gotovi proizvod ili poluproizvod.

2.4. SINTERIRANJE MAGNEZIJEVA OKSIDA

2.4.1. Sinteriranje

Fazom sinteriranja[29,39-43] završava toplinska obrada u procesu proizvodnje vatrostalnih materijala. Pri procesu sinteriranja sustav disperznih čestica u čvrstom stanju prelazi, tj. očvršćava u jednu cjelinu pri kojoj se fino disperzne čestice spajaju, a poroznost materijala postepeno opada, ukoliko se zagrijava na određenoj temperaturi koja iznosi oko 2/3 od temperature taljenja glavnog konstituenta. Literaturni podaci[39-45] ukazuju da je proces sinteriranja posljedica difuzijskih procesa, rekristalizacije te površinskog naprezanja. Pod procesom sinteriranja podrazumijevaju se svi složeni i među sobom povezani procesi, koji se dešavaju između čestica i unutar čestica tijekom zagrijavanja kompaktiranog praha (otpreska). Glavni cilj sinteriranja je proizvesiti ugušćeni materijal kontrolirane mikrostrukture kontrolirajući parametre sinteriranja (temperaturu, tlak presanja, dimenzije čestica). Na sinteriranje i mikrostrukturu ugušćenog materijala utječu različiti parametri vezani uz sirovinu i sam proces sinteriranja, a prikazane su u tablici 2.5.

S fizikalno-kemijskog gledišta sinteriranje se definira kao spontani proces smanjenja slobodne energije praškastog tijela pri zagrijavanju. Sam proces započinje stvaranjem kontaktne površine između zrna koja se dodiruju. Nakon toga pore se popunjavaju materijalom uslijed pokretljivosti građevnih elemenata kristalne rešetke pri povišenim tamperaturama. Sinteriranjem dolazi do smanjenja poroznosti i povećanja gustoće, što rezultira promjenom dimenzija odnosno skupljanjem polaznog otpreska, zgušnjavanjem i povećanjem mehaničke čvrstoće sinteriranog tijela.

Sinteriranje može predstavljati čisto fizikalni proces zgušnjavanja i očvršćavanja poluproizvoda, ali može biti vezan i za kemijske procese i nastajanje novih faza koje nisu bile prisutne u polaznom materijalu.

Tablica 2.5. Glavne parametri koji utječu na proces sinteriranja i mikrostrukturu sinteriranog uzorka.[39]

Parametri vezani uz sirovinu **(sirovinske varijable)**	oblik praha, veličina čestica praha, raspodjela veličine čestica, aglomeracija, mješljivost, itd.
	kemijski sastav, nečistoće, nestehiometrija, homogenost, itd.
Parametri vezani za uvjete sinteriranja **(procesne varijable)**	temperatura, tlak, vrijeme, atmosfera u peći, brzina zagrijavanja, brzina hlađenja, itd.

Pokretačka sila procesa sinteriranja je težnja snižavanja velike površinske energije disperznog sustava (γ_S), koja proizlazi iz njegove velike specifične površine, a definira se kao promjena slobodne energije uvjetovana porastom njegove površine pri konstantnoj temperaturi, tlaku i sastavu:

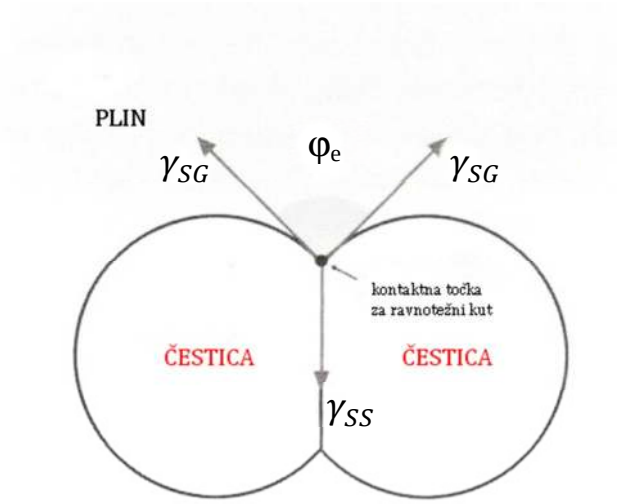
$$\gamma_S = \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{T,p,n_i} \tag{2.13}$$

gdje je: γ_S – površinska energija sustava

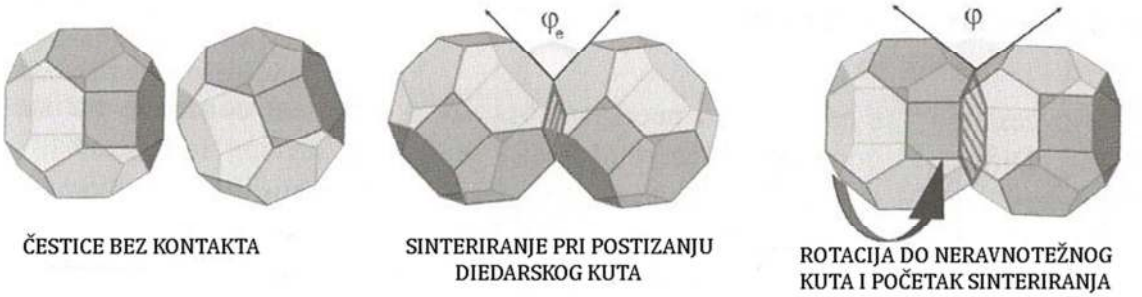
∂E – promjena slobodne energije

∂A – promjena površine sustava.

Ukupna površinska energija čestica istih veličina smanjuje se s početkom formiranja vrata između čestica. U tom trenutku formira se ravnotežni kut (diedarski kut) između čestica kao što je prikazano na slikama 2.10 i 2.11.



Slika 2.10. Odnos površinske energije i diedarskog kuta.[39]



Slika 2.11. Shematski prikaz početka sinteriranja nesfernih čestica.[39]

U realnim sustavima čestice nisu sfernog oblika već imaju jasno naglašene plohe i površinsku energiju što uzrokuje rotaciju i preuređivanje zrna u svrhu smanjenja ukupne slobodne energije. Ravnotežni diedarski kut[39,40] srasta dviju kristalnih površina definira se prema sljedećem izrazu:

$$\gamma_{SS} = 2 \cdot \gamma_{SG} \cdot \cos\frac{\varphi_e}{2} \tag{2.14}$$

gdje je: γ_{SS} – međupovršinska energija čvrsto-čvrsto (energija granice zrna)

γ_{SG} – međupovršinska energija čvrsto-plin

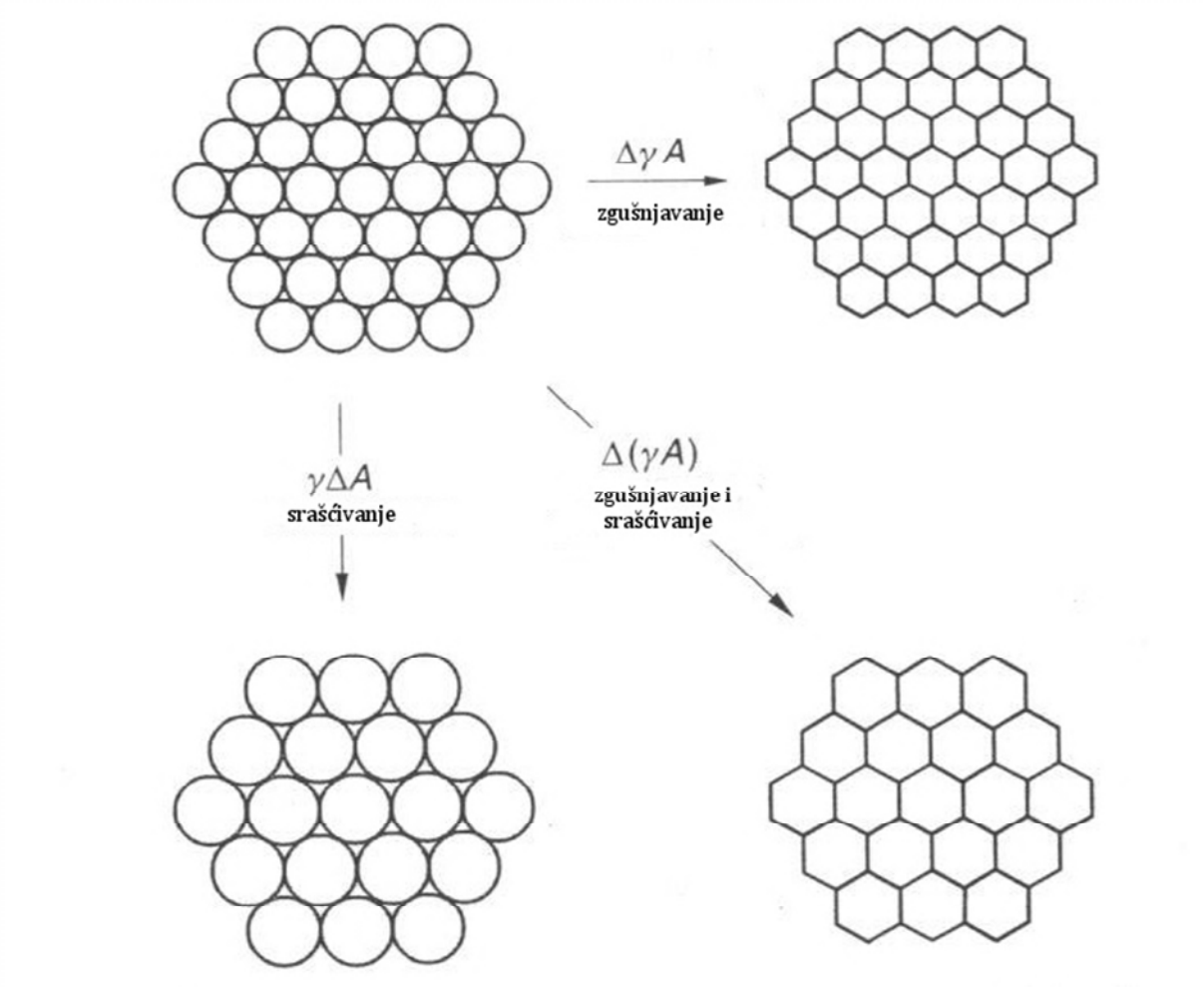
φ_e – diedarski kut srasta dviju kristalnih površina.

Tijekom sinteriranja diedarski kut (φ_e) će biti manji od 180^o i ostvariti će zgušnjavanje tijekom sinteriranja ako energija granične površine između zrna (γ_{SS}) bude dvostruko manja od međupovršinske energije čvrsto-plin (γ_{SG}).

Smanjenje ukupne energije[40] može se izraziti kao:

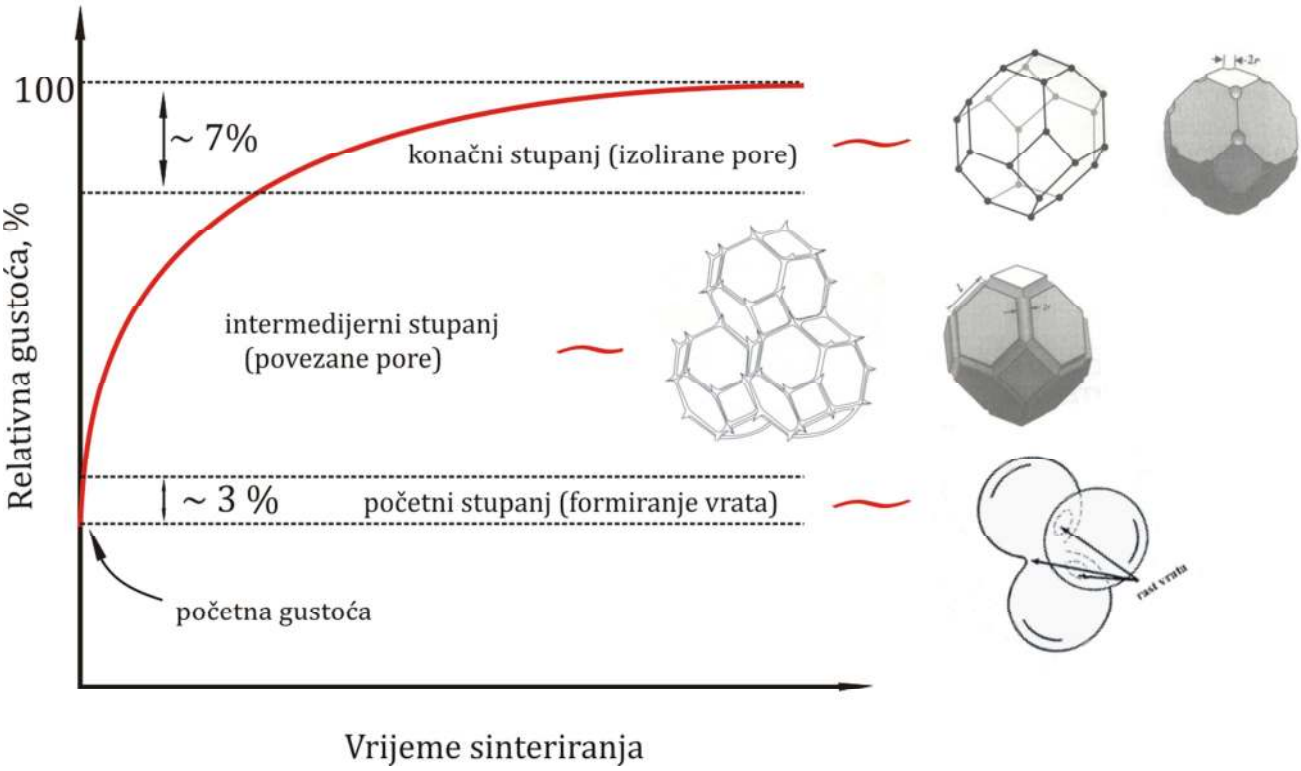
$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma \cdot A + \gamma \cdot \Delta A \qquad (2.15)$$

gdje γA predstavlja ukupnu međupovršinsku energiju, γ specifičnu međupovršinsku energiju (čvrsto-plin, čvrsto-čvrsto), a A ukupnu površinu otpreska. Smanjenje ukupne međupovršinske energije, $\Delta(\gamma A)$, rezultat je zgušnjavanja i rasta zrna, tj. rezultat je promjene dimenzija uzorka. Osnovni fenomeni tijekom procesa sinteriranja shematski su prikazani na slici 2.12.



Slika 2.12. Osnovni fenomeni procesa sinteriranja pod utjecajem pokretačke sile, $\Delta(\gamma A)$.[40]

Proces skupljanja materijala može se podijeliti na početni, intermedijerni i konačni stupanj koji se zbivaju u sustavu tijekom procesa sinteriranja. Svaki stupanj opisuje napredovanje sinteriranja s obzirom na geometriju uzorka. Osnovni procesi koji se pri tome dešavaju prikazani su na slici 2.13.

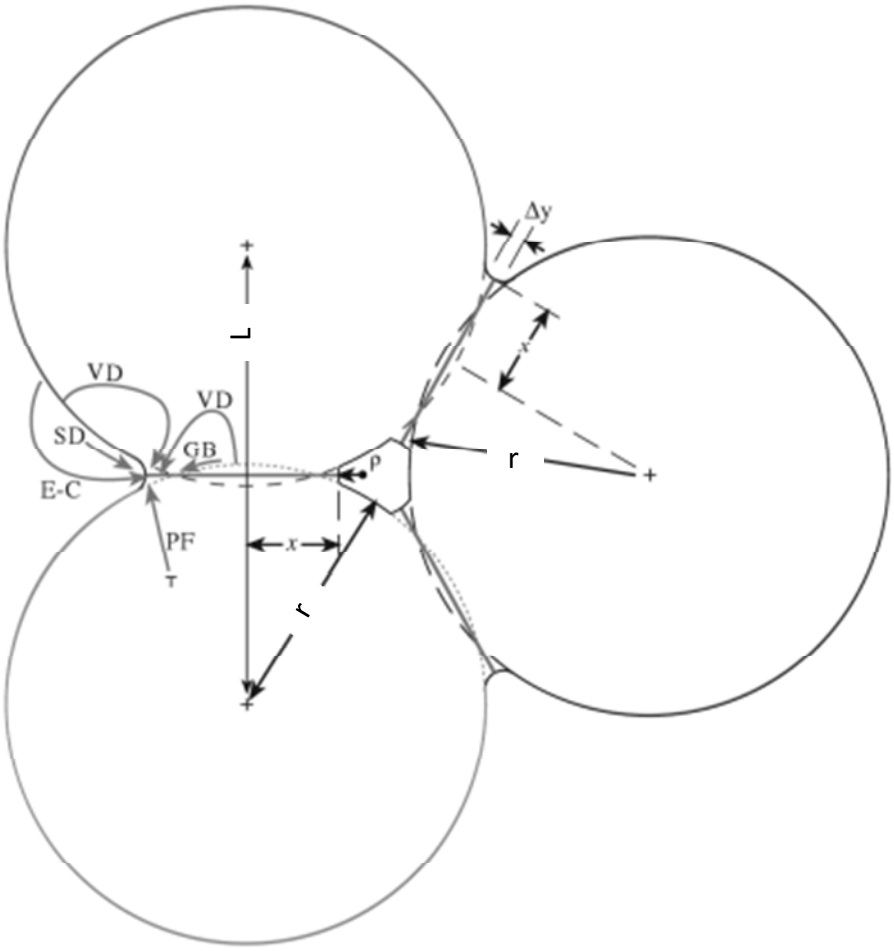


Slika. 2.13. Shematski prikaz karakterističnih stupnjeva sinteriranja s promjenom geometrije uzorka.[39-42]

Tijekom početnog stupnja sinteriranja formira se vrat između čestica što rezultira skupljanjem uzorka za 2 – 3%. Formiraju se granice zrna i dolazi do rasta zrna uz formiranje metastabilnih pora. Internedijerni stupanja karakteriziran je po daljnjem rastu zrna i kontinuiranim porama duž bridova tetrakaidekaedarskog zrna. Tijekom ove faze sinteriranja relativna gustoća povećava se za 60 – 90%. Konačni stupanj počinje zatvaranjem pora, a kanali duž granice zrna se prekidaju. Pore koje zaostaju na granici zrna, odnosno koje teže prema kutovima tetrakaidekaedra, izduženog su oblika, dok pore zaostale unutar zrna imaju kružni oblik. Relativna gustoća povećava se za 7%. Karakteristika ove faze sinteriranja je povećana pokretljivost pora i granica zrna, koje mora biti kontrolirano kako bi se postigla teorijska gustoća. Tijekom ove faze sinteriranja uočene su znatne promjene i u mikrostrukturi

uzorka zbog rasta zrna. Zrna prosječne veličine povećavaju se s vremenom sinteriranja dok se manja zrna smanjuju ili nestaju.

Budući da je pokretačka sila sinteriranja u svim sustavima ista, razlike u ponašanju pojedinih materijala tijekom sinteriranja posljedica su različitih mehanizama prijenosa tvari. Stvaranje vrata između čestica već u početnoj fazi sinteriranja omogućava prijenos tvari tako da se atomi s površine, s granice zrna ili iz sredine čestice mogu kretati različitim putovima prema "vratu". Pojedini mehanizam određen je smjerom kretanja tvari, a prijenos tvari može se odvijati kroz površinu i/ili volumen, kao što je prikazano na slici 2.13.



Slika 2.14. Prikaz mehanizama sinteriranja između tri čestice.[39,43]
(L – udaljenost između čestica; r – radijus čestice; x – radijus vrata;
ρ_v – radijus zakrivljenosti vrata)

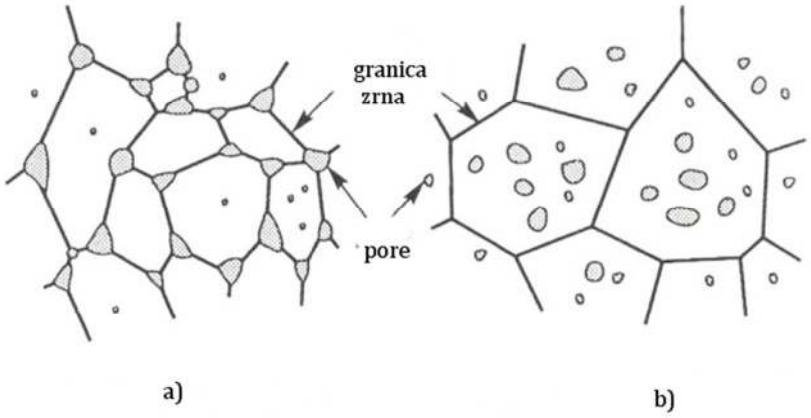
Mehanizmi sinteriranja[39,43] označeni na slici 2.14:
SD – površinska difuzija (prijenos tvari vrši se difuzijom strukturnih elemenata – atoma ili iona, duž površine čestica ka području vrata),

EC – isparavanje-kondenzacija (prijenos tvari vrši se kroz plinsku fazu djelomičnim isparavanjem tvari s površine čestice i kondenzacijom na mjestima kontakta),
GB – difuzija kroz granicu zrna (od granice zrna prema području vrata),
VD – volumna difuzija (iz mase zrna prema području vrata),
PF – plastično-viskozni tok (od granice zrna prema području vrata).

Mehanizmi sinteriranja objašnjavaju jasnu vezu između prijenosa tvari i gustoće kompakta. Ako se prijenos tvari odvija od granice zrna ili mase prema vratu dolazi do zgušnjavanja materijala i eliminacije pora dok pri prijenosu tvari od površine prema vratu zgušnjavanje će biti ograničeno. To se može objasniti proučavanjem udaljenosti između centara čestica. Pri prijenosu tvari između čestica dolazi do povećanja vrata i centri čestica se približavaju dok prijenos tvari s površine čestice prema vratu uzrokuje rast vrata ali se centri ne približavaju što rezultira sa slabijim zgušnjavanjem.

Karakteristike praškastog otpreska kao što su morfologija, veličina i oblik čestice, čistoća praha, brzina zagrijavanja, temperatura i atmosfera u peći utječu na doprinos pojedinog mehanizma prijenosa tvari pri procesu sinteriranja. Realni prašci posjeduju čitav niz strukturnih nepravilnosti i defekata kristalne rešetke, a i u postupku prešanja stvaraju se novi neravnotežni defekti. Pod utjecajem topline dolazi do kretanja svih tih defekata što utječe na brzinu prijenosa tvari tijekom sinteriranja.

Tijekom sinteriranja promjene u mikrostrukturi uzrok su interakcija između čestica pora, nečistoća, granice zrna i atmosfere. Veličina i raspodjela čestica ima znatan utjecaj na proces sinteriranja kao i na brzinu sinteriranja. Sinteriranjem ujednačenih veličina čestica stvaraju se ugušćeni polikristalni materijali jednolične fino zrnate strukture. Istraživanja[44] su pokazala da je brzina sinteriranja povezana s rastom zrna. Porastom raspodjele veličine čestica brzina sinteriranja u početnom i intermedijernom stupnju opada jer prvo dolazi do zgušnjavanja, a zatim i do rasta zrna eliminacijom pora. Većina materijala pri temperaturama sinteriranja pokazuju umjereni do visoki stupanj rasta zrna. Tijekom završne faze sinteriranja pore mogu usporiti rast zrna uzrokujući savijanje i povlačenje granica zrna. Pore se mogu povlačiti po granici zrna ili ostaju izolirane unutar zrna kao što je vidljivo na slici 2.15.

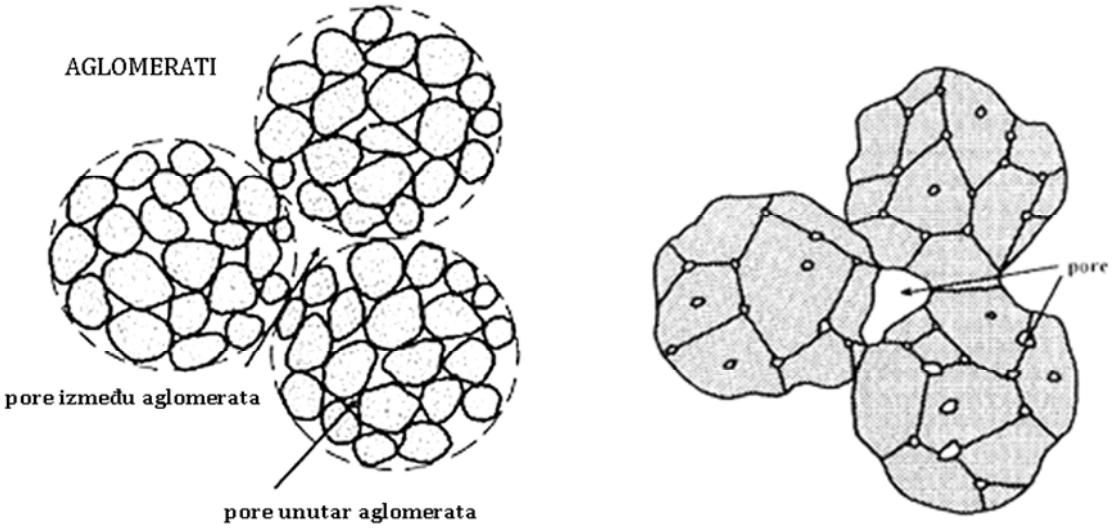


Slika 2.15. Usporedba poroznih mikrostruktura tijekom sinteriranja:[41]

a) zgušnjavanje je povezano s porama na vrhovima zrna;

b) nezgušnjavanje je povezano s porama unutar zrna.

Povećanjem temperature sinteriranja povećava se gustoća i pokretljivost granice zrna što uzrokuje pokretljivost pora djelovanjem volumne difuzije, površinske difuzije i difuzije rešetke. Ukoliko se želi postići kontrolirana mikrostruktura i zgušnjavanje tijekom sinteriranja potrebno je spriječiti odvajanje granice zrna od pora jer se pore na granici zrna puno brže smanjuju nego unutar zrna. Preduvjet za postizanje brzog zgušnjavanja i visoke gustoće sinteriranjem je postojanost malih pora, visoka početna gustoća uzorka kao i uska raspodjela pora. U realnim sustavima postojanost aglomerata (nakupina) otežava proces sinteriranja zbog postojanja većih pora između aglomerata. U takvim sustavima postoje mikropore unutar aglomerata i veće pore koje se stvaraju između aglomerata kao što je prikazano na slici 2.16.



Slika 2.16 Utjecaj aglomeracije na veličinu bimodalnih pora.[41]

Kad se mikropore unutar aglomerata zatvore uslijed visoke temperature, nastaju veća zrna, te udaljenost između preostalih pora između aglomerata raste. Kad je početna gustoća realnih sustava velika prešanjem disperznog praha smanjuju se pore između aglomerata što reducira nastajanje bimodalnih pora.

2.4.2. Utjecaj aditiva pri sinteriranju

U svrhu povećanja zgušnjavanja pri sinteriranju često se osnovnom materijalu dodaju male količine aditiva[2] kao što su SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3 itd. Dodatkom aditiva dolazi do kemijskog aktiviranja procesa sinteriranja, tj. "aktiviranog sinteriranja" Aktiviranim sinteriranjem smanjuje se aktivacijska energija kontrolirajuće difuzijske vrste tijekom procesa sinteriranja omogućavajući snižavanje temperature sinteriranja, skraćivanje vremena sinteriranja i poboljšanje svojstava sinteriranog materijala. S obzirom da difuzija ima važnu ulogu tijekom sinteriranja moguće je procijeniti relativnu brzinu sinteriranja na temelju temperature taljenja.

Materijal s visokom točkom taljenja zahtjeva i visoku temperaturu za poticanje difuzije dok faze s niskom točkom taljenja same po sebi imaju bržu difuziju. Aktivirano sinteriranje nastaje kada se materijal s visokom točkom taljenja topi u fazama s niskom točkom taljenja rezultirajući kraćim trajanjem procesa sinteriranja.

Količina aditiva[41] koja se dodaje za aktivaciju procesa sinteriranja je jako mala, u nekim slučajevima do 1 mas. %. Aditiv je dobro raspodijeljen u mikrostrukturi osnovnog materijala i pruža brzi prijenos tvari tijekom sinteriranja. Što su čestice aditiva manje učinkovitija je njegova uloga u promicanju sinteriranja. Da bi aditiv učinkovito promicao proces sinteriranja mora imati veliku topljivost u temeljnom materijalu, mora ostati odijeljen na granici faza tijekom cijelog procesa sinteriranja kao i mogućnost formiranja faza s niskom točkom taljenja. Također, difuzija građevnih elemenata materijala kroz sloj aditiva mora biti veća od difuzije građevnih elemenata kroz sami materijal.[45] Uzevši u obzir sve utjecaje kao što su topljivost, izdvajanje i difuzija u višefaznim sustavima predložen je idealni fazni dijagram za aktivirano sinteriranje.[41] Stvaranje kapljevite faze većinom se formira na temperaturama iznad područja aktiviranog sinteriranja.

Kinetika aktiviranog sinteriranja ovisi o difuziji kroz aditiv, a definira se jed. (2.16):

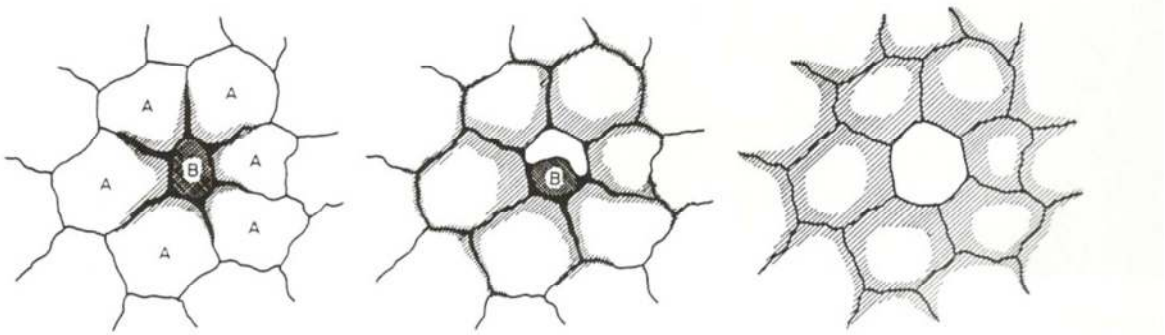
$$\frac{\Delta L}{L_o} = \frac{g \cdot \Omega \delta \cdot C_t \cdot \gamma_{SV} \cdot D_A \cdot t}{D^4 \cdot k \cdot T} \qquad (2.16)$$

gdje je: g – skup geometrijskih uvjeta; Ω – atomski volumen; δ – širina aditiva; C_t – topljivost temeljnog materijala u aditivu; γ_{SV} – površinska energija čvrsto-para; D_A – difuzija temeljnog materijala u aditivu; D – veličina čestice; k – Boltzmanova konstanta; T – temperatura.

Postoji pet glavnih kategorija dodataka (aditiva) pri sinteriranju[2]:

1. Dodaci koji pri temperaturi sinteriranja uzrokuju stvaranje kapljevite faze reakcijom s glavnom fazom što se označava kao sinteriranje u prisustvu kapljevite faze. Primjeri ovakvih dodataka su NaCl i LiF.

Procesi koji se javljaju tijekom sinteriranja u prisustvu kapljevite faze; tj. viskozno tečenje kapljevine između zrna, uslijed kapilarnih sila, pokreće smanjivanje i punjenje pora. Zrna mogu biti nagrižena i otopljena. Nastala kapljevita faza može uzrokovati otapanje osnovnih zrna, a također može doći do rasta većih zrna na osnovu manjih zrna. Također može doći do formiranja sekundarnih pora koje se ponašaju kao defekti. Na slici 2.17 shematski je prikazana homogenizacija uzorka tijekom sinteriranja unutarnjom difuzijom u prisutnosti prolazne kapljevite faze.



Slika 2.17. Homogenizacija čestica tijekom sinteriranja unutarnjom difuzijom s prolaznom kapljevitom fazom.[46]

2. Dodaci koji spriječavaju pomicanje granica zrna uslijed nastanka nove faze na granici zrna.

3. Dodaci koji utječu na difuzivnost na granicama zrna modifikacijom graničnih nedostataka.

4. Dodaci koji spriječavaju rast zrna blokiranjem mjesta rasta. Primjeri ovog tipa su Cr_2O_3 i Fe_2O_3.

5. Dodaci koji spriječavaju rast zrna stvarajući inkluzije na površini zrna. Ovaj proces snižava površinsku energiju i uklanja pokretačku silu sinteriranja.

Utjecaji različitih metalnih oksida[2] kao aditiva na zgušnjavanje magnezijeva oksida pri različitim temperaturama sinteriranja prikazani su u tablici 2.6. Efekt dodataka očituje se u poboljšanju procesa prijenosa tvari pri sinteriranju stvaranjem čvrstih otopina ili kapljevite faze s magnezijevim oksidom, stvaranjem novih faza ili procesima rekristalizacije.

Tablica 2.6 Utjecaj različitih aditiva na zgušnjavanje magnezijeva oksida.[2]

Aditiv	Stupanj oksidacije	Ionski radijus / nm	Temperatura sinteriranja / °C				
			1225 - 1720	1700 - 1800	1300 - 1500	1500 - 1600	1300
MgO	+2	0,066					
Li_2O	+1	0,068	+	+ / –			
Na_2O	+1	0,097	–				
CaO	+2	0,099	–	–	+		
BaO	+2	0,0134	–				
ZnO	+2	0,074		–		+	
FeO	+2	0,074	+	+			+
B_2O_3	+3	0,023					+
Al_2O_3	+3	0,051	+ / –	–	+		+
Fe_2O_3	+3	0,064	+	+	+		+
Cr_2O_3	+3	0,063	+ / –	–			+
SiO_2	+4	0,042	+ / –	+ / –	+		+ / –
MnO_2	+4	0,060	+	+			
TiO_2	**+4**	**0,068**	**+**	**+**	**+**		**+**

gdje je: + pozitivan utjecaj na zgušnjavanje, – nagativan utjecaj na zgušnjavanje, + /– efekt ovisan o koncentraciji dodatka i / ili nečistoća.

Najčešće korišteni aditivi su oksidi kao SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Li_2O_3, TiO_2, ZrO_2, te neki halidi kao LiF, LiCl koji pospješuju proces prijenosa tvari tijekom sinteriranja. Dodatak LiF ima znatan utjecaj na reduciranje temperature sinteriranja i dielektrična svojstva magnezijeva oksida.[47] Također, u zadnje vrijeme istraživao se i utjecaj dodataka V_2O_5, WO_3 i ZrO_2 kao aditiva pri sinteriranju magnezijeva oksida.[48-50]

Značajni napredak u poboljšanju svojstava kao i na mikrostrukturu vatrostalnih materijala na temelju magnezijeva oksida pokazali su i dodaci malih količina nano-aditiva Cr_2O_3 i ZrO_2.[51,52] Dodatak aktivnog ugljena također ima pozitivan utjecaj na proces sinteriranja magnezijeva oksida smanjujući energiju aktivacije procesa sinteriranja i poboljšavajući brzinu sinteriranja.[53]

2.4.3. Utjecaj dodatka TiO_2 na proces sinteriranja magnezijeva oksida

Mnoga istraživanja[54-72] ukazuju da dodatak TiO_2 ima pozitivan utjecaj na zgušnjavanje i rast zrna tijekom procesa sinteriranja magnezijeva oksida. Utjecaj dodatka jako ovisi o čistoći i veličini čestica polaznog materijala kao i o temperaturi i trajanju vremena razgradnje polazne sirovine. Ispitivanja[55,61] su ukazala da morfologija čestica polazne soli ima znatan utjecaj na morfologiju konačnih čestica magnezijeva oksida.

Također ujednačene veličine čestica magnezijeva oksida sinteriranjem će stvarati ugušćeni polikristalni materijal jednolične fino zrnate mikrostrukture.[38] Ukoliko je početna veličina čestica MgO uzorka (otpreska) mala (11 nm – 44 nm) zgušnjavanje se odvija sinteriranjem unutar aglomerata i sinteriranjem između aglomerata i zrna. Porastom početne veličine čestica (> 44 nm) zgušnjavanje se odvija pregrupiranjem aglomerata i zrna. Postignute relativne gustoće sinteriranja su u granicama 96 – 98% pri 1700 ^oC/1h, odnosno 97 – 98% pri 1700 ^oC/5 h.

Djelovanje dodatka može se objasniti ulaskom kationa Ti^{4+} u rešetku MgO čime se stvara defektna struktura, tj. kationske šupljine, što rezultira povećanjem brzine difuzije i porastom gustoće tijekom sinteriranja eliminirajući pore pri relativno nižim temperaturama (< 1500 ^oC). Ti $^{4+}$ se zbog velike reaktivnosti s oksidom koncentrira na granici oksida. Proces formiranja kationskih šupljina odvija se prema jednadžbi (2.17):

$$TiO_2 \xrightarrow{MgO} Ti_{Mg}^{\cdot\cdot} + V_{Mg}^{''} + 2O_o \qquad (2.17)$$

Istraživanja[54, 56,62,63] ukazuju da Ti^{4+} difundira u rešetku MgO stvarajući čvrstu otopinu te povećavajući koncentraciju kationskih šupljina do iznosa $\omega(TiO_2) \approx 0{,}3\%$, što odgovara granici topljivosti TiO_2 u čvrstom MgO. Višak TiO_2 iznad granice topljivosti TiO_2 reagira s MgO pri temperaturama > 1300 ^oC stvarajući Mg_2TiO_4, koji se izdvaja u obliku tankog sloja po graničnoj površini zrna, a u manjoj se mjeri nalazi unutar zrna. Veličina zrna periklasa nastala utjecajem dodatka TiO_2 tijekom sinteriranja ovisi kako o temperaturi sinteriranja tako i o masenom udjelu dodanog TiO_2. Dodatak TiO_2 uzorku magnezijeva oksida uzrokuje negativno odstupanje parametara jedinične ćelije MgO tijekom sinteriranja pri 1600 ^oC / 2h.

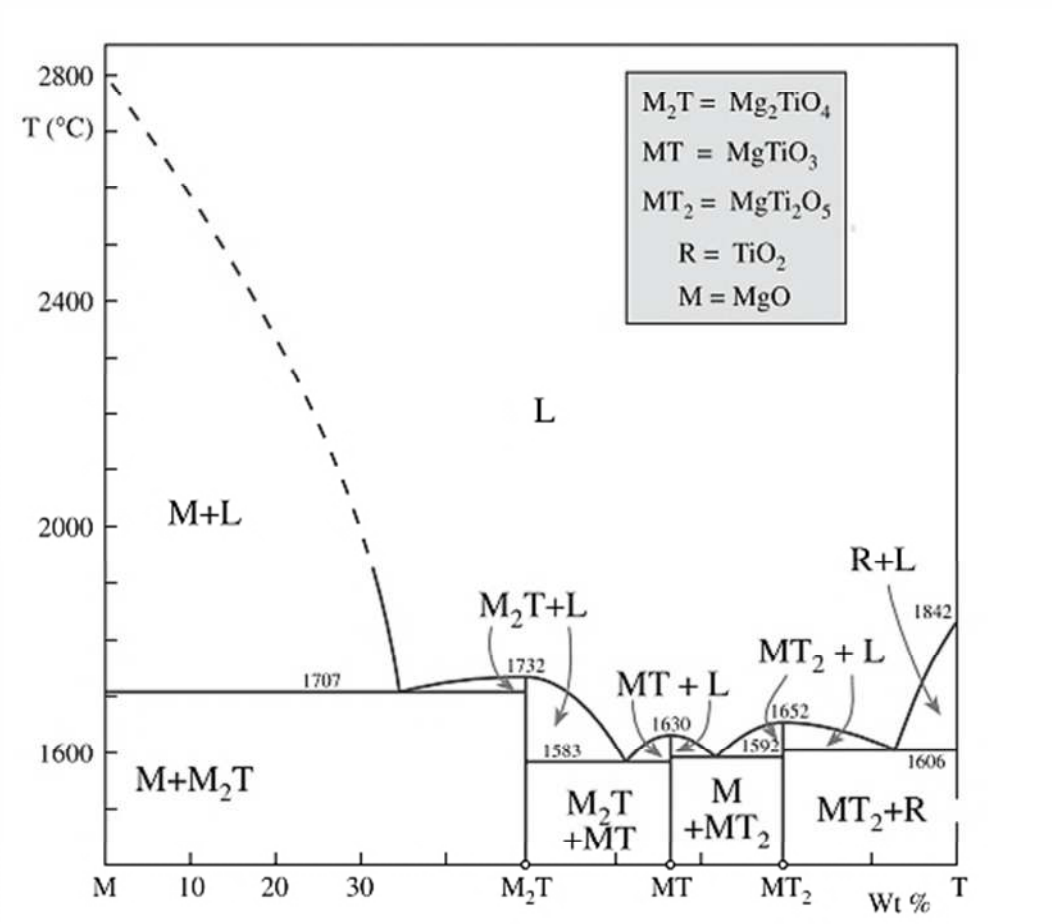
Ispitivanja[54] provedena pri 1700 ^oC u trajanju 3 sata ukazuju da dodatak TiO_2 u iznosu od 4 mas. % uzrokuje porast veličine zrna periklasa od 56,7 – 138,6 μm, dok uz produljenje vremena izotermnog sinteriranja pri istoj temperaturi (1700 ^oC / 6 h) već dodatak od 1 mas. % TiO_2 uzrokuje porast veličine zrna periklasa od 93,33 – 213,33 μm. Osim rasta zrna periklasa zbog dodatka TiO_2 značajno se poboljšava i zgušnjavanje MgO pri nižim temperaturama.

Istraživanja[56] provedena pri 1500 ^oC u trajanju od 3 sata ukazuju da dodatak TiO_2 do iznosa $\omega(TiO_2) \approx 0{,}2\%$ rezultira smanjenjem aktivacijske energije i rastom zrna periklasa. Usporedbom s uzorcima bez dodatka postignuto je značajno smanjenje poroznosti uz relativnu gustoću uzorka 97,5%. Povećanjem dodatka ($\geq$ 0,5%) uočeno je da ne dolazi do znatnih promjena u gustoći i poroznosti. Bez dodatka rast zrna MgO kontroliran je volumnom difuzijom, a aktivacijska energija je Q = 556,9 kJ mol^{-1} dok dodatkom 0,2 mas. % TiO_2 rast zrna uzrokuje granična difuzija s aktivacijskom energijom Q = 272,8 kJ mol^{-1}.

Kinetiku rasta zrna MgO sa i bez dodatka TiO_2 može se odrediti pomoću fenomenoloških jednadžbi ($G^n = k_o \cdot t \cdot exp(-Q/R \cdot T)$). Iz njih je vidljivo da utjecaj TiO_2 na rast zrna periklasa nije samo vezan uz temperaturu i vrijeme sinteriranja nego i uz sniženje aktivacijske energije rasta.

Izotermnim sinteriranjem uzoraka[57,64] magnezijeva oksida iz morske vode pri 1300 ^oC u trajanju 5 sati uz dodatak 0,5 mas. % TiO_2 postiže se relativna gustoća u iznosu 94%. Sinteriranjem pri 1600 ^oC isti uzorci postižu relativnu gustoću u iznosu 97% u vremenu od 75 min.

Sinteriranje [54-56,62] se intenzivira i prisutnošću kapljevite faze u sustavu MgO-TiO_2. Iz faznog dijagrama[43] vidljivo je da magnezijev oksid reagira s dodanim TiO_2 stvarajući faze s niskom točkom taljenja kao što su $MgTiO_3$, $MgTi_2O_5$, Mg_2TiO_4.

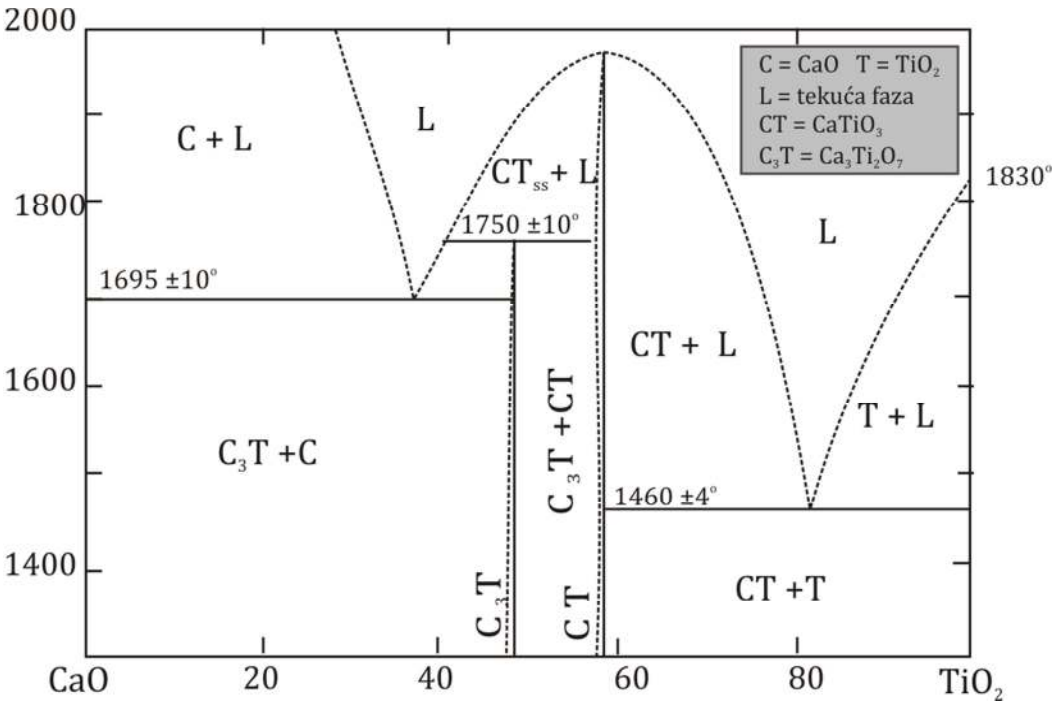


Slika 2.18. Fazni dijagram MgO-TiO_2.[43]

Dodatak TiO_2 u sustav MgO-CaO također promovira proces sinteriranja.[54,65-68] U sustavu MgO-CaO-TiO_2 zbog prisutnosti CaO prije će doći do formiranja $CaTiO_3$ nego spojeva s MgO. Također iz faznog dijagrma[69] (slika 2.19) vidljivo je da već na temperaturi oko 1460 $^oC \pm 4^o$ može doći do nastanka kapljevite faze. Molarni omjeri $CaO/TiO_2 < 1$ povećava udio kapljevite faze iznad 1450 °C u području sastava TiO_2-$CaTiO_3$, dok molarni omjeri $CaO/TiO_2 > 1$ povećava udjele mješavine soli kao što su $CaTiO_3$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_3Ti_2O_7$ i CaO.[69] $CaTiO_3$ izdvajaja se u obliku tankog sloja po graničnoj površini zrna periklasa tijekom hlađenja. Određena količina $CaTiO_3$ može se uočiti i unutar zrna MgO.

Dodatak TiO_2 (u obliku anatasa)[66-68] u količini 0,2 mas. % također utječe na međusobnu bolju povezanost kristala periklasa kao i na pojavu kapljevite faze u odnosu na uzorke bez dodatka koji su sinterirani pri 1600 ^oC u trajanju 4 sata. Priroda raspodjele TiO_2 (na granicama zrna ili unutar zrna) ovisi o omjeru (CaO/SiO_2) u polaznom uzorku. Što je omjer (CaO/SiO_2) veći (maksimalno 1,86) koncentracija TiO_2 na granicama zrna je veća.

Također omjer CaO/SiO_2 ima značajan utjecaj na stvaranje direktnih periklas-periklas veza i utječe na mikrostrukturu periklasa.[2,70] Kako CaO/SiO_2 omjer raste nastaju silikatne faze koje imaju tendenciju koncentriranja u praznine, a ne na granicu zrna te time ne spriječavaju stvaranje direktne veze između MgO kristala. Posljedica ovog je da se može pojaviti više izravnih veza MgO kristala što će rezultirati povećanjem čvrstoće zrna.

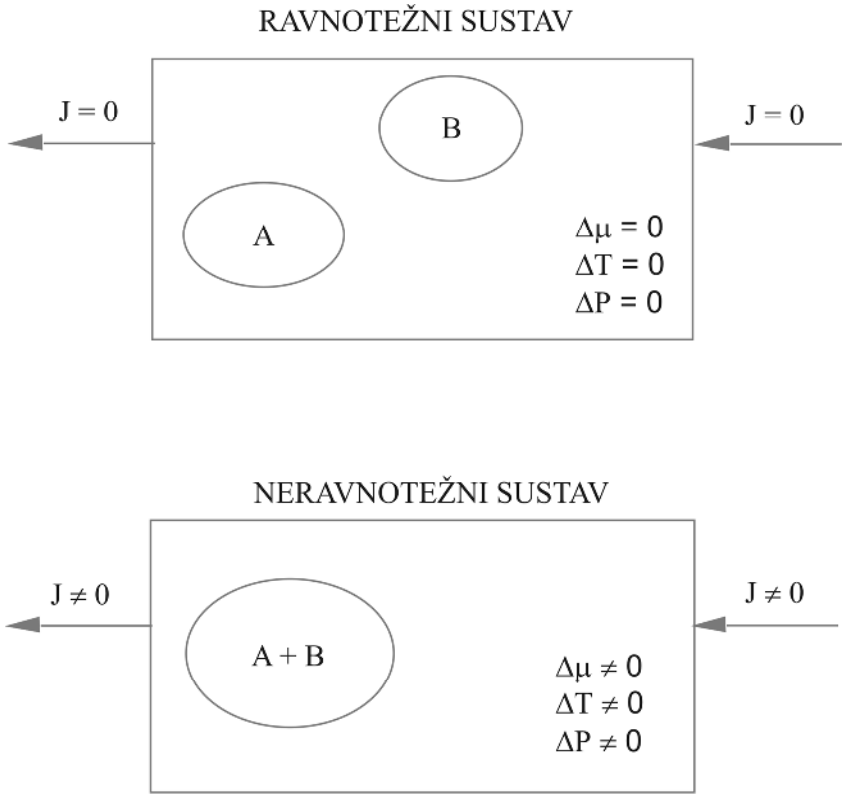


Slika 2.19 Fazni dijagram CaO-TiO_2.

Istraživanja[22,26,54,58-60,64,71-74] ukazuju da dodatak TiO_2 smanjuje udjel B_2O_3 u sinteriranim uzorcima budući se tijekom sinteriranja dio CaO veže u $CaTiO_3$. Usljed smanjenja udjela CaO ne dolazi do stvaranja $Ca_2B_2O_5$ pa time veća količina B_2O_3 ispari. Dodatak od $\omega(TiO_2) \approx 5\%$ smanjuje sadržaj B_2O_3 od 0,0584 mas. % do 0,0047 mas. % pri temperaturi sinteriranja 1300 – 1700 ^oC / 5h. Istraživanja su ukazala da na isparavanje B_2O_3 utječe kako temperatura tako i vrijeme izotermnog sinteriranja. B_2O_3 negativno djeluje na čvrstoću vatrostalnog MgO, a prateća je nečistoća u magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode.

2.5. FENOMENOLOŠKE JEDNADŽBE NEPOVRATIVIH PROCESA U NERAVNOTEŽNOJ TERMODINAMICI

Razvoj neravnotežne termodinamike ili termodinamike nepovratljivih procesa bio je revolucionarni napredak u znanosti. Značajni napredak razvoju i primjeni termodinamike neravnotežnih stanja doprinjeli su Onsanger, Prigogine, de Dondea, Defaya, de Groota, Caplana i dr. Za razliku od klasične termodinamike koja opisuje ravnotežna i reverzibilna stanja zatvorenih sustava, termodinamika nepovratnih procesa proučava stacionarna stanja i procese daleko od ravnoteže u otvorenim sustavima.[75-82] Neravnotežni sustavi (slika 2.20) za razliku od ravnotežnih mogu razmjenjivati energiju i materiju s okolinom uz određeni broj pokretačkih sila. Tako se ponašaju prirodni sustavi koji sadrže tokove uzrokovane neravnotežnim pokretačkim silama. Opis takvih sustava zahtijeva veći broj parametara u prostoru i vremenu.



Slika 2.20 Usporedba ravnotežnog i neravnotežnog sustava.[75]

Teorija neravnotežne termodinamike za sustave nedaleko od termodinamičke ravnoteže temelje se na zakonu linearnosti, Onsangerovu teoremu i Prigogineovom principu.

Prema zakonu linearnosti brzina približavanja nekog sustava ravnotežnom stanju proporcionalana je termodinamičkoj pokretačkoj sili, koja se izražava gradijentom nekog potencijala. Pokretačka sila je uzročnik (pokretač) nepovrativog procesa, a sam proces se manifestira u obliku toka pokretačke sile kao što su toplinski tok (gradijent temperature), difuzijski tok (gradijent temperature ili koncentracije), kemijska reakcija (kemijski afinitet) itd.

Linearna neravnotežna termodinamika[75-81] određuje disipacijsku funkciju (ψ) i brzinu generiranja entropije (Φ) s kojom se definira i određuje veza između tokova u fizičkim i biološkim sustavima. Disipacijska funkcija definirana je prema izrazu 2.18:

$$\Psi = T \cdot \Phi = \sum X_i \cdot J_i \geq 0 \qquad (2.18)$$

gdje je: Φ – brzina generiranja entropije u jedinici vremena i volumena, $\left(\Phi = \frac{d_i S}{dt \cdot dV}\right)$

T – apsolutna temperatura

Linearnom (fenomenološkom) ovisnošću može se odrediti veza između tokova, J_i, i termodinamičkih pokretačkih sila, X_j. Općeniti izraz, za višekomponentne sustave koji uključuju više od jednog nepovrativog procesa, za J_i je:

$$J_i = \sum_j^n L_{ij} \cdot X_j \qquad (i,j = 1,2,...,n) \qquad (2.19)$$

ili za X_i

$$X_i = \sum_j^n K_{ij} \cdot J_j \qquad (i,j = 1,2,...,n) \qquad (2.20)$$

gdje su: L_{ij}, K_{ij} − fenomenološki koeficijenti (koeficijent toplinske provodljivosti, difuzije, kemijskog afiniteta, provodljivosti elektriciteta itd.)

Jednadžbe (2.19) i (2.20) prestavljaju fenomenološke jednadžbe koje opisuju višekomponentni sustav nepovrativih procesa i utjecaj nekonjugiranih sila na tok. "Pravilni" fenomenološki koeficijenti s istim indeksima odnose se na konjugirane sile i tokove dok "unakrsni" fenomenološki koeficijenti L_{ij} ili K_{ij} $(i \neq j)$ opisuju međudjelovanje, tj. karakteriziraju međusobni utjecaj dvaju nepovratnih procesa ″i″ i ″j″.

Prema principu mikroskopskog reverzibiliteta Onsanger je definirao "unakrsne" fenomenološke koeficijente te je postulirao da je matrica "unakrsnih" fenomenoloških koeficijenata simetrična.[82]

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad \text{tj. } \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i=0}\ i\neq j} = \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_i}\right)_{X_{j=0}\ i\neq j} \qquad (i,j = 1,2,\ldots,n) \qquad (2.21)$$

$$K_{ij} = K_{ji} \qquad \text{tj. } \left(\frac{\partial X_i}{\partial J_j}\right)_{J_{i=0}\ i\neq j} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial J_i}\right)_{J_{j=0}\ i\neq j} \qquad (i,j = 1,2,\ldots,n) \qquad (2.22)$$

Izrazi (2.21) i (2.22) prestavljaju Onsangerov teorem, tj. (odnos uzajamnosti) s kojim utvrđuje vezu između dvaju nepovrativih procesa koji se istovremeno odvijaju. Onsanger je svoj teorem dokazao pomoću statističke teorije fluktuacije prema kojoj je odnos uzajamnosti odraz tzv. mikroskopske povrativosti, tj. u uvjetima ravnoteže svaki molekularni proces i njemu suprotan proces protiču u prosjeku istom brzinom.

Uvođenjem fenomenoloških postavki (2.21) u formulaciju za disipacijsku funkciju (2.18) slijedi da je:

$$\Psi = \sum_{i=0}^{n} \sum_{j=0}^{n} L_{ij} \cdot X_i \cdot X_j \qquad (2.23)$$

Iz jednadžbe (2.23) slijedi niz nejednadžbi za fenomenološke koeficijente:

$$L_{ii} \cdot L_{\text{jj}} - \frac{1}{4} \cdot \left(L_{ij} + L_{ji}\right)^2 \geq 0$$

$$L_{ii} \geq 0\ ;\ L_{jj} \geq 0 \qquad (2.24)$$

Primjenom Onsangerove relacije simetrije (2.21) na fenomenološke koeficijente dobivene iz jednadžbe (2.23), dobiva se:

$$L_{ii} \cdot L_{\text{jj}} - \frac{1}{4} \cdot {L_{ij}}^2 > 0 \qquad (i,j = 1,2,\ldots n; i \neq j\ )$$

$$L_{ii} > 0\ ;\ L_{jj} > 0$$

a predstavljaju glavne minore determinante:

$$\begin{vmatrix} L_{ii} & L_{ij} \dots & L_{in} \\ L_{ji} & L_{jj} \dots & L_{jn} \\ L_{ni} & L_{nj} \dots & L_{nn} \end{vmatrix} > 0$$

U sustavima s tri toka prouzrokovana s tri pokretačke sile, tj. ako postoje tri simultana nepovrativa procesa (n = 3), fenomenološke jednadžbe mogu se izraziti na temelju Onsangerove relacije simetrije:

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3 \tag{2.25}$$

$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3 \tag{2.26}$$

$$J_3 = L_{31} \cdot X_1 + L_{32} \cdot X_2 + L_{33} \cdot X_3 \tag{2.27}$$

gdje $J_1, J_2\ i\ J_3$ predstavljaju tokove a $X_1, X_2\ i\ X_3$ sile koje uzrokuju tokove.

Iz jednadžbi je vidljivo da je svaki tok ($J_1, J_2\ i\ J_3$) povezan sa svojom konjugiranom silom ($X_1, X_2\ i\ X_3$) preko fenomenološkog koeficijenta ($L_{11},\ L_{22}\ i\ L_{33}$). Isto tako na svaki tok djeluju i ostale sile koje su povezane sa fenomenološkim koeficijentima $L_{12},\ L_{13}\ i\ L_{23}$,...itd. ($i \neq j$) a karakteriziraju uzajamni utjecaj dvaju nepovrativih procesa ″i″ i ″j″.

Prema jednadžbana (2.21) i (2.22) "unakrsni" koeficijenti su isti što smanjuje broj fenomenoloških koeficijenata. Također trebaju zadovoljiti uvjete iz jednadžbe (2.24).

Iz navedenog slijedi:

$$L_{11} \geq 0, L_{22} \geq 0, L_{33} \geq 0 \tag{2.28}$$

$$L_{11}L_{22} - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 \geq 0 \tag{2.29}$$

$$L_{22}L_{33} - \frac{1}{4}(L_{23} + L_{32})^2 \geq 0 \tag{2.30}$$

$$L_{11}L_{33} - \frac{1}{4}(L_{13} + L_{31})^2 \geq 0 \tag{2.31}$$

Entropija nemože biti negativna pa su fenomenološki koeficjenti $L_{11},\ L_{22}\ i\ L_{33}$, uvijek pozitivni. Ostali fenomenološki koeficijenti nemaju definiran predznak tj. mogu bit kako pozitivni tako i negativni samo da zadovoljavaju uvjete iz jed. (2.29), (2.30) i (2.31).

Fenomenološke jednadžbe mogu se izaziti i u obliku sila:

$$X_1 = K_{11} \cdot J_1 + K_{12} \cdot J_2 + K_{13} \cdot J_3 \tag{2.32}$$

$$X_2 = K_{21} \cdot J_1 + K_{22} \cdot J_2 + K_{23} \cdot J_3 \tag{2.33}$$

$$X_3 = K_{31} \cdot J_1 + K_{32} \cdot J_2 + K_{33} \cdot J_3 \tag{2.34}$$

Matrica fenomenoloških koeficijenata L_{ij} i K_{ij}povezane su s $K = L^{-1}$ gdje L^{-1} predstavlja inverznu matricu L.

Fenomenološki koeficijenti povezani su preko sljedećih izraza:

$$K_{11} = \frac{(L_{22}L_{33} - L_{23}^2)}{|L|} \qquad K_{22} = \frac{(L_{11}L_{33} - L_{13}^2)}{|L|} \qquad K_{33} = \frac{(L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{|L|} \tag{2.35}$$

$$K_{12} = \frac{(L_{13}L_{23} - L_{12}L_{33})}{|L|} \quad K_{13} = \frac{(L_{12}L_{23} - L_{22}L_{13})}{|L|} \quad K_{23} = \frac{(L_{13}L_{12} - L_{23}L_{11})}{|L|} \tag{2.36}$$

$$L = L_{11}L_{22}L_{33} + 2 \cdot L_{12}L_{13}L_{23} - L_{13}^2L_{22} - L_{23}^2L_{11} - L_{12}^2L_{33} \tag{2.37}$$

gdje je |L| determinanta matrice L.

Fenomenološki koeficijenti L_{12}, L_{13} i L_{23} izračunavaju se iz jednadžbi (2.25), (2.26), (2.27), (2.29), (2.30) i (2.31) te se mogu definirati:

$$L_{12} = \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 - J_3 \cdot X_3}; \quad L_{23} = \frac{J_2 \cdot J_3}{-J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3};$$

$$L_{13} = \frac{J_1 \cdot J_3}{J_1 \cdot X_1 - J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3} \tag{2.38}$$

i/ili

$$L_{12} = \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3}; \quad L_{23} = \frac{J_2 \cdot J_3}{J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3};$$

$$L_{13} = \frac{J_1 \cdot J_3}{J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3} \tag{2.39}$$

Jednadžbe (2.38) i (2.39) daju različita rješenja za iste koeficijente.

Fenomenološki koeficijenti L_{11}, L_{22} *i* L_{33}, izračunavaju se iz jednadžbi (2.25), (2.26) i (2.27) te se mogu definirati:

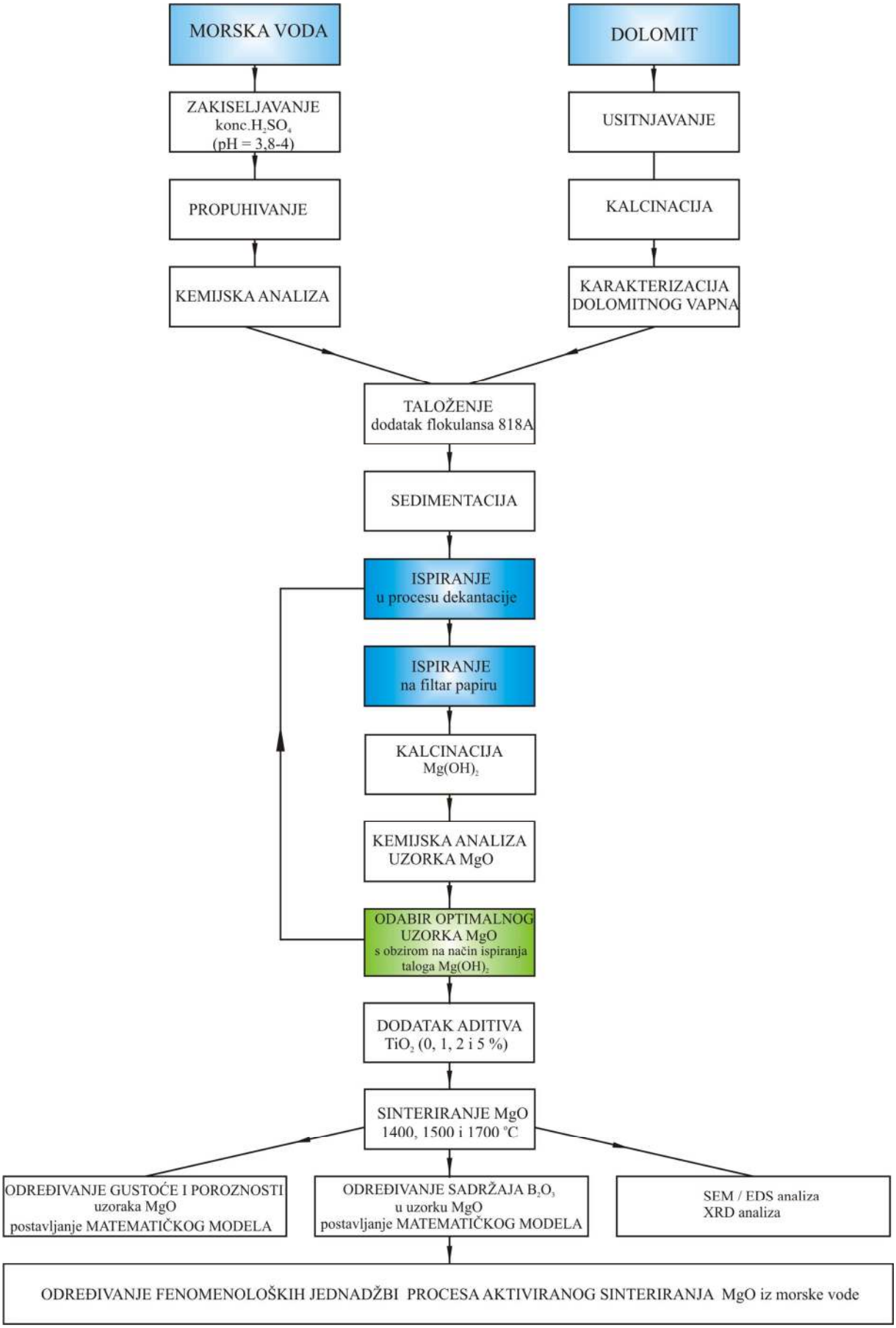
$$L_{11} = \frac{\sum_{i,j,k}(J_1 \cdot X_1) - L_{12} \cdot \sum_{i,j,k}(X_1 \cdot X_2) - L_{13} \cdot \sum_{i,j,k}(X_1 \cdot X_3)}{\sum_{i,j,k}(X_1)^2}$$

$$L_{22} = \frac{\sum_{i,j,k}(J_2 \cdot X_2) - L_{12} \cdot \sum_{i,j,k}(X_3 \cdot X_2) - L_{23} \cdot \sum_{i,j,k}(X_2 \cdot X_3)}{\sum_{i,j,k}(X_2)^2}$$

$$L_{33} = \frac{\sum_{i,j,k}(J_3 \cdot X_3) - L_{13} \cdot \sum_{i,j,k}(X_1 \cdot X_3) - L_{23} \cdot \sum_{i,j,k}(X_2 \cdot X_3)}{\sum_{i,j,k}(X_3)^2} \tag{2.40}$$

Proces sinteriranja magnezijeva oksida odvija se reakcijama u čvrstom stanju koji se mogu razmatrati kao nepovrativi procesi Zbog toga se zakoni neravnotežne termodinamike mogu primjeniti za određivanje fenomenoloških jednadžbi procesa sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode. S ovim fenomenološkim jednadžbama moguće je povezati sve faktore koji utječu na proces sinteriranja magnezijeva oksida kroz fenomenološke koeficijente.

3. METODOLOGIJA



Slika 3.1. Shema izvođenja eksperimenta.

Tok izvođenja eksperimenta shematski je prikazan na slici 3.1. Taloženje magnezijeva hidroksida izvršeno je nestehiometrijskim načinom uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna. U okviru eksperimentalnih istraživanja izvršena je karakterizacija polaznih sirovina i dobivenog praha magnezijevog oksida. U svrhu iznalaženja učinkovitijeg redosljeda korištenja sredstva za ispiranje, kao i broja ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije kao i na filter papiru istraživani su različiti načini ispiranja koristeći destiliranu i/ili zaluženu destiliranu vodu povećane pH vrijednosti. U procesu aktiviranog sinteriranja praćen je utjecaj dodatka TiO_2 na strukturu i svojstva sinteriranog magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode.

3.1. Priprema i karakterizacija polaznih sirovina

Polazne sirovine za dobivanje magnezijeva oksida su morska voda i dolomitno vapno.

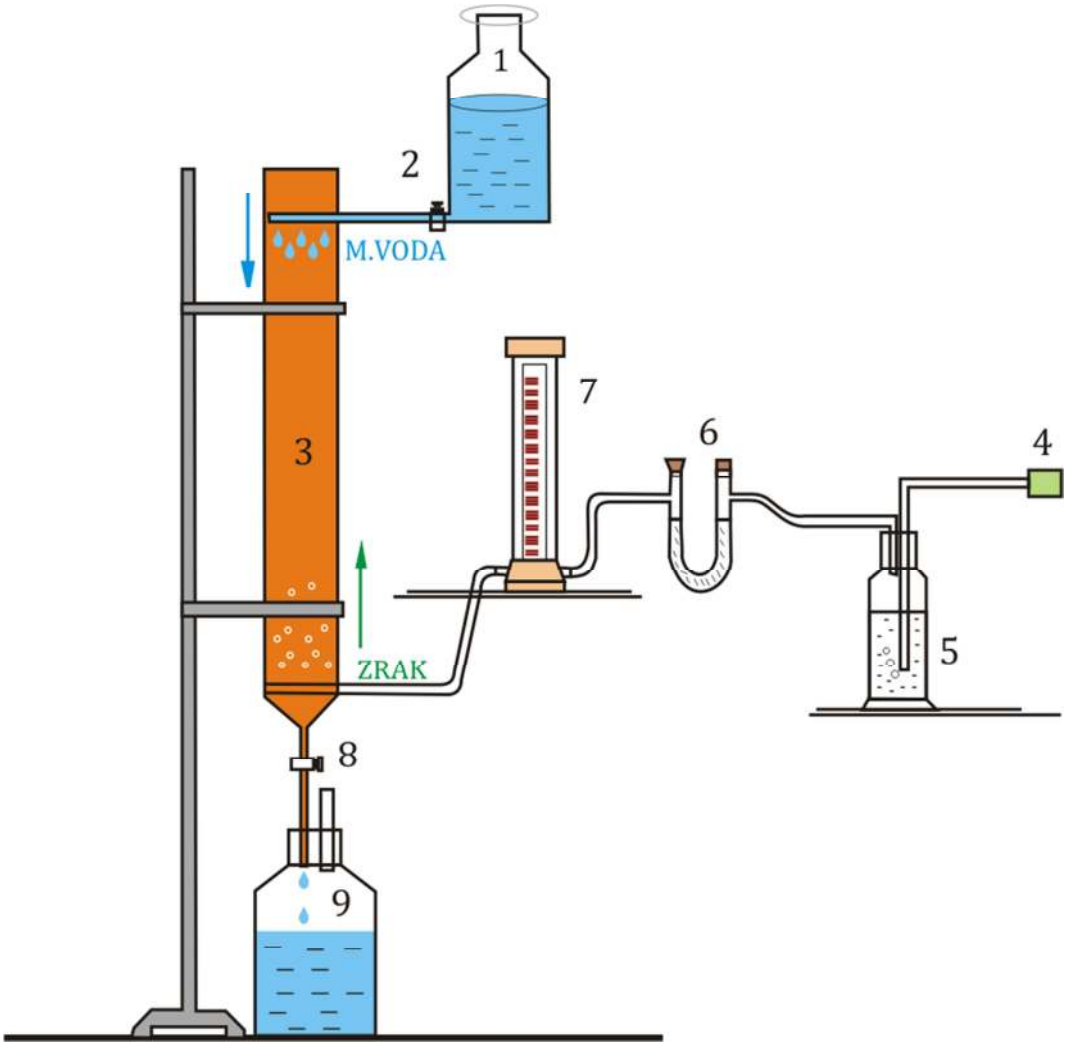
3.1.1. Morska voda

Uzorkovanje morske vode izvršeno je na lokaciji Oceanografskog instituta u Splitu. Izvršeno je više serija uzorkovanja morske vode.

Zakiseljavanje morske vode vrši se sumpornom kiselinom na pH = 3,8 - 4.0.

Propuhivanje se obavlja komprimiranim zrakom u desorpcijskom tornju s Raschigovim prstenima s ciljem uklanjanja nastalog CO_2. Shema aparature za desorpciju CO_2 iz morske vode prikazana je na slici 3.2. Zakiseljena morska voda iz posude (1) prolazi u desorpcijski toranj (3) odgovarajućim protokom koji se regulira s pipcem (2). Radi povećanja reakcijske površine desorpcijski toranj ispunjen je Raschigovim prstenima. U protustruji morske vode prolazi komprimirani zrak iz crpki (4). Zrak prolazi kroz ispiralicu (5) u kojoj se nalazi 10%-tna KOH koja adsorbira CO_2. Zrak zatim prolazi kroz U-cijev (6) ispunjenu pamukom kako bi se uklonile eventualne kapljice KOH zaostale u struji zraka, a da bi se spriječilo prijevremeno taloženje magnezijeva hidroksida u desorpcijskom tornju. Zrak zatim prolazi kroz rotametar (7) gdje se mjeri protok i ulazi u desorpcijski toranj (3). Struja zraka raspršuje kapljice morske vode , odnosi CO_2 u atmosferu a propuhana morska voda preko pipca (8) otječe u posudu (9). Stupanj desorpcije CO_2 regulira se protokom zraka na rotamteru i regulacijom protoka morske vode pomoću pipca (2). Kontrola desorpcije morske vode prati

se titracijom s NaOH uz indikator fenolftalein. Brzina protoka zraka kroz desorpcijski toranj iznosila je 120 $dm^3\ h^{-1}$, a brzina protoka morske vode 6 $dm^3\ h^{-1}$.



Slika 3.2. 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)

Kemijski sastav[83,84] morske vode određen je nakon svake serije uzorkovanja. Sadržaj CaO i MgO određen je kompleksometrijskom metodom, a sadržaj bora potenciometrijskom metodom, uz koeficijent varijacije ±1%. Pri svakoj seriji taloženja uzeta je odgovarajuća vrijednost sastava morske vode u proračun.

3.1.2. Dolomitno vapno

Uzorkovanje dolomita izvršeno je na lokaciji Đipalo-Sinj.

Usitnjavanje dolomita izvršeno je u kugličnom mlinu do veličine čestice 0,200 mm.

Kalcinacija dolomita izvršena je u mufolnoj peći pri temperaturi 950 ^{o}C / 5 h.

Kemijska analiza, tj. sadržaj CaO, MgO, Fe_2O_3 i Al_2O_3 u dolomitu određen je kompleksometrijskom metodom, a SiO_2 gravimetrijskom metodom uz upotrebu anhidrida octene kiseline (prema metodi Fred A. De Maestrija) i isplinjavanjem s HF.

Na temelju poznatog kemijskog sastava dolomitnog vapna i morske vode izračunava se masa dolomitnog vapna potrebna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode.

Toplinska analiza (TG/DTG-DTA) izvršena je za bolju karakterizaciju istraživanog uzorka dolomita i bolju interpretaciju rezultata kemijske analize. Navedena istraživanja izvršena su u Zavodu za anorgansku tehnologiju KTF-a u Splitu, pri čemu je korišten TG/DTG-DTA sustav Pyris Diamond, Perkin Elmer. Analiza je provedena u temperaturnom području od 30 do 1000 ^{o}C u atmosferi zraka i zraka + CO_2 (brzina protoka 100 cm^3 min^{-1}) i pri brzini zagrijavanja od 20 ^{o}C min^{-1}.

Analiza dobivenih krivulja izvršena je u programskom paketu Muse (T-Slice Analysis i Standard Analysis). Diamond Termogravimetrijski/Diferencijalni toplinski analizator (TG/DTG-DTA) kombinira visoku fleksibilnost analize diferencijalne temperature (DTA) uz mogućnost termogravimetrijskog mjerenja. Sposobnost provođenja ovih simultanih mjerenja pomaže u karakterizaciji materijala i pruža bolju potvrdu u interpretaciji rezultata. Kombinacija dozvoljava određivanje endotermnog ili egzotermnog prijelaza ovisno o gubitku mase, odnosno ovisno o procesima dehidroksilacije, kristalizacije ili nastajanja novih faza.

Infracrvena spektroskopija (FTIR) upotrijebljena je za karakterizaciju uzoraka dolomita i dolomitnog vapna. Za snimanje IR spektara korišten je uređaj Spectrum One (PerkinElmer, SAD). Spektri su snimljeni u valnom području od 4000 – 400 cm^{-1}, uz

rezoluciju 4 cm^{-1}, a svaki zabilježeni spektar rezultat je 10 ponovljenih mjerenja. Navedena snimanja izvršena su u Zavodu za organsku tehnologiju KTF-a u Splitu.

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

Mikrostruktura uzoraka dolomita i dolomitnog vapna promatrana je skenirajućim elektronskim mikroskopom (Scanning Electron microscopy, SEM) tipa JEOL JSM-6510 LV, a elementarna analiza (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) provedena je na instrumentu Oxford INCA X-act. Uzorci za SEM/EDS istraživanje pripremljeni su naparavanjem uzoraka zlatom u vakuumu radi bolje provodnosti. Istraživanja su izvršena u INI industrija nafte, dd (Sektor istraživanja-Služba laboratorijskih istraživanja)

Granulometrijskom analizom određena je raspodjela veličine čestica dolomita primjenom metode prosijavanja, koristeći seriju sita prema DIN 1171 normi. Analiza sijanjem provedena je uz upotrebu mehaničke tresilice tipa Retsch AS 200 i sita tipa Fisher Scientific (BS410/ISO3310) čiji je otvor očica bio u području od 45 do 20 µm. Prilikom analize sita se podvrgavaju oscilacijskom gibanju pomoću mehaničke tresilice. Amplituda trešnje sita iznosila je 3 mm.

Rezultati granulometrijske analize obrađeni su kumulativnom funkcijom raspodjele $Q_3(x)$ definiranom izrazom:

$$Q_3(x) = \sum \frac{m(x)}{m(uk)} \tag{3.1}$$

gdje je: $Q_3(x)$ – predstavlja kumulativni udio čestica većih od oznake finoće x,

$m(x)$ – predstavlja masu uzorka na situ finoće x,

m_{uk} – ukupna masa uzorka.

Na temelju dobivenih rezultata određena je također aproksimirana LN-funkcija[85,86] raspodjele, koja se uobičajeno prikazuje na sljedeći način:

$$Q_3(x) = \frac{1}{\sigma_{lg} \cdot \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{\log e}{x} \cdot exp\left[-\frac{(\log x - \log x_{50,r})^2}{2 \cdot \sigma_{lg}^2} dx \right] \tag{3.2}$$

gdje je: $Q_r(x)$ – kumulativna funkcija raspodjele čestica manjih od *x*,

r – ukazuje na način izražavanja količine (r = 3 znači da je raspodjela masena, odnosno volumna),

σ_{log} – parametar raspodjele LN-funkcije (stupanj disperznosti čestica oko mjere centralne tendencije sustava),

x – veličina čestice, mm i

$x_{50,r}$ – median raspodjele, tj. veličina od koje je 50% čestica u sustavu manje; parametar položaja LN-funkcije, mm.

Parametri LN-funkcije, parametar položaja ($x^*_{g,f,50,3}$), i parametar raspodjele σ_{log}, korišteni za karakterizaciju uzorka dolomita određeni su direktno iz standardiziranih predložaka LN-funkcija (DIN 66144). Ovakvi predlošci imaju na ordinati nanesenu integralnu funkciju $Q_r(x)$, a na apscisi log *x*.

Ukoliko je raspodjela opisana LN-funkcijom srednji maseni promjer čestice može se izračunati pomoću izraza:

$$\bar{x}_{m,r} = x_{50,r} \cdot exp\frac{1}{2} \cdot \left(\sigma_{log} \cdot ln10\right)^2 \tag{3.3}$$

gdje je: $\bar{x}_{m,r}$ – srednji maseni promjer čestice, mm.

Specifična površina jedinice mase (S_m) može se odrediti pomoću relacije:

$$S_m = S_o \cdot \frac{1}{\left(x^*_{g,f,50}\right) \cdot 10^{-3} \cdot \rho} \tag{3.4}$$

gdje je: S_o – idealizirana specifična površina pronađena direktno iz predloška,

$S_o = 1000 \cdot S_v \cdot x^f \cdot f = 1000 \cdot 0{,}0133 = 13{,}3\ m^2$,

f – faktor oblika koji za sferične čestice iznosi *f* = 1,

ρ – teorijska gustoća dolomita (2890 kg m^{-3}).

3.2. Reakcijsko taloženje i sedimentacija magnezijeva hidroksida

Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida u predobrađenoj morskoj vodi obavlja se s 80%-tnom količinom dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva, uz optimalni dodatak flokulanta[26,33] 818A, s ciljem brže sedimentacije nastalog taloga magnezijeva hidroksida.

Izvedba eksperimenta:

U čašu od 2 dm^3 ulije 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 30 minuta. Dva puta tijekom reakcije (u 10 -oj i 20-oj min.) prekida se rad miješalice i suspenzija se promiješa staklenim štapićem, kako bi se krupnije čestice neizreagiranog reagensa koncentrirale 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 flokulansa 818A. Miješalica se isključi i ponovo uključi do pojave "vira". Kad se pojavi "vir" miješalica se isključi, a suspenzija se ostavi da sedimentira.

U eksperimentu je korišten anionski flokulans 818 A (tvrtka Hercules, Nizozemska). Maseni udio aktivne tvari u praškastom flokulansu 818A iznosio je $\omega(A) = 100\%$. Pripremljena otopina sadrži 0,05 mas. % aktivne tvari, a pripremljena je otapanjem 0,1000 g flokulansa 818 A u 199,9 cm^3 destilirane vode uz miješanje na magnetskoj mješalici.

Optimalna količina 818A flokulansa za 80%-tno taloženje u volumenu od 2 dm^3 morske vode određena je ranijim istraživanjima[26,33] i iznosi 6,8 cm^3.

3.3. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida

Nakon sedimentacije magnezijeva hidroksida slijedi dekantacija otpadne morske vode i ispiranje taloga. Kao sredstvo za ispiranje upotrijebljena je:

- destilirana voda pH vrijednosti 4,84; 5,47; 5,55; 5,56; 5,86; 5,87; 5,93; 5,95; 6,18; 6,26 6,57; 6,64; 6,73; 6,74 i 6,76
- zalužena destilirana voda pH vrijednosti 11,50 i 12,50

(dobivena otapanjem granula NaOH p.a., uz praćenje pH vrijednosti pomoću pH-metra)

- reciklirana zalužena voda (pH=12,50).

Izvedba eksperimenta:

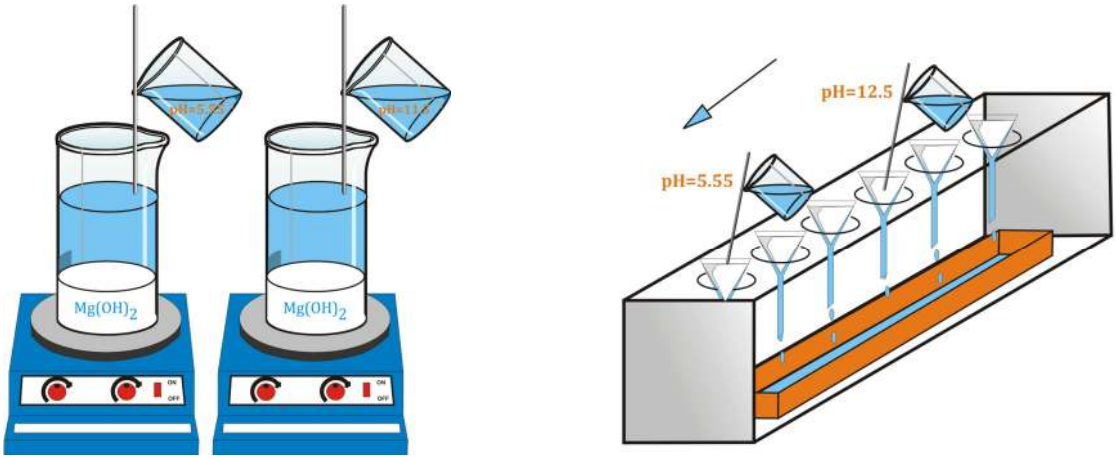
Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida obavlja se u procesu dekantacije i na filter papiru kako je shematski prikazano na slici 3.3.

Ispiranje u procesu dekantacije vrši se s oko 1 dm^3 sredstva za ispiranje, a vrijeme kontakta s otopinom za ispiranje je oko 30 min., tj. dok se talog ponovo ne slegne prije sljedeće dekantacije. Nakon ispiranja taloga u procesu dekantacije, slijedi proces filtriranja na većem broju lijevaka (filter papir – plava vrpca).

Također pripremljen je i uzorak magnezijeva hidroksida bez ispiranja taloga.

Nakon završene filtracije, isprani talog se suši u sušioniku pri 105 ^oC te mehaničkim putem pomoću žličice odijeli od filter papira. Magnezijev hidroksid se usitni mljevenjem (mikro mlin "pulverisette 0" – njemačke tvrtke Fritsch), a zatim žari u mufolnoj peći pri 950 ^oC, u trajanju od 5 sati.

Navedenim procesom dobiva se kalcinirani magnezijev oksid koji sadrži nečistoće.



(a) (b)

Slika 3.3. Shematski prikaz ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije (a) i na filter papiru (b).

Kod navedenih istraživanja mijenjani su uvjeti rada s obzirom na način i broj ispiranja nastalog taloga.

Uzorci 1 – 4 ispirani su u postupku dekantacije i na filter papiru istim sredstvom za ispiranje.

Uzorci 6 – 10 ispirani su samo u postupku dekantacije i to sa zaluženom destiliranom vodom (pH = 12,50).

Uzorci 11 – 14 ispirani su samo u postupku dekantacije i to kombiniranim načinom (3+1) i/ili (3+2), gdje je u prvim fazama ispiranja korištena tri puta zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50, a potom slijedi jednokratno (3+1) i/ili dvokratno ispiranje (3+2) svježom destiliranom vodom određene pH vrijednosti.

Uzorci 15 – 17 ispirani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2), tj. 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i 2 puta svježom destiliranom vodom određene pH vrijednosti. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 5 puta svježom destiliranom vodom.

Uzorci 18 – 20 ispirani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2), tj. 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,93. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 3, 4 i 5 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

Uzorci 21 – 23 ispirani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2), tj. 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i 2 puta svježom destiliranom vodom određene pH vrijednosti. Zatim slijedi ispiranje na filtar papiru kombiniranim načinom (2+2) i (2+3), tj. 2 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, a potom 2 i/ili 3 puta svježom destiliranom vodom određene pH vrijednosti.

Uzorci 24 – 30 ispirani su samo postupkom dekantacije do 5 puta sa svježom destiliranom vodom različite pH vrijednosti.

Uzorci 31 – 37 ispirani su samo postupkom dekantacije i to kombiniranim načinom (3+1) i/ili (3+2), (4+1) i/ili (4+2) gdje je u prvim fazama ispiranja korištena 3 ili 4 puta svježa destilirana voda određene pH vrijednosti, a potom slijedi jednokratno (3+1) ili (4+1) i/ili dvokratno ispiranje (3+2) ili (4+2) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

Uzorci 38 – 39 ispirani su samo postupkom dekantacije i to kombiniranim načinom (2+3), gdje je u prvim fazama ispiranja korištena 2 puta svježa destilirana voda određene pH vrijednosti, a potom slijedi trokratno ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i 11,50. Uzorak 40 ispran je i dekantacijom i na filter papiru 5 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 6,73.

Uzorci 41 – 45 i 47 ispirani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2), tj. 3 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,64 i 6,76 i 2 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 1, 2, 3, 4 i/ili 5 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,64 i 6,76.

Uzorak 46 ispran je u postupku dekantacije 5 puta svježom destiliranom vodom pH = 6,73 a potom slijedi ispiranje na filtar papiru kombiniranim načinom (2+3), tj. 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,73, a potom 3 puta zaluženom destiliranom vodom određene pH vrijednosti 12,50.

Uzorak 48 ispran je u postupku dekantacije kombiniranim načinom (3+2), tj. 3 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,87 i 2 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 5 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

Uzorci 49 i 50 ispirani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (4+1), tj. 4 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,26 i 1 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 5 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,26 i/ili zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

Uzorak 51 ispran je u postupku dekantacije kombiniranim načinom (2+3), tj. 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 4,84 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru kombiniranim načinom (2+3), tj. 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 4,84, a potom 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50.

Uzorci 52 – 54 isprani su u postupku dekantacije kombiniranim načinom (2+3), tj. 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 4,84 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru kombiniranim načinom (2+1); (2+2) i (2+3), tj. 2 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, a potom 1, 2 i/ili 3 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 4,84.

Uzorak 55 ispran je u postupku dekantacije kombiniranim načinom (2+3), tj. 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50. Zatim slijedi ispiranje na filter papiru 5 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86.

S obzirom na način i broj ispiranja taloga magnezijeva hidroksida i upotrijebljeno sredstvo za ispiranje pripremljena su 55 uzorka magnezijeva hidroksida. Uzorak 5 nije ispran ni u postupku dekantacije ni na filter papiru.

3.4. Karakterizacija kalciniranog MgO

U uzorcima kalciniranog magnezijeva oksida dobivenog nestehiometrijskim, 80%-tnim načinom taloženja, koji se međusobno razlikuju po broju i načinu ispiranja navedenim sredstvima za ispiranje u postupcima dekantacije i na filter papiru, određen je kemijski sastav s obzirom na CaO, MgO (kompleksometrijskom metodom) i B_2O_3. Postupak potenciometrijske titracije kod određivanja bora u magnezijevu oksidu opisan je u ranijim istraživanjima.[64]

Izvršena je zatim karakterizacija MgO praha (uzorak **55)** koji je dalje podvrgnut procesu izotermnog i aktiviranog sinteriranja.

Infracrvena spektroskopija (FTIR) – prema postupku opisanom u poglavlju 3.1.2.

Granulometrijskom analizom – prema postupku opisanom u poglavlju 3.1.2.

3.5. Aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida iz morske vode

Sinteriranje magnezijeva oksida izvršeno je uz dodatak TiO_2, a pratio se utjecaj dodatka na promjenu gustoće, poroznosti i sadržaja B_2O_3 u uzorku kao i promjene u mikrostrukturi i morfologiji. Za izvođenje eksperimenta korišten je prah rutila (TiO_2 p.a. Carlo Erba Reagent).

Izvedba eksperimenta:

Za izvedbu eksperimenta pripremljene su smjese kalciniranog MgO (uzorak **55**) i dodatka 1, 2 i 5 % TiO_2. Također, pripremljeni su i uzorci bez dodatka TiO_2. S obzirom na dodatak TiO_2 i uvjete sinteriranja pripremljeni uzorci označeni su kako je prikazano u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Oznake pripremljenih uzoraka.

MgO (80% precipitation)					
t / ^{o}C	τ / h	0 % TiO_2	1 % TiO_2	2 % TiO_2	5 % TiO_2
1400	1	M-1-14	M1T-1-14	M2T-1-14	M5T-1-14
	2	M-2-14	M1T-2-14	M2T-2-14	M5T-2-14
	4	M-4-14	M1T-4-14	M2T-4-14	M5T-4-14
1500	1	M-1-15	M1T-1-15	M2T-1-15	M5T-1-15
	2	M-2-15	M1T-2-15	M2T-2-15	M5T-2-15
	4	M-4-15	M1T-4-15	M2T-4-15	M5T-4-15
1700	1	M-1-17	M1T-1-17	M2T-1-17	M5T-1-17
	2	M-2-17	M1T-2-17	M2T-2-17	M5T-2-17
	4	M-4-17	M1T-4-17	M2T-4-17	M5T-4-17

Uzorci su homogenizirani ručnim miješanjem u apsolutnom alkoholu (oko 5 – 10 cm^3) u trajanju od 30 min. tako da se dobije pasta. Treba paziti na količinu dodanog alkohola, jer ukoliko se doda veća količina tekuće faze potrebno je duže vrijeme miješanja i isparavanja. U tom slučaju može doći do procesa sedimentacije što poništava efekt miješanja.

Uzorci se zatim suše u sušioniku pri 80 ^{o}C do potpunog isparavanja alkohola. Postupak homogenizacije se ponavlja tri puta.

Pripravljene smjese s 1, 2 i 5 % TiO_2, kao i uzorci bez dodatka TiO_2 podvrgavaju se hladnom uniaksijalnom presanju s ciljem dobivanja kompaktnih otpresaka. Dobiveni otpresci u obliku su tablete površine 3,14 cm^2 i promjera 2,00 cm. Masa svake tablete je oko 2 g. Prešanje je izvršeno u hidrauličnoj preši tvrtke "Maschinefabrik Herzog Osnabrück", model TP 40, uz korištenje kalupa promjera Ø = 2,0 cm. Tlak prešanja iznosio je 625 MPa u trajanju od 10 sekundi.

Pripremljeni otpresci sinteriraju se u plinskoj peći francuske tvrtke "Mecker", tip 553, s oblogom od cirkonijeva(IV) oksida za postizanje visokih temperatura. Uzorci se poslažu na podlogu komore (dimenzije 20 x 30 cm). Peć se zagrijava spaljivanjem plinske smjese propan-butan sa zrakom uz dodatak kisika za postizanje visokih temperatura. Vrijeme postizanja radne temperature u peći je oko 2 sata.

Sinteriranje je izvršeno pri temperaturama 1400, 1500 i 1700 ^{o}C uz vrijeme izotermnog zagrijavanja τ = 1, 2, i 4 sata. Nakon izvršenog sinteriranja, uzorci su ohlađeni u peći.

3.5.1. Karakterizacija sinteriranog MgO

Sadržaj bora u sinteriranim uzorcima – prema postupku opisanom u poglavlju 3.1.1.

Gustoće sinteriranih uzoraka izračunate su na osnovu mjerenja mase i volumena uzorka prema relaciji (3.5). Volumen otpreska zajedno s porama i šupljinama određen je prema HRN B. D8. 302.

$$\rho = \frac{m_s}{V_p} \tag{3.5}$$

gdje je : ρ – gustoća sinteriranog otpreska MgO, g cm^{-3},

m_s – masa suhog sinteriranog otpreska, g i

V_p – volumen sinteriranog otpreska zajedno s porama i šupljinama, cm^3.

Poroznost uzoraka određena je prema standardiziranim metodama HRN B. D8. 302, HRN. B. D8. 312, HRN. B. D8. 313. Prividna poroznost izračunava se prema relaciji (3.6), ukupna poroznost prema relaciji (3.7), a zatvorena poroznost prema relaciji (3.8).

$$P_p = \frac{m_v - m_s}{\rho_{H_2O} - V_p} \cdot 100 \tag{3.6}$$

gdje je : P_p – prividna poroznost, %,

m_v – masa sinteriranog otpreska zasićenog vodom, g

m_s – masa suhog sinteriranog otpreska, g,

V_p – volumen sinteriranog otpreska zajedno s porama i šupljinama, cm^3 i

ρ_{H_2O} – gustoća vode, g cm^{-3}, (ρ_{H_2O} = 1 g cm^{-3}).

$$P_u = \frac{\rho_t - \rho}{\rho} \quad (3.7)$$

gdje je : P_u – ukupna poroznost, %,

ρ – gustoća sinteriranih uzoraka, g cm^{-3} i

ρ_t – teorijska gustoća magnezijeva oksida, g cm^{-3}, (ρ_t = 3,576 g cm^{-3}).

$$P_z = P_u - P_p \quad (3.8)$$

gdje je : P_u – ukupna poroznost, %,

P_z – zatvorena poroznost, % i

P_p – prividna poroznost, %

Rendgensko difrakcijska analiza **(X–Ray Diffraction, XRD)** dobivenih uzoraka MgO izvršena je korištenjem difraktometra ItalStructures APD2000 s Cu Kα zračenjem i grafitnim monokromatorom. Analizom difrakcijskih slika identificirane su kristalne faze prisutne u uzorku i napravljen je proračun parametara jedinične ćelije.

Precizno određivanje parametara jedinične ćelije sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida određeno je iz rezultata Rietveldove analize[87] (program MAUD)[88] difrakcijskih slika uzoraka s težinskim profilnim faktorom utočnjavanja (R_{wp}) manjim od 10%.

Silicij (Koch-Light Lab. Ltd.) je korišten kao unutarnji standard (prostorna grupa $m\bar{3}m$, a = 5,43088 Å). Rietveldova analiza difrakcijskih slika uzoraka također je korištena za kvantitativnu analizu kristalnih faza uzoraka sinteriranog magnezijeva oksida. Uzorci su snimljeni u Zavodu za kemiju materijala (Laboratorij za sintezu novih materijala) Institut Ruđer Bošković.

Mikrostruktura uzoraka (SEM/EDS) – prema postupku opisanom u poglavlju 3.1.2.

4. REZULTATI

4.1. Analiza polaznih sirovina

4.1.1. Rezultati analize morske vode

U tablici 4.1. prikazan je kemijski sastav morske vode. Kod pojedinih serija ispitivanja sastav morske vode se neznatno mijenjao u odnosu na navedene vrijednosti, ali se u proračun uvijek uzimala prava vrijednost eksperimentalnih podataka.

Tablica 4.1. Kemijski sastav morske vode s lokacije Oceanografskog instituta u Splitu.

Komponente	Morska voda / g dm^{-3}
MgO	2,194
CaO	0,616
B	$4{,}45 \cdot 10^{-3}$

4.1.2. Rezultati karakterizacije dolomitnog vapna

Kemijska analiza dolomita i dolomitnog vapna s lokacije Đipalo-Sinj pokazala je maseni udio pojedinih komponenti prikazanih u tablici 4.2.

Tablica 4.2. Kemijska analiza dolomita i dolomitnog vapna.

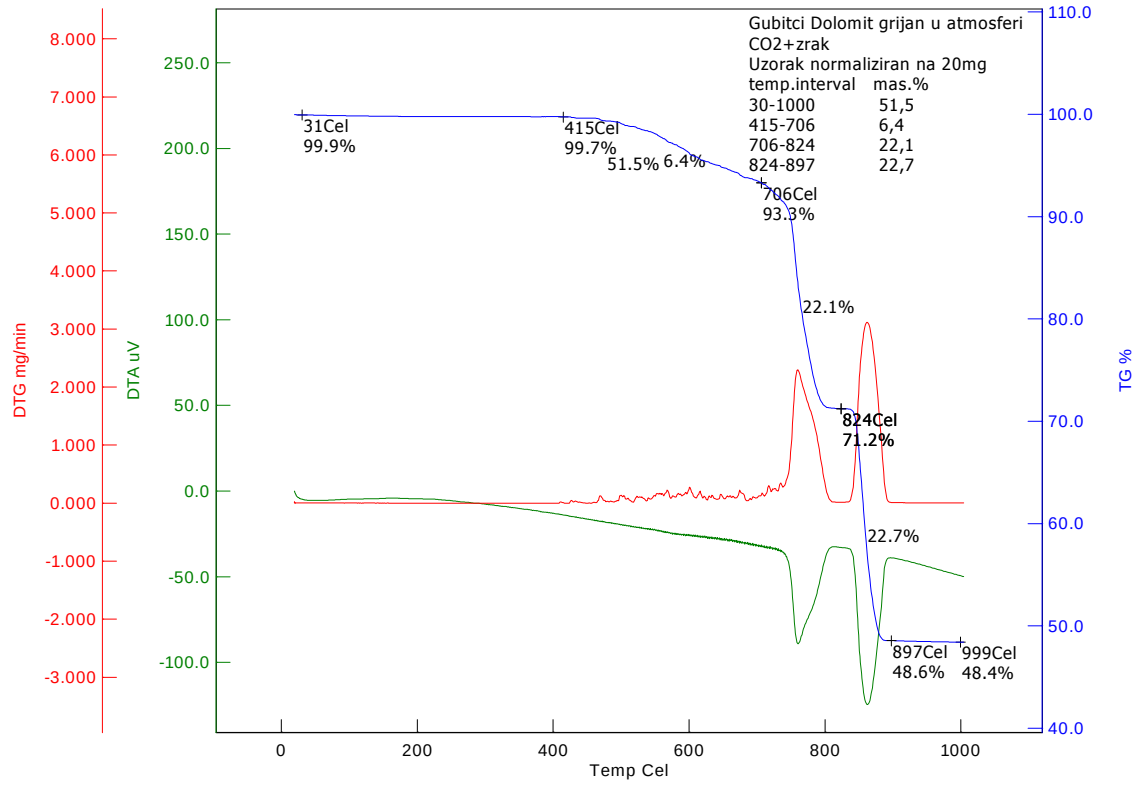
Komponente	Dolomit / mas. %	Dolomitno vapno / mas. %
MgO	21,42	40,69
CaO	31,07	59,03
SiO_2	0,057	0,1083
Fe_2O_3	0,0371	0,0705
Al_2O_3	0,0487	0,0925
g.ž.	47,27	–

TG/DTG-DTA krivulje toplinske razgradnje dolomita snimljene u struji zraka (brzina protoka 100 cm^3min^{-1} i uz brzinu zagrijavanja od 20 $^oC\ min^{-1}$) i u struji zraka + CO_2 pri istim procesnim uvjetima prikazane su na slika 4.1 i 4.2.

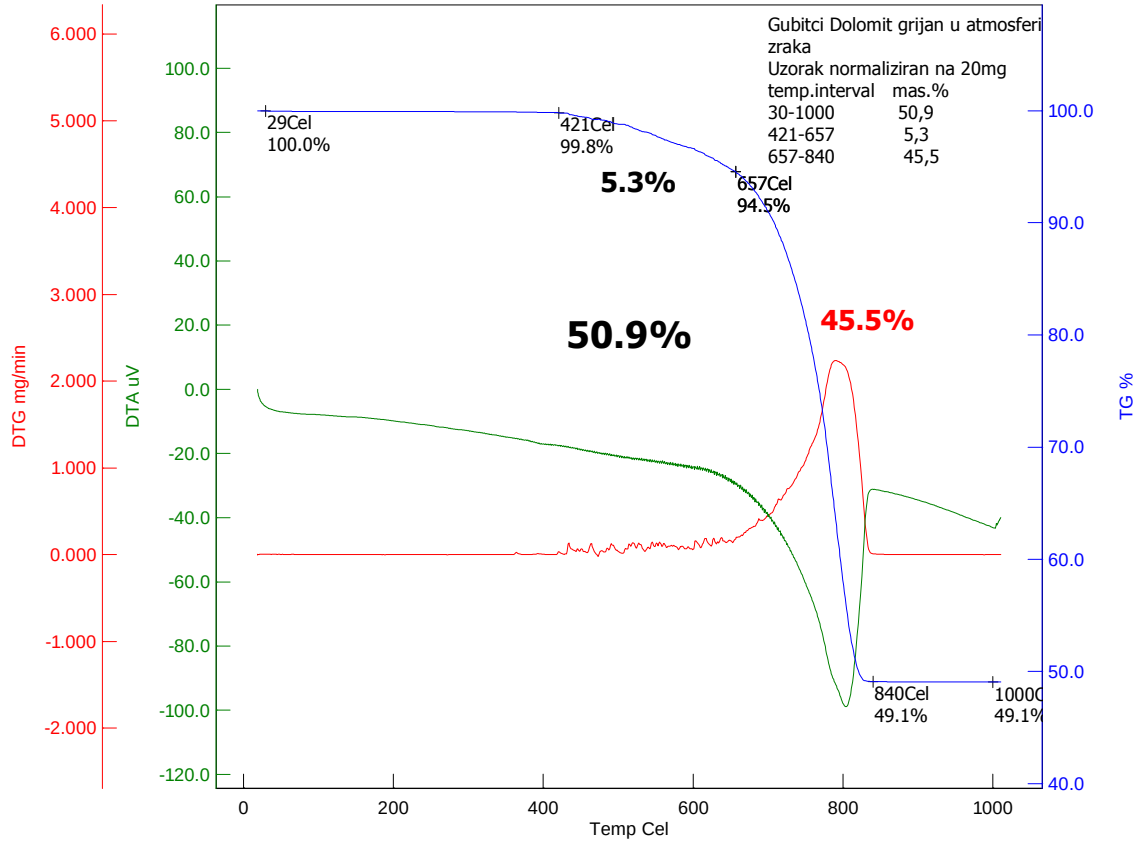
Pomoću termogravimetrijske analize, toplinska razgradnja dolomita može se definirati kroz nekoliko temperaturnih područja prikazanih u tablici 4.3. Vidljivo je da se toplinska razgradnja dolomita u atmosferi zraka odvija samo kroz dva temperaturna područja dok u atmosferi zraka + CO_2 odvija se kroz više temperaturnih područja.

Tablica 4.3. Rezultati TG-DTA analize.

DOLOMIT $CaMg(CO_3)_2 = CaO + MgO + CO_2$	
ATMOSFERA ZRAK	
temperaturni interval	mas.%
30-1000	- 50.9
421-657	- 5.3
657-840	- 45.5
ATMOSFERA ZRAK + CO_2	
temperaturni interval	mas.%
30-1000	- 51.5
415-706	- 6.4
706-824	- 22.1
824-897	- 22.7



Slika 4.1. TG/DTG-DTA krivulje uzorka dolomita u atmosferi zraka i CO_2.

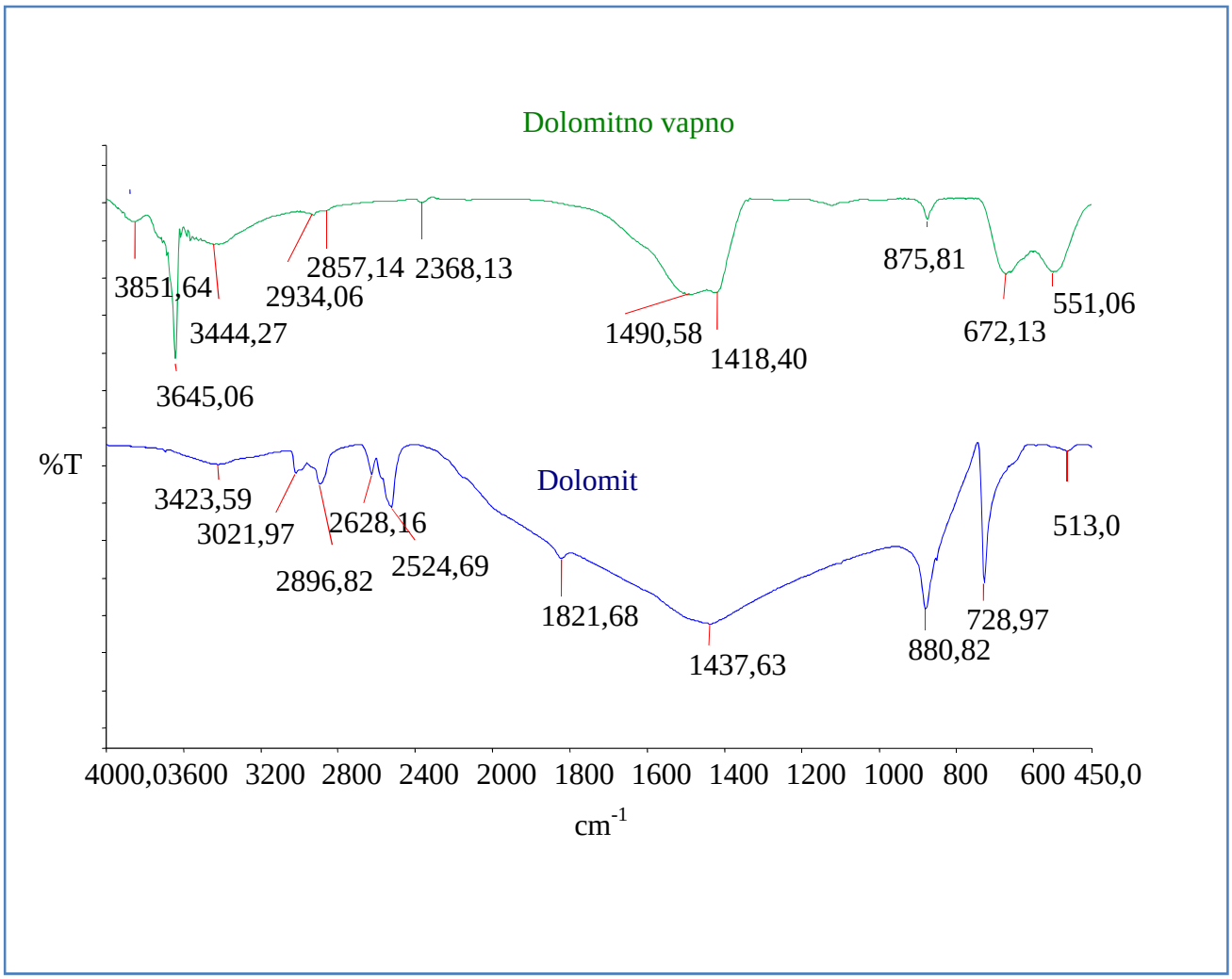


Slika 4.2. TG/DTG-DTA krivulje uzorka dolomita u atmosferi zraka.

Tablica 4.4. Rezultati sadržaja CaO, MgO i gubitak žarenja u uzorku dolomita, nakon provedene TG/DTG-DTA analize i klasične kemijske analize.

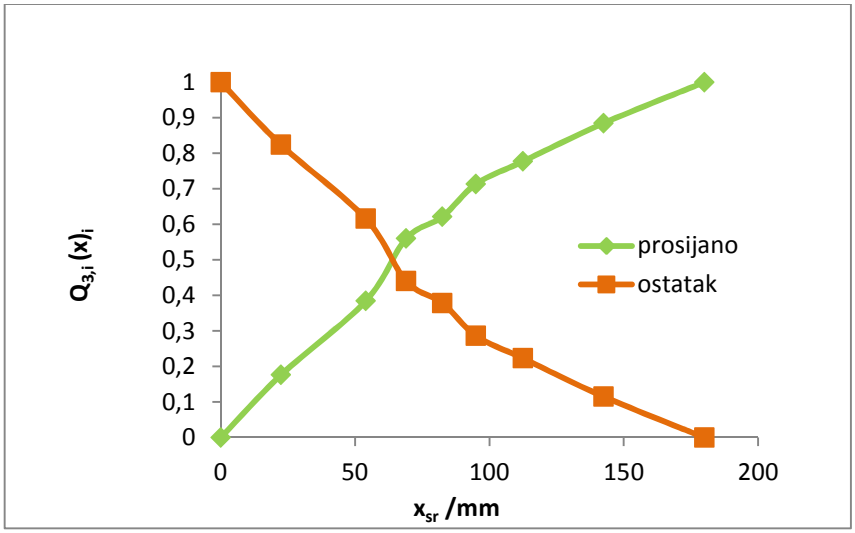
		g.ž. (30 – 1000 °C), mas.%	CaO, mas. %	MgO, mas. %	∑
TG/DTG - DTA analiza	U atmosferi zraka	50,9	29,00	20,85	100,75
TG/DTG - DTA analiza	U atmosferi (zrak + CO_2)	51,5	28,93	20,80	101,23
Kemijska analiza		47,27	31,07	21,42	99,76

FTIR spektri uzoraka dolomita i dolomitnog vapna kalciniranog pri 950 ^{o}C / 5h, snimani u valnom području od 4000 – 450 cm^{-1} u obliku KBr pastila, prikazani su na slici 4.3.



Slika 4.3. FTIR spektri uzoraka $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ – dolomita i $CaO \cdot MgO$ – dolomitnog vapna.

Raspodjela veličine čestica dolomita primjenom metode prosijavanja prikazana je s kumulativnom funkcijom raspodjele $Q_3(x)$ na slici 4.4. Rezultati postignuti granulometrijskom analizom pomoću LN-funkcije raspodjele prikazani su u tablici 4.5.

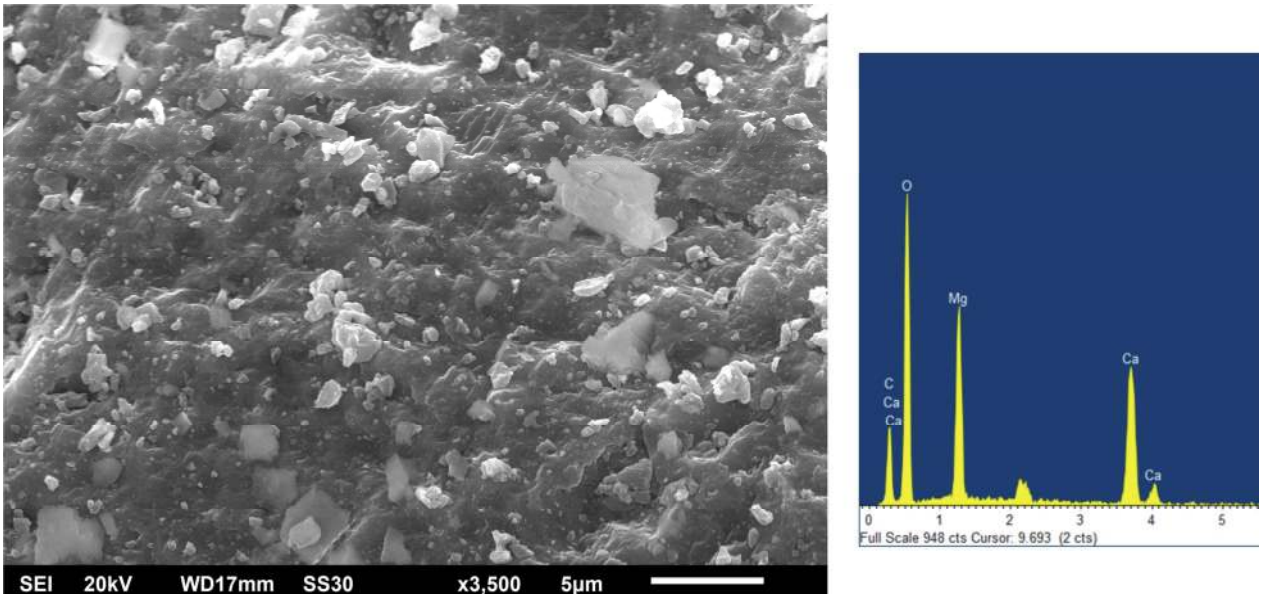


Slika 4.4. Granulometrijski sastav uzorka dolomita prikazan kumulativnom krivuljom raspodjele.

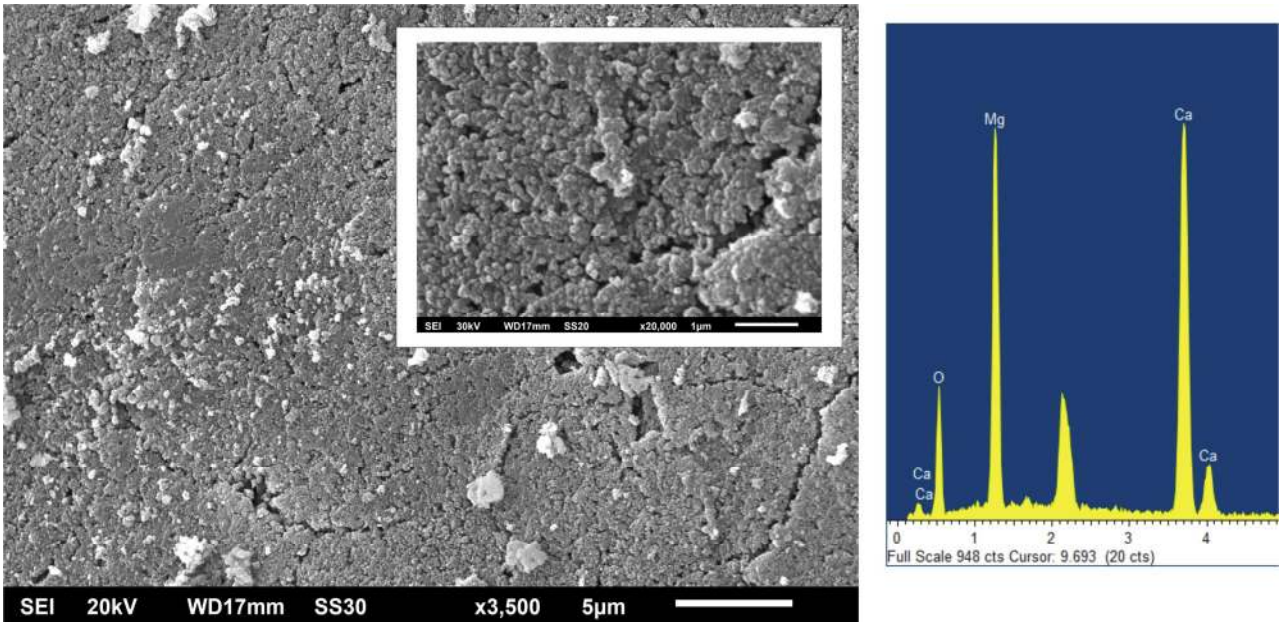
Tablica 4.5. Granulometrijske karakteristike uzorka dolomita dobivene LN-funkcijom raspodjele.

Uzorak	$x^*_{g,f,50,3}$ **/ mm**	σ_{log}	x^*_{min} **/ mm**	x_{max} **/ mm**	$\bar{x}_m$ **/ mm**	S_m **/ m²kg⁻¹**
Dolomit	0,067	0,561	0,0225	0,180	0,150	68,69

x^*_{min} – minimalni promjer čestice; x_{max} – maksimalni promjer čestice.



Slika 4.5. SEM/EDS snimka uzorka dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).



Slika 4.6. SEM/EDS snimka uzorka dolomitnog vapna ($CaO \cdot MgO$),

(t = 950 ^{o}C uz vrijeme kalcinacije τ = 5h).

4.2. Rezultati istraživanja različitih načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida

U ovom dijelu rada prikazani su rezultati utjecaja različitog načina ispiranja taloga na njegov kemijski sastav tj. na količinu vezanog CaO i B_2O_3 na talog magnezijeva hidroksida. Magnezijev hidroksid taložen je iz morske vode nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom.

Pripremljeni uzorci se međusobno razlikuju po načinu ispiranja taloga magnezijeva hidroksida kako u postupku dekantacije tako i na filter papiru. Načini ispiranja taloga magnezijeva hidroksida razlikovali su se kako po učestalosti tako i po redoslijedu primjene sredstava kojim su ispirani. Obzirom na sve navedeno pripremljeno je 55 uzoraka MgO (80%-tno taloženje).

Kemijska analiza provedena je na kalciniranim (5 sati na 950 ^oC) uzorcima magnezijeva hidroksida.Rezultati analize kemijskog sastava dobivenog magnezijeva oksida prikazani su u tablicama 4.6 do 4.12.

U svim tablicama dan je i kemijski sastav MgO pripremljen bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (uzorak 5). Svi prikazani rezultati predstavljaju prosjek pet mjerenja.

U tablici 4.6. prikazan je kemijski sastav kalciniranog magnezijeva oksida za uzorke (1 – 4) dobivene višekratnim (5 puta) ispiranjem taloga magnezijeva hidroksida istim sredstvom za ispiranje i u procesu dekantacije i na filter papiru, pri čemu se koristila destilirana voda pH vrijednosti 5,95 (uzorak 1), zalužena destilirana voda pH vrijednosti 11,00 i 12,50 (uzorak 2 i 3) te reciklirana zalužena voda pH vrijednosti 12,50 (uzorak 4).

U tablicama 4.7. do 4.9. prikazan je kemijski sastav kalciniranog magnezijeva oksida za uzorke (6 – 23) koji su uvijek u početnoj fazi ispiranja u postupku dekantacije isprani sa zaluženom destiliranom vodom bilo višekratno (uzorci 6 – 10) ili kombiniranim postupkom (uzorci 11 – 14). U daljnjem procesu ispiranja na filter papiru slijedilo je višekratno ispiranje ili destiliranom vodom (uzorci 15 – 17) ili zaluženom destiliranom vodom (uzorci 18 – 20) ili kombiniranim načinom (uzorci 21 – 23).

U tablicama 4.10. do 4.12. prikazan je kemijski sastav kalciniranog magnezijeva oksida za uzorke (24 – 55) koji su uvijek u početnoj fazi ispiranja u postupku dekantacije isprani sa svježom destiliranom vodom odgovarajuće pH vrijednosti bilo jednokratno i/ili višekratno (uzorci 24 – 30) ili kombiniranim postupkom (uzorci 31 – 39). U daljnjem procesu ispiranja na filter papiru slijedilo je višekratno ispiranje ili destiliranom vodom (uzorci 40 – 45, 47, 49, 55) ili zaluženom destiliranom vodom (uzorci 48 i 55) ili kombiniranim načinom (uzorci 46, 51 – 54).

Tablica 4.6. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzorka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
1.	Destilirana voda (pH = 5,95)	Dekantacijom 5 Na filter papiru 5	0,91	0,200
2.	Zalužena destilirana voda (pH = 11,00)	Dekantacijom 5 Na filter papiru 5	0,97	0,133
3.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50)	Dekantacijom 5 Na filter papiru 5	1,40	0,078
4.	Reciklirana zalužena destilirana voda (pH = 12,50)	Dekantacijom 5 Na filter papiru 5	2,33	0,111
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.7. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzorka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja dekantacijom**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
6.	Zalužena destilirana voda (pH=12,50)	1	2,63	0,164
7.		2	2,57	0,147
8.		3	2,63	0,145
9.		4	2,61	0,145
10.		5	2,58	0,145
11.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 6,18)	3+1	2,52	0,133
12.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 6,18)	3+2	2,26	0,129
13.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 5,93)	3+2	2,54	0,193
14.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 5,47)	3+2	2,43	0,207
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.8. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzoraka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
15.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 5,55)	Dekantacijom 3+2	2,09	0,131
	Destilirana voda (pH = 5,55)	Na filter papiru 5		
16.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 6,18)	Dekantacijom 3+2	2,04	0,123
	Destilirana voda (pH = 6,18)	Na filter papiru 5		
17.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 6,74)	Dekantacijom 3+2	1,90	0,116
	Destilirana voda (pH = 6,74)	Na filter papiru 5		
18	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 5,93)	Dekantacijom 3+2	-	0,134
	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50)	Na filter papiru 3		
19		4	-	0,134
20		5	2,59	0,134
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.9. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzoraka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
21.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 5,47)	Dekantacijom 3+2 Na filter papiru 2+2	2,19	0,141
22.		2+3	1,98	0,134
23.	Zalužena destilirana voda (pH = 12,50) + Destilirana voda (pH = 6,18)	Dekantacijom 3+2 Na filter papiru 2+3	1,47	0,062
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.10. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzorka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja dekantacijom**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
24.	Destilirana voda pH = 6,26	1	2,041	0,2631
25.		2	1,956	0,2547
26.		3	1,667	0,2522
27.		4	1,293	0,2477
28.	Destilirana voda pH = 6,57	5	1,684	0,2490
29.	Destilirana voda pH = 5,87	3	1,395	0,2628
30.	Destilirana voda pH = 6,76	3	1,651	0,2560
31.	Destilirana voda pH = 6,57 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	4+2	2,024	0,2150
32.	Destilirana voda pH = 5,87 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+2	1,395	0,1862
33.	Destilirana voda pH = 6,76 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+1	1,651	0,1899
34.	Destilirana voda pH = 6,76 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+2	1,651	0,1856
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.11. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja dekantacijom	CaO	B_2O_3
			mas. %	
35.	Destilirana voda pH = 5,56 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	4+1	1,946	0,2434
36.	Destilirana voda pH = 5,56 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	4+2	1,928	0,1949
37.	Destilirana voda pH = 5,56 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+2	2,292	0,1914
31.	Destilirana voda pH = 6,57 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	4+2	2,024	0,2150
33.	Destilirana voda pH = 6,76 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+1	1,651	0,1899

Nastavak Tablice 4.11.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja dekantacijom	CaO	B_2O_3
			mas. %	
34.	Destilirana voda pH = 6,76 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+2	1,651	0,1856
32.	Destilirana voda pH = 5,87 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	3+2	1,395	0,1862
38.	Destilirana voda pH = 4,84 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	2+3	-	0,2098
39.	Destilirana voda pH = 5,55 + Zalužena destilirana voda pH = 11,50	2+3	-	0,1894
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Tablica 4.12. Maseni postotci CaO i B_2O_3 u kalciniranom talogu $Mg(OH)_2$ ispiranog na različite načine i s različitim sredstvima.

Broj uzorka	**Sredstvo za ispiranje**	**Broj ispiranja**	**CaO**	**B_2O_3**
			mas. %	
40.	Destilirana voda pH = 6,73	Dekantacijom 5 Na filter papiru 5	1,651	0,2267
41.	Destilirana voda pH = 6,64 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	2,324	0,1310
	Destilirana voda pH = 6,64	Na filter papiru 1		
42.	Destilirana voda pH = 6,64 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	1,198	0,1258
	Destilirana voda pH = 6,64	Na filter papiru 2		
43.	Destilirana voda pH = 6,64 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	1,143	0,1217
	Destilirana voda pH = 6,64	Na filter papiru 3		

Nastavak Tablice 4.12.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja	CaO	B_2O_3
			mas. %	
44.	Destilirana voda pH = 6,64 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	1,143	0,1217
	Destilirana voda pH = 6,64	Na filter papiru 4		
45.	Destilirana voda pH = 6,64 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	1,143	0,1217
	Destilirana voda pH = 6,64	Na filter papiru 5		
46.	Destilirana voda pH = 6,73	Dekantacijom 5	1,591	0,1757
	Destilirana voda pH = 6,73 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Na filter papiru 2+3		
47.	Destilirana voda pH = 6,76 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom 3+2	1,651	0,1856
	Destilirana voda pH = 6,76	Na filter papiru 5		

Nastavak Tablice 4.12.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja	CaO	B_2O_3
			mas. %	
48.	Destilirana voda pH = 5,87 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	1,395	0,1355
		3+2		
	Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Na filter papiru		
		5		
49.	Destilirana voda pH = 6,26 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	1,293	0,1683
		4+1		
	Destilirana voda pH = 6,26	Na filter papiru		
		5		
50.	Destilirana voda pH = 6,26 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	1,409	0,1779
		4+1		
	Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Na filter papiru		
		5		
51.	Destilirana voda pH = 4,84 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	-	0,1567
		2+3		
		Na filter papiru		
		2+3		

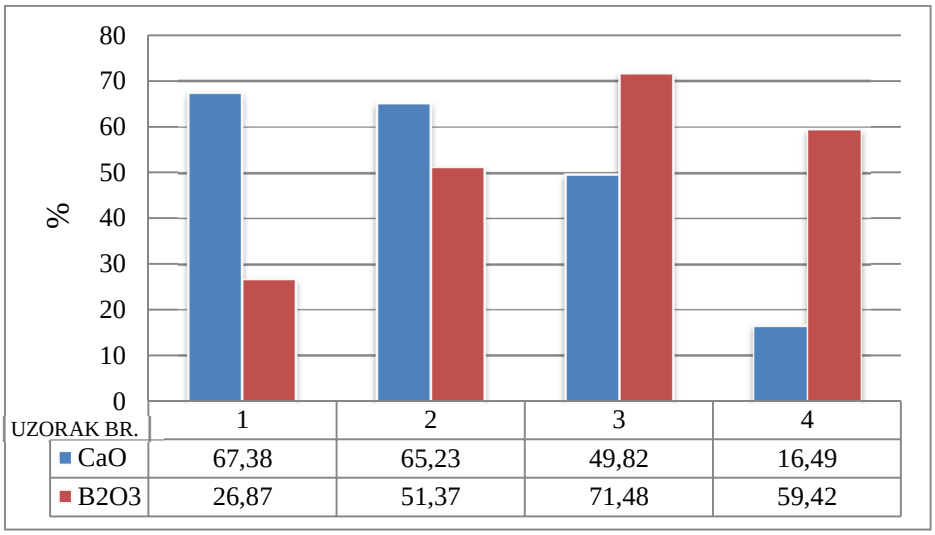
Nastavak Tablice 4.12.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja	CaO	B_2O_3
			mas. %	
52.	Destilirana voda pH = 4,84 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	2,010	0,1583
		2+3		
	Zalužena destilirana voda pH = 12,50 + Destilirana voda pH = 4,84	Na filter papiru		
		2+1		
53.	Destilirana voda pH = 4,84 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	1,961	0,1578
		2+3		
	Zalužena destilirana voda pH = 12,50 + Destilirana voda pH = 4,84	Na filter papiru		
		2+2		
54.	Destilirana voda pH = 4,84 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	1,737	0,1568
		2+3		
	Zalužena destilirana voda pH = 12,50 + Destilirana voda pH = 4,84	Na filter papiru		
		2+3		

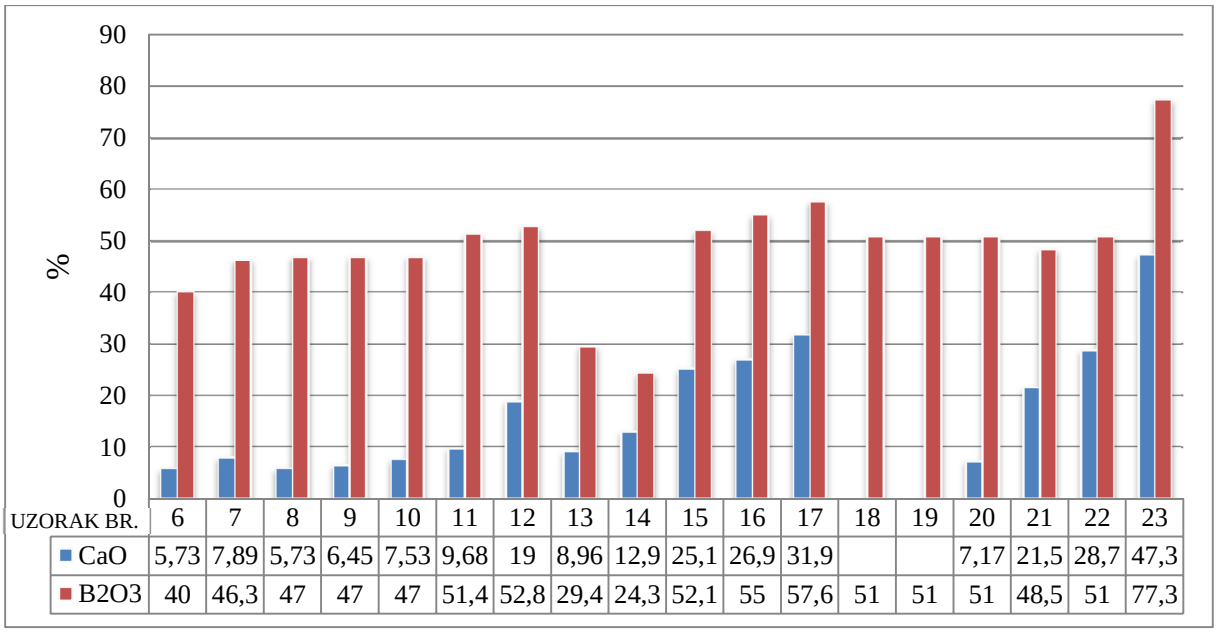
Nastavak Tablice 4.12.

Broj uzorka	Sredstvo za ispiranje	Broj ispiranja	CaO	B_2O_3
			mas. %	
55.	Destilirana voda pH = 5,86 + Zalužena destilirana voda pH = 12,50	Dekantacijom	0,830	0,1888
		2+3		
	Destilirana voda pH = 5,86	Na filter papiru		
		5		
5.	**Bez ispiranja**	**0**	**2,790**	**0,2735**

Postotak smanjenja udjela CaO i B_2O_3 u analiziranim uzorcima kalciniranog magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) u odnosu na sadržaj CaO i B_2O_3 u neispranom uzorku (uzorak 5) prikazan je grafički na slikama 4.7 do 4.9.

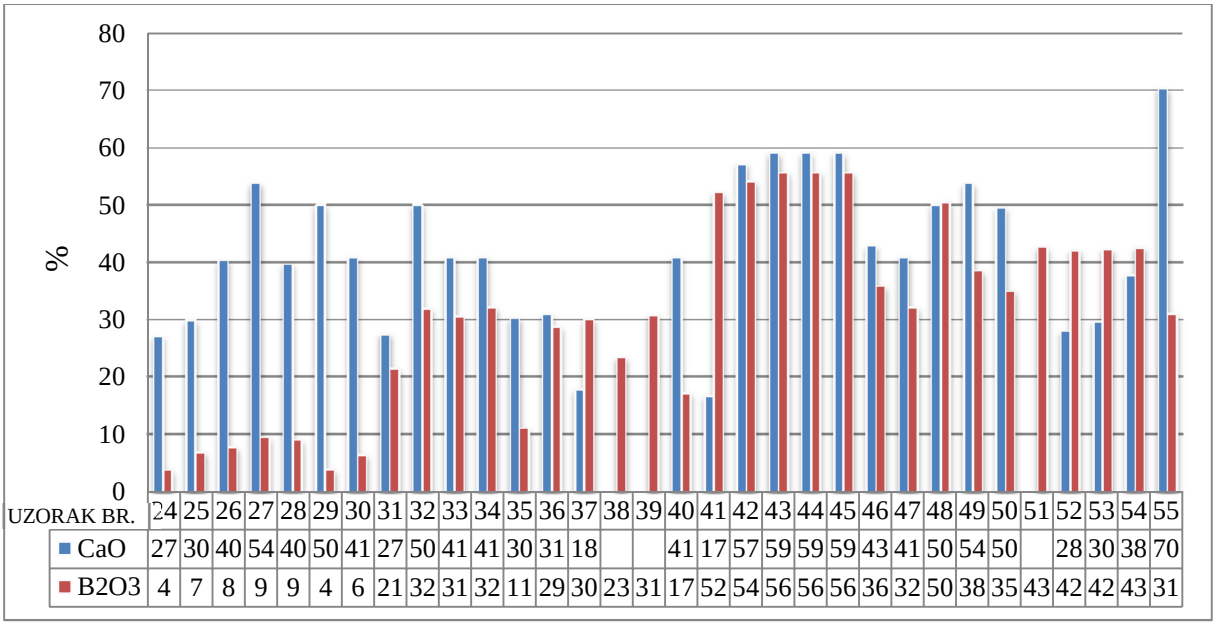


Slika 4.7. Grafički prikaz smanjenja udjela CaO i B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida koji su u početnoj fazi ispiranja isprani s različitim sredstvom za ispiranje.



UZORAK BR.	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
CaO	5,73	7,89	5,73	6,45	7,53	9,68	19	8,96	12,9	25,1	26,9	31,9			7,17	21,5	28,7	47,3
B2O3	40	46,3	47	47	47	51,4	52,8	29,4	24,3	52,1	55	57,6	51	51	51	48,5	51	77,3

Slika 4.8. Grafički prikaz smanjenja udjela CaO i B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida koji su u početnoj fazi ispiranja isprani sa zaluženom destiliranom vodom.



UZORAK BR.	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
CaO	27	30	40	54	40	50	41	27	50	41	41	30	31	18			41	17	57	59	59	59	43	41	50	54	50		28	30	38	70
B2O3	4	7	8	9	9	4	6	21	32	31	32	11	29	30	23	31	17	52	54	56	56	56	36	32	50	38	35	43	42	42	43	31

Slika 4.9. Grafički prikaz smanjenja udjela CaO i B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida koji su u početnoj fazi ispiranja isprani sa svježom destiliranom vodom.

4.3. Rezultati analize sastava i svojstava MgO praha

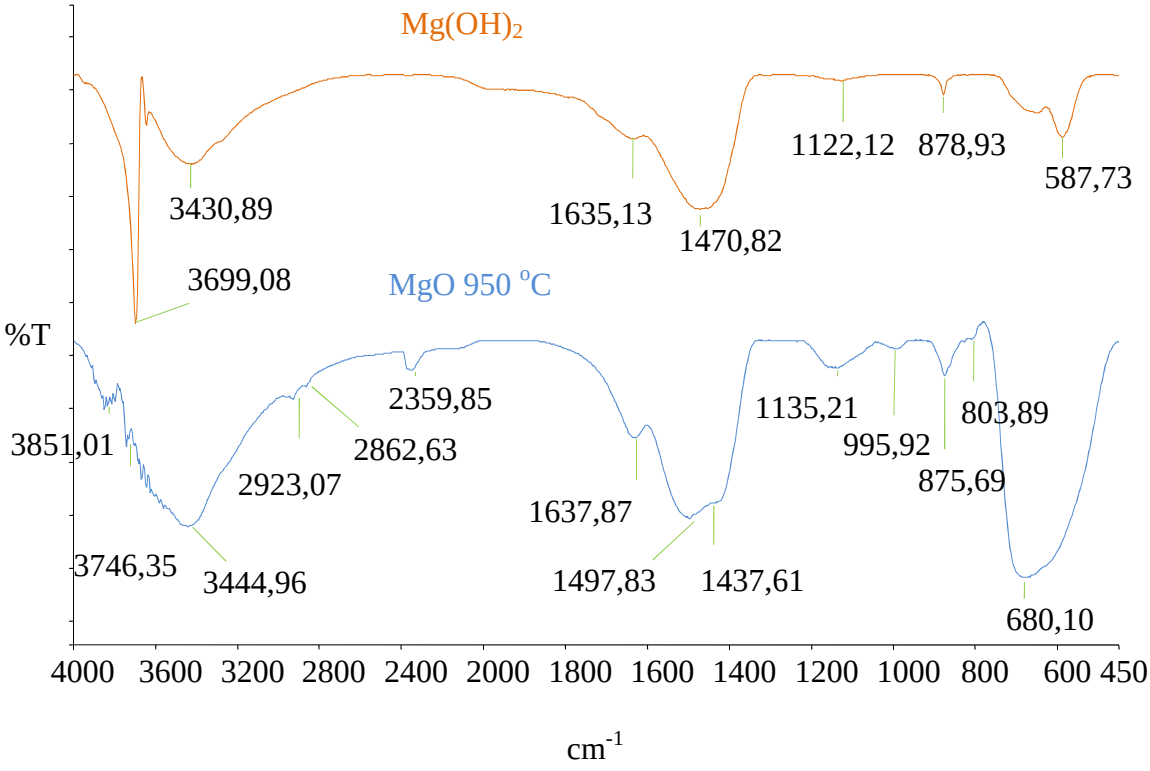
Analiza je provedena na uzorku 55 magnezijeva oksida koji je pripremljen nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja, pri čemu se u kombiniranom načinu ispiranja (2+3) taloga magnezijeva hidroksida u prvim fazama postupka dekantacije primijenila svježa destilirana voda pH vrijednosti 5,86, a potom trokratno zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50. Višekratno ispiranje (5 puta) na filter papiru nastavljeno je sa svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86.

Rezultati kemijskog sastava navedenog uzorka prikazani su u tablici 4.13.

Tablica 4.13. Kemijski sastav kalciniranog MgO (80%-tno taloženje).

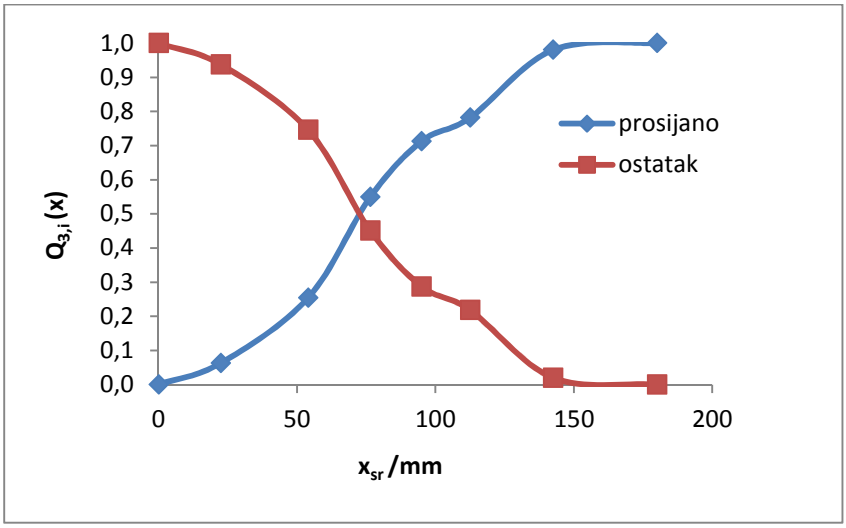
MgO (80%-tno taloženje)		**CaO**	**MgO**	**B_2O_3**
		mas. %		
Metoda ispiranja	Kombinirana metoda (2+3) u postupku dekantacije + Višekratno ispiranje (5 puta) na filtar papiru svježom destiliranom vodom	0,83	98,68	0,1888
	Bez ispiranja	2,79	96,63	0,2735

FTIR spektri uzoraka magnezijeva hidroksida dobivenog nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja i magnezijeva oksida kalciniranog pri 950 ^{o}C / 5h prikazani su na slici 4.10.



Slika 4.10. FTIR spektri uzoraka $Mg(OH)_2$ – magnezijeva hidroksida i MgO – magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode (80%-tnim) načinom taloženja .

Granulometrijski sastav kalciniranog MgO (80%-tno taloženje) određen je primjenom metode prosijavanja a prikazana je s kumulativnom funkcijom raspodjele $Q_3(x)$ na slici 4.11. Rezultati postignuti granulometrijskom analizom pomoću LN-funkcije raspodjele prikazani su u tablici 4.14.



Slika 4.11. Granulometrijski sastav MgO prikazan kumulativnom krivuljom raspodjele veličine čestica.

Tablica 4.14. Granulometrijske karakteristike uzorka MgO (80%-tno taloženje) dobivene LN-funkcijom raspodjele.

Uzorak	$x^*_{g,f,50,3}$ / mm	σ_{log}	x^*_{min} / mm	x^*_{max} / mm	$\bar{x}_m$ / mm	S_m / m^2kg^{-1}
Dolomit	0,110	0,380	0,007	1,80	0,161	21,86

x^*_{min} – minimalni promjer čestice; x^*_{max} – maksimalni promjer čestice.

4.4. Utjecaj eksperimentalnih uvjeta aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida na svojstva konačnog proizvoda

Aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode provedeno je u izotermnim uvjetima na različitim temperaturama (1400, 1500 i 1700 ^{o}C), različitim vremenima izotermnog zadržavanja (1, 2 i 4 h) i uz dodatak različitog masenog udjela aditiva TiO_2 (1, 2 i 5 %).

Različiti uvjeti aktiviranog izotermnog sinteriranja odrazili su se na svojstava konačnog proizvoda kao što su: gustoća, poroznost i sadržaj B_2O_3 u sinteriranom magnezijevom oksidu. Također su identificirane promjene kristalnih faza kao i različita mikrostruktura konačnog proizvoda.

4.4.1. Određivanje sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida

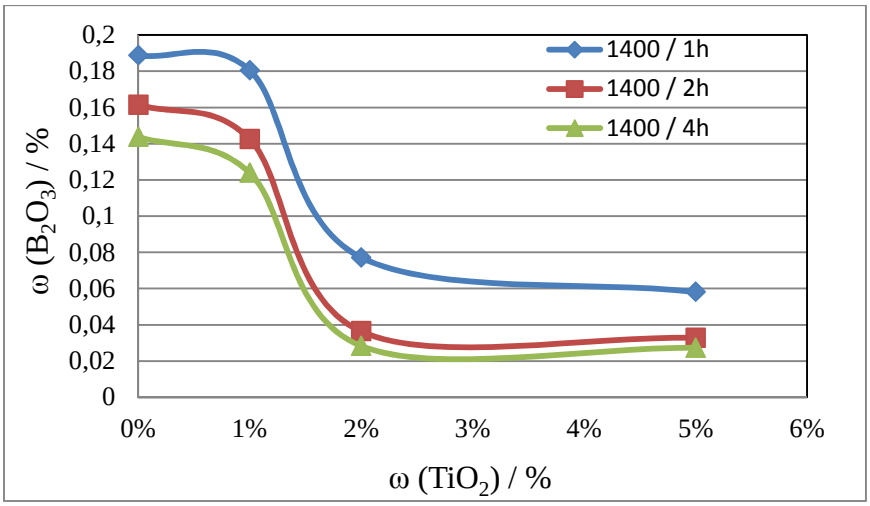
Pratio se udjel B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida s promjenom uvjeta aktiviranom sinteriranja. U tablici 4.15. prikazani su rezultati analize masenog udjela B_2O_3 u ispitivanim uzorcima sinteriranog magnezijeva oksida sa i bez dodatka TiO_2 pri navedenim uvjetima rada.

Grafički prikaz ovisnosti udjela B_2O_3 (mas. %), u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida dobivenog 80%-tnim taloženjem, o udjelu dodanog TiO_2 (mas. %), vremenu izotermnog sinteriranja i zadanim temperaturama izotermnog sinteriranja, prikazani su na slici 4.12.

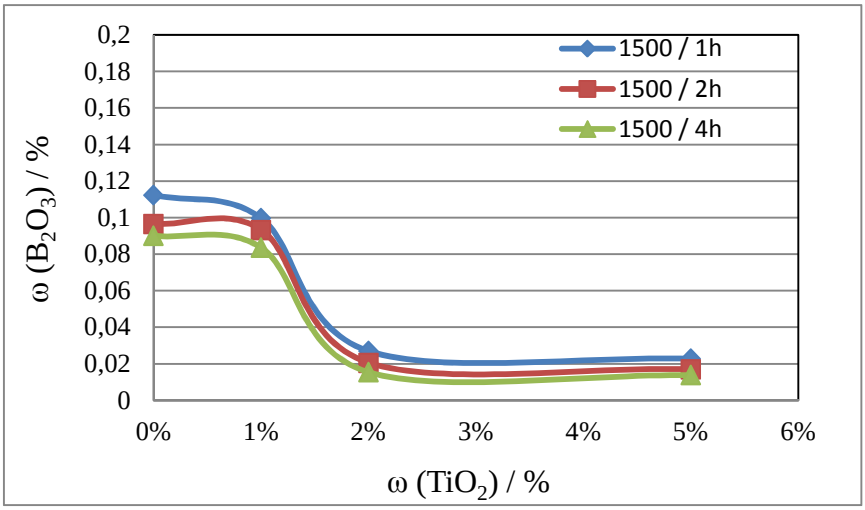
Postotak isparenog B_2O_3 (mas. %) u ovisnosti o vremenu sinteriranja (τ / h) grafički je prikazan na slici 4.13. Postoci isparavanja izračunavali su se u odnosu na ukupnu količinu B_2O_3 u kalciniranom magnezijevom oksidu (tablica. 4.13.).

Tablica 4.15. Maseni udio B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida iz morske vode (80%-tno taloženje) sinteriranim pri 1400, 1500, 1700 ^oC u vremenu od τ = 1, 2 i 4 h i s različitim dodatkom aditiva TiO_2.

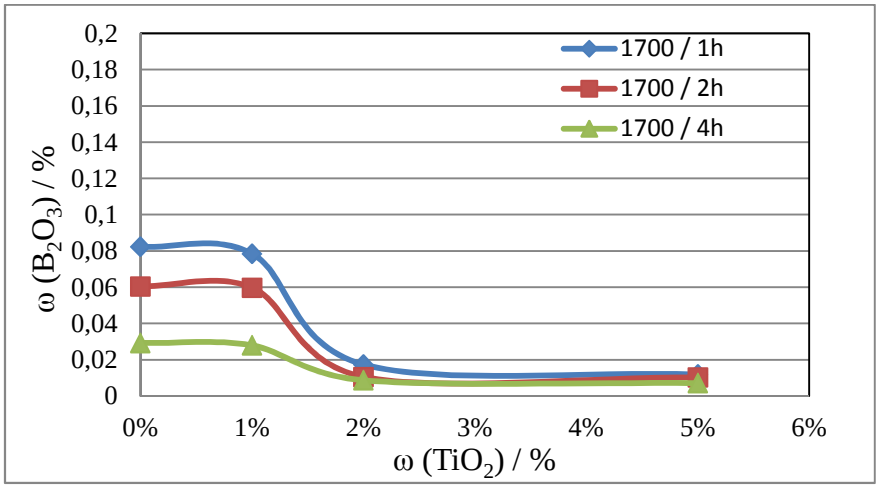
MgO (80%-tno taloženje)		*w* (B_2O_3) / mas. %			
t / ^oC	τ / h	bez dodatka TiO_2	1% TiO_2	2% TiO_2	5% TiO_2
1400	1	0,1888	0,1805	0,0772	0,0582
	2	0,1615	0,1425	0,0364	0,0328
	4	0,1438	0,1239	0,0283	0,0273
1500	1	0,1123	0,0997	0,0270	0,0228
	2	0,0965	0,0933	0,0206	0,0171
	4	0,0901	0,0836	0,0154	0,0138
1700	1	0,0824	0,0785	0,0174	0,0119
	2	0,0605	0,0598	0,0106	0,0103
	4	0,0293	0,0280	0,0087	0,0071



a)

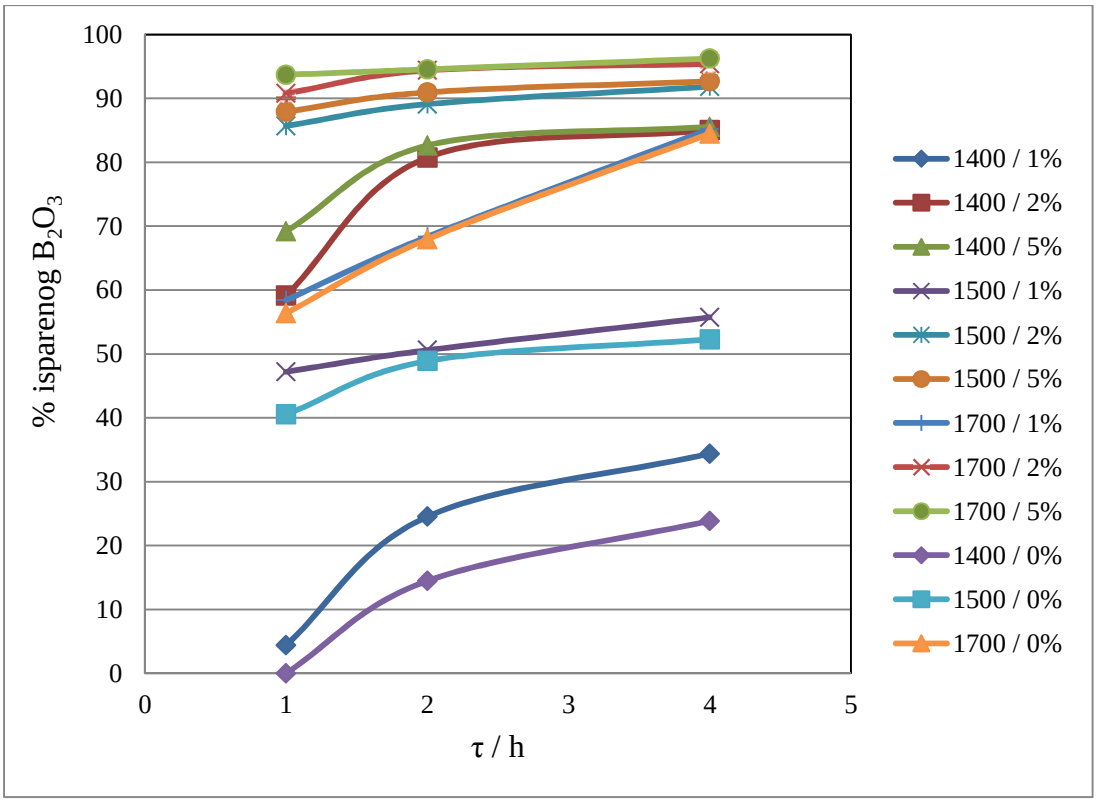


b)



c)

Slika 4.12. Grafička ovisnost udjela B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) u ovisnosti o udjelu dodanog TiO_2 i vremenu izotermnog sinteriranja (τ), pri temperaturama: a) 1400 ^oC, b) 1500 ^oC i c) 1700 ^oC.



Slika 4.13. Grafička ovisnost postotka isparenog B_2O_3 iz sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) s različitim dodacima aditiva TiO_2 u ovisnosti o vremenu sinteriranja.

Dobiveni rezultati pokazuju znatan utjecaj dodatka TiO_2 na maseni udjel B_2O_3 u ispitivanim uzorcima sinteriranim u temperaturnom intervalu 1400 – 1700 ^oC.

U odnosu na maseni udjel B_2O_3 u kalciniranom uzorku magnezijeva oksida postotak isparenog B_2O_3 iz sinteriranih uzoraka povećava se kako s porastom vremena izotermnog sinteriranja tako i s porastom temperature sinteriranja i masenog udjela dodanog TiO_2.

Primjenom matematičkog paketa Statistika 7 izvršena je korelacijska i regresijska analiza eksperimentalnih podataka (tablica 4.15.) s ciljem određivanja veze između masenog udjela B_2O_3 u sinteriranom MgO, kao zavisne varijable, i nezavisnih varijabli:

- temperature izotermnog sinteriranja, t ($t \equiv x$): 1400 ^oC, 1500 ^oC i 1700 ^oC,
- vremena izotermnog sinteriranja, τ ($\tau \equiv y$): 1, 2 i 4 h te
- masenog udjela dodanog TiO_2, ω ($\omega \equiv z$): 0, 1, 2 i 5 %.

Ispitana je korelacija između masenog udjela B_2O_3 (w) i temperature (x), vremena izotermnog sinteriranja (y) te masenog udjela dodanog TiO_2, (z). Rezultati su prikazani u tablici 4.16.

Tablica 4.16. Matrica korelacije varijabli za uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje).

Varijable	**Korelacija uzoraka MgO (80%-tno taloženje)**			
	temperature (x)	vrijeme (y)	dodatak TiO_2 (z)	maseni udjel B_2O_3 (w)
temperatura	1,00	0,00	-0,00	-0,49
vrijeme	0,00	1,00	0,00	-0,22
dodatak TiO_2	-0,00	0,00	1,00	-0,63
maseni udjel B_2O_3	-0,49	-0,22	-0,63	1,00

Iz podataka u Tablici 4.16. proizlazi da ne postoji korelacija između varijabli: temperature, vremena i masenog udjela dodanog TiO_2. Između masenog udjela B_2O_3 i temperature te masenog udjela B_2O_3 i masenog udjela dodanog TiO_2 postoji signifikantna ($p = 0,05$) negativna korelacija osrednje jakosti, dok između masenog udjela B_2O_3 i vremena postoji signifikantna slaba korelacija. Iz navedenog moguće je iznaći regresijsku jednadžbu između masenog udjela B_2O_3 kao zavisne varijable i nezavisnih varijabli: temperature, vremena i masenog udjela dodanog TiO_2.

Predloženi su sljedeći modeli višestruke regresije:

$$w = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot z + \varepsilon \qquad (4.1)$$

$$w = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot z + b_4 \cdot z^2 + \varepsilon \qquad (4.2)$$

gdje je:

$w -$ zavisna varijabla (maseni udio B_2O_3),

x, y, z – nezavisne varijable (temperatura izotermnog sinteriranja (^oC), vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i maseni postotak dodatka TiO_2 (%))

b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – koeficijenti regresije, a

$\varepsilon -$ slučajna greška u modelu.

Eksperimentalni rezultati obrađeni su prema modelu (4.2), budući je model (4.2) kvalitetniji u usporedbi s modelom (4.1) jer ima bolje ocjene reprezentativnosti, tj. veći koeficijent determinacije R^2, manju standardnu grešku procjene, a i zadovoljava uvjete koje postavlja analiza reziduuma. Rezultati odgovarajuće višestruke regresijske analize dani su u tablicama 4.17. i 4.18.

Tablica 4.17. Procjena regresijskih koeficijenata za ispitivani model.

Regresijski pregled za zavisnu varijablu *w* (maseni udio B_2O_3)

R = 0,87478487; R^2 = 0,76524857; korigirani R^2 = 0,75849314; F (4,139) = 113,28.

	ocjene regresijskih koeficijenata	standardna greška koeficijenta	t-vrijednost (df = 139)	p-nivo
$\dot{b_0}$	0,455982	0,027131	16,8066	0,00
$\dot{b_1}$	-0,000207	0,000017	-11,9584	0,00
$\dot{b_2}$	-0,009356	0,001729	-5,4104	0,00
$\dot{b_3}$	-0,048680	0,004630	-10,5148	0,00
$\dot{b_4}$	0,005882	0,000848	6,9342	0,00

Regresijska jednadžba je:

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}04868\,z + 0{,}005882\,z^2 \qquad (4.3)$$

odnosno

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}005882\,(8{,}2761\,z - z^2)$$

gdje je: x – temperatura izotermnog sinteriranja (^oC),

y – vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i

z – maseni postotak dodatka TiO_2 (%).

Iz tablice 4.17. vidljivo je da su svi koeficijenti $\dot{b}_i$, i = 0, 1, 2, 3, 4 signifikantni na nivou p = 0,00.

Tablica 4.18. Analiza varijance ispitivanog modela.

izvor varijacija	**suma kvadrata**	**df – broj stupnjeva slobode**	**uzoračke varijance**	**F**	**p-nivo**
regresijske (protumačene)	0,303512	4	0,075878	113,2789	0,00
rezidualne (neprotumačene)	0,093107	139	0,000670		
ukupne	0,396619				

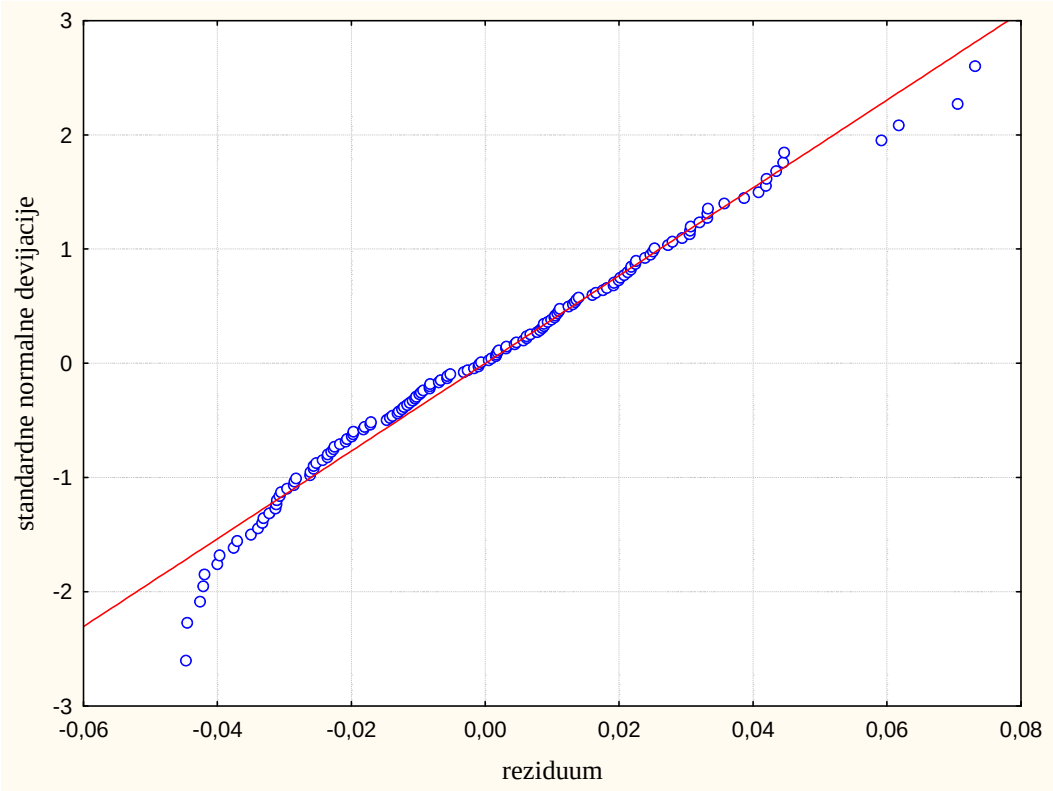
Standardna greška procjene, tj. standardna greška regresijske jednadžbe (4.3) iznosi s = 0,02588. Koeficijent determinacije je R^2 = 0,76525, a koeficijent višestruke korelacije je R = 0,87478.

Iz dobivenih vrijednosti koeficijenata determinacije proizlazi da se 87,5% varijacije masenog udjela B_2O_3 može objasniti utjecajem varijacije faktora: temperature, vremena i masenog udjela dodanog TiO_2. Svega 12,5% varijacije masenog udjela B_2O_3 dolazi zbog nekih drugih faktora i slučajnih utjecaja.

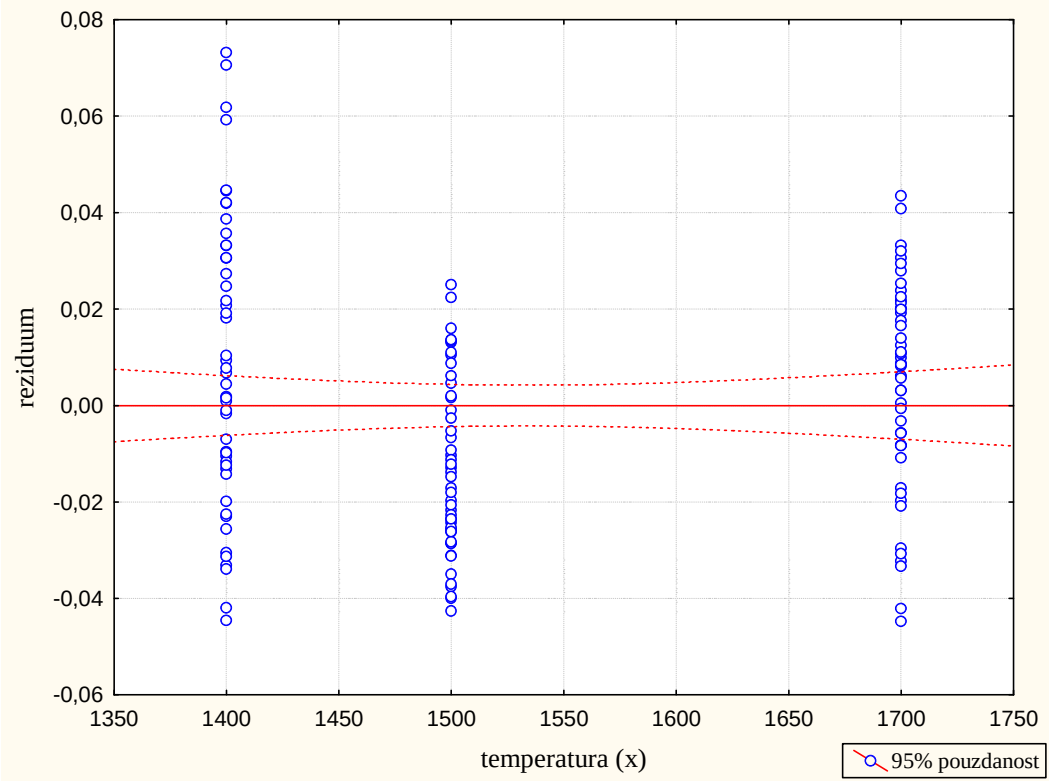
Predloženi model prihvatljiv je za predviđanje masenog udjela B_2O_3 unutar temperaturnog interval 1400 ^oC – 1700 ^oC, vremena izotermnog sinteriranja 1 – 4 h i dodatka TiO_2 0 – 5 % jer je statistika F signifikantna na nivou p = 0,00 (tablica 4.18).

Provedena je i analiza reziduuma za dani model (4.3). Dobiveni reziduumi imaju približno normalnu razdiobu što je vidljivo iz slike 4.14.

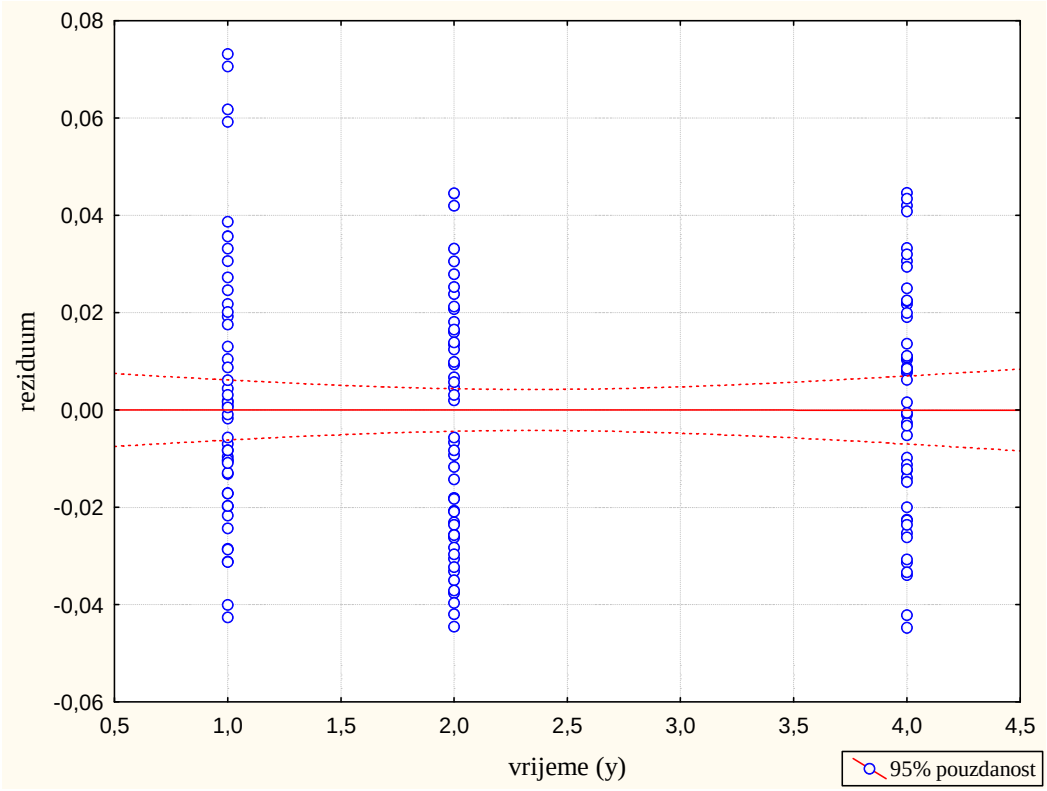
Ovisnosti reziduuma o x, y, z grafički su prikazane na slikama 4.15., 4.16. i 4.17.



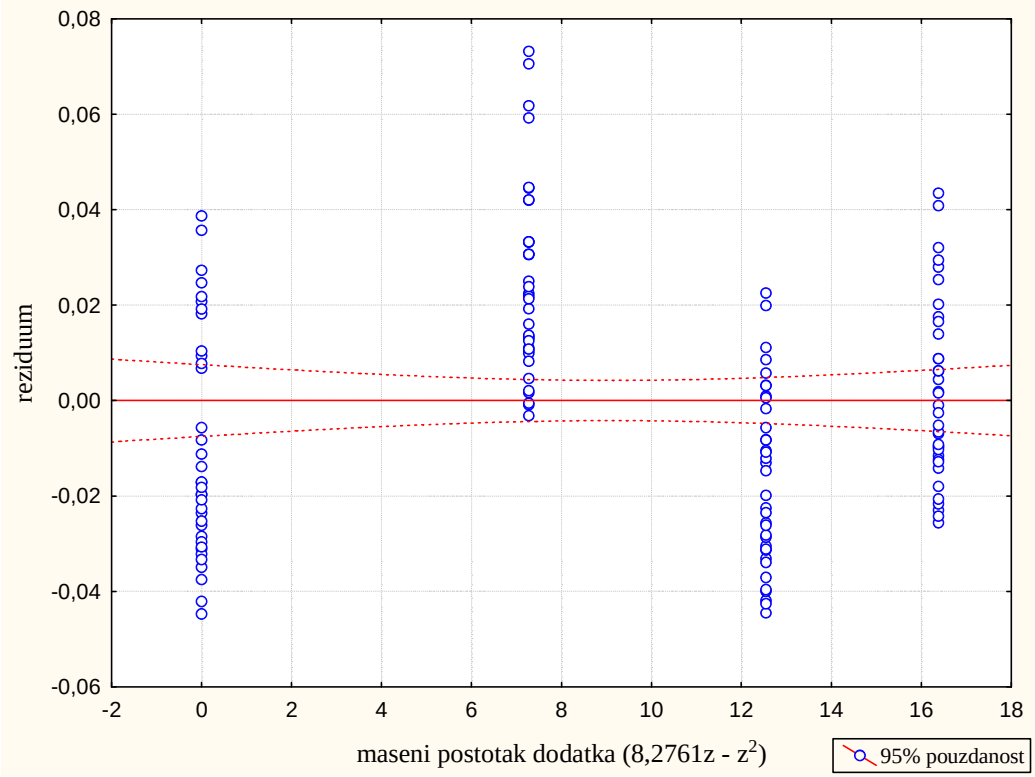
Slika 4.14.Grafički prikaz testa normaliteta reziduuma za ispitivani model.



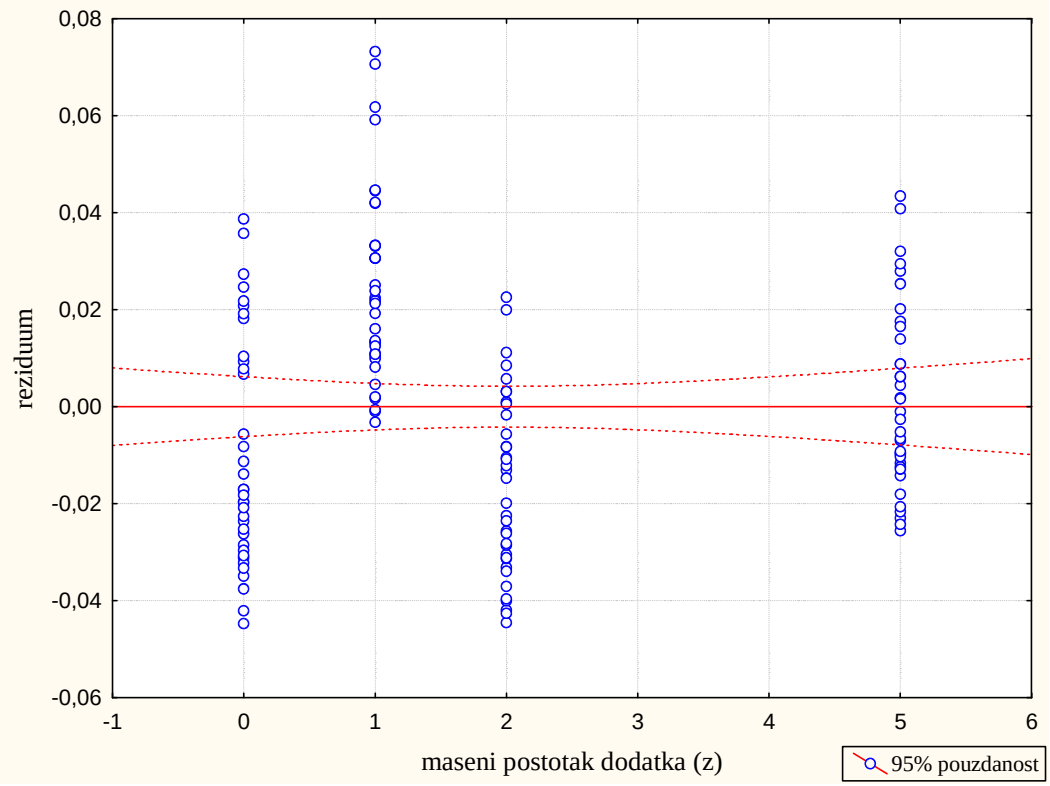
Slika 4.15.Dijagram rasipanja reziduuma prema temperaturi sinteriranja (*x*).



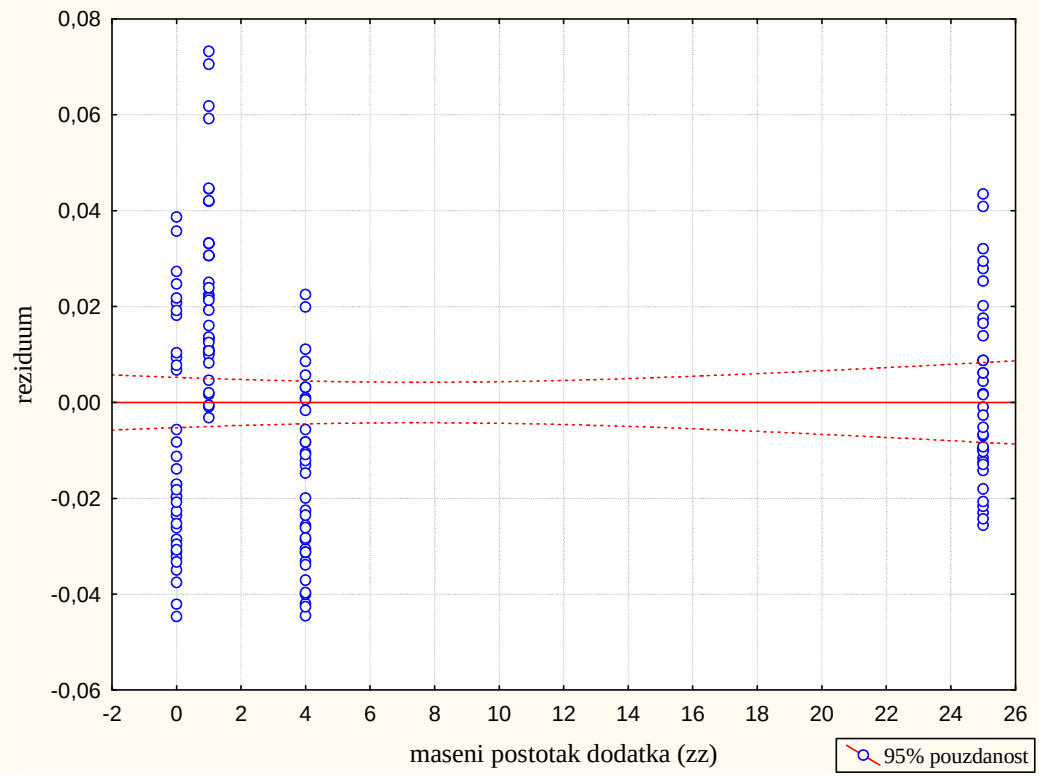
Slika 4.16. Dijagram rasipanja reziduuma prema vremenu izotermnog sinteriranja (*y*).



Slika 4.17. Dijagram rasipanja reziduuma prema masenom postotku dodanog TiO_2.

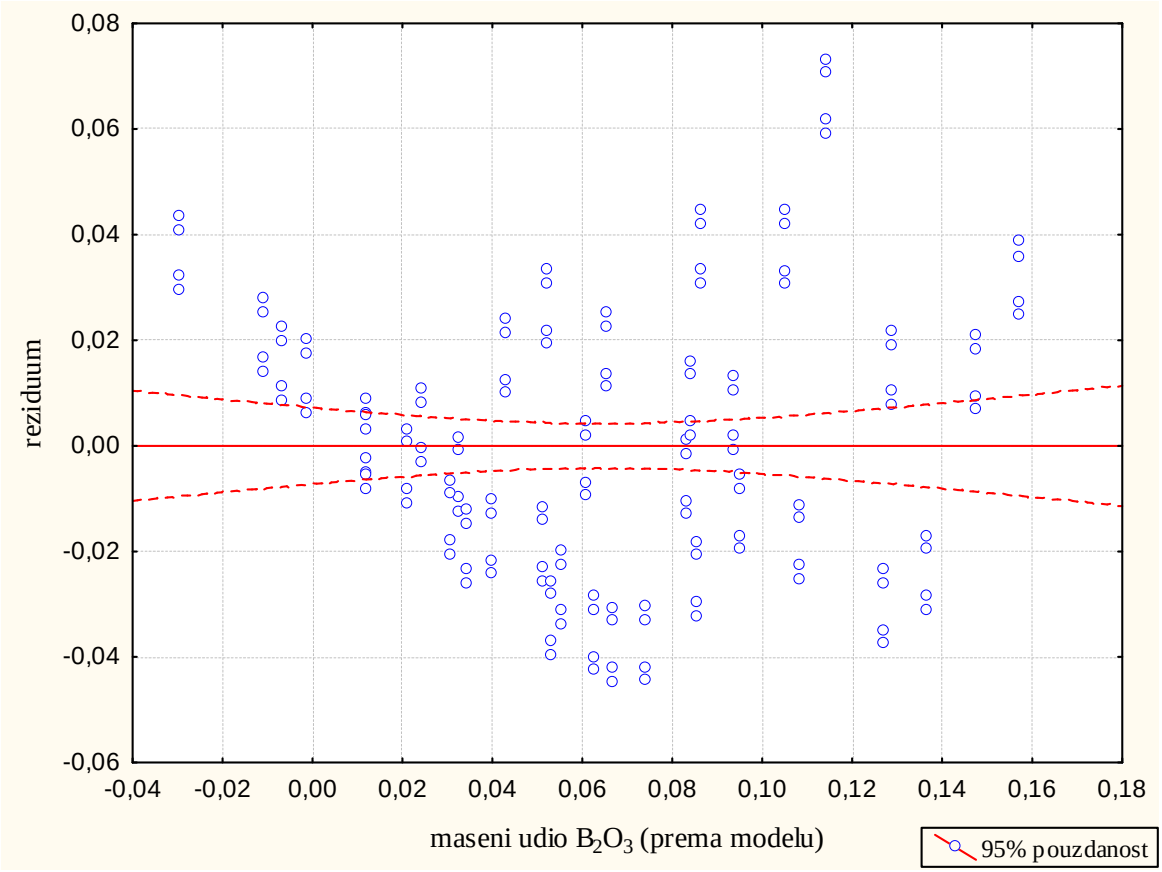


Slika 4.17a. Dijagram rasipanja reziduuma prema masenom postotku dodanog TiO_2 (z).



Slika 4.17b. Dijagram rasipanja reziduuma prema masenom postotku dodanog TiO_2 (z^2).

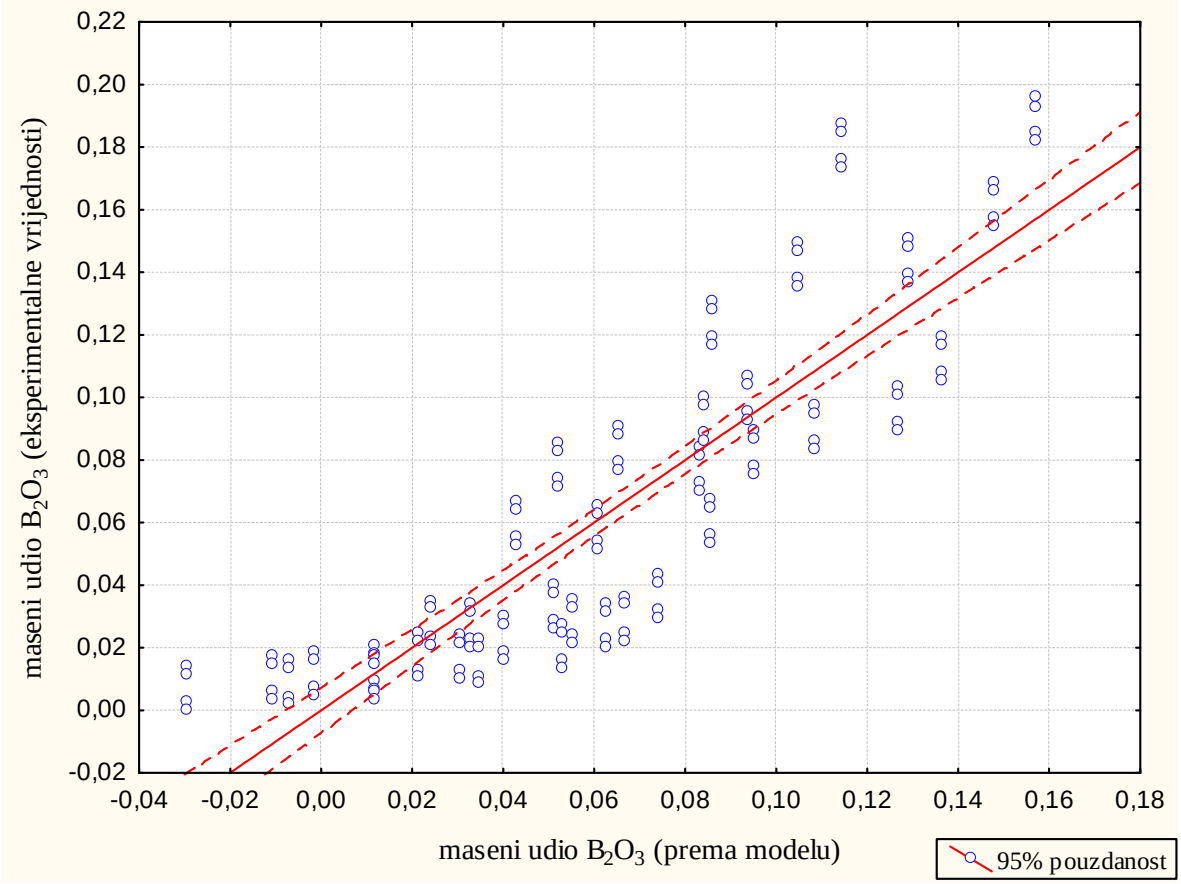
Ovisnost reziduuma o masenom udjelu B_2O_3 izračunatom prema modelu (4.3) prikazana je na slici 4.18.



Slika 4.18. Dijagram rasipanja reziduuma prema masenom udjelu B_2O_3 izračunatom iz modela.

Iz dobivenih grafičkih prikaza (Slika 4.14. do 4.18.) može se zaključiti da su pretpostavke o reziduimu za višestruku regresiju zadovoljene.

Dijagram rasipanja masenog udjela B_2O_3 dobivenog eksperimentalno prema masenom udjelu B_2O_3 izračunatom iz modela prikazan je na slici 4.19.



Slika 4.19. Dijagram rasipanja masenog udjela B_2O_3 dobivenog eksperimentalno prema masenom udjelu B_2O_3 izračunatom iz modela.

Na temelju provedene analize zaključuje se da predloženi model višestruke regresije, koji opisuje ovisnost masenog udjela B_2O_3 o temperaturi, vremenu i postotku dodanog TiO_2, može prihvatiti.

Procjena regresijske funkcije je, dakle:

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}04868\,z + 0{,}005882\,z^2$$

odnosno

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}005882\,(8{,}2761\,z - z^2)$$

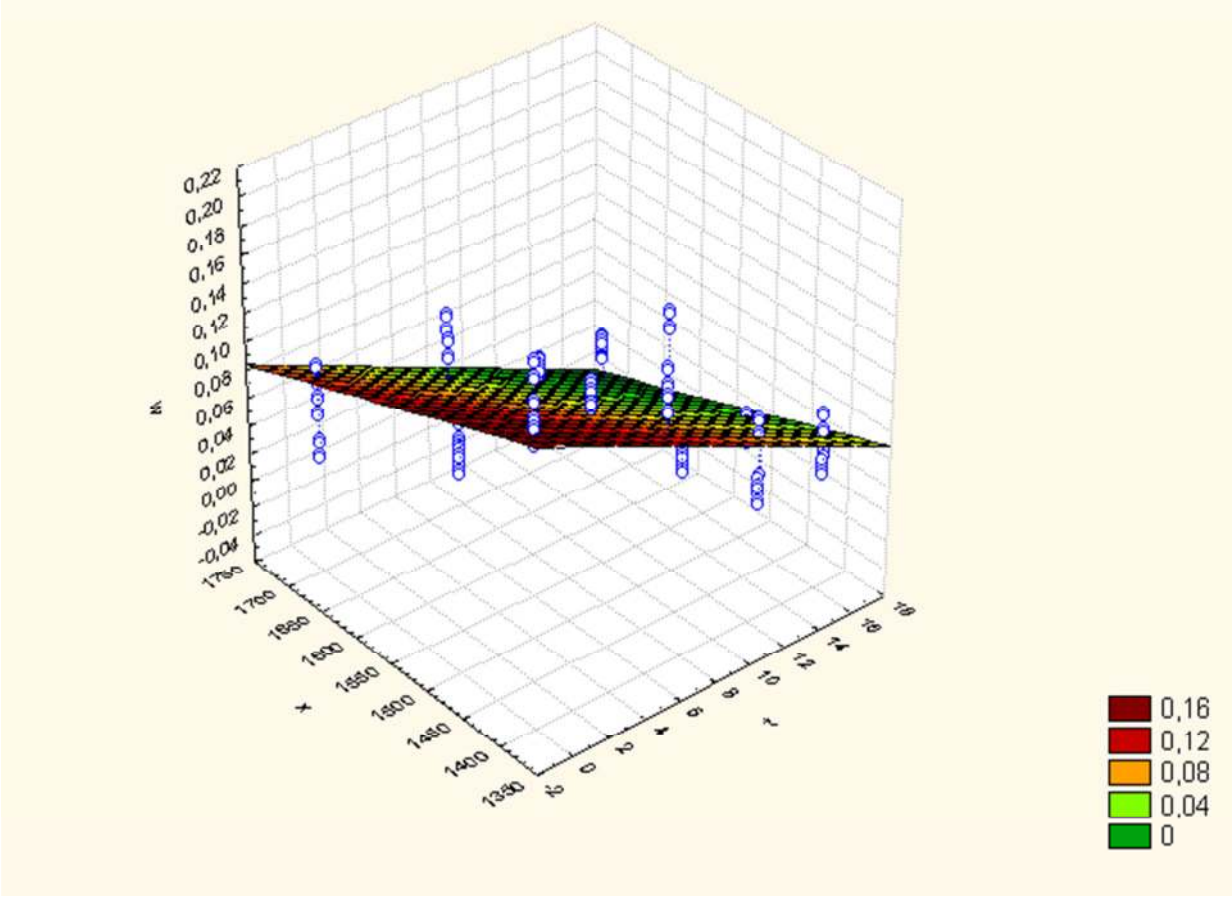
Također je izvršena i višestruka regresijska analiza ovisnosti masenog udjela B_2O_3 o postotku dodanog TiO_2 (izražen kao $8{,}2761\,z - z^2$) i vremena izotermnog sinteriranja odnosno temperature; dobivene su odgovarajuće jednadžbe i dan je njihov grafički prikaz.

Regresijska jednadžba

$$\dot{w} = 0{,}4342 - 0{,}0059\,t - \,0{,}0002\,x \tag{4.4}$$

gdje je:

$t = 8{,}2761\,z - z^2$ daje ovisnost masenog udjela B_2O_3 o masenom postotku dodanog TiO_2 (t) i temperaturi izotermnog sinteriranja (x). Njen grafički prikaz dan je na slici 4.20.



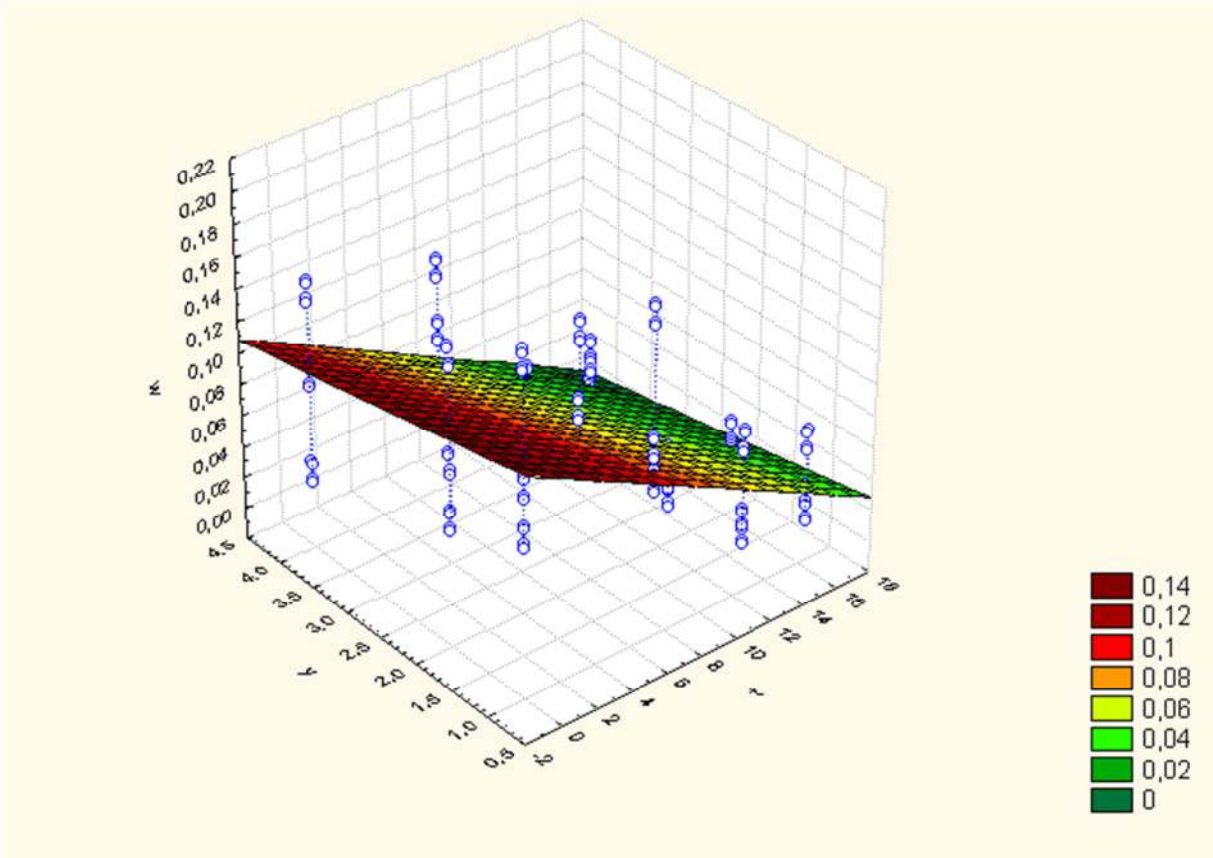
Slika 4.20. 3D grafički prikaz ovisnosti masenog udjela B_2O_3 (w) o postotku dodanog TiO_2 ($t = 8{,}2761\,z - z^2$) i temperaturi izotermnog sinteriranja (x).

Regresijska jednadžba

$$\dot{w} = 0{,}1389 - 0{,}0059t - 0{,}0094y \tag{4.5}$$

gdje je:

$t = 8{,}2761\, z - z^2$ daje ovisnost masenog udjela B_2O_3 o masenom postotku dodanog TiO_2 (t) i vremenu izotermnog sinteriranja (x). Njen grafički prikaz dan je na slici 4.21.



Slika 4.21. 3D grafički prikaz ovisnosti masenog udjela B_2O_3 (w) o postotku dodanog TiO_2 ($t = 8{,}2761 \cdot z - z^2$) i vremenu izotermnog sinteriranja (y).

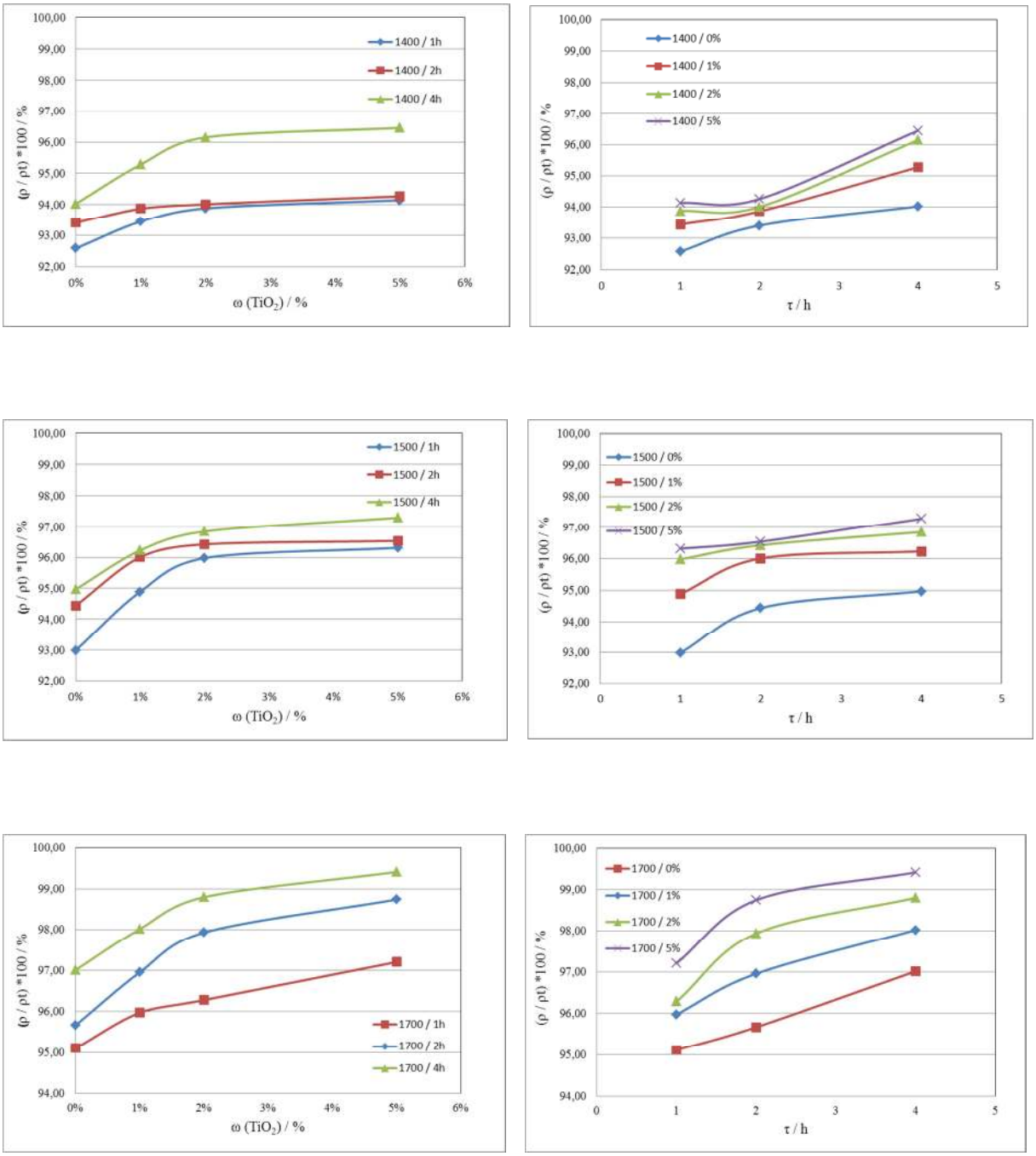
Iz dobivenih regresijskih jednadžbi (4.4) i (4.5) može se uočiti da su regresijski koeficijenti uz varijable x i t kao i uz varijable y i z podudarni s koeficijentima u jednadžbi (4.3). Razlog podudarnosti leži u nezavisnosti varijabli x, y i z (koeficijent korelacije 0,00).

4.4.2. Određivanje gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

Gustoća sinteriranih uzoraka praćena je u ovisnosti o temperaturi izotermnog sinteriranja, vremenu sinteriranja i količini dodanog TiO_2 prema metodi HRN B. D8. 302. Izmjerene vrijednosti gustoće uzoraka kao i uvjeti njihove priprave prikazani su u tablici 4.19. Postignute gustoće uspoređene su s teorijskom gustoćom magnezijeva oksida (ρ_t = 3,576 g cm^{-3}) te su izračunate relativne gustoće sinteriranih uzoraka što je vidljivo na slici 4.22.

Tablica 4.19. Gustoće (ρ / g cm^{-3}) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) bez i s dodatkom TiO_2 u ovisnosti o temperaturi i vremenu izotermnog sinteriranja, p = 625 MPa.

MgO (80%-tno taloženje)		**ρ / g cm^{-3}**			
t / °C	τ / h	0% TiO_2	1% TiO_2	2% TiO_2	5% TiO_2
1400	1	3,311	3,341	3,357	3,366
	2	3,340	3,357	3,362	3,371
	4	3,362	3,407	3,438	3,449
1500	1	3,325	3,393	3,432	3,444
	2	3,377	3,433	3,448	3,452
	4	3,396	3,441	3,463	3,479
1700	1	3,401	3,432	3,443	3,476
	2	3,421	3,467	3,502	3,531
	4	3,469	3,505	3,533	3,555



Slika 4.22. Grafički prikaz relativnih gustoća sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode u odnosu na teorijsku gustoću (ρ_t = 3,576 g cm^{-3}) u ovisnosti o vremenu izotermnog sinteriranja i dodatku aditiva TiO_2.

Izvršena je korelacijska i regresijska analiza eksperimentalnih podataka (tablica 4.19.) u svrhu dobivanja veze između gustoće (ρ) sinteriranih uzoraka MgO kao zavisne varijable i nezavisnih varijabli:

- temperature izotermnog sinteriranja, t ($t \equiv x$): 1400 ^{o}C, 1500 ^{o}C i 1700 ^{o}C,
- vremena izotermnog sinteriranja, τ ($\tau \equiv y$): 1, 2 i 4 h i
- masenog udjela dodanog TiO_2, ω ($\omega \equiv z$): 0, 1, 2 i 5 %.

Analizirana je korelacija između gustoće (ρ) sinteriranih uzoraka MgO i temperature (x), vremena izotermnog sinteriranja (y) te masenog udjela dodanog TiO_2, (z). Rezultati su prikazani u tablici 4.20.

Tablica 4.20. Matrica korelacije varijabli za uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje).

Varijable	**Korelacija uzoraka MgO (80%-tno taloženje)**			
	temperature (x)	vrijeme (y)	dodatak TiO_2 (z)	gustoća (ρ)
temperatura	1,00	0,00	0,00	0,70
vrijeme	0,00	1,00	-0,00	0,43
dodatak TiO_2	0,00	-0,00	1,00	0,44
gustoća (ρ)	0,70	0,43	0,44	1,00

Iz ove matrice korelacije proizlazi da ne postoji korelacija između varijabli: temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2, dok između gustoće i preostalih faktora postoji signifikantna (p = 0,05) pozitivna korelacija osrednje jakosti.

Iz navedenog moguće je iznaći regresijsku jednadžbu između gustoće (ρ) sinteriranih uzoraka MgO i nezavisnih varijabli: temperature, vremena i masenog postotka dodatka TiO_2.

Predloženi su sljedeći modeli višestruke regresije:

$$\rho = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot z + \varepsilon \qquad (4.6)$$

$$\rho = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot ln(1 + z) + \varepsilon \qquad (4.7)$$

gdje je:

ρ – zavisna varijabla (gustoća),

x, y, z – nezavisne varijable (temperatura izotermnog sinteriranja (^{o}C), vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i maseni postotak dodatka TiO_2 (%))

$b_0,\ b_1,\ b_2,\ b_3$ – koeficijenti regresije, a

ε – slučajna greška u modelu.

Pokazalo se da je model (4.7) kvalitetniji u usporedbi s modelom (4.6) jer ima bolje ocjene reprezentativnosti, tj. veći koeficijent determinacije R^2, manju standardnu grešku procjene, a i zadovoljava uvjete koje postavlja analiza reziduuma. Eksperimentalni rezultati odgovarajuće višestruke regresijske analize dani su u tablicama 4.21. i 4.22.

Tablica 4.21. Procjena regresijskih koeficijenata za ispitivani model.

Regresijski pregled za zavisnu varijablu ρ (gustoća) R = 0,95905250; R^2 = 0,91978169; korigirani R^2 = 0,91746770; F (3,104) = 397,49.				
	ocjene regresijskih koeficijenata	standardna greška koeficijenta	t-vrijednost (df = 104)	p-nivo
$\dot{b_0}$	2,810111	0,021115	133,0855	0,00
$\dot{b_1}$	0,000342	0,000013	25,3665	0,00
$\dot{b_2}$	0,021071	0,001349	15,6224	0,00
$\dot{b_3}$	0,045229	0,002590	17,4627	0,00

Iz tablice 4.21 vidljivo je da su svi koeficijenti $\dot{b_\iota}$, i = 0,1,2,3 signifikantni na nivou p = 0,00.

Regresijska jednadžba je:

$$\dot{\rho} = 2{,}8101 + 0{,}000342\,x + 0{,}021071\,y + 0{,}045229\ln(1+z) \qquad (4.8)$$

gdje je: x – temperatura izotermnog sinteriranja (^{o}C),

y – vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i

z – maseni postotak dodatka TiO_2 (%).

Tablica 4.22. Analiza varijance ispitivanog modela.

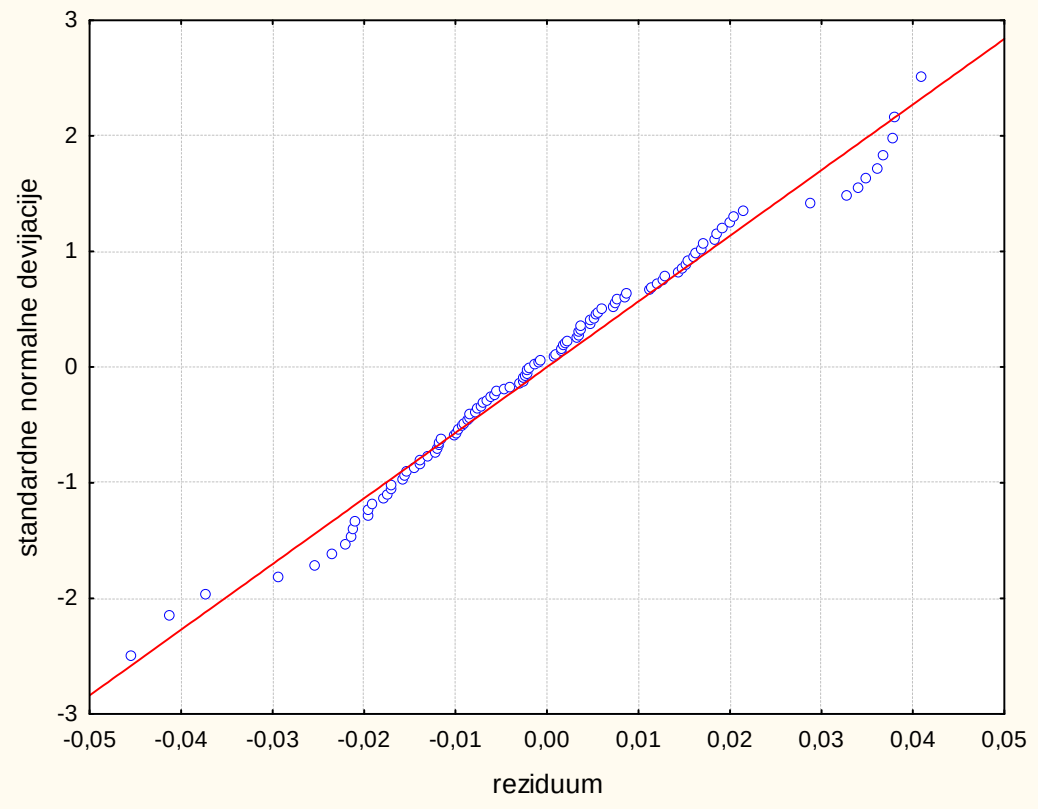
izvor varijacija	**suma kvadrata**	**df – broj stupnjeva slobode**	**uzoračke varijance**	**F**	**p-nivo**
regresijske (protumačene)	0,364458	3	0,121486	397,4874	0,00
rezidualne (neprotumačene)	0,031786	104	0,000306		
ukupne	0,396244				

Standardna greška procjene, tj. standardna greška regresijske jednadžbe (4.8) iznosi s = 0,01748. Koeficijent determinacije je R^2 = 0,91978, a koeficijent višestruke korelacije je R = 0,95905.

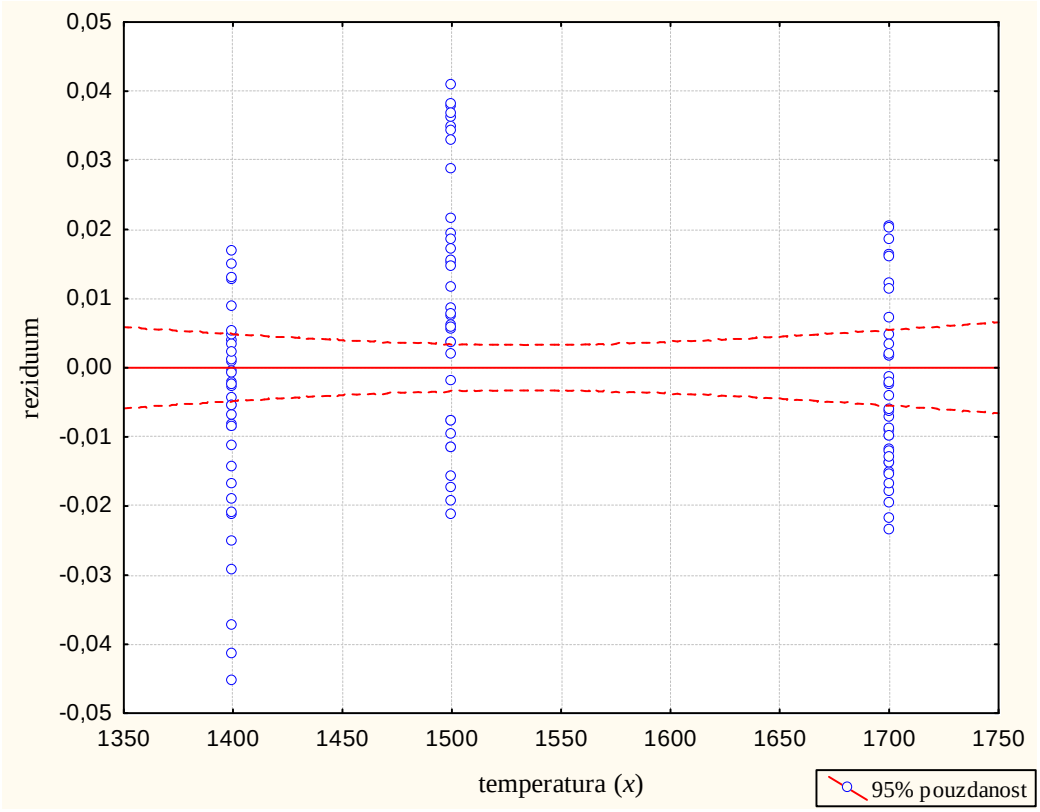
Iz dobivenih vrijednosti koeficijenata determinacije proizlazi da se 91,9% (92%) varijacije gustoće može objasniti utjecajem varijacije faktora: temperature, vremena i masenog postotka dodatka TiO_2. Svega 8,1 % varijacije gustoće dolazi zbog nekih drugih faktora i slučajnih utjecaja.

Predloženi model prihvatljiv je za predviđanje gustoće sinteriranih uzoraka MgO unutar temperaturnog interval 1400 ^{o}C – 1700 ^{o}C, vremena izotermnog sinteriranja 1 – 4 h i dodatka TiO_2 0 – 5 % jer je statistika F signifikantna na nivou p = 0,00 (tablica 4.22).

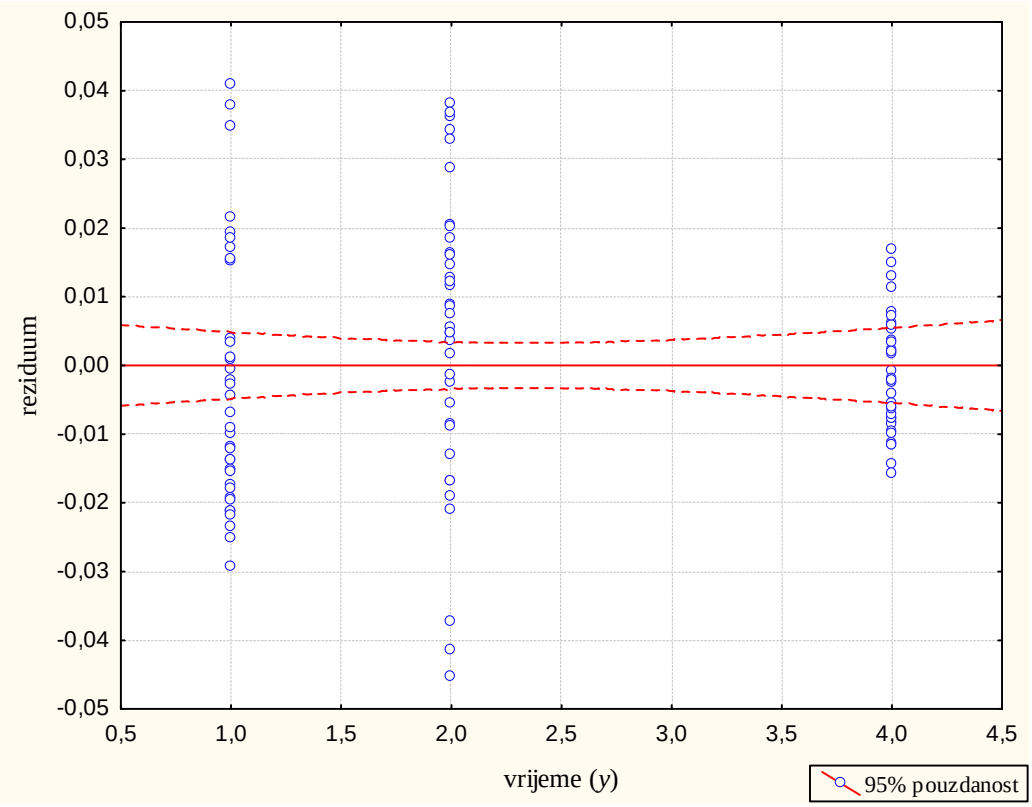
Provedena je i analiza reziduuma za dani model (4.8). Dobiveni reziduumi imaju približno normalnu razdiobu što je vidljivo iz slike 4.23. Ovisnosti reziduuma o $x, y, \ln(1+z)$ grafički su prikazane na slikama 4.24., 4.25. i 4.26.



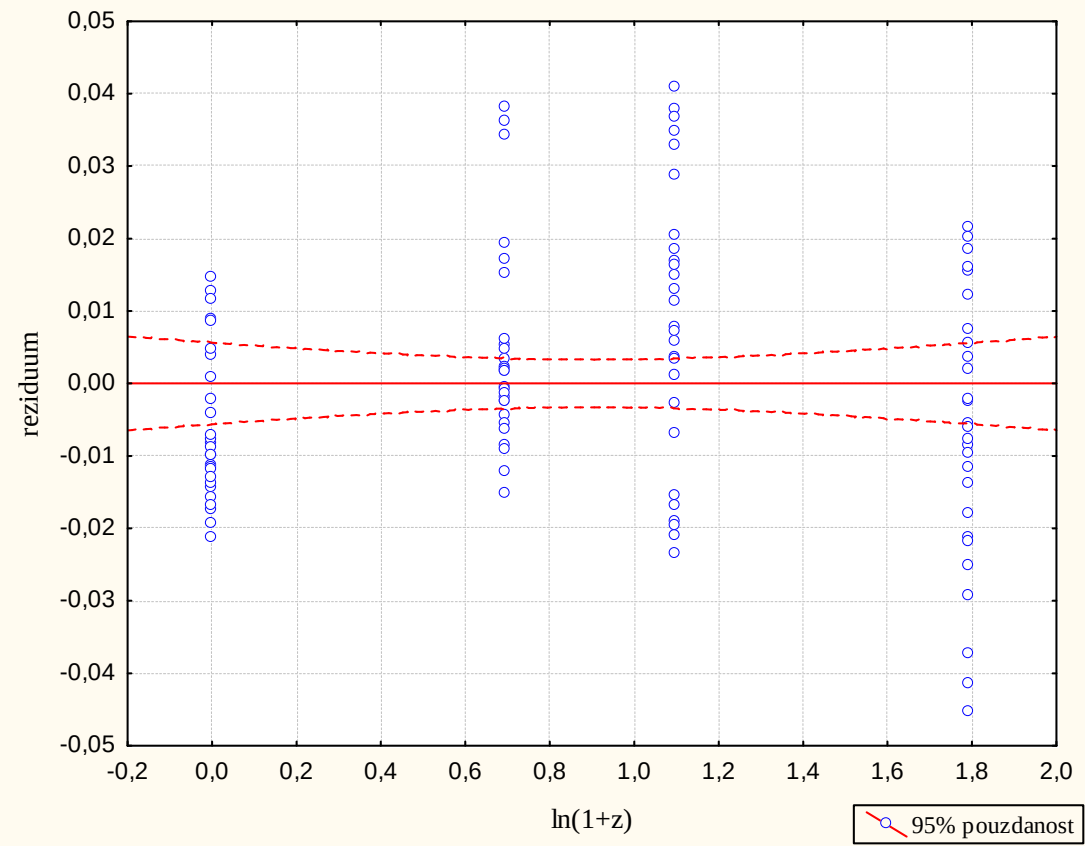
Slika 4.23. Grafički prikaz testa normaliteta reziduuma za ispitivani model.



Slika 4.24. Dijagram rasipanja reziduuma prema temperature sinteriranja (*x*).

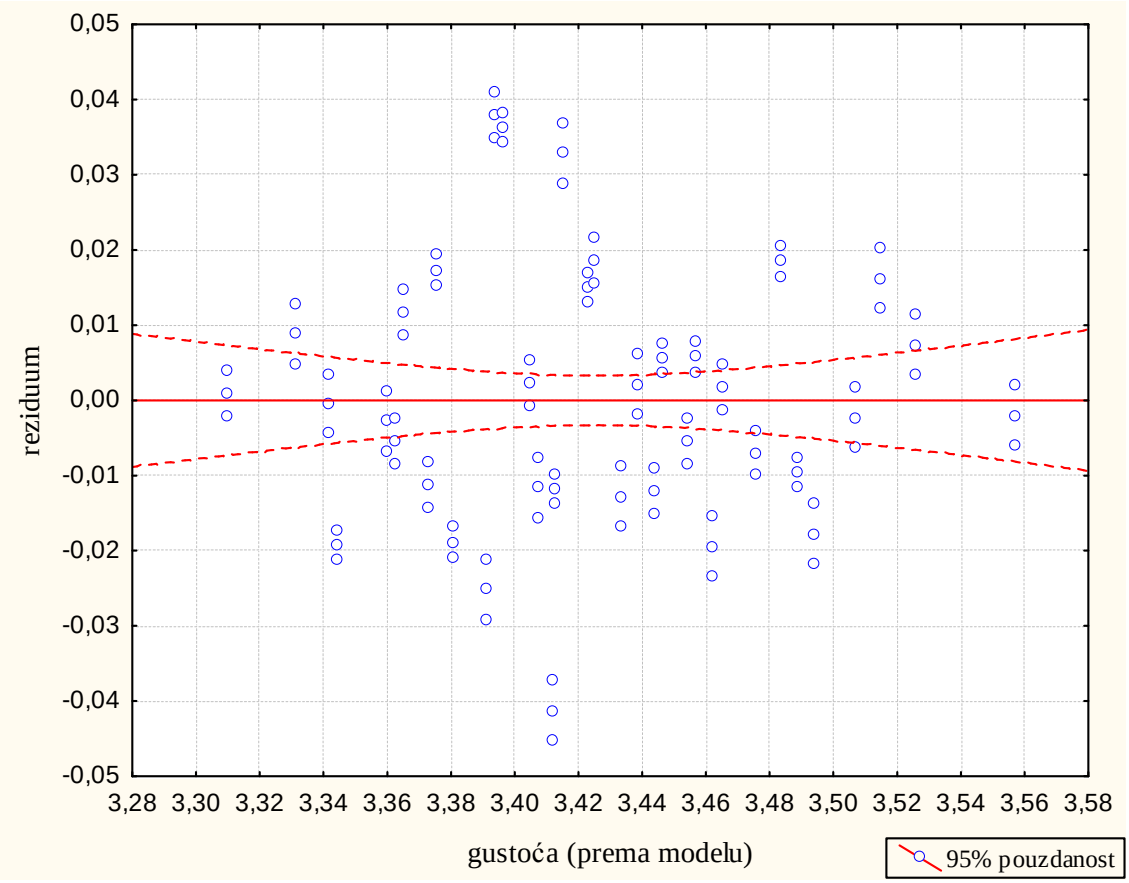


Slika 4.25. Dijagram rasipanja reziduuma prema vremenu izotermnog sinteriranja (*y*).



Slika 4.26. Dijagram rasipanja reziduuma prema ln(1 + *z*), *z* = maseni postotak dodanog TiO_2.

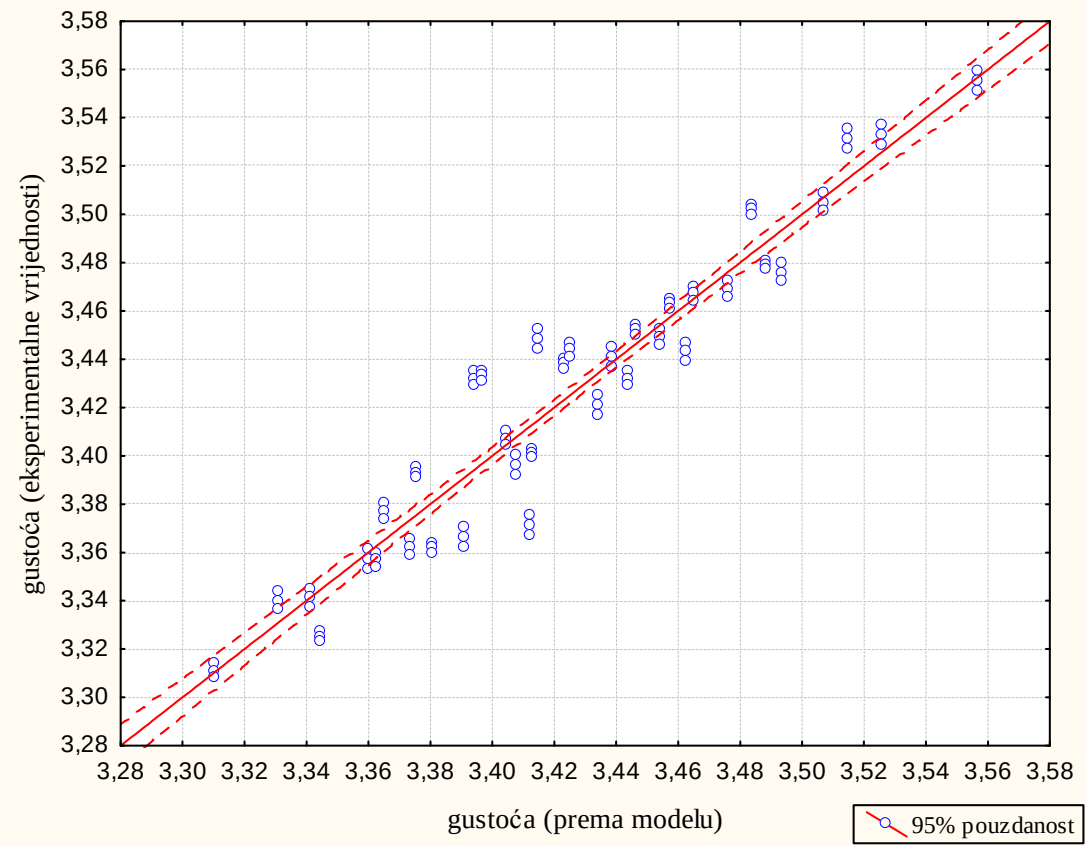
Ovisnost reziduuma o gustoći izračunatoj prema modelu (4.8) prikazana je na slici 4.27.



Slika 4.27. Dijagram rasipanja reziduuma prema gustoći izračunatoj iz modela.

Iz dobivenih grafičkih prikaza (Slika 4.23. do 4.27.) može se zaključiti da su pretpostavke o reziduimu za višestruku regresiju zadovoljene.

Dijagram rasipanja gustoće dobivene eksperimentalno prema gustoći izračunatoj iz modela prikazana je na slici 4.28.



Slika 4.28. Dijagram rasipanja gustoće dobivene eksperimentalno prema gustoći izračunatoj iz modela.

Na temelju provedene analize zaključuje se da predloženi model višestruke regresije, koji opisuje gustoće sinteriranih uzoraka MgO o temperaturi, vremenu i postotku dodanog TiO_2, može prihvatiti.

Procjena regresijske funkcije je, dakle:

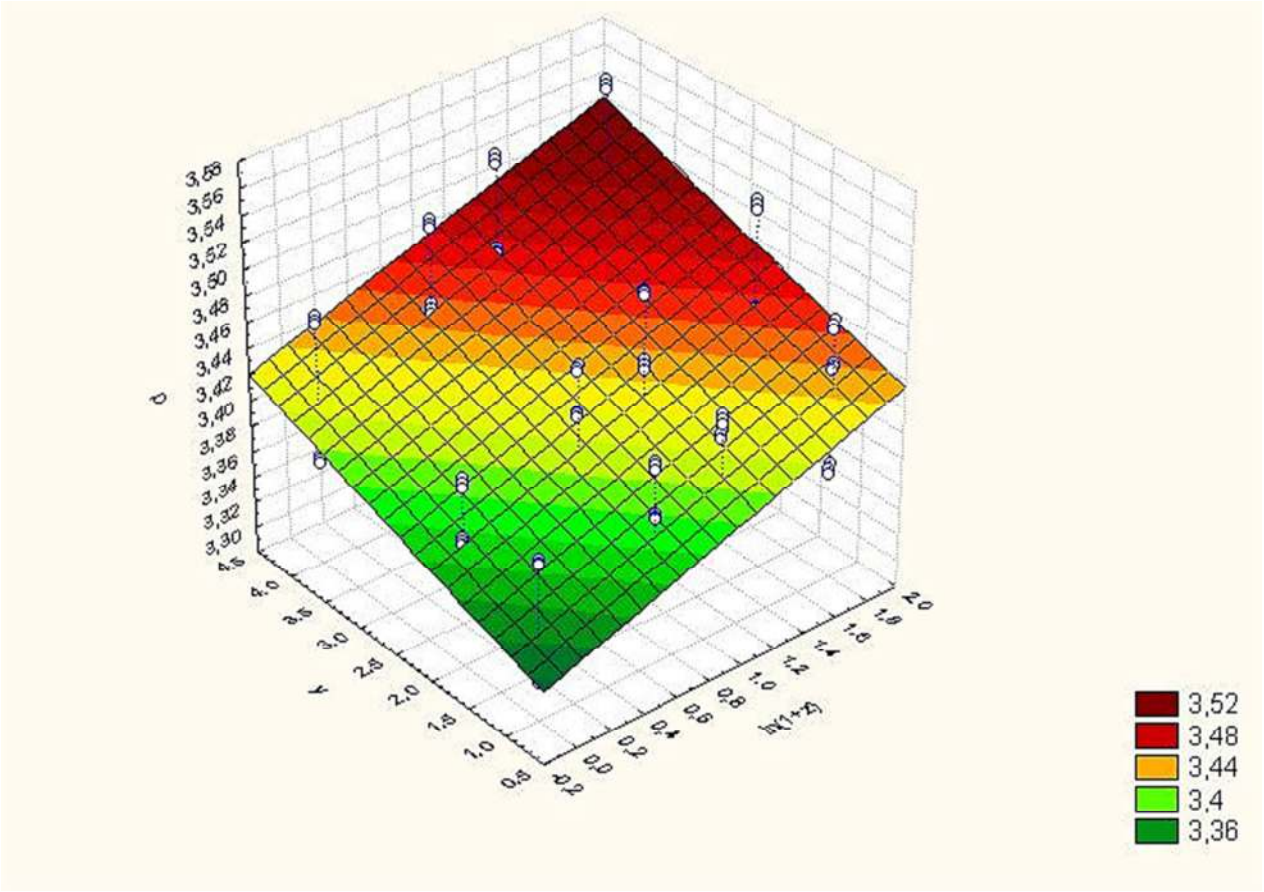
$$\dot{\rho} = 2{,}8101 + 0{,}000342\,x - \ 0{,}021071\,y + 0{,}045229\,\ln(1+z)$$

Također izvršena je i višestruka regresijska analiza ovisnosti gustoće sinteriranih uzoraka MgO o postotku dodanog TiO_2 (izražen kao $\ln(1+z)$) i vremena izotermnog sinteriranja odnosno temperature; dobivene su odgovarajuće jednadžbe i dan je njihov grafički prikaz.

Regresijska jednadžba

$$\dot{\rho} = 3{,}3347 + 0{,}0211\, y + \ 0{,}0452 \ln(1+z) \qquad (4.9)$$

daje ovisnost gustoće sinteriranih uzoraka o masenom postotku dodanog TiO_2 ($\ln(1+z)$) i temperaturi izotermnog sinteriranja (y). Njen grafički prikaz dan je na slici 4.29.

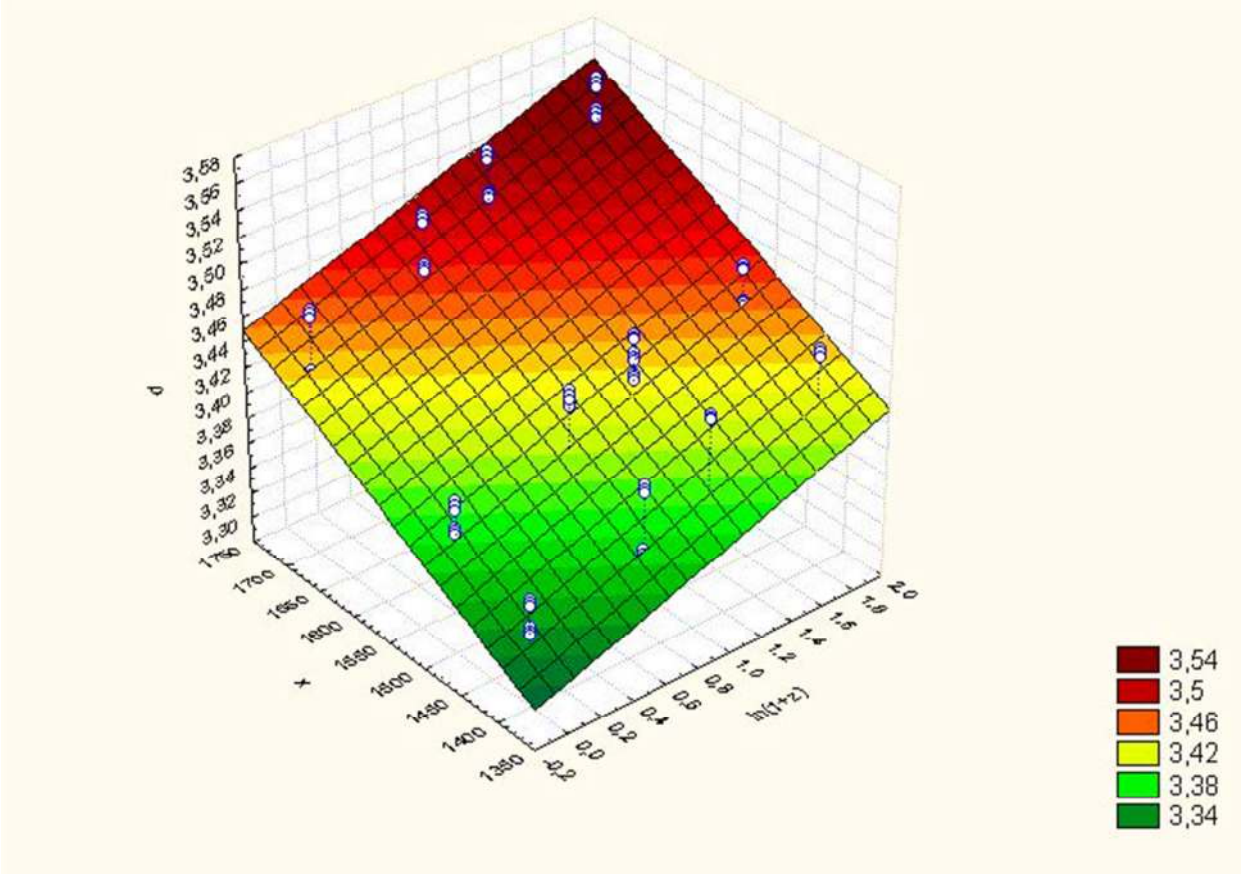


Slika 4.29. 3D grafički prikaz ovisnosti gustoće (ρ) sinteriranih uzoraka MgO o postotku dodanog TiO_2 ($\ln(1+z)$) i vremena izotermnog sinteriranja (y).

Regresijska jednadžba

$$\dot{\rho} = 2{,}8593 + 0{,}0003\,x + \ 0{,}0452\ln(1+z) \qquad (4.10)$$

daje ovisnost gustoće sinteriranih uzoraka o masenom postotku dodanog TiO_2 ($\ln(1+z)$) i temperaturi izotermnog sinteriranja (x). Njen grafički prikaz dan je na slici 4.30.



Slika 4.30. 3D grafički prikaz ovisnosti gustoće (ρ) sinteriranih uzoraka MgO o masenom postotku dodanog TiO_2 ($\ln(1+z)$) i temperature izotermnog sinteriranja (x).

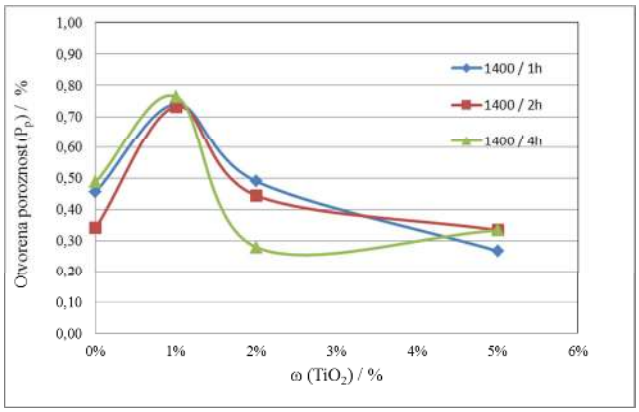
Iz dobivenih regresijskih jednadžbi (4.9) i (4.10) može se uočiti da su regresijski koeficijenti uz varijable x i z kao i uz varijable y i z podudarni s koeficijentima u jednadžbi (4.8). Razlog podudarnosti leži u nezavisnosti varijabli x, y i z (koeficijent korelacije 0,00).

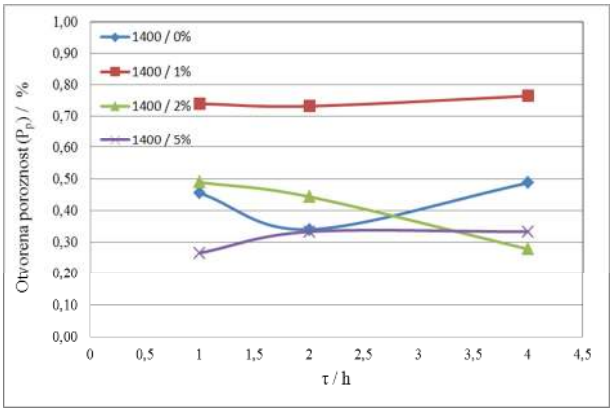
4.4.3. Određivanje poroznosti sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida

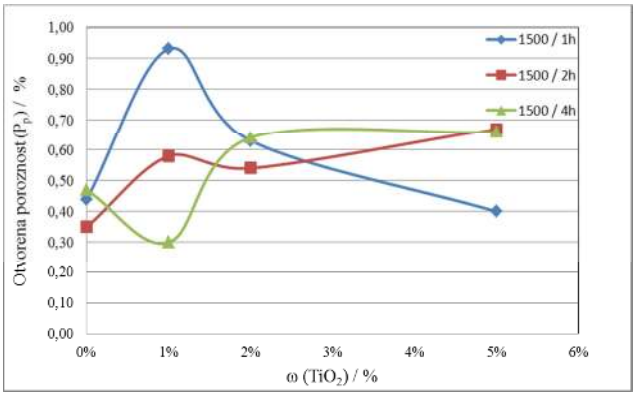
Poroznosti sinteriranih uzoraka praćena je u ovisnosti o temperaturi izotermnog sinteriranja, vremenu sinteriranja i masenom postotku dodanog TiO_2 prema metodama HRN B. D8. 302, HRN. B. D8. 312, HRN. B. D8. 313. Eksperimentalni podaci kao i uvjeti priprave uzoraka prikazani su u tablici 4.23. Postignute poroznosti u ovisnosti o vremenu sinteriranja i masenom postotku dodatku TiO_2 prikazane su grafički na slikama 4.31. do 4.33.

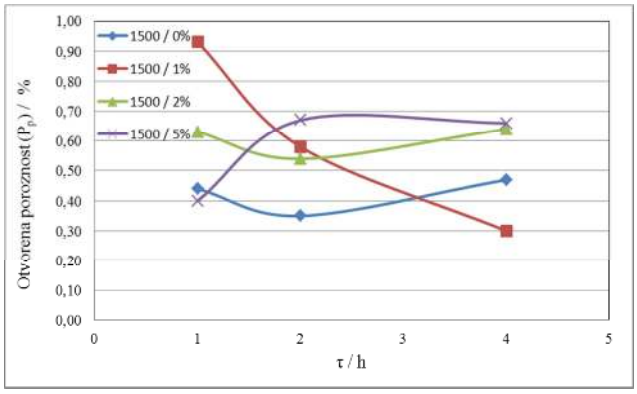
Tablica 4.23. Otvorena (P_p), ukupna (P_u) i zatvorena poroznost (P_z) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) bez i s dodatkom TiO_2 u ovisnosti o temperaturi i vremenu izotermnog sinteriranja, p = 625 MPa.

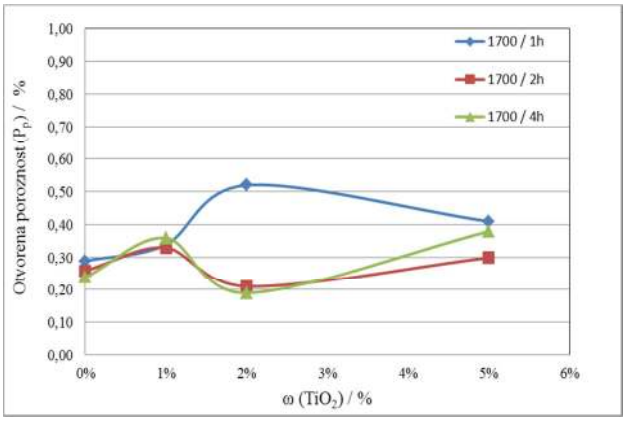
MgO (80%-tno taloženje)													
t / °C	τ / h	0% TiO_2			1% TiO_2			2% TiO_2			5% TiO_2		
		P_p	P_u	P_z	P_p	P_u	P_z	P_p	P_u	P_z	P_p	P_u	P_z
		%			%			%			%		
1400	1	0,45	8,01	7,56	0,74	7,03	6,29	0,49	6,52	6,03	0,27	6,23	5,96
	2	0,34	7,07	6,73	0,73	6,54	5,80	0,44	6,37	5,93	0,33	6,09	5,75
	4	0,49	6,35	5,87	0,76	4,96	4,19	0,28	4,01	3,73	0,33	3,68	3,35
1500	1	0,44	7,56	7,12	0,93	5,39	4,46	0,63	4,18	3,56	0,40	3,84	3,44
	2	0,35	5,90	5,54	0,58	4,16	3,58	0,54	3,70	3,16	0,67	3,60	2,92
	4	0,47	5,30	4,83	0,30	3,94	3,64	0,64	3,25	2,61	0,66	2,80	2,14
1700	1	0,29	5,14	4,85	0,34	4,20	3,86	0,52	3,87	3,35	0,41	2,89	2,47
	2	0,26	4,54	4,27	0,31	3,16	2,84	0,21	2,12	1,91	0,30	1,28	0,98
	4	0,24	3,08	2,84	0,36	2,02	1,67	0,19	1,21	1,02	0,38	0,59	0,22

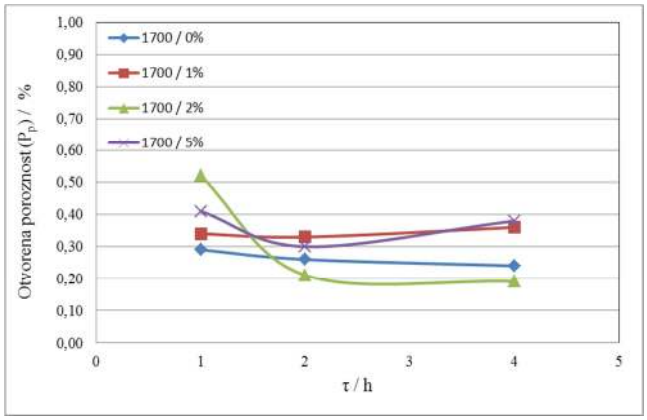




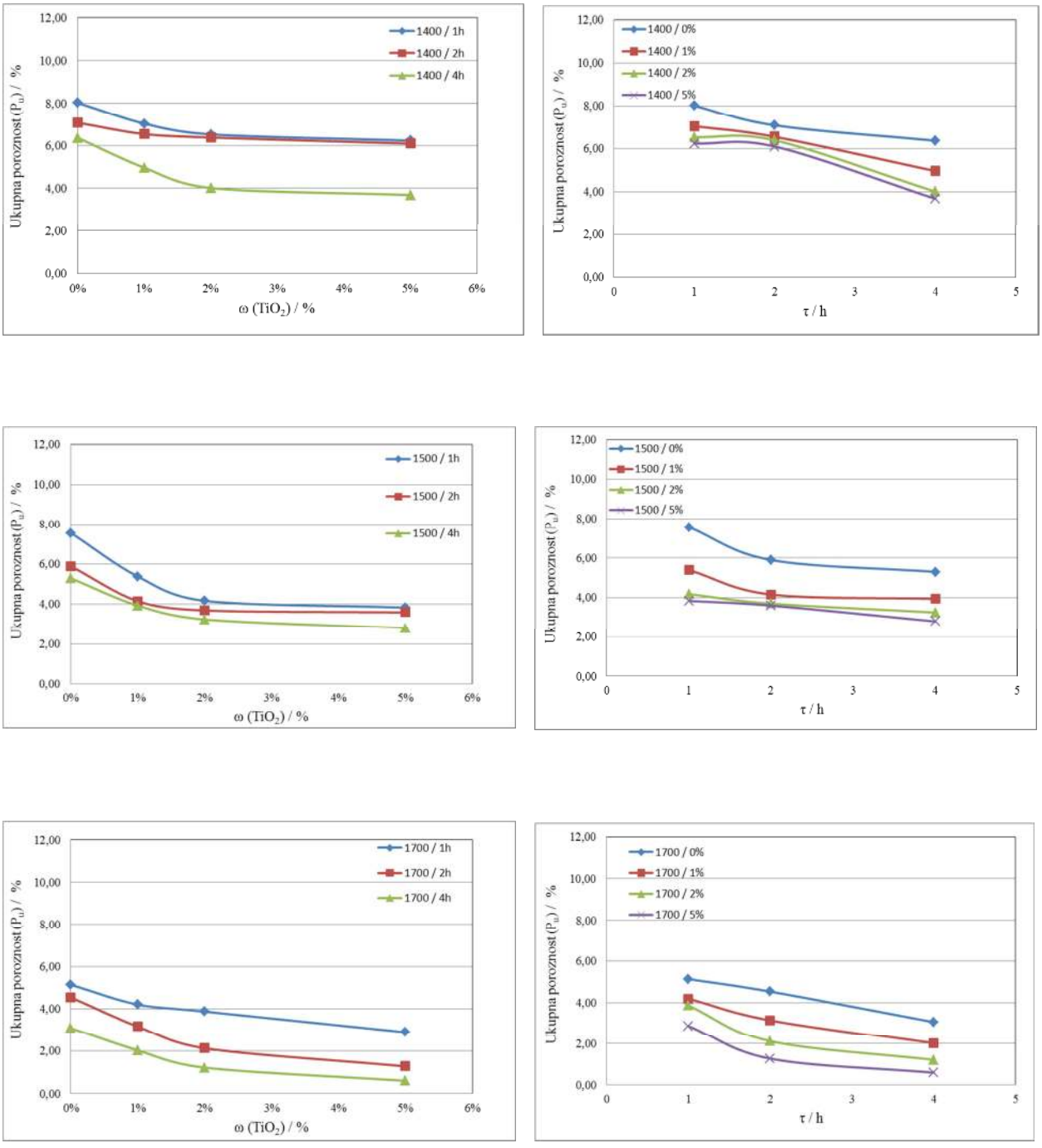




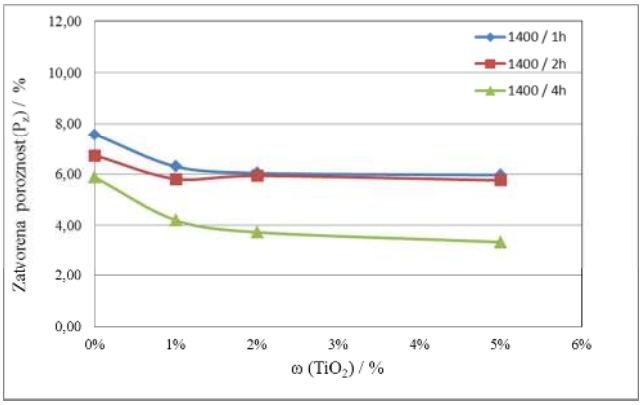


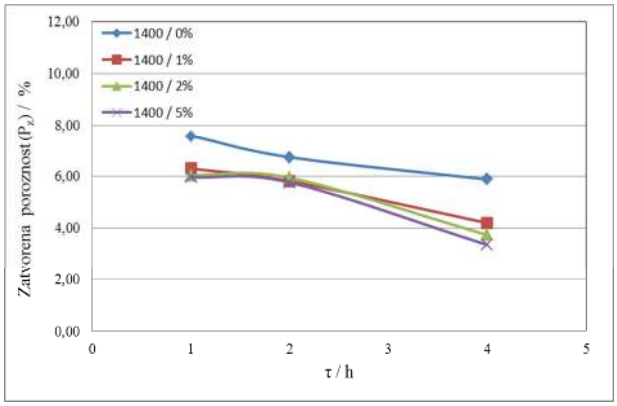


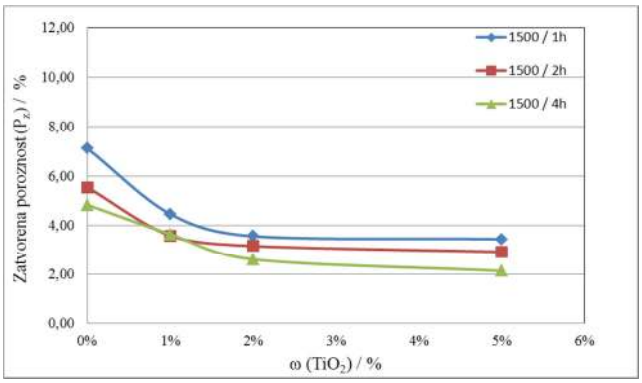
Slika 4.31. Grafički prikaz otvorene poroznosti (P_p) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode u ovisnosti o temperaturi, vremenu izotermnog sinteriranja i dodatku aditiva TiO_2.

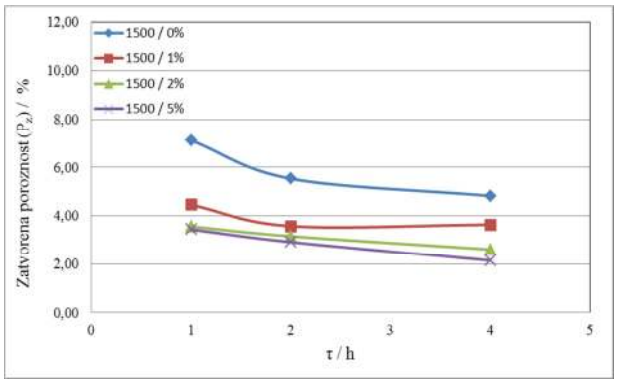


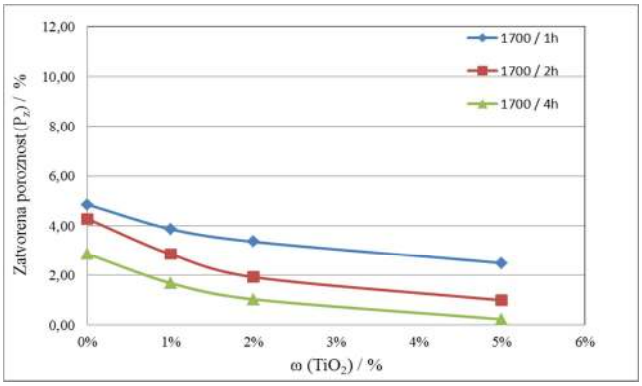
Slika 4.32. Grafički prikaz ukupne poroznosti (P_u) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode u ovisnosti o temperaturi, vremenu izotermnog sinteriranja i postotku dodanog TiO_2.

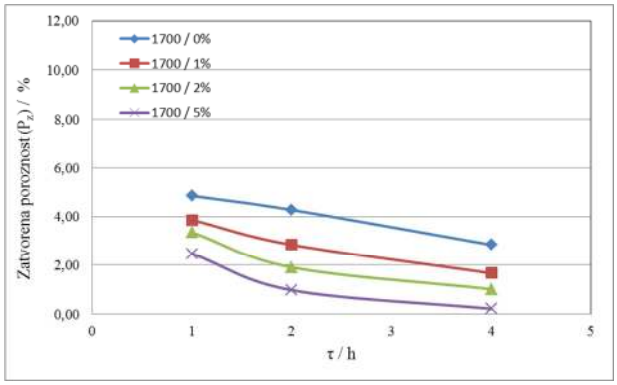






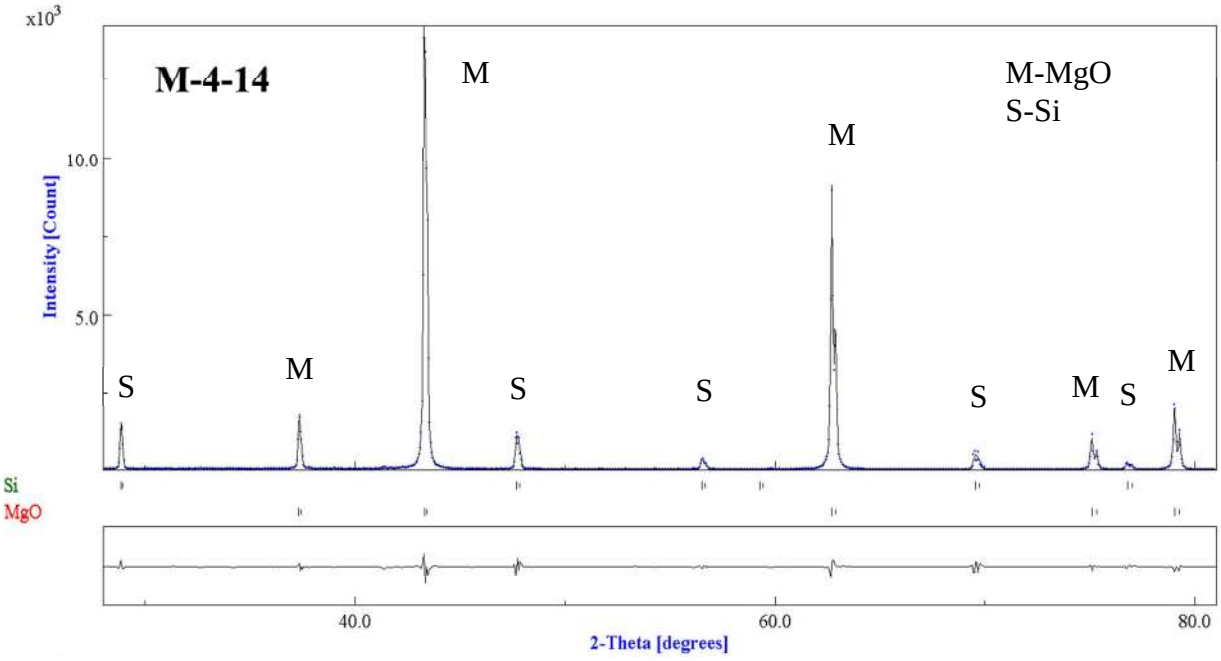




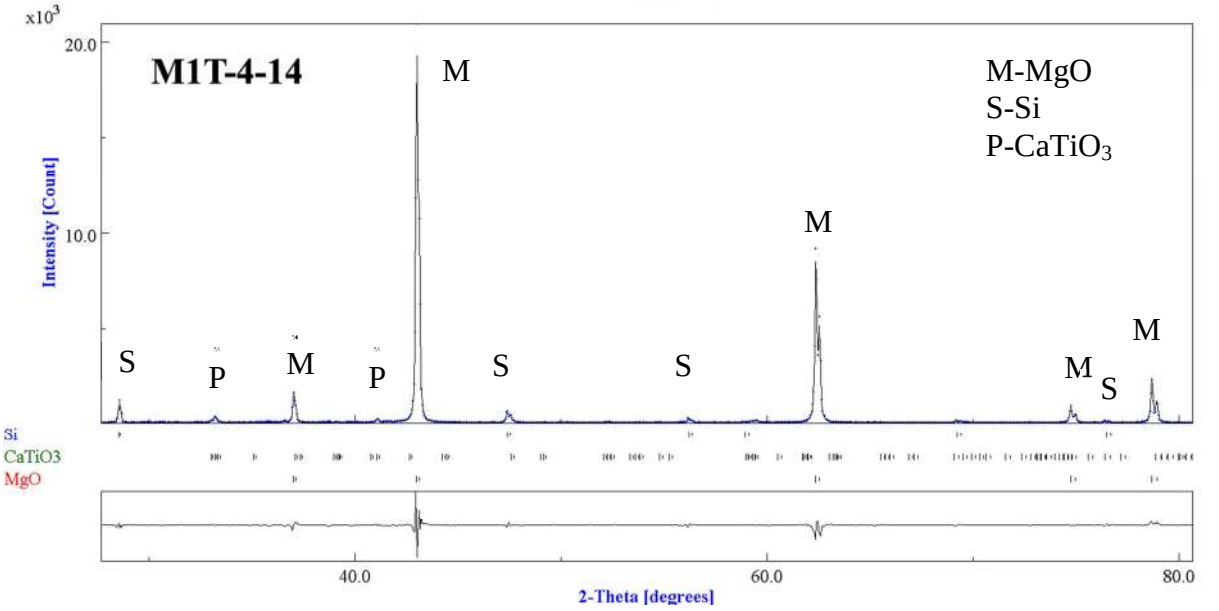


Slika 4.33. Grafički prikaz zatvorene poroznosti (P_z) sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode u ovisnosti o temperaturi, vremenu izotermnog sinteriranja i postotku dodanog TiO_2.

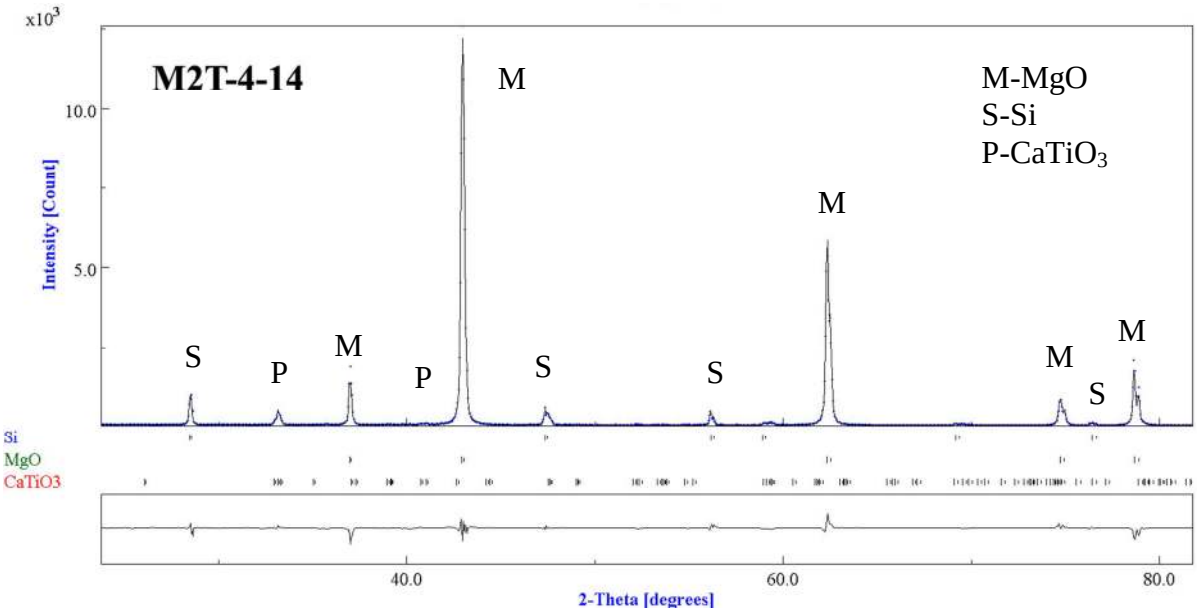
4.4.4. Rendgensko difrakcijska analiza uzoraka magnezijeva oksida



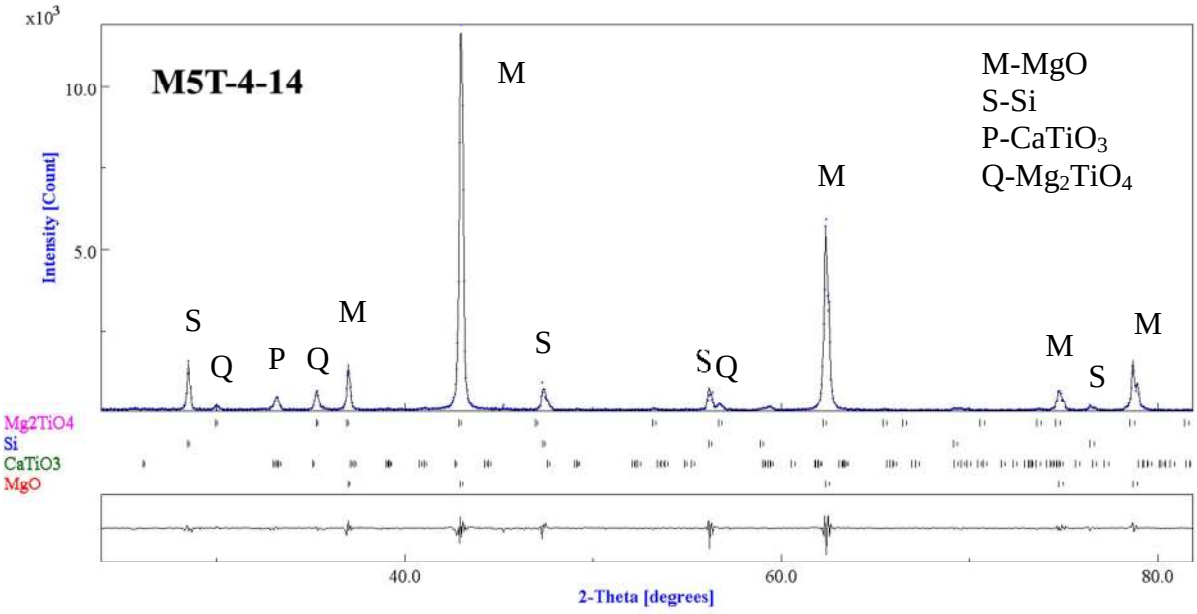
Slika 4.34. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



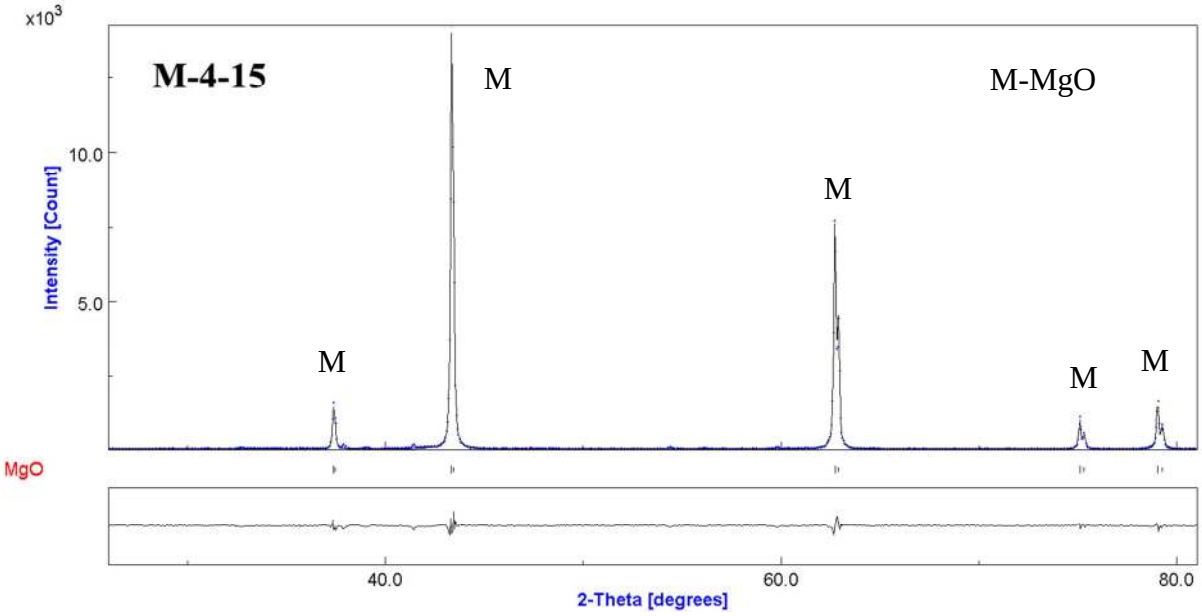
Slika 4.35. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 1% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



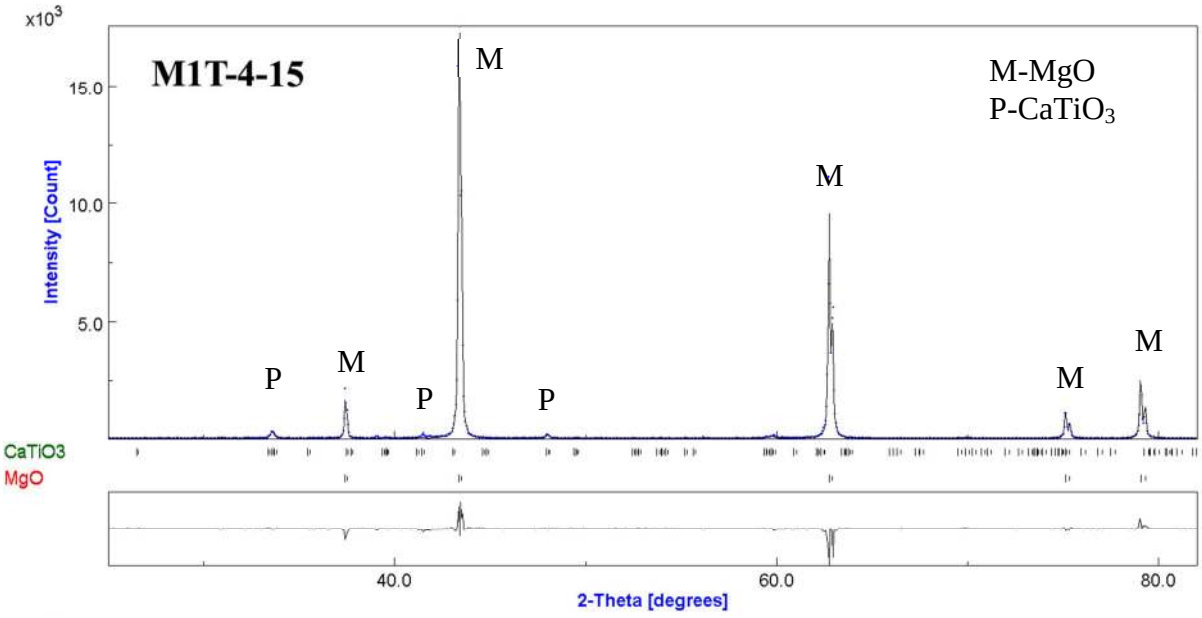
Slika 4.36. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 2% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



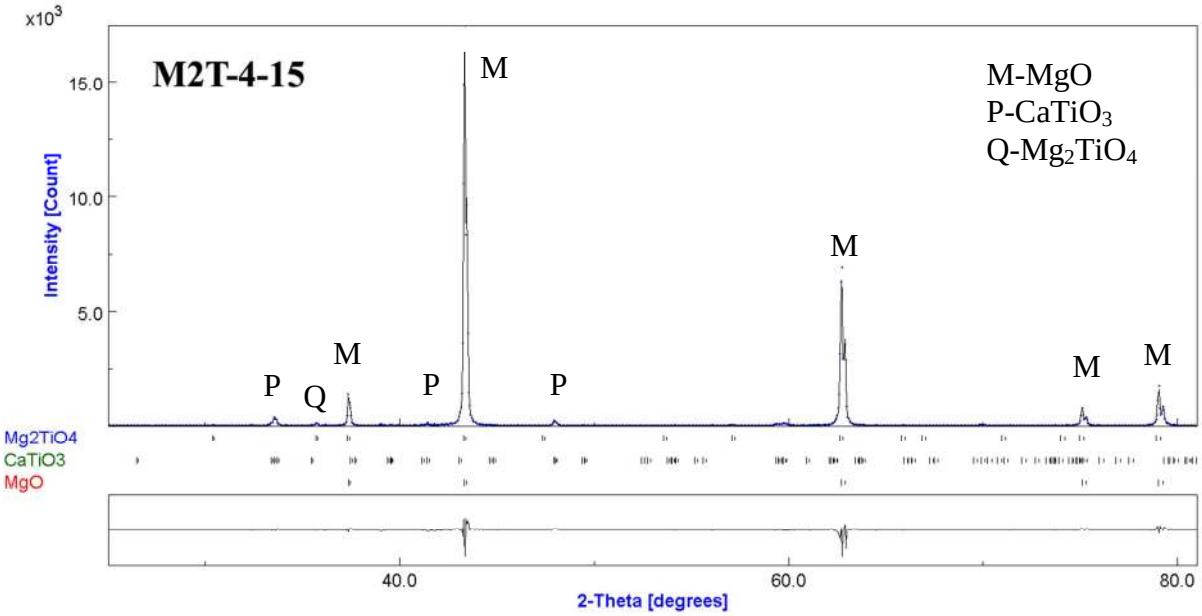
Slika 4.37. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 5% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



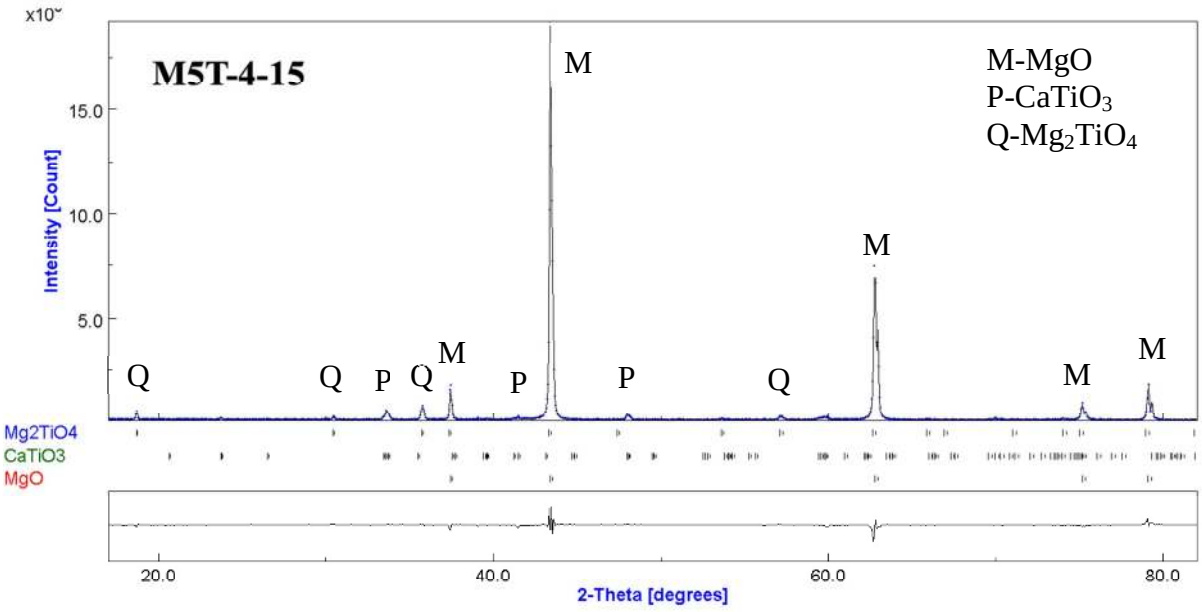
Slika 4.38. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



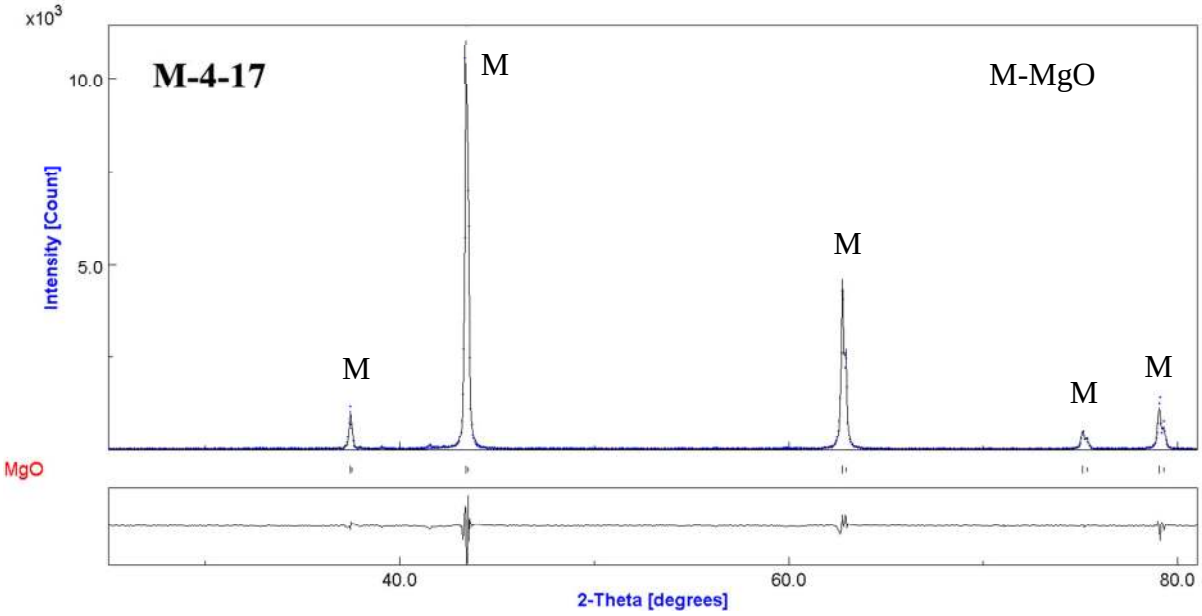
Slika 4.39. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 1% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



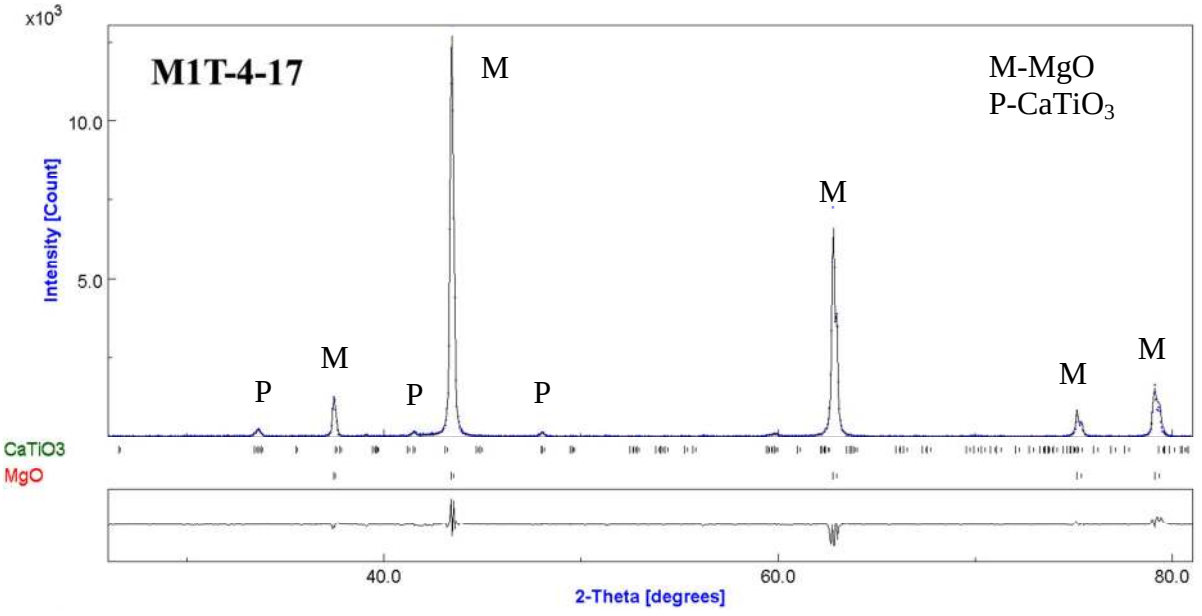
Slika 4.40. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 2% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



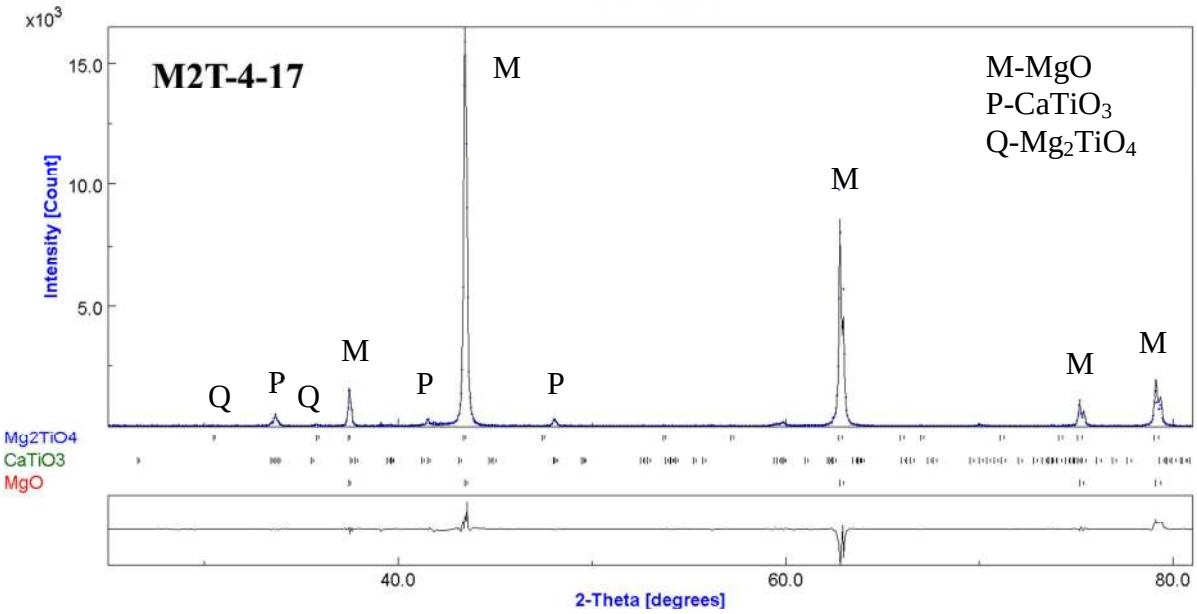
Slika 4.41. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 5% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



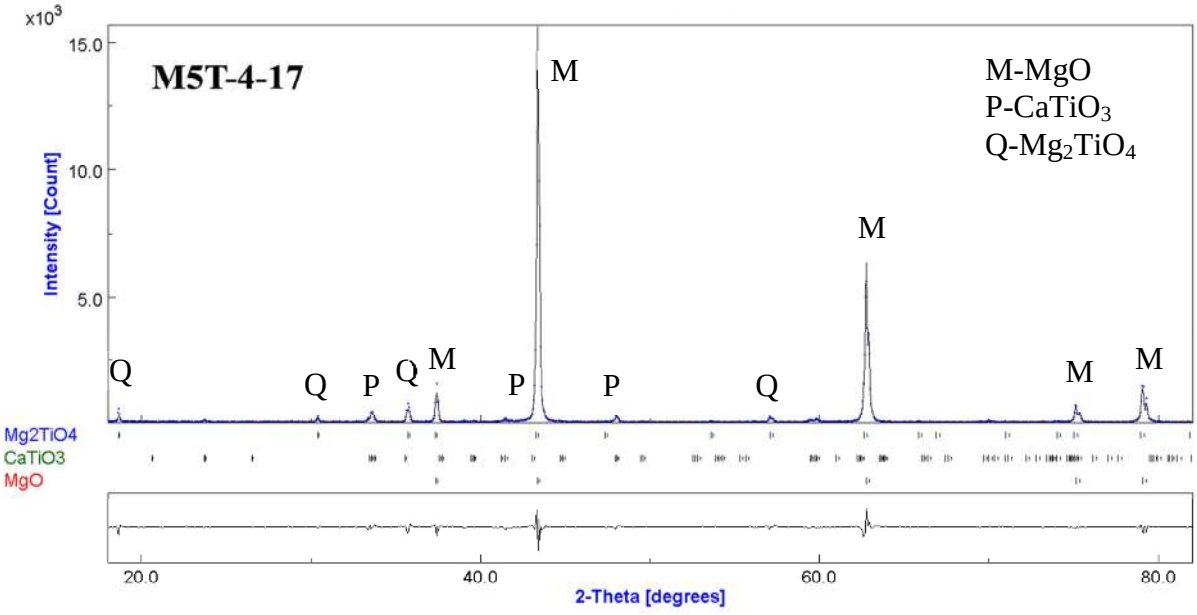
Slika 4.42. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



Slika 4.43. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 1% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



Slika 4.44. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 2% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.



Slika 4.45. Difrakcijska slika uzorka MgO (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 5% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 4 h.

Tablica 4.24. Korigirane vrijednosti parametara jediničnih ćelija periklasa (MgO) dobivenih Rietveldovom analizom difrakcijskih slika zajedno s težinskim profilnim faktorom utočnjavanja (R_{wp}).

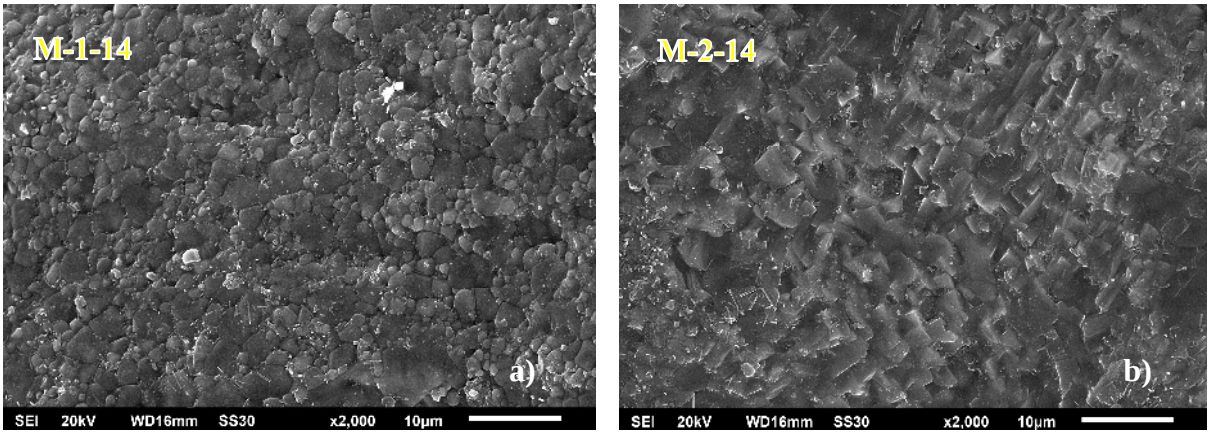
Uzorak	**Parametri jediničnih ćelija**	**R_{wp}**
	a / nm	
M-4-14	0,42125(1)	0,080
M1T-4-14	0,42129(1)	0,111
M2T-4-14	0,42123(1)	0,093
M5T-4-14	0,42105(1)	0,105

Tablica 4.25. Rezultati kvantitativne analize kristalnih faza dobivenih Rietveldovom analizom.

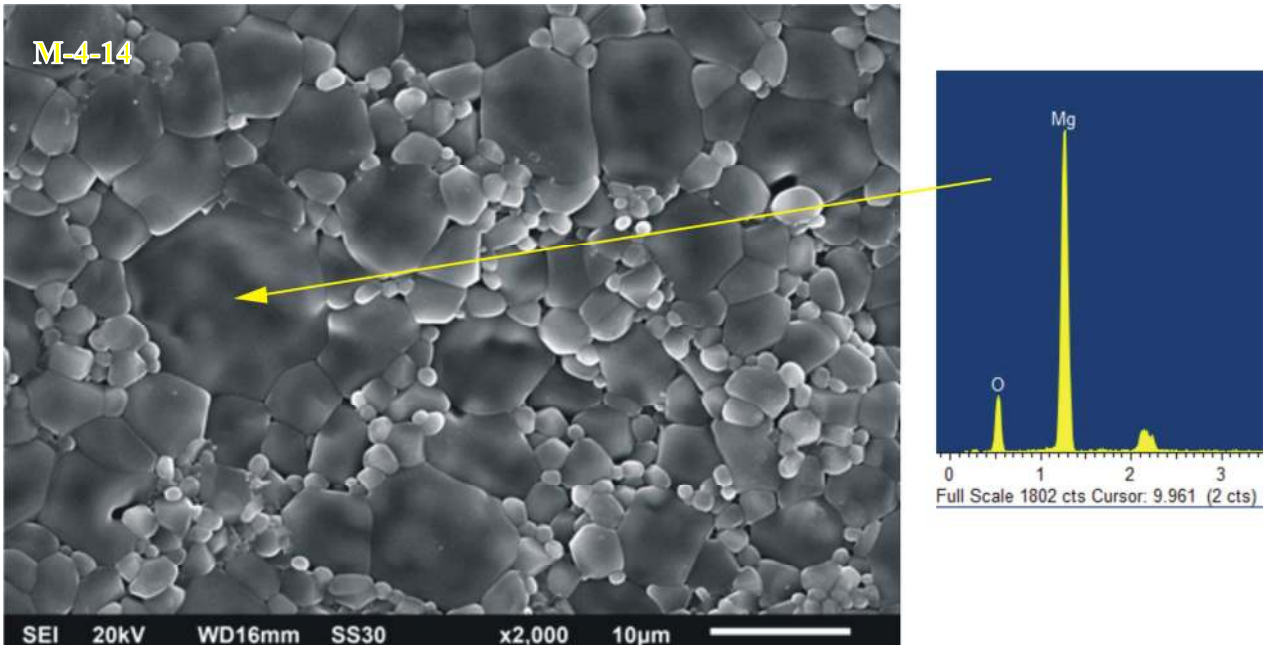
Uzorak	**Sastav faza (volumni udio)**
M-4-14	MgO
M1T-4-14	MgO (0,98) + $CaTiO_3$ (0,02)
M2T-4-14	MgO (0,96) + $CaTiO_3$ (0,04)
M5T-4-14	MgO (0,89) + Mg_2TiO_4 (0,08) + $CaTiO_3$ (0,03)
M-4-15	MgO
M1T-4-15	MgO (0,98) + $CaTiO_3$ (0,02)
M2T-4-15	MgO (0,96) + $CaTiO_3$ (0,03) + Mg_2TiO_4 (0,01)
M5T-4-15	MgO (0,90) + Mg_2TiO_4 (0,07) + $CaTiO_3$ (0,03)
M-4-17	MgO
M1T-4-17	MgO (0,98) + $CaTiO_3$ (0,02)
M2T-4-17	MgO (0,96) + $CaTiO_3$ (0,03) + Mg_2TiO_4 (0,01)
M5T-4-17	MgO (0,90) + Mg_2TiO_4 (0,07) + $CaTiO_3$ (0,03)

MgO = periklas, $CaTiO_3$ = perovskit, Mg_2TiO_4 = kvandilit

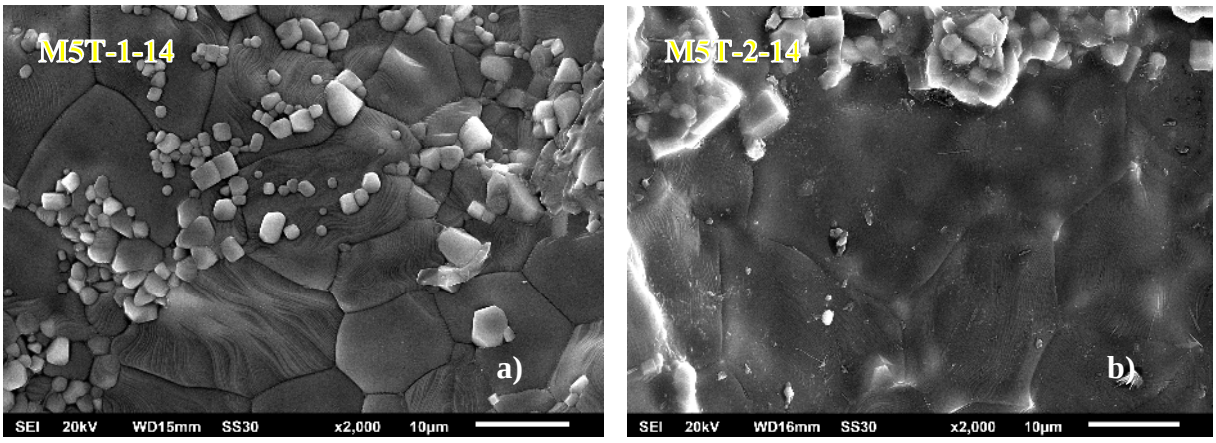
4.4.5. Mikrostrukturna analiza uzoraka magnezijeva oksida



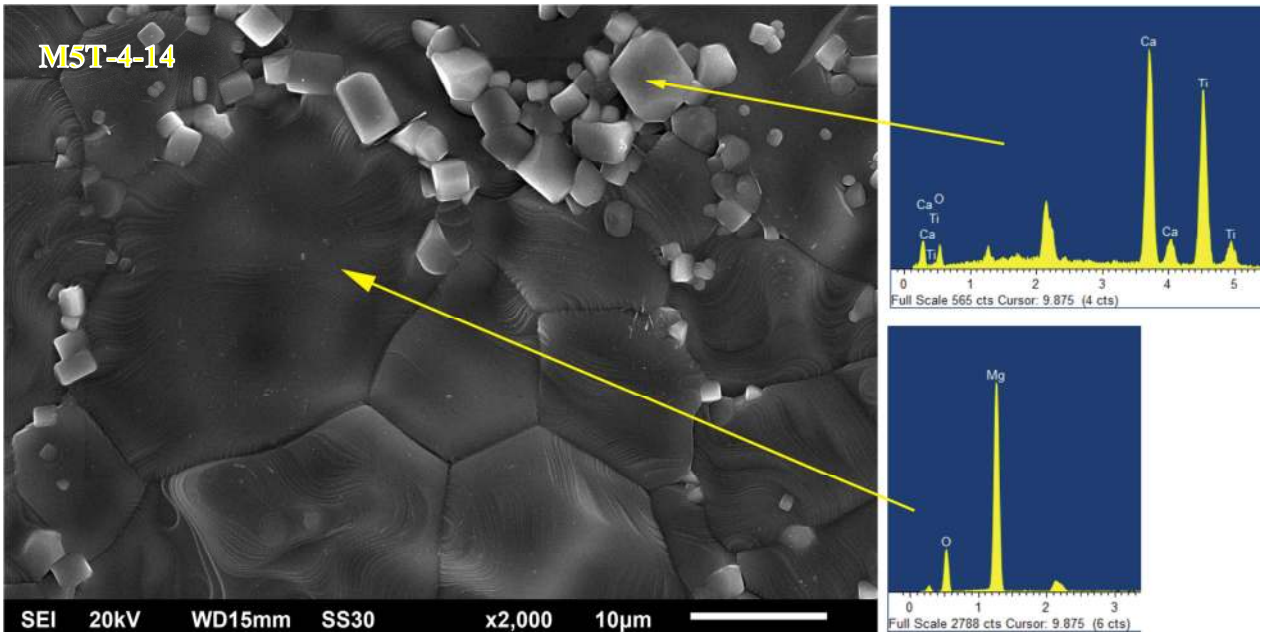
Slika 4.46. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1 h i b) 2 h.



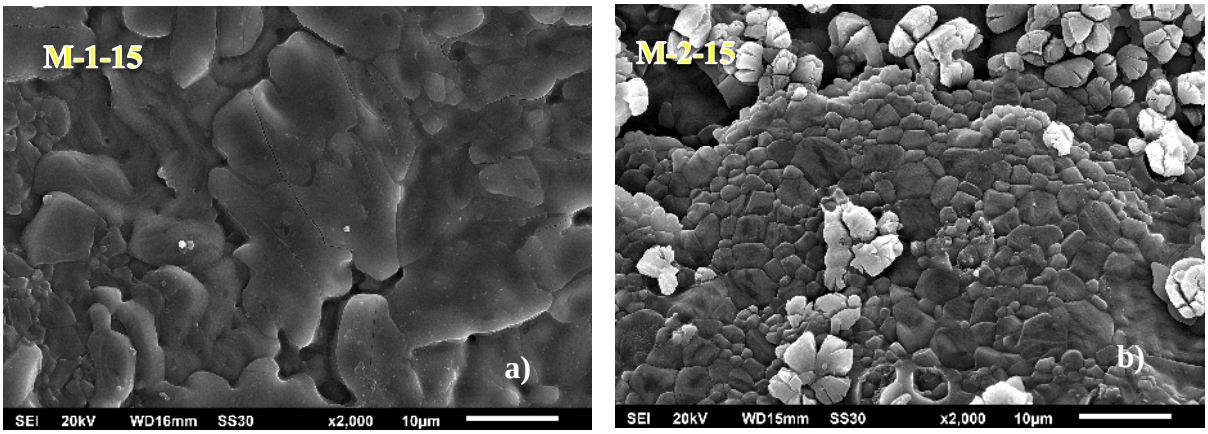
Slika 4.47. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4 h).



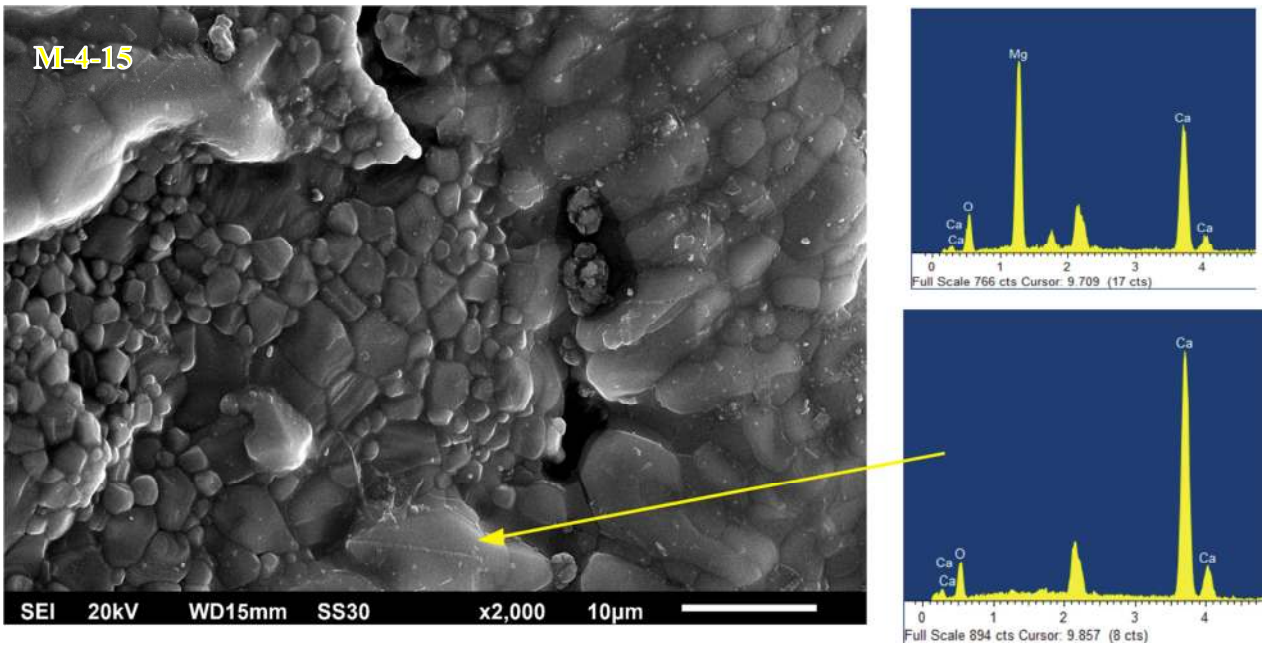
Slika 4.48. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode uz 5% dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1 h i b) 2 h.



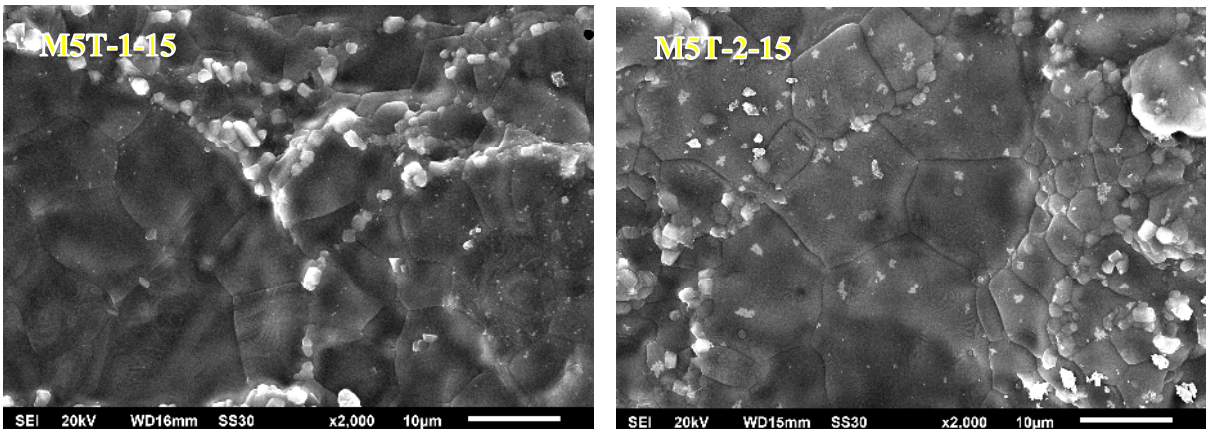
Slika 4.49. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s 5% dodatka TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1400 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4 h).



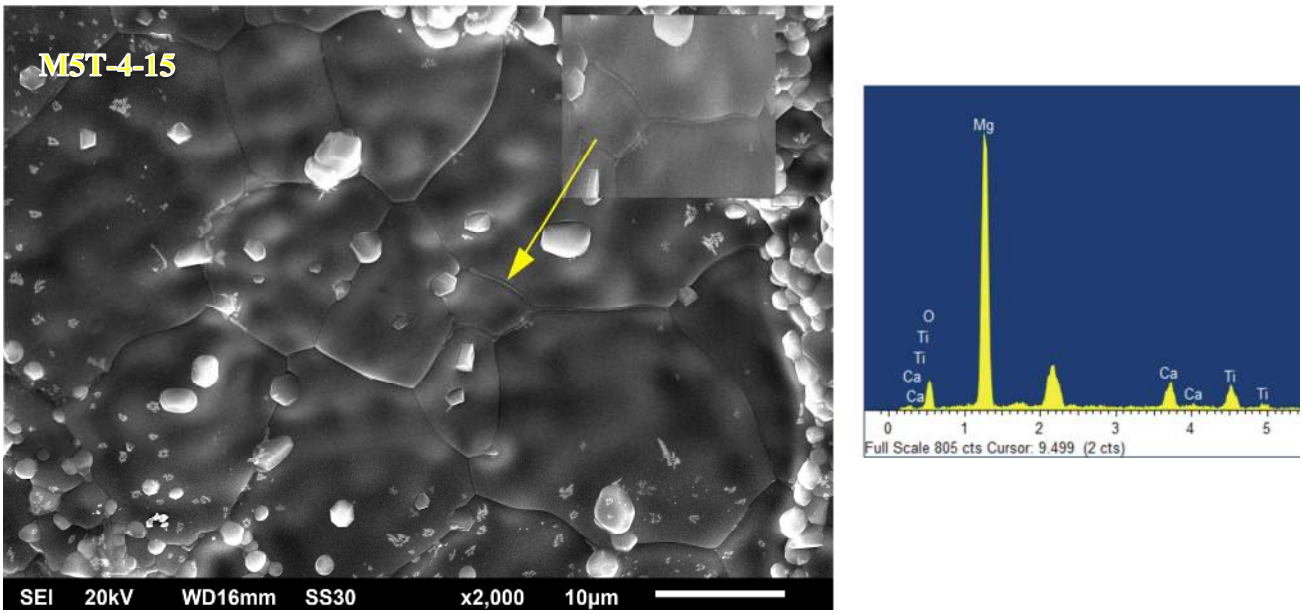
Slika 4.50. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1 h i b) 2 h.



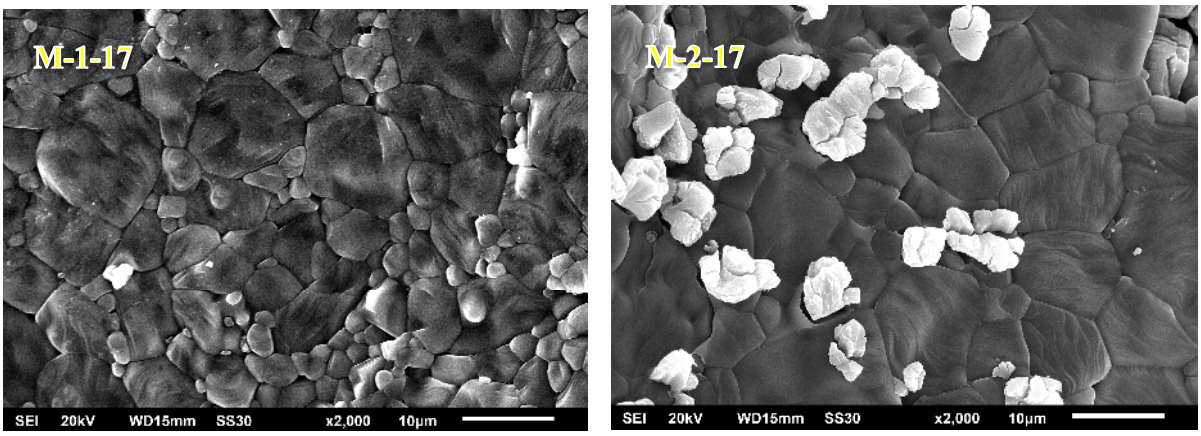
Slika 4.51. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4 h).



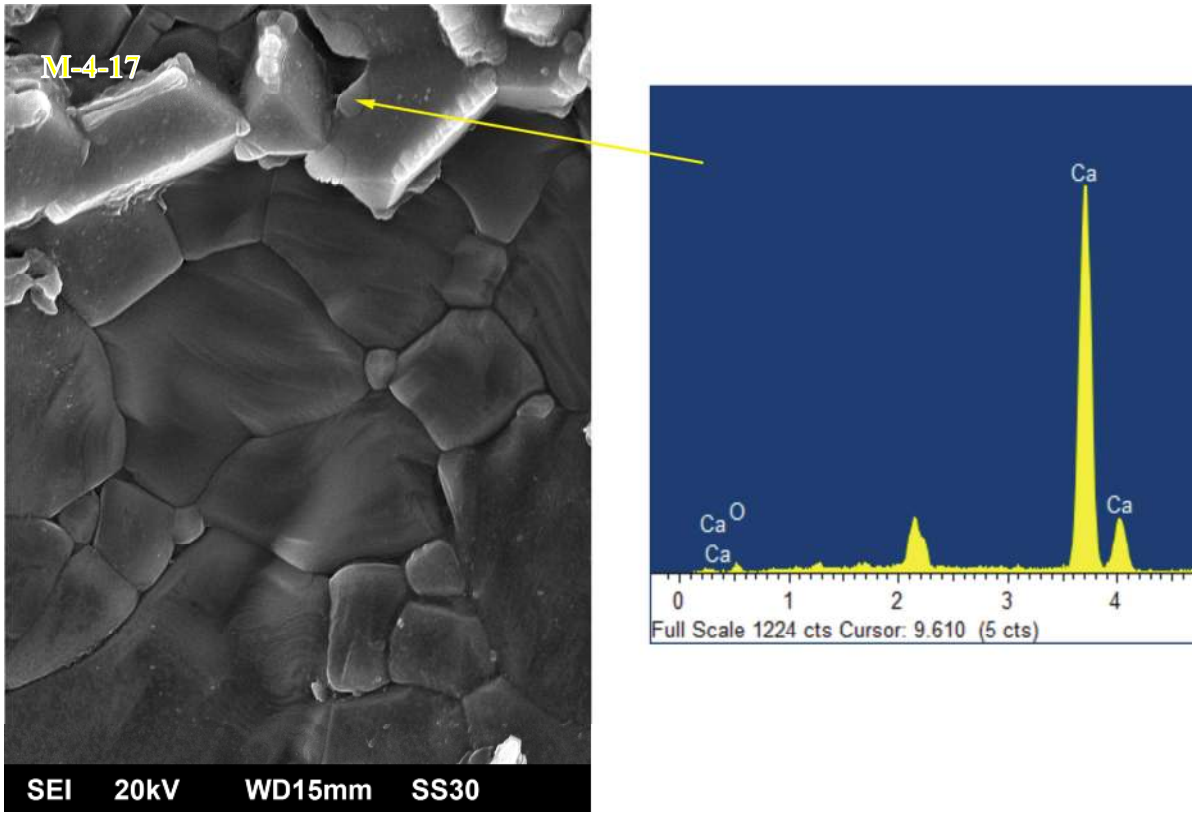
Slika 4.52. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s dodatkom 5% TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1 h i b) 2 h.



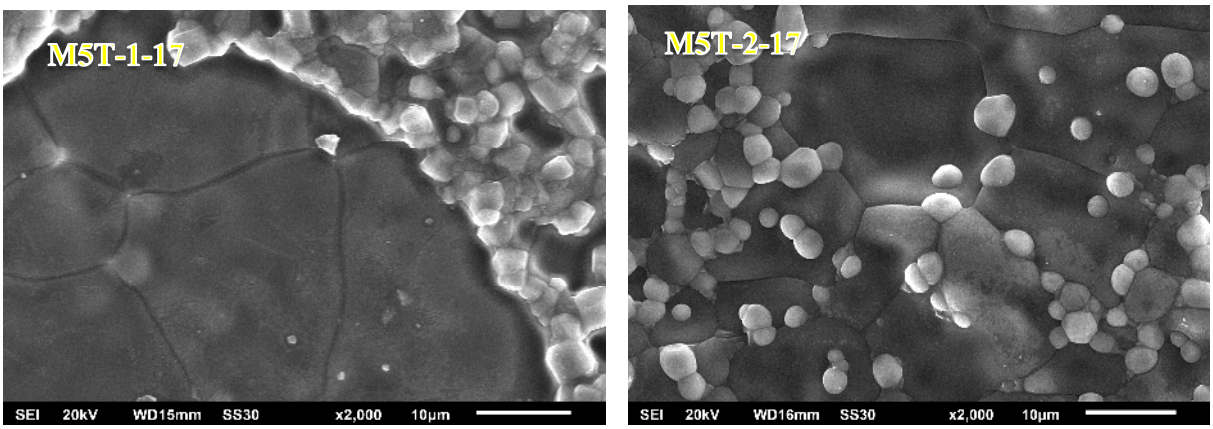
Slika 4.53. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s dodatkom 5% TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1500 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4h).



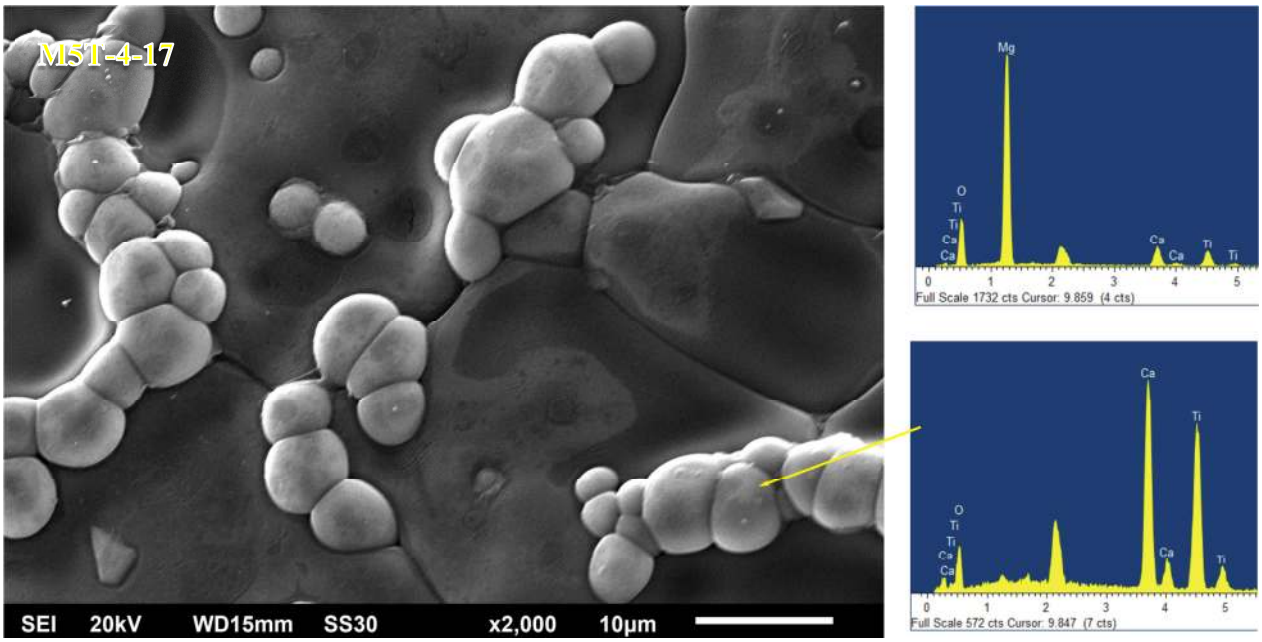
Slika 4.54. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1h i b) 2h.



Slika 4.55. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez dodatka TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4h).



Slika 4.56. SEM snimci uzoraka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s dodatkom 5% TiO_2, sinteriranog pri temperaturi 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja:a) 1h i b) 2h.



Slika 4.57. SEM/EDS snimka uzorka magnezijeva oksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode s dodatkom 5% TiO_2 uz pripadajuću elementarnu analizu karakterističnog područja (t = 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja τ = 4h).

4.5. Definiranje fenomenoloških jednadžbi procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode

Iz rezultata analize sadržaja B_2O_3 i na temelju mikrostrukturne i rendgenske difrakcijske analize definirane su fenomenološke jednadžbe procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode, prema izrazima koji se koriste u termodinamici nepovrativih procesa. Cilj definiranja fenomenoloških jednadžbi je povezivanje svih čimbenika koji utječu na proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode kao i mogućnost kontrole samog procesa.

Istraživanja[89] su pokazala da u prisustvu bora (B_2O_3) i kalcija (CaO) u uzorku magnezijeva oksida dolazi do nastanka jedino dikalcijeva borata, tj. $Ca_2B_2O_5$. U ovom radu količina bora u istraživanim uzorcima magnezijeva oksida jako je mala pa nastanak $Ca_2B_2O_5$ nije moguće detektirati s XRD i SEM/EDS analizom. Na osnovu mikrostrukturne i rendgenske difrakcijske analize utvrđeno je nastajanje $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$. Iz dobivenih rezultata proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode moguće je opisati kroz tri međusobno ovisne reakcije:

$$2\ CaO + B_2O_3 \rightarrow Ca_2B_2O_5 \tag{4.11}$$

$$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3 \tag{4.12}$$

$$2\ MgO + TiO_2 \rightarrow Mg_2TiO_4 \tag{4.13}$$

Na jednadžbe nastajanja $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$ primjenjuju se fenomenološke zavisnosti (2.22), (2.23) i (2.24) te slijedi:

$$J_1 = L_{11} \cdot t' + L_{12} \cdot \tau + L_{13} \cdot \gamma \tag{4.14}$$

$$J_2 = L_{21} \cdot t' + L_{22} \cdot \tau + L_{23} \cdot \gamma \tag{4.15}$$

$$J_3 = L_{31} \cdot t' + L_{32} \cdot \tau + L_{33} \cdot \gamma \tag{4.16}$$

gdje je:

J_1 – udjel isparenog B_2O_3, mas. %

J_2 – udjel proreagiranog CaO s TiO_2, mas. %

J_3 – udjel proreagiranog MgO s TiO_2, mas. %

t' – temperatura izotermnog sinteriranja, ^oC,

τ – vrijeme izotermnog sinteriranja,h,

γ – dodatak TiO_2, mas. %,

$L_{11},\ L_{12},\ L_{13},\ L_{21},\ L_{22},\ L_{23},\ L_{31},\ L_{32}, L_{33}$ – fenomenološki koeficijenti.

Proučava se ovisnost veličina $J_1, J_2\ i\ J_3$ o veličinama $t', \tau\ i\ \gamma$. Funkcije oblika

$$J_1 = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma); J_2 = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma); J_3 = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma)$$

predstavljaju teoretske aproksimacije funkcija $J_1^o, J_2^o\ i\ J_3^o$ dobivenih iz eksperimentalnih podataka. Dakle,

$$J_1^o = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma); J_2^o = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma); J_3^o = \varphi(t',\cdot\tau,\cdot\gamma)$$

gdje je:

J_1^o – ekperimentalni rezultati udjela isparenog B_2O_3, mas.%

J_2^o – ekperimentalni rezultati udjela proreagiranog CaO s TiO_2, mas. %

J_3^o – ekperimentalni rezultati udjela proreagiranog MgO s TiO_2, mas. %

Svrha je matematičkom obradom eksperimentalnih podataka postići što manje odstupanje teorijski pretpostavljenih formula $J_1, J_2\ i\ J_3$ od pripadajućih empirijskih podataka.

U tablici 4.26. prikazane su dobivene vrijednosti $J_1^o, J_2^o\ i\ J_3^o$ za sinterirane uzorke magnezijeva oksida dobivenog 80% tnim taloženjem.

Tablica 4.26. Eksperimentalno dobivene vrijednosti za $J_1^o, J_2^o \; i \; J_3^o$ u ovisnosti o temperaturi (t'), vremenu izotermnog sinteriranja (τ) i dodatku TiO_2 (γ) za sinterirane uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje).

MgO (80% precipitation)										
t / °C	τ / h	MgO + 1% TiO_2			MgO + 2% TiO_2			MgO + 5%TiO_2		
		J_1^o	J_2^o	J_3^o	J_1^o	J_2^o	J_3^o	J_1^o	J_2^o	J_3^o
1400	1	4,40	64,75	0,20	59,11	84,69	0,85	69,17	88,36	3,40
	2	24,52	72,09	0,12	80,72	92,57	0,77	82,63	93,26	3,35
	4	34,38	75,68	0,09	85,01	94,13	0,76	85,54	94,32	3,33
1500	1	47,19	79,39	0,04	85,70	93,26	0,75	87,92	94,06	3,29
	2	50,58	80,61	0,03	89,09	94,48	0,73	90,94	95,15	3,28
	4	55,72	82,46	0	91,84	95,47	0,72	92,69	95,78	3,28
1700	1	58,42	82,46	0	90,78	94,41	0,72	93,70	95,45	3,22
	2	68,33	82,46	0	94,39	95,69	0,70	94,54	95,75	3,22
	4	85,17	82,46	0	95,39	96,05	0,70	96,24	96,36	3,21

Udjel isparenog B_2O_3 (J_1^o) u procesu izotermnog sinteriranja izračunat je iz eksperimentalnih podataka udjela B_2O_3 u sinteriranim uzorcima i udjela B_2O_3 u kalciniranom magnezijevom oksidu. Udjel proreagiranog CaO s TiO_2 (J_2^o) i MgO s TiO_2 (J_3^o) izračunat je na osnovu eksperimentalnih podataka udjela B_2O_3 i stehiometrijskog odnosa kemijskih reakcija (4.11); (4.12); i (4.13).

Radi usklađenosti dobivenih brojčanih izraza uzeto je da je $t' = t \cdot 10^{-2}$, °C.

Fenomenološki koeficijenti $L_{11}, \; L_{12}, \; L_{13}, \; L_{21}, \; L_{22}, \; L_{23}, \; L_{31}, \; L_{32}, L_{33}$ iz jednadžbi (4.14); (4.15); i (4.16) izračunati su primjenom kombinirane metode srednjih vrijednosti s metodom najmanjih kvadrata kompjuterskom obradom (matematički programi Mathcad 2000 i Wolfram Alpha).

Traženi koeficijenti određeni su na osnovu eksperimentalnih podataka prikazanih u tablici 4.26. uzimajući u obzir sljedeće kriterije:

- minimalno odstupanje eksperimentalnih podataka $J_1^o, J_2^o \; i \; J_3^o$ od njihovih teorijskih vrijednosti $J_1, J_2 \; i \; J_3$ prikazanih jednadžbama (4.14); (4.15); i (4.16),
- u proračun se uzimaju srednje vrijednosti $\bar{J_1}, \; \bar{J_2}, \; \bar{J_3}, \; \bar{t'}$ i $\bar{\tau}$ umjesto promjenjivih veličina $J_1, \; J_2, \; J_3, \; t'$ i τ,

- traženi koeficijenti $L_{11},\ L_{12},\ L_{13},\ L_{21},\ L_{22},\ L_{23},\ L_{31},\ L_{32}, L_{33}$ moraju zadovoljiti sljedeće uvjete:

$$L_{11} \geq 0, L_{22} \geq 0, L_{33} \geq 0 \tag{4.17}$$

$$L_{11}, L_{22} - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 \geq 0 \tag{4.18}$$

$$L_{22}, L_{33} - \frac{1}{4}(L_{23} + L_{32})^2 \geq 0 \tag{4.19}$$

$$L_{11}, L_{33} - \frac{1}{4}(L_{13} + L_{31})^2 \geq 0 \tag{4.20}$$

$$L_{12} = L_{21}; L_{13} = L_{31}; L_{23} = L_{32} \tag{4.21}$$

Svakoj eksperimentalnoj vrijednosti $(J_1^o)_{ijk}$, $(J_2^o)_{ijk}$, $(J_3^o)_{ijk}$, odgovara teorijska vrijednost oblika :

$$(J_1)_{ijk} = L_{11} \cdot t'_i + L_{12} \cdot \tau_j + L_{13} \cdot \gamma_k \tag{4.22}$$

$$(J_2)_{ijk} = L_{21} \cdot t'_i + L_{22} \cdot \tau_j + L_{23} \cdot \gamma_k \tag{4.23}$$

$$(J_3)_{ijk} = L_{31} \cdot t'_i + L_{32} \cdot \tau_j + L_{33} \cdot \gamma_k \tag{4.24}$$

gdje je : i = 1,2 i 3,
j = 1,2 i 3,
k = 1,2 i 3.

Uvrštavanjem srednjih vrijednosti u izraze (4.22), (4.23) i (4.24) slijedi:

$$(\overline{J_1}) = L_{11} \cdot \overline{t'} + L_{12} \cdot \bar{\tau} + L_{13} \cdot \bar{\gamma} \tag{4.25}$$

$$(\overline{J_2}) = L_{21} \cdot \overline{t'} + L_{22} \cdot \bar{\tau} + L_{23} \cdot \bar{\gamma} \tag{4.26}$$

$$(\overline{J_3}) = L_{31} \cdot \overline{t'} + L_{32} \cdot \bar{\tau} + L_{33} \cdot \bar{\gamma} \tag{4.27}$$

Iz navedenih jednadžbi proizlazi:

$$L_{11} = \frac{\overline{J_1} - L_{12}\cdot\bar{\tau} - L_{13}\cdot\bar{\gamma}}{\bar{t'}} \tag{4.28}$$

$$L_{22} = \frac{\overline{J_2} - L_{12}\cdot\bar{t'} - L_{23}\cdot\bar{\gamma}}{\bar{\tau}} \tag{4.29}$$

$$L_{33} = \frac{\overline{J_3} - L_{13}\cdot\bar{t'} - L_{23}\cdot\bar{\tau}}{\bar{\gamma}} \tag{4.30}$$

Uvrštavanjem jednadžbi (4.28), (4.29) i (4.30) u uvjete (4.18), (4.19) i (4.20) proizlaze dvostruka rješenja za navedene koeficijente:

$$L_{12} = \frac{\overline{J_1}\cdot\overline{J_2}}{\overline{J_1}\cdot\bar{t'} + \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} - \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}}; \quad L_{23} = \frac{\overline{J_2}\cdot\overline{J_3}}{-\overline{J_1}\cdot\bar{t'} + \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} + \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}};$$

$$L_{13} = \frac{\overline{J_1}\cdot\overline{J_3}}{\overline{J_1}\cdot\bar{t'} - \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} + \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}} \tag{4.31}$$

i/ili

$$L_{12} = \frac{\overline{J_1}\cdot\overline{J_2}}{\overline{J_1}\cdot\bar{t'} + \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} + \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}}; \quad L_{23} = \frac{\overline{J_2}\cdot\overline{J_3}}{\overline{J_1}\cdot\bar{t'} + \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} + \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}};$$

$$L_{13} = \frac{\overline{J_1}\cdot\overline{J_3}}{\overline{J_1}\cdot\bar{t'} + \overline{J_2}\cdot\bar{\tau} + \overline{J_3}\cdot\bar{\gamma}} \tag{4.32}$$

Zamjenom teorijskih srednjih vrijednosti s $\overline{J_1}$, $\overline{J_2}$ i $\overline{J_3}$ s eksperimentalnim srednjim vrijednostima $\overline{J_1^o}$,$\overline{J_2^o}$ i $\overline{J_3^o}$ slijedi;

$$L_{12} = \frac{\overline{J_1^o}\cdot\overline{J_2^o}}{\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}+\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}-\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}}; \qquad L_{23} = \frac{\overline{J_2^o}\cdot\overline{J_3^o}}{-\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}+\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}+\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}};$$

$$L_{13} = \frac{\overline{J_1^o}\cdot\overline{J_3^o}}{\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}-\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}+\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}} \tag{4.33}$$

i/ili

$$L_{12} = \frac{\overline{J_1^o}\cdot\overline{J_2^o}}{\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}+\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}+\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}}; \quad L_{23} = \frac{\overline{J_2^o}\cdot\overline{J_3^o}}{\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}+\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}+\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}};$$

$$L_{13} = \frac{\overline{J_1^o}\cdot\overline{J_3^o}}{\overline{J_1^o}\cdot\overline{t'}+\overline{J_2^o}\cdot\overline{\tau}+\overline{J_3^o}\cdot\overline{\gamma}} \tag{4.34}$$

Nakon uvrštavanja L_{12}, L_{23} i L_{13} u jednadžbe (4.22), (4.23) i (4.24) koeficijenti L_{11}, L_{22} i L_{33} određeni su iz uvjeta minimalnosti suma S_1, S_2 i S_3:

$$S_1 = \sum_{\substack{i=1,2,3\\ j=1,2,3\\ k=1,2,3}} \left[(J_1^o)_{ijk} - (J_1)_{ijk}\right]^2 \tag{4.35}$$

$$S_2 = \sum_{\substack{i=1,2,3\\ j=1,2,3\\ k=1,2,3}} \left[(J_2^o)_{ijk} - (J_2)_{ijk}\right]^2 \tag{4.36}$$

$$S_3 = \sum_{\substack{i=1,2,3\\ j=1,2,3\\ k=1,2,3}} \left[(J_3^o)_{ijk} - (J_3)_{ijk}\right]^2 \tag{4.37}$$

tj. iz uvjeta:

$$\frac{dS_1}{dL_{11}} = 0;\ \frac{dS_2}{dL_{22}} = 0;\ \ i\ \frac{dS_3}{dL_{33}} = 0 \tag{4.38}$$

Iz navedenih izraza dobivaju se koeficijenti L_{11}, L_{22} i L_{33}:

$$L_{11} = \frac{\sum_{i,j,k}\left((J_1^o)_{ijk} \cdot t'_i\right) - L_{12} \cdot \sum_{i,j,k} \left(t'_i \cdot \tau_j\right) - L_{13} \cdot \sum_{i,j,k} \left(t'_i \cdot \gamma_k\right)}{\sum_{i,j,k}(t'_i)^2} \quad (4.39)$$

$$L_{22} = \frac{\sum_{i,j,k}\left((J_2^o)_{ijk} \cdot \tau_j\right) - L_{12} \cdot \sum_{i,j,k} \left(t'_i \cdot \tau_j\right) - L_{23} \cdot \sum_{i,j,k} \left(\tau_j \cdot \gamma_k\right)}{\sum_{i,j,k}\left(\tau_j\right)^2} \quad (4.40)$$

$$L_{33} = \frac{\sum_{i,j,k}\left((J_3^o)_{ijk} \cdot \gamma_k\right) - L_{13} \cdot \sum_{i,j,k} \left(t'_i \cdot \gamma_k\right) - L_{23} \cdot \sum_{i,j,k} \left(\tau_j \cdot \gamma_k\right)}{\sum_{i,j,k}(\gamma_k)^2} \quad (4.41)$$

gdje su koeficijenti L_{12}, L_{23} i L_{13} određeni izrazima (4.33) i/ili (4.34).

S obzirom na dobivena dvostruka rješenja fenomenoloških koeficijenata dobivene su i dvostruke jednadžbe za J_1, J_2 *i* J_3 prikazane u tablici 4.27.

Tablica 4.27. Fenomenološke jedandžbe za J_1, J_2 *i* J_3 s izračunatim fenomenološkim koeficijentima u ovisnosti o temperaturi (t'), vremenu izotermnog sinteriranja (τ) i dodatku TiO_2 (γ) za sinterirane uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje).

REZULTAT	**Fenomenološke jednadžbe MgO (80%-tno taloženje)**	**Relativna pogreška / %**
1.	$J_1 = 1{,}625 \cdot t' + 4{,}707 \cdot \tau + 0{,}126 \cdot \gamma$	0,69
	$J_2 = 4{,}707 \cdot t' + 7{,}781 \cdot \tau - 0{,}144 \cdot \gamma$	0,12
	$J_3 = 0{,}126 \cdot t' - 0{,}144 \cdot \tau + 0{,}153 \cdot \gamma$	6,40
2.	$J_1 = 1{,}626 \cdot t' + 4{,}676 \cdot \tau + 0{,}089 \cdot \gamma$	0,69
	$J_2 = 4{,}676 \cdot t' + 7{,}774 \cdot \tau + 0{,}101 \cdot \gamma$	0,12
	$J_3 = 0{,}089 \cdot t' + 0{,}101 \cdot \tau + 0{,}153 \cdot \gamma$	6,20

U tablici 4.28. prikazane su fenomenološke jednadžbe u obliku sila prema izrazima (2.32), (2.33) i (2.34) gdje su fenomenološki koeficijenti $K_{i,j}$ (i, j = 1,2,3) izračunati iz izraza (2.35), (2.36) i (2.37).

Tablica 4.28. Fenomenološke jedandžbe za t', τ *i* γ s izračunatim fenomenološkim koeficijentima u ovisnosti o J_1, J_2 *i* J_3 za sinterirane uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje).

REZULTAT	**Fenomenološke jednadžbe MgO (80%-tno taloženje)**
1.	$t' = -0{,}656 \cdot J_1 + 0{,}414 \cdot J_2 + 0{,}928 \cdot J_3$
	$\tau = 0{,}414 \cdot J_1 - 0{,}131 \cdot J_2 - 0{,}463 \cdot J_3$
	$\gamma = 0{,}928 \cdot J_1 - 0{,}463 \cdot J_2 + 5{,}325 \cdot J_3$
2.	$t' = -0{,}839 \cdot J_1 + 0{,}503 \cdot J_2 + 0{,}155 \cdot J_3$
	$\tau = 0{,}503 \cdot J_1 - 0{,}171 \cdot J_2 - 0{,}179 \cdot J_3$
	$\gamma = 0{,}155 \cdot J_1 - 0{,}179 \cdot J_2 + 6{,}561 \cdot J_3$

5. RASPRAVA

Istraživanja su provedena s ciljem poboljšanja tehnološkog procesa dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja s dolomitnim vapnom.

Dosadašnja istraživanja[20,35] ukazala su da dodatak manje količine taložnog sredstva od stehiometrijski potrebne količine u procesu taloženja magnezijeva hidroksida iz morske vode ima niz prednosti. Nestehiometrijskim načinom taloženja dolazi do opadanja koagulacijske stabilnosti promatranog koloidnog sustava, smanjenja elektrokinetičkog ζ-potencijala te bržeg postizanja izoelektrične točke (ζ = 0) što utječe na povećanje brzine sedimentacije, a time i povećanje kapaciteta taložnika.

Istraživanja[22,26,36,57-60,71-74] su također pokazala da nestehiometrijskim načinom taloženja dolazi do smanjenja pH vrijednosti suspenzije magnezijeva hidroksida što uzrokuje veću adsorpciju bora na talog magnezijeva hidroksida dok se sadržaj kalcija smanjuje. Bor, u obliku nedisocirane ortoboratne kiseline (H_3BO_3) i dihidrogen boratnog iona ($H_2BO_3^-$), potječe iz morske vode (4,4 mg dm^{-3})[4] i predstavlja značajno onečišćenje sinteriranog magnezijeva oksida u obliku B_2O_3. Obzirom da je nedostatak nestehiometrijskog načina taloženja povećani udjel B_2O_3 u konačnom produktu u radu je detaljno istražen način obrade taloga magnezijeva hidroksida kod različitih uvjeta rada u svrhu iznalaženja optimalnog načina ispiranja.

Također u svrhu dobivanja što kvalitetnijeg sinteriranog magnezijeva oksida, detaljno su se istraživale polazne sirovine, tj. morska voda (s lokacije Oceanografskog instituta u Splitu) i dolomit (s lokacije Đipalo–Sinj).

Razultati kemijske analize morske vode prikazani su u tablici 4.1 te ukazuju da se morska voda može ekonomično upotrijebiti za dobivanje magnezijeva hidroksida jer se u njoj nalazi više od 0,13 mas. % magnezija.

Kvaliteta dolomita ima značajan utjecaj na onečišćenje taloga magnezijeva hidroksida kao i konačnog proizvoda MgO te je stoga potrebno utvrditi njegove fizikalno-kemijske karakteristike. Pri upotrebi dolomita kao taložnog sredstva potrebno je koristiti izuzetno čisti dolomit (< 2,5% nečistoća i > 97,5% MgO and CaO). Prema N. Hesman[12] gornja granica onečišćenja kalciniranog dolomita ili dolomitnog vapna je 0,2 mas. % SiO_2, 0,1 mas. % Al_2O_3 i 0,1 mas. % Fe_2O_3. Karakterizacija uzorka dolomita izvršena je primjenom klasične kemijske analize, toplinske TG/DTG-DTA, granulometrijske, FTIR i SEM/EDS analize.

Kemijski sastav dolomita i dolomitnog vapna (Tablica 4.2) određivao se kompleksometrijskom (CaO, MgO, Fe_2O_3 i Al_2O_3) i gravimetrijskom (SiO_2) metodom. Iz kemijske analize vidljivo je da su glavne komponente dolomita CaO (31,07 mas. %) i MgO

(21,42 mas. %), a sadržaj primjesa nije značajnije izražen (Al_2O_3 = 0,0487 mas. %, Fe_2O_3 = 0,0371 mas. % i SiO_2 = 0,057 mas. %). Žarenjem dolomita dobiva se dolomitno vapno koje se koristi kao taložno sredstvo za dobivanje magnezijeva oksida iz morske vode. Kemijski sastav dolomitnog vapna preračunat je iz sastava dolomita te gubitka žarenja 47,27 %. Dobra kemijska kvaliteta dolomitnog vapna (59,03 mas. % CaO i 40,69 mas. % MgO) uz niski sadržaj primjesa (SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3) doprinosi kvalitetnijem konačnom produktu, tj. sinteriranom magnezijevom oksidu iz morske vode.

Dolomit je također podvrgnut TG/DTG-DTA toplinskoj analizi (Slika 4.1 i 4.2), koja istovremeno prati promjenu mase i temperature tvari kao posljedicu toplinske razgradnje tvari uslijed zagrijavanja ovisno o atmosferi (struja zraka i/ili struja zraka + CO_2) i temperaturnom programu zagrijavanja (30 – 1000 ^oC; 20 ^oC/min.). Gubitak mase kao posljedica razgradnje dolomita s pripadajućim temperaturnim intervalima prikazani su u tablici 4.3. Iz rezultata termogravimetrijske analize (slika 4.1.) vidljivo je da se toplinska razgradnja dolomita u atmosferi zrak + CO_2 može definirati preko tri temperaturna područja.

U području 415 – 706 ^oC dolazi do raspada finijih čestica dolomita uz zaostajanje kalcijeva karbonata ($CaCO_3$) i nastajanje magnezijeva oksida (MgO), uz ukupni gubitak mase 6,4%. U drugoj fazi dolazi do raspada glavnine dolomita između 706 – 824 ^oC (reakcija 5.1.), uz gubitak mase od 22,1% i vjerojatno nastavak raspada finijih čestica (reakcija 5.2.). U ovom temperaturnom području ipak se cijeli dolomit nije raspao jer se nalazi u malim količinama do oko 900 ^oC. U zadnjem temperaturnom području (824 – 897 ^oC) dolazi do potpunog raspadanja $CaCO_3$ koji prelazi u CaO, uz gubitak mase od 22,7%. Iz dobivenih rezultata slijedi da se u atmosferi zraka + CO_2 dolomit raspada preko dvije reakcije.[13,14,90]

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2 \qquad (5.1)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (5.2)$$

Prva reakcija odvija se u temperaturnom području između 550 – 765 ^oC te su faze nastale ovom reakcijom stabilne do 900 – 910 ^oC. Zatim slijedi druga reakcija, tj. reakcija raspada kalcijeva karbonata, koja je potpuna u području 950 – 960 ^oC.

Toplinska razgradnja dolomita u atmosferi zraka (Slika 4.2) također se odvija preko navedenog mehanizma. U struji zraka reakcije su temperaturno znatno bliže jedna drugoj tako da se one u velikoj mjeri preklapaju što je vidljivo iz samo jednog pika na DTG krivulji. Ova razgradnja može se podijeliti na dva područja. U području 421 – 657 ^oC uočava se spori i mali

gubitak mase od 5,3%. U drugom području 657 - 840 ^{o}C dolazi do brze reakcije raspadanja dolomita, a ukupni gubitak mase iznosi 45,5%. Ovom razgradnjom se iz dolomita dobiva CaO i MgO uz istovremeno zaostajanje $CaCO_3$. Kalcijev karbonat se počinje smanjivati i potpuno nestaje pri temperaturi 780 ^{o}C. Toplinska razgradnja dolomita u struji zraka[13,14,90] može se prikazati reakcijama:

$$2CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CaO + 2MgO + 3CO_2 \qquad (5.3)$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (5.4)$$

koje se istovremeno odvijaju. Iz razlike toplinske razgradnje dolomita u atmosferi zraka + CO_2 i zraka te uz pripadajuće gubitke mase u određenom temperaturnom intervalu određen je sadržaj glavnih komponenti u dolomitu (Tablica 4.4.). Rezultati TG/DTG-DTA toplinske analize potvrđuju sastav dolomita i dolomitnog vapna dobiven kemijskom analizom (Tablica 4.2.). Također na osnovu provedene karakterizacije može se zaključiti da je proces kalcinacije ili toplinski raspad dolomita u atmosferi zraka potpun do 950 ^{o}C te nema zaostajanja karbonata u dolomitnom vapnu. Zaostajanje karbonata može uzrokovati onečišćenje konačnog magnezijeva oksida s CaO (svaki 0,1 mas. % CO_2 uzrokuje onečišćenje s 0,13 mas. % CaO).[12]

Karakterizacija dolomita također je provedena i primjenom FTIR analize. Prema literaturnim podacima[13,14,91] dolomit pokazuje karakteristične FTIR apsorpcijske vrpce kod 3020, 2626 i 730 cm^{-1} te se ove vrijednosti koriste za brzu identifikaciju dolomita. FTIR vrpce kod 1443, 882 i 728 cm^{-1} ukazuju na prisustvo aniona CO_3^{2-} u strukturi dolomita.

Rezultati FTIR analize dolomita (Slika 4.3) potvrđuju da se radi o dolomitu ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), a karakteristične apsorpcijske vrpce uočene su kod 2524,69; 1821,68; 880,82 i 728,97 cm^{-1}. Također se uočava vrpca kod 3423,59 cm^{-1} koja ukazuje da je u uzorku prisutna vezana voda. Rezultati FTIR analize dolomitnog vapna ($CaO \cdot MgO$) dobivenog žarenjem dolomita pri 950 ^{o}C ukazuju da dolazi do potpunog raspada $CaCO_3$ na CaO i CO_2, budući su karakteristične FTIR vrpce uočene kod 875,81 i 1418,40 cm^{-1}. Uočava se karakteristična FTIR vrpca i kod 551,06 cm^{-1} što ukazuje da je u uzorku prisutan MgO. Uočene vrpce kod 3645,05 i 875,81 cm^{-1} ukazuju na nastajanje $Ca(OH)_2$.

Granulometrijska analiza dolomita obrađena je kumulativnom funkcijom raspodjele $Q_3(x)$ (Slika 4.4). Iz krivulje kumulativne učestalosti koja se temelji na kumulativnoj metodi prosijanog uočljivo je koliki postotak od mase cijelog uzorka ima manji promjer od jednog niza frakcija čestica (0,200 ─ 0,045 mm). Iz krivulje kumulativne učestalosti koja se temelji

na kumulativnoj metodi ostatka uočljivo je koliki postotak od mase cijelog uzorka ima veći promjer od jednog niza frakcija čestica. Unošenjem kumulativnih udjela čestica manjih od oznake finoće sita, $Q_3(x)$ u predložak LN-funkcije dobivena je nelinearna ovisnost pa je potreban razvoj dvoparametarske LN-funkcije u četveroparametarsku, koja je određena veličinama minimalne odnosno maksimalne čestice, tj. $x_{min} \leq x \leq x_{max}$. Stoga je potrebno izvršiti transformaciju LN-funkcije raspodjele. Minimalna veličina čestica iznosi 0,0225 mm, dok maksimalna veličina čestica iznosi 0,180 mm. Dakle, granični uvjeti koji proizlaze iz stvarnog stanja sustava su $0{,}0225 \leq x \leq 0{,}180$. Ostale granulometrijske karakteristike prikazane su u tablici 4.5. Dobiveni rezultati ukazuju da parametar raspodjele LN-funkcije (σ_{log}) iznosi 0,561, median raspodjele, tj. veličina čestica od kojih je 50% manjih u sustavu ($x^*_{g,f,50,3}$) iznosi 0,067 mm te da srednji maseni promjer čestice ($\overline{x}_{m,r}$) iznosi 0,150 mm. Specifična površina jedinice mase, S_m, određena je također korištenjem predloška LN-funkcije raspodjele i iznosi 68,69 m^2kg^{-1}.

Promjene u morfologiji dolomita vidljive su na SEM snimkama (Slika 4.5 i 4.6). Promjene u veličini, obliku i distribuciji mikrokristala rezultat su raspada dolomita pri visokim temperaturama. EDS analiza potvrđuje rezultate TG/DTG-DTA i FTIR analize, tj. kemijski sastav dolomita i potpuni raspad karbonata pri 950 ^oC. Uočeni pikovi ukazuju na glavne elemente Mg, Ca i O što potvrđuje čistoću dolomita. Na temelju kemijskih, mineraloških i granulometrijskih karakteristika dolomitno vapno dobiveno kalcinacijom dolomita (s lokacije Đipalo-Sinj) može se koristiti kao taložno sredstvo za dobivanje magnezijeva hidroksida iz morske vode.

Nakon detaljne analize polaznih sirovina izvršeno je nestehiometrijsko (80 %-tno) taloženje, a dobiveni talog $Mg(OH)_2$ ispire se u cilju uklanjanja adsorbiranog bora te odstranjivanja ostatka neizreagiranog $Ca(OH)_2$ i drugih kalcijevih i natrijevih soli. Bor negativno utječe na mehaničku otpornost i modul elastičnosti vatrostalnih materijala stoga ga je potrebno odstraniti. Prema N. Hesmanu[12] gornja granica onečišćenja vatrostalnog materijala ne bi trebala biti iznad 0,05 mas. %.

Istraživanja [58,59,71,73] ukazuju na prednost primjene sredstva za ispiranje povećane pH vrijednosti. U postupku ispiranja magnezijeva hidroksida zaluženom destiliranom vodom pH = 12,50 smanjuje se sadržaj B_2O_3 u uzorcima MgO (80% -tno taloženje) od početnih 0,200 mas. % na 0,069 mas. %, tj. sadržaj B_2O_3 smanjio se za 66%. Ispiranje vodovodnom vodom ili zaluženom vodovodnom vodom učinkovitije je od ispiranja taloga magnezijeva hidroksida destiliranom ili zaluženom destiliranom vodom, ali takav način ispiranja uzrokuje

povećanje udjela CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu, koji u tom slučaju iznosi i do 5,52 mas. %.[74]

Zato je od interesa naći najbolje sredstvo za ispiranje kao i redoslijed korištenja te odrediti minimalni broj ispiranja kako u postupku dekantacije tako i u postupku ispiranja na filter papiru. Na taj način definirao bi se optimalni način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida kojim će se smanjiti kako sadržaj B_2O_3 tako i sadržaj CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu. S ciljem iznalaženja optimalnog sredstva za ispiranje pripremljeno je 55 uzoraka MgO (80%-tno taloženje).

Pripremljeni uzorci međusobno se razlikuju po načinu i broju ispiranja taloga magnezijeva hidroksida, tj. po redoslijedu korištenja sredstva za ispiranje. Primijenjeni uvjeti rada pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida i kemijski sastav kalciniranog magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) s obzirom na CaO i B_2O_3 prikazani su u tablicama 4.6. – 4.12. Magnezijev oksid dobiven nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja sadrži povećani sadržaj B_2O_3 koji iznosi 0,2735 mas. %, a također i povećani sadržaj CaO koji iznosi 2,790 mas. %, ukoliko nije izvršeno ispiranje taloga magnezijeva hidroksida (uzorak 5).

Rezultati ispitivanja prikazani u tablici 4.6. i na slici 4.7. pokazuju da primjenom sredstva za ispiranje povećane pH vrijednosti dolazi do značajnog smanjenja sadržaja B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu. Što je veći pH sredstva za ispiranje to je i veće smanjenje udjela B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida. Ukoliko se primijeni višekratno ispiranje (5 puta) destiliranom vodom (pH = 5,95) i u postupku dekantacije i u postupku na filter papiru udjel B_2O_3 u uzorku 1 iznosi 0,200 mas. %, tj. smanjio se za oko 26,87% u odnosu na sadržaj B_2O_3 u neispranom uzorku (uzorak 5). Korištenjem zalužene destilirane vode pH vrijednosti 11,00 udjel B_2O_3 (uzorak 2) smanjuje se za dodatna 33,5% u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorku 1, odnosno za oko 51,37% u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorku 5. Povećanjem pH vrijednosti sredstva za ispiranje na 12,50 udjel B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu iznosi 0,078 mas. %, tj. smanji se za oko 71,48% u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorku 5. Primjena zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 može se smatrati učinkovitim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije. Primjena reciklirane zalužene vode pH vrijednosti 12,50 također doprinosi vidljivom smanjenju udjela B_2O_3 u magnezijevu oksidu, tj. udjel B_2O_3 smanjio se za oko 59,42% u odnosu na udjel B_2O_3 u neispranom uzorku (uzorak 5). Ovim načinom ispiranja sadržaj CaO smanjuje se za svega 16,49% u odnosu na sadržaj CaO u neispranom uzorku (2,790 mas. %). Stoga primjena reciklirane zalužene destilirane vode nije u potpunosti učinkovita kao način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida.

Stoga su daljnja istraživanja ispiranja taloga u potupku dekantacije (Tablica 4.7.; Slika 4.8.) provedena samo sa zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, gdje se broj ispiranja povećavao od jednokratnog (uzorak 6) do višekratnog (uzorci 7 do 10). Rezultati istraživanja ukazuju da višekratno ispiranje u postupku dekantacije nije potrebno povećavati iznad tri puta, obzirom da ne doprinosi daljnjem smanjenju udjela B_2O_3 u uzorcima. Vidljivo je da trokratnim ispiranjem zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 u postupku dekantacije udjel B_2O_3 u kalciniranom magnezijevom oksidu iznosi 0,145 mas. %, tj. smanjio se za oko 47% u odnosu na udjel B_2O_3 u neispranom uzorku.

Iz navedenog slijedi da bi u postupku dekantacije bilo svrsishodnije primijeniti kombinirani način ispiranja, tj. da se nakon trokratnog ispiranja zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 nastavi s jednokratnim (3+1) i/ili dvokratnim (3+2) ispiranjem svježom destiliranom vodom (uzorci 11 do 14). Rezultati ispitivanja ukazuju (Slika 4.8) da je bolje primijeniti kombinirani postupak (3+2) u odnosu na kombinirani postupak (3+1) jer se u tom slučaju (uzorak 12) udjel B_2O_3 smanji za 52,8% u odnosu na udjel B_2O_3 u neispranom uzorku (uzorak 5). Također vidljivo je da i pH svježe destilirane vode utječe na postignute rezultate.

Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 4.7. proizlazi da nije dovoljno ispirati uzorak magnezijeva hidroksida samo u postupku dekantacije, već da treba nastaviti ispiranje i nakon filtriranja na filter papiru. U tablici 4.8. prikazani su postignuti rezultati kemijskog sastava kalciniranog magnezijeva oksida s obzirom na CaO i B_2O_3 nakon ispiranja uzoraka magnezijeva hidroksida kombiniranim načinom (3+2) u postupku dekantacije, tj. 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, a potom 2 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,55 (uzorak 15), pH vrijednosti 6,18 (uzorak 16) i pH vrijednosti 6,74 (uzorak 17). Uzorci 15 – 17 su nakon ispiranja dekantacijom nastavljeni višekratno ispirati (5 puta) i na filter papiru sa svježom destiliranom vodom odgovarajuće pH vrijednosti. Rezultati pokazuju (Slika 4.8) da se udjel B_2O_3 snizio od 52,1% (uzorak 15) do 57,6% (uzorak 17), a također nastavak višekratnog ispiranja svježom destiliranom vodom na filter papiru doprinosi smanjenju udjela CaO u granicama od 25,1% (uzorak 15) do 31,9% (uzorak 17). Ukoliko se nakon kombiniranog načina ispiranja (3+2) u postupku dekantacije nastavi višekratno ispiranje na filter papiru (3, 4 i 5 puta) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 (uzorci 18 – 20) vidljivo je da višekratno ispiranje na filter papiru ne doprinosi daljnjem smanjenju udjela B_2O_3 u ispitivanim uzorcima. Primjenom zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 pri višekratnom ispiranju na filter papiru sadržaj CaO u ispitivanim uzorcima se smanjuje za samo 7,17%, tj. neznatno se smanjuje u odnosu na sadržaj CaO u neispranom uzorku (2,790 mas. %).

Iz postignutih rezultata uočljivo je da bi pri primjeni zaluženе destilirane vode pH vrijednosti 12,50 pri ispiranju na filter papiru također trebalo primijeniti kombinirani postupak. Stoga je nakon ispiranja taloga magnezijeva hidroksida kombiniranim načinom (3+2) u postupku dekantacije, istraživan i kombinirani način ispiranja (2+2) i (2+3) na filter papiru (Tablica 4.9.), koristeći u prvim fazama ispiranja i na filter papiru zaluženu destiliranu vodu pH vrijednosti 12,50, a potom svježu destiliranu vodu pH vrijednosti 5,47 (uzorci 21 i 22) odnosno pH vrijednosti 6,18 (uzorak 23). Rezultati ukazuju da je primjena kombiniranog načina (2+3) na filter papiru učinkovitija u odnosu na kombinirani način (2+2). Također, primjena svježe destilirane vode pH vrijednosti 6,18 nakon višekratnog ispiranja (3 puta u postuku dekantacije i 2 puta u postupku na filter papiru) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 (uzorak 23) ukazuje da se u tom slučaju udjel B_2O_3 u kalciniranom magnezijevom oksidu snizio za oko 77,3%, dok se udjel CaO snizio za oko 47,3% u odnosu na sadržaj B_2O_3 i CaO u neispranom uzorku (Slika 4.8.). Kombinirana primjena zaluženе destilirane vode pH vrijednosti 12,50 i svježe destilirane vode pH vrijednosti 6,18 u postupku dekantacije (3+2) i u postupku na filter papiru (2+3) omogućava smanjenje udjela B_2O_3 u uzorcima MgO (80 %-tno taloženje) u granicama od 0,2735 mas. % do 0,062 mas. % te smanjenje udjela CaO u granicama od 2,790 mas. % do 1,47 mas. %.

Primjena sredstva za ispiranje povećane pH vrijednosti u prvim fazama procesa ispiranja u postupku dekantacije i na filter papiru povoljno djeluje na smanjenje sadržaja bora adsorbiranog na talog magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode najvjerojatnije jer utječe na disocijaciju ortoboratne kiseline, dakle i na koncentraciju $H_2BO_3^-$, HBO_3^{2-} i BO_3^{3-} iona u otopini, a time i na međuionsku interakciju. Iako se takvom provedbom procesa stvara mogućnost adsorpcije ionskih oblika bora, do toga ipak ne dolazi. Pri povećanoj pH vrijednosti sredstva za ispiranje OH^- ioni, koji su prisutni u suvišku, prvi se adsorbiraju na talog sprječavajući na taj način onečišćenje MgO borom.

S obzirom da B_2O_3 reagira s kalcij silikatnim fazama prisutnim u vatrostalnom magnezijevom oksidu važnije je prvo smanjiti CaO u talogu $Mg(OH)_2$. Primjena sredstva za ispiranje povećane pH vrijednosti u prvim fazama procesa ispiranja u postupku dekantacije i na filter papiru ne djeluju povoljno na smanjenje sadržaja kalcijeva oksida u uzorcima jer je njegova stabilnost povećana pri visokim pH. Stoga su se daljnja istraživanja provodila ispiranjem uzoraka sa svježom destiliranom vodom u prvim fazama procesa, tj. u procesu dekantacije.

Rezultati ispiranja taloga magnezijeva hidroksida samo u postupku dekantacije prikazani su u tablici 4.10 pri čemu se broj ispiranja destiliranom vodom pH vrijednosti: 6,26;

6,57; 6,76; 5,87 povećavao od jednokratnog (uzorak 24) do višekratnog (2 do 5 puta) (uzorci 25 – 30). Također je primijenjen i kombinirani način ispiranja (4+2), (3+1) i (3+2) gdje je u prvim fazama procesa ispiranja korištena destilirana voda različitih pH vrijednosti, a zatim zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 (uzorci 31-34).

Rezultati ispitivanja ukazuju da višekratno ispiranje destiliranom vodom u prvim fazama postupka dekantacije značajnije utječe na smanjenje sadržaja CaO u ispitivanim uzorcima (uzorci 26, 29, 30) te da postignuti rezultati ovise o pH vrijednosti korištene destilirane vode. Iz rezultata se može uočiti da se sadržaj CaO u ispitivanim uzorcima smanjuje ukoliko je pH vrijednost korištene destilirane vode niža. Dakle, niža pH vrijednost destilirane vode doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu. Proces višekratnog ispiranja treba provesti najmanje 3 puta. Primjenjujući višekratno (3 puta) svježu destiliranu vodu pH vrijednosti 6,26 u postupku dekantacije vidljivo je da sadržaj CaO u uzorku 26 iznosi 1,667 mas. %, tj. da se smanjio za 40% u odnosu na sadržaj CaO u neispranom uzorku (Slika 4.9.). Primjenjujući višekratno (3 puta) destiliranu vodu pH vrijednosti 5,87 u postupku dekantacije vidljivo je da sadržaj CaO u uzorku 29 iznosi 1,395 mas. %, tj. da se smanjio za 50% u odnosu na sadržaj CaO u neispranom uzorku (Slika 4.9.). Sadržaj CaO u uzorku 29 je za oko 17% niži od sadržaja CaO u uzorku 26. Povećavajući broj višekratnih ispiranja (do 5 puta) destiliranom vodom (uzorak 27 i 28) vidljivo je da se sadržaj CaO u ispitivanim uzorcima nije značajnije smanjio.

Nastavak ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (jednokratno ili dvokratno) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 u kombiniranom postupku 3+1 ili 3+2 (uzorci 32 – 34) ne utječe na daljnje smanjenje sadržaja CaO u ispitivanim uzorcima. Višekratnom (3 puta) primjenom destilirane vode pH vrijednosti 6,76 (uzorak 30) sadržaj CaO u ispitivanim uzorcima iznosi 1,651 mas.%. Daljnje ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 u kombiniranom postupku 3+1 (uzorak 33) i 3+2 (uzorak 34) nema utjecaja na smanjenje sadržaja CaO.

Isti rezultati postignuti su kod korištenja destilirane vode pH vrijednosti 5,87. Višekratnom (3 puta) primjenom destilirane vode pH vrijednosti 5,87 (uzorak 29) sadržaj CaO u ispitivanim uzorcima iznosi 1,395 mas.%. Daljnje ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 u kombiniranom postupku 3+2 (uzorak 32) ne dovodi do promjene sadržaja CaO u ispitivanom uzorku.

Primjenom kombiniranog načina ispiranja 4+2 (uzorak 31) sadržaj CaO u ispitivanom uzorku iznosi 2,024 mas. %, tj. smanjio se za oko 28% u odnosu na sadržaj CaO u neispranom uzorku (2,790 mas. % CaO) (Slika 4.9.).

Također je uočeno da primjena kombiniranog načina ispiranja (3+1), (3+2), (4+2) značajnije utječe na smanjivanje sadržaja B_2O_3 u svim ispitivanim uzorcima. Rezultati ispitivanja (uzorak 32 i 34) pokazuju da se primjenom kombiniranog načina ispiranja 3+2 u postupku dekantacije u kojem se u prvim fazama ispiranja (3 puta) koristi destilirana voda, a potom (2 puta) zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 sadržaj B_2O_3 u ispitivanim uzorcima smanjuje za 32% (Slika 4.9.). Primjenom kombiniranog načina 4+2 (uzorak 31) u postupku dekantacije u kojem se u prvim fazama ispiranja (4 puta) koristi destilirana voda, a potom (2 puta) zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 sadržaj B_2O_3 u ispitivanom uzorku se smanjuje za 22% u odnosu na sadržaj B_2O_3 u neispranom uzorku (0,274 mas. % B_2O_3). Obzirom na uočljivo značajnije smanjenje sadržaja B_2O_3 u ovim uzorcima može se zaključiti da je u postupku dekantacije svrsishodnije primijeniti kombinirani način ispiranja, tj. da se nakon višekratnog (3 puta) ispiranja destiliranom vodom nastavi dvokratnim ispiranjem zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, tj. da se primijeni kombinirani način ispiranja (3+2).

Usporedbom svih rezultata ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije isključivo kombiniranim načinom (Tablica 4.11.). ukazuje na značajno smanjenje sadržaja B_2O_3 u ispitivanim uzorcima. Nastavak ispiranja zaluženom destiliranom vodom povećane pH vrijednosti (12,50) u primjeni kombiniranog načina ispiranja doprinosi izrazitom smanjenju sadržaja B_2O_3. Također i pH vrijednost svježe destilirane vode utječe na postignute rezultate. Rezultati pokazuju da na smanjenje sadržaja B_2O_3 najpovoljnije djeluje primjena kombiniranog načina ispiranja s trokratnom upotrebom svježe destilirane vode pH vrijednosti 6,76 i dvokratnom upotrebom zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50, tj. kombinirani način 3+2 (uzorak 33).

Daljnja ispitivanja, prikazana u tablici 4.12., su rezultati dobiveni nakon ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije, a zatim i na filter papiru (višekratno ispiranje). Primjenom višekratnog (5 puta) ispiranja destiliranom vodom pH vrijednosti 6,73 u postupku dekantacije kao i na filter papiru (uzorak 40) vidljivo je smanjenje sadržaja CaO za oko 41%, a B_2O_3 za oko 17% (Slika 4.9.). Značajnije smanjenje sadržaja CaO i B_2O_3 u analiziranim uzorcima uočljivo je ukoliko nakon kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije slijedi višekratno ispiranje na filter papiru.

Nastavak ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku na filter papiru jednokratnim (uzorak 41) ili višekratnim (uzorci 42 – 45) ispiranjem svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 6,64 ukazuje da nije potrebno povećavati broj ispiranja iznad tri, jer isti ne doprinose smanjenju ni sadržaja CaO ni sadržaja B_2O_3 u ispitivanim uzorcima. Rezultati

istraživanja ukazuju da nakon ispiranja taloga kombiniranim načinom (3+2) u postupku dekantacije, koristeći svježu destiliranu vodu pH vrijednosti 6,64 u prvim fazama ispiranja taloga, daljnje ispiranje svježom destiliranom vodom na filter papiru doprinosi smanjenju sadržaja B_2O_3 za 55% (Slika 4.9.) u odnosu na neisprani uzorak (0,274 mas. % B_2O_3).

Primjena destilirane vode različitih pH vrijednosti pri višekratnom (5 puta) ispiranju taloga magnezijeva hidroksida na filtar papiru (uzorak 47, 49, 55) manje je učinkovita od primjene višekratnog ispiranja (5 puta) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 (uzorak 48). Ovakav način ispiranja omogućuje smanjenje sadržaja B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) u granicama od 0,274 mas. % do 0,1355 mas. %, tj. sadržaj B_2O_3 se smanjuje za 50%.

Ukoliko se u postupku dekantacije primijeni kombinirani način (4+1) ispiranja taloga magnezijeva hidroksida, nakon čega slijedi višekratno (5 puta) ispiranje destiliranom vodom pH vrijednosti 6,26 (uzorak 49) ili zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 (uzorak 50) uočava se smanjenje sadržaja CaO i B_2O_3 u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje), ali ne toliko značajno kao kod primjene kombiniranog načina (3+2) u postupku dekantacije i višekratnog ispiranja destiliranom i/ili zaluženom destiliranom vodom u postupku na filter papiru (uzorci 41 – 45, 47, 48). Ovakav način ispiranja omogućuje smanjenje sadržaja B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) u granicama od 0,2735 mas. % do 0,1683 mas. %, tj. sadržaj B_2O_3 se smanjuje za 39%, dok se sadržaj CaO smanjio u granicama od 2,790 mas. % do 1,293 mas. %, tj. sadržaj CaO se smanjio za 54% (uzorak 49). Uzorak 50 ispiran je na isti način u postupku dekantacije i uz korištenje svježe destilirane vode iste pH vrijednosti kao i kod uzorka 49, ali je u postupku na filter papiru za ispiranje korištena zalužena destilirana voda pH = 12,50. Kod ovog uzorka je uočeno da se sadržaj CaO smanjio za oko 49% u odnosu na uzorak bez ispiranja, a sadržaj B_2O_3 za oko 35% (Slika 4.9.). Na uzorku 55 primijenjen je kombinirani (2+3) način ispiranja u postupku dekantacije uz upotrebu svježe destilirane vode pH vrijednosti 5,86 te potom zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 dok je u postupku na filter papiru korišteno višekratno (5 puta) ispiranje destiliranom vodom pH = 5,86. Kod ovog uzorka je uočeno najveće smanjenje sadržaja CaO za oko 70% dok je smanjenje sadržaja B_2O_3 za oko 31% u odnosu na uzorak bez ispiranja (Slika 4.9.). Navedeno vodi zaključku da je za uklanjanje sadržaja CaO povoljnije koristiti sredstvo za ispiranje niže pH vrijednosti.

Primjena višekratnog (5 puta) ispiranja destiliranom vodom pH vrijednosti 6,73 u postupku dekantacije nakon čega slijedi kombinirani način ispiranja 2+3 na filter papiru (uzorak 46) (ispiranje obavljeno 2 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 6,73 i 3 puta

zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50) doprinosi smanjenju sadržaja B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) u granicama od 0,275 mas. % do 0,1757 mas. %, tj. sadržaj B_2O_3 se smanjio za 36%. Sadržaj CaO se smanjio u granicama od 2,790 mas. % do 1,591 mas. %, tj. smanjio se za oko 43% (Slika 4.9.).

Ukoliko se pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida (uzorak 51) u postupku dekantacije i na filter papiru primijeni isto sredstvo za ispiranje i istim redoslijedom (destilirana voda pH vrijednosti 4,84 i zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50; u kombiniranom načinu 2+3) sadržaj B_2O_3 u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje) smanjio se u granicama od 0,274 mas. % do 0,157 mas. %, tj. smanjio se za oko 43%, (Slika 4.9.).

Rezultati ispitivanja također ukazuju da promjena redoslijeda korištenja sredstva za ispiranje (zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12,50 i destilirana voda pH vrijednosti 4,84; u kombiniranom načinu 2+1, 2+2 i 2+3) u postupku ispiranja taloga magnezijeva hidroksida na filter papiru (uzorak 52 – 54) značajnije utječe na sadržaj CaO u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje) ali ne utječe na sadržaj B_2O_3. Broj ispiranja u kombiniranom postupku na filter papiru treba biti 2+3 jer povećavajući broj ispiranja destiliranom vodom nakon dvokratnog ispiranja sa zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 doprinosi se značajnom smanjenju CaO u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje). Sadržaj CaO u kalciniranom MgO (80%-tno taloženje) se smanjio u granicama od 2,790 mas. % do 1,737 mas. %, tj. smanjio se za za oko 38% (uzorak 54). Navedeno vodi k zaključku da bi kombinirani način ispiranja na filter papiru trebao biti 2+2 ili 2+3, tj. nakon dvokratnog ispiranja zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 trebalo bi slijediti ispiranje svježom destiliranom vodom do tri puta. Kombinirani način ispiranja 2+3 na filtar papiru učinkovitiji je od kombiniranog načina 2+2 jer doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja CaO u kalciniranom magnezijevu oksidu.

Iz svih dobivenih rezultata (Tablice 4.6 – 4.12.) vidljivo je da u prvim fazama procesa ispiranja u postupku dekantacije i na filter papiru treba koristiti svježu destiliranu vodu s nižim pH vrijednostima kako bi se iz dobivenog taloga $Mg(OH)_2$ (80%-tno taloženje) prvo smanjio sadržaj CaO. Najboljim načinom ispiranja CaO iz uzorka (Slika 4.9.) pokazao se kombinirani način ispiranja 2+3 (ispiranje obavljeno 2 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50) u postupku dekantacije i 5 puta destiliranom vodom na filter papiru jer se sadržaj CaO smanjio za oko 70% u odnosu na neisprani uzorak. Ovakvim načinom ispiranja uzorka MgO sadržaj B_2O_3 smanjio se za 31% u odnosu na neisprani uzorak. Proučavajući rezultate sadržaja B_2O_3 u uzorcima kalciniranog MgO ispranim kombiniranim načinom ispiranja 2+3 u procesu

dekantacije (uzorci 51 i 55), a različitim načinom ispiranja na filtar papiru vidljivo je da se svega 17% B_2O_3 dodatno smanjilo primjenom kombiniranog načina ispiranja (2+3) na filtar papiru dok je količina utrošene zalužene vode znatna.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je najefikasniji način ispiranja taloga $Mg(OH)_2$ kombinirani način ispiranja 2+3 (ispiranje obavljeno 2 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50) u procesu dekantacije i 5 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 na filter papiru s obzirom na sadržaj CaO i B_2O_3 te količinu utrošene zalužene vode.

Kalcinirani MgO (80%-tno taloženje), koji se dalje koristi u eksperimentalnom dijelu rada, dobio se žarenjem taloga magnezijeva hidroksida koji je ispran gore navedenim načinom. Iz rezultata kemijskog sastava kalciniranog MgO (Tablica 4.13.) vidljiva je visoka čistoća MgO (98,68%) dok je sadržaj nečistoća CaO (0,83 mas. %) i B_2O_3 (0,1888 mas. %) znatno smanjena u odnosu na neisprani uzorak.

Rezultati FTIR analize kalciniranog MgO potvrđuju kemijski sastav kao i potpuni prijelaz magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim 80%-tnim načinom taloženja u magnezijev oksid pri 950 ^oC (Slika 4.10.). Iz literaturnih podataka[91-92] poznato je da se u IR spektrima javljaju vrpce od dva tipa O-H skupina. Prvi tip su vrpce od vibracija istezanja i savijanja veze u -O-H skupini vezanoj na Mg^{2+}, a drugi tip su vrpce koje se odnose na istezanje i savijanje veze u -O-H skupini adsorbiranoj na površini praškastog uzorka. Rezultati istraživanja (Slika 4.10 – $Mg(OH)_2$) ukazuju da se istezanje O-H skupine vezane na Mg javlja kao oštri vrh kod 3699,08 cm^{-1}, dok se savijanje veze pojavljuje kod 1470,82 cm^{-1}. Druga vrsta istezanja O-H skupine koja je vezana na površinu uzorka pojavljuje se kao široka vrpca kod 3600-3200 cm^{-1}, dok se savijanje javlja pri 1635,13 cm^{-1}. Rezultati istraživanja (slika 4.10. – MgO pri 950 ^oC) ukazuju na nestajanje vrpce, pri 3699,08 cm^{-1}, koji je rezultat istezanja O-H skupine vezane na Mg. Dakle, u analiziranom uzorku nema slobodnih OH grupa. Vibracija istezanja Mg-O veze uočava se kod 680,10 cm^{-1}. Široke vrpce uočene kod visokih frekvencija FTIR spektra od 3600-3200 cm^{-1} pokazuju istezanje O-H grupe koja je vezana na površinu uzorka, dok se savijanje javlja pri 1637,87 cm^{-1}. To ukazuje da su na površini magnezijeva oksida adsorbirane molekule vode, tj. tijekom ispitivanja magnezijev oksid vezao je na sebe vlagu iz okoline.

Na kalciniranom MgO provedena je granulometrijska analiza, a dobivena kumulativna funkcija raspodjele $Q_3(x)$ prikazana je na slici 4.11. Rezultati kumulativne funkcije raspodjele $Q_3(x)$ obrađeni su korištenjem transformirane LN-funkcije raspodjele zbog odstupanja čestica u području grubih čestica (<0,095 mm). Dobivene granulometrijske karakteristike uzorka

MgO (80%-tno taloženje) (Tablica 4.14.) ukazuju da parametar raspodjele LN-funkcije (σ_{log}) iznosi 0,38, medijan raspodjele, tj. veličina, od koje je 50% čestica u sustavu ($x^*_{g,50,3}$) manja iznosi 0,11 mm, a srednji maseni promjer čestice ($\bar{x}_m$) iznosi 0,161 mm. Specifična površina jedinice mase S_m iznosi 21,86 $m^2 kg^{-1}$.

Daljnja eksperimentalna mjerenja provodila su se u svrhu određivanja najpovoljnijih uvjeta provedbe aktiviranog procesa sinteriranja kako bi se magnezijev oksid iz morske vode dobiven nestehiometrijskim 80% načinom taloženja magnezijeva hidroksida učinio visoko kvalitetnim vatrostalnim materijalom, tj. uz što nižu temperaturu sinteriranja i manji dodatak TiO_2 postigao ugušćeni polikristalinični uzorak odgovarajuće mikrostrukture.

Pripremljeni uzorci kalciniranog MgO (80%-tno taloženje) podvrgnuti su procesu izotermnog i aktiviranog sinteriranja u temperaturnom intervalu od 1400, 1500 i 1700 ^oC u trajanju od 1 do 4 h i uz dodatak različitog masenog udjela aditiva TiO_2 (1, 2 i 5 %).

Proces sinteriranja praćen je mjerenjem promjene gustoće, stupnja zgušnjavanja i mikrostrukture sinteriranih uzoraka, a s ciljem dobivanja što kvalitetnijeg proizvoda. Proces aktiviranog sinteriranja istraživan je praćenjem utjecaja dodatka TiO_2 magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode kao funkcije temperature, vremena izotermnog sinteriranja i količine dodanog TiO_2.

Ranija istraživanja[22,26,57-60,64,71-74,89] već su pokazala da dodatak TiO_2 utječe na sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO dobivenog iz morske vode, ali njegov utjecaj pri nižim temperaturama sinteriranja i pri kraćem vremenu izotermnog sinteriranja do sada nije istraživan. Rezultati sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida dobivenog 80%-tnim načinom taloženja iz morske vode prikazani su u tablici 4.15. Vidljivo je (Slika 4.12.) značajno smanjenje sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima nakon dodatka 2 mas. % TiO_2 na svim temperaturama sinteriranja dok dodatak od 1 mas. % nema velikog utjecaja. Pozitivan utjecaj dodatka TiO_2 na sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO rezultat je stvaranja $CaTiO_3$ tijekom sinteriranja. Reakcijom TiO_2 s CaO smanjuje se količina CaO dostupna za reakciju s B_2O_3 stoga veća količina B_2O_3 može ispariti tijekom procesa sinteriranja. Također, povišenjem temperature i vremena sinteriranja povećava se postotak isparavanja B_2O_3 iz uzoraka u atmosferu (Slika 4.13.). Prema N. Hesmanu[12] kvalitetni sinterirani magnezijev oksid koji se koristi u vatrostalnoj industriji sadrži $\leq$ 0,05 mas.% B_2O_3. Taj uvjet zadovoljen je već pri nižim temperaturama sinteriranja (1400 ^oC) uz dodatak 2 mas. % TiO_2 ili 5 mas. % TiO_2 ovisno o vremenu sinteriranja što predstavlja znatne uštede u tehnološkom procesu proizvodnje sinteriranog magnezijeva oksida.

Rezultati prikazani u tablici 4.15. razmatrani su također radi provedbe regresijske analize u svrhu dobivanja matematičkog modela između masenog udjela B_2O_3 u sinteriranom MgO i temperature izotermnog sinteriranja (t), vremena izotermnog sinteriranja, (τ) te masenog udjela dodanog TiO_2, (ω). Iz matrice korelacije (Tablica 4.16.) za ispitivane uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) proizlazi da ne postoji korelacija između temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2 te je stoga moguće iznaći regresijsku jednadžbu.

Regresijska jednadžba (4.2) dobila se iz predloženog modela višestruke regresije

$$w = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot z + b_4 \cdot z^2 + \varepsilon$$

gdje je $w -$ zavisna varijabla (maseni udjel B_2O_3), $x, y, z -$ nezavisne varijable (temperatura izotermnog sinteriranja (^oC), vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i maseni postotak dodatka TiO_2 (%)), b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – koeficijenti regresije, a $\varepsilon -$ slučajna greška u modelu.

Dobivena regresijska jednadžba (4.3) za uzorke MgO (80%-tno taloženje) je:

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\, x - 0{,}009356\, y - 0{,}04868\, z + 0{,}005882\, z^2$$

odnosno

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\, x - 0{,}009356\, y - 0{,}005882\, (8{,}2761\, z - z^2)$$

pri čemu je standardna greška regresijske jednadžbe s = 0,02588, koeficijent determinacije R^2 = 0,76525, koeficijent višestruke korelacije R = 0,87478, F (4,139) = 113,28 a p = 0,00. Koeficijenit regresije su signifikantni na nivou p = 0,00.

Iz dobivenih rezultata višestruke regresijske analize, te statističkom analizom reziduuma uzoraka MgO (Slika 4.15. – 4.19.) može se zaključiti da dobivena regresijska jednadžba daje mogućnost kvalitetnog predviđanja sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima za različite vrijednosti temperature, vremena i masenog udjela dodanog TiO_2.

Također dobivene su reprezentativne i signifikantne regresijske jednadžbe ovisnosti masenog udjela B_2O_3 o postotku dodanog TiO_2 (izražen kao $8{,}2761\, z - z^2$) i o vremenu izotermnog sinteriranja (jed. 4.4) odnosno temperature (jed. 4.5) kao i njihov 3D grafički prikaz na slikama 4.20 i 4.21.

$$\dot{w} = 0{,}4342 - 0{,}0059\, t - 0{,}0002\, x$$

$$\dot{w} = 0{,}1389 - 0{,}0059t - 0{,}0094y$$

Iz dobivenih regresijskih jednadžbi uočava se potpuna podudarnost regresijskih koeficijenata s koeficijentima u predloženom modelu (jed. 4.3) što ukazuje da su predloženi modeli prihvatljivi za opisivanje masenog udjela B_2O_3 o dvije varijable.

Povišenjem temperature i vremena sinteriranja dolazi do povećanja gustoće (Tablica 4.19.) sinteriranih uzoraka MgO (80%-tno taloženje). Vrijednosti gustoće kreću se u granicama od 3,311 do 3,555 g cm^{-3}. Također, vidljiv je veoma pozitivan utjecaj dodatka TiO_2 na proces zgušnjavanja magnezijeva oksida pri procesu sinteriranja u širokom temperaturnom intervalu (Slika 4.22.). Postignute gustoće sinteriranih uzoraka pri nižim temperaturama iznose do 96,50% dok pri višim temperaturama iznose i do 99,50% od teorijske gustoće ($\rho_t = 3{,}576\ g\ cm^{-3}$). Rezultati ukazuju da je pri relativno nižim temperaturama sinteriranja (< 1500) utjecaj dodatka TiO_2 na porast gustoće sinteriranih uzoraka, pri istim uvjetima rada više izažen. Navedeno se objašnjava ulaskom kationa Ti^{4+} u rešetku MgO čime se stvara defektna struktura. tj. kationske šupljine te dolazi do povećanja brzine difuzije i porasta gustoće. Proces formiranja kationskih šupljina[54,56] odvija se prema jednadžbi (2.17):

$$TiO_2 \xrightarrow{MgO} Ti_{Mg}^{\cdot\cdot} + V_{Mg}^{''} + 2O_o$$

Pri povišenim temperaturama (> 1500 ^oC) dolazi do porasta anionskih šupljina, tj. difuzija O^{2-} postaje dominantan čimbenik u prijenosu tvari te je utjecaj dodatka TiO_2 na porast gustoće sinteriranih uzoraka slabije izražen.

U svrhu dobivanja matematičkog modela provela se regresijska analiza između gustoće sinteriranih uzoraka MgO (Tablica 4.19.) i temperature izotermnog sinteriranja (t), vremena izotermnog sinteriranja, (τ) te masenog udjela dodanog TiO_2, (ω). Iz matrice korelacije (Tablica 4.20.) za ispitivane uzorke magnezijeva oksida (80%-tno taloženje) proizlazi da ne postoji korelacija između temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2 te je stoga moguće iznaći regresijsku jednadžbu.

Regresijska jednadžba (4.7) dobila se iz predloženog modela višestruke regresije

$$\rho = b_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot y + b_3 \cdot ln(1 + z) + \varepsilon$$

gdje je $\rho -$ zavisna varijabla (gustoća), x, y, z – nezavisne varijable (temperatura izotermnog sinteriranja (^{o}C), vrijeme izotermnog sinteriranja (h) i maseni postotak dodatka TiO_2 (%)), $b_0,\ b_1,\ b_2,\ b_3,\ b_4$ – koeficijenti regresije, a $\varepsilon -$ slučajna greška u modelu.
Dobivena regresijska jednadžba (4.8) za uzorke MgO (80%-tno taloženje) je:

$$\dot{\rho} = 2{,}8101 + 0{,}000342\ x + \ 0{,}021071\ y + 0{,}045229 \ln(1 + z)$$

pri čemu je standardna greška regresijske jednadžbe s = 0,01748, koeficijent determinacije R^2 = 0,91978, koeficijent višestruke korelacije R = 0,95905, F (3,104) = 397,49 a p = 0,00. Koeficijenit regresije su signifikantni na nivou p = 0,00.
Iz dobivenih rezultata višestruke regresijske analize te statističkom analizom reziduuma uzoraka MgO (Slika 4.23. – 4.27.) može se zaključiti da dobivena regresijska jednadžba daje mogućnost kvalitetnog predviđanja gustoće sinteriranih uzoraka za različite vrijednosti temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2.

Također dobivene su reprezentativne i signifikantne regresijske jednadžbe ovisnosti gustoće o postotku dodanog TiO_2 i o vremenu izotermnog sinteriranja (jed. 4.9) odnosno temperature (jed. 4.10) kao i njihov 3D grafički prikaz na slikama 4.29 i 4.30.

$$\dot{\rho} = 3{,}3347 + 0{,}0211\ y + \ 0{,}0452 \ln(1 + z)$$

$$\dot{\rho} = 2{,}8593 + 0{,}0003\ x + \ 0{,}0452 \ln(1 + z)$$

Iz dobivenih regresijskih jednadžbi uočava se potpuna podudarnost regresijskih koeficijenata s koeficijentima u predloženom modelu (jed. 4.8) što ukazuje da su predloženi modeli prihvatljivi za opisivanje gustoće ispitivanih sinteriranih uzoraka u ovisnosti o dvije varijable.

Povećanjem gustoće smanjuje se poroznost sinteriranih uzoraka MgO (80%-tno taloženje). Eksperimentalne vrijednosti poroznosti prikazane su u tablici 4.23. Rezultati ispitivanja (Tablica 4.23.) ukazuju na smanjenje otvorene poroznosti s povećanjem temperature i vremena sinteriranja dok utjecaj dodatka TiO_2 pokazuje odstupanje pri različitim temperaturama sinteriranja (Slika 4.31.). Pri 1400 ^{o}C dodatkom 1 mas. % TiO_2 dolazi do naglog porasta otvorene dok se daljnjim dodatkom aditiva otvorena poroznost smanjuje do iznosa 0,33%. Pri višim temperaturama (1500 i 1700 ^{o}C) i dužem vremenu

sinteriranja taj efekt se smanjuje. Navedeno je moguće objasniti utjecajem sadržaja B_2O_3 u uzorku sinteriranog MgO. Dosadašnja ispitivanja[26] ukazuju da porastom temperature, vremena i dodatka TiO_2 pri sinteriranju dolazi do isparavanja B_2O_3 iz uzorka u atmosferu, te se time smanjuje otvorena poroznost. Ovaj porast otvorene poroznosti pri dodatku 1 mas. % TiO_2 vjerojatno je posljedica sporog isparavanja B_2O_3 pri nižim temperaturama. Ukupna poroznost (Slika 4.32.) i zatvorena poroznost (Slika 4.33.) sinteriranih uzoraka MgO ne pokazuju takva odstupanja već se ravnomjerno smanjuju s povećanjem temperature, vremena i dodatka TiO_2. Rezultati ukupne poroznosti pri nižim temperaturama iznose od 8,01% do 3,68% dok se pri višim temperaturama smanjuju i do 0,59%, što ukazuje na malu brojnost otvorenih pora u uzorku. Iz postignutih vrijednosti gustoće i poroznosti vidljiv je pozitivan utjecaj dodatka TiO_2 tijekom izotermnog sinteriranja MgO (80%-tno taloženje) iz morske vode.

Također, dodatkom TiO_2 tijekom izotermnog sinteriranja MgO (80%-tno) dolazi do promjena u mikrostrukturi uzoraka. Iz faznog dijagrama[43] vidljivo je da u sustavu MgO-TiO_2 magnezijev oksid reagira s dodanim TiO_2 stvarajući faze s niskom točkom taljenja kao što su $MgTiO_3$, $MgTi_2O_5$, Mg_2TiO_4. S obzirom da je u sustavu prisutan i CaO može doći do nastanka $CaTiO_3$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $Ca_3Ti_2O_7$. Istraživanja su također pokazala [54,65-68] da u sustavu MgO-CaO-TiO_2 zbog prisutnosti CaO prije dolazi do formiranja $CaTiO_3$ nego spojeva s MgO. Rezultati fazne analize uzoraka MgO (80%-tno) dobiveni su metodom rendgenske difrakcije (XRD) a prikazani su na slikama 4.34. – 4.45. U uzorcima bez dodatka TiO_2 (Slike 4.34., 4.38. i 4.42.) vidljivo je prisustvo samo glavne komponente periklasa (MgO). Količina CaO i B_2O_3 u uzorcima jako je mala pa se pretpostavlja da kristalne faze koje se tvore s MgO i TiO_2 nije moguće detektirati s XRD analizom. Njihovo prisustvo u uzorku MgO dokazano je s kemijskom analizom (Tablica 4.13.) U prijašnjim ispitivanjima[89], gdje je količina CaO i B_2O_3 bila puno veća, XRD metodom utvrđeno je formiranje samo dikalcijeva borata ($Ca_2B_2O_5$). U uzorcima s dodatkom 1% TiO_2 (Slike 4.35., 4.39. i 4.43.) uz MgO prisutno je formiranje samo perovskita ($CaTiO_3$). Druge faze u uzorku nisu utvrđene što dokazuje da je cijela količina dodanog TiO_2 reagirala s CaO. Ovo je također potvrđeno određivanjem parametara jediničnih ćelija periklasa (MgO) dobivenih Rietveldovom analizom difrakcijskih slika. Iz dobivenih rezultata (Tablica 4.24.) vidljiva je mala promjena jediničnih ćelija periklasa (MgO) tek pri dodatku 5 mas. % TiO_2 što ukazuje na reakciju između MgO i TiO_2. Daljnjim povećanjem dodatka TiO_2 (Slike 4.36., 4.37., 4.40.,4.41, 4.44. i 4.45) uz MgO i $CaTiO_3$ utvrđeno je formiranje samo kvandilita (Mg_2TiO_4). Pretpostavka je da će se promjene jediničnie ćelije periklasa (MgO) povećavati proporcionalno stvaranju Mg_2TiO_4, tj.

povećanjem dodatka TiO_2. Rietveldovom analizom difrakcijskih slika određen je volumni udjel kristalnih faza (Tablica 4.25.) te je vidljiva mala količina nastalih sekundarnih faza ($CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4).

Primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) određena je mikrostruktura sinteriranih uzoraka MgO s dodatkom 5 mas. % TiO_2 i bez dodatka za uzorke sinterirane pri 1400, 1500 i 1700 ^oC uz vrijeme izotermnog sinteriranja 1, 2 i 4 h (Slike 4.46. – 4.57.). EDS analizom potvrđeno je nastajanje novih faza što je u suglasnosti s rezultatima XRD analize. Iz SEM/EDS analize mikrostrukture uzoraka MgO vidljivo je formiranje zrna periklasa okruženog s CaO već pri nižim temperaturama sinteriranja (Slike 4.46. i 4.47.). Iako dolazi do skupljanja uzoraka pod utjecajem temperature ipak pri nižim temperaturama sinteriranja vidljiva je veća poroznost. Povišenjem temperature i vremena sinteriranja (Slike 4.50., 4.51. 4.54 i 4.55.) uzorci postaju kompaktniji kao posljedica rasta zrna periklasa. Dodatkom TiO_2 dobiva se kompaktnija struktura uzoraka već pri nižim temperaturama i uz kraće vrijeme sinteriranja (Slike 4.48. i 4.49.). Vidljivo je da se zrna periklasa povećavaju dok se nastali $CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4 izdvajaju u obliku tankog sloja po graničnoj površini zrna periklasa tijekom hlađenja. Manja količina $CaTiO_3$ može se uočiti i unutar zrna MgO. Na višim temperaturama (Slika 4.53.) uočena je pojava tekuće faze oko zrna periklasa, kao posljedica stvaranja sekundarnih faza s niskom točkom taljenja, što dodatno intenzivira direktno spajanje i rast zrna periklasa. Iz dobivenih rezultata XRD i SEM/EDS analiza proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode moguće je opisati kroz tri međusobno ovisne reakcije:

$$2\ CaO + B_2O_3 \rightarrow Ca_2B_2O_5 \qquad (5.5)$$

$$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3 \qquad (5.6)$$

$$2\ MgO + TiO_2 \rightarrow Mg_2TiO_4 \qquad (5.7)$$

Na dobivene reakcije nastajanja $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4. primjenjen je sustav fenomenoloških jednadžbi, koje obrađuje termodinamika otvorenih sustava[75-82], kako bi se povezali svi čimbenici koji utječu na proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode kao i mogućnost kontrole samog procesa.

Općenito za sustav u kojem postoje tri toka prouzrokovana s tri pokretačke sile, tj. ako postoje tri simultana nepovrativa procesa (n = 3), fenomenološke zavisnosti mogu se napisati u obliku tokova,

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3$$
$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3$$
$$J_3 = L_{31} \cdot X_1 + L_{32} \cdot X_2 + L_{33} \cdot X_3$$

odnosno u obliku sila,

$$X_1 = K_{11} \cdot J_1 + K_{12} \cdot J_2 + K_{13} \cdot J_3$$
$$X_2 = K_{21} \cdot J_1 + K_{22} \cdot J_2 + K_{23} \cdot J_3$$
$$X_3 = K_{31} \cdot J_1 + K_{32} \cdot J_2 + K_{33} \cdot J_3$$

gdje J_1, J_2 i J_3 predstavljaju tokove ($J_1 -$ udjel isparenog B_2O_3; $J_2 -$ udjel proreagiranog CaO s TiO_2; $J_3 -$ udjel proreagiranog MgO s TiO_2) a $X_1, X_2\, i\, X_3$ sile koje uzrokuju tokove ($X_1 -$ temperatura izotermnog sinteriranja, $X_2 -$ vrijeme izotermnog sinteriranja; $X_3 -$ maseni dodatak TiO_2).

Tok J_1 povezan je sa svojom konjugiranom silom preko fenomenološkog koeficijenta L_{11}, dok je sa silama X_2 i X_3 povezan preko "unakrsnih" koeficijenata L_{12} i L_{13}. Sila X_1 povezana je sa svojim konjugiranim tokom J_1 preko fenomenološkog koeficijenta K_{11}, dok je sa tokovima J_2 i J_3 povezana preko "unakrsnih" koeficijenata K_{12} i K_{13}.

Unakrsni koeficijeniti L_{ij} i K_{ij} $(i \neq j)$ dakle karakteriziraju uzajamni utjecaj dvaju nepovrativih procesa ″i″ i ″j″. Primjenom Onsangerova principa mikroskopskog reverzibiliteta za "unakrsne" fenomenološke koeficijente

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad \text{tj. } \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j}\right)_{X_{i=0}\ i\neq j} = \left(\frac{\partial J_j}{\partial X_i}\right)_{X_{j=0}\ i\neq j} \qquad (i,j = 1,2,\ldots,n)$$

$$K_{ij} = K_{ji} \qquad \text{tj. } \left(\frac{\partial X_i}{\partial J_j}\right)_{J_{i=0}\ i\neq j} = \left(\frac{\partial X_j}{\partial J_i}\right)_{J_{j=0}\ i\neq j} \qquad (i,j = 1,2,\ldots,n)$$

smanjuje se broj koeficijenata u predloženim jednadžbama. Koeficijenti također trebaju zadovoljiti i uvjete:

$$L_{11} \geq 0, L_{22} \geq 0, L_{33} \geq 0$$
$$L_{11}L_{22} - \frac{1}{4}(L_{12} + L_{21})^2 \geq 0$$
$$L_{22}L_{33} - \frac{1}{4}(L_{23} + L_{32})^2 \geq 0$$
$$L_{11}L_{33} - \frac{1}{4}(L_{13} + L_{31})^2 \geq 0$$

Primjenom fenomenoloških zavisnosti na međusobno ovisne reakcije nastajanja $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4, slijedi:

$$J_1 = L_{11} \cdot t' + L_{12} \cdot \tau + L_{13} \cdot \gamma$$
$$J_2 = L_{21} \cdot t' + L_{22} \cdot \tau + L_{23} \cdot \gamma$$
$$J_3 = L_{31} \cdot t' + L_{32} \cdot \tau + L_{33} \cdot \gamma$$

gdje je radi usklađenosti dobivenih brojčanih izraza uzeto da je $t' = t \cdot 10^{-2}$, ^oC.

Fenomenološki koeficijenti izračunati su obradom eksperimentalnih podataka (Tablica 4.26.) primjenom kombiniranog postupka metode srednjih vrijednosti s metodom najmanjih kvadrata, koristeći matematičke programe Mathcad 2000 i Wolfram Alpha.

Rezultati fenomenoloških koeficijenata $L_{11}, L_{12}, L_{13}, L_{21}, L_{22}, L_{23}, L_{31}, L_{32}, L_{33}$ iz jednadžbi (4.14); (4.15); i (4.16) prikazani su u tablici 4.27. Fenomenološki koeficijenti $K_{11}, K_{12}, K_{13}, K_{21}, K_{22}, K_{23}, K_{31}, K_{32}, K_{33}$ izračunati su iz izraza (2.35), (2.36) i (2.37), tj. preko fenomenoloških koeficijentata $L_{11}, L_{12}, L_{13}, L_{21}, L_{22}, L_{23}, L_{31}, L_{32}, L_{33}$., a prikazani su u tablici 4.28.

S obzirom na dobivena dvostruka rješenja fenomenoloških koeficijenata dobivene su i dvostruke jednadžbe za J_1, J_2 *i* J_3 odnosno X_1, X_2 *i* X_3 (Tablica 4.27. i 4.28.). Odstupanje teorijskih od eksperimentalnih podataka u granicama su prihvatljivosti jer su relativne pogreške za dobivene pojedinačne vrijednosti J_1, J_2 *i* J_3 male (0,69%, 0,12% i 6,40%). Također je vidljivo da su relativne pogreške iste za oba rješenja J_1, J_2 *i* J_3.

Iako su relativne pogreške iste za oba rješenja fenomenološke jednadžbe J_1, J_2 *i* J_3 fenomenološke jednadžbe prikazane kao "rezultat 1." bolje odgovaraju eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 4.26. Naime, vidljivo je da povišenjem temperature i vremena sinteriranja kao i dodatka TiO_2 sve više B_2O_3 isparava što uzrokuje nastajanje sve više $CaTiO_3$, stoga vrijednosti J_1 *i* J_2 trebaju rasti, dok se vrijednost za J_3 trebaju smanjivati. Primjenom fenomenoloških jednadžbi prikazanih kao "rezultat 2." vrijednosti za J_3 rastu što nije u suglasnosti s eksperimentalnim podacima.

Stoga se fenomenološke jednadžbe

$$J_1 = 1{,}625 \cdot t' + 4{,}707 \cdot \tau + 0{,}126 \cdot \gamma$$
$$J_2 = 4{,}707 \cdot t' + 7{,}781 \cdot \tau - 0{,}144 \cdot \gamma$$
$$J_3 = 0{,}126 \cdot t' - 0{,}144 \cdot \tau + 0{,}153 \cdot \gamma$$

odnosno

$$t' = -0{,}656 \cdot J_1 + 0{,}414 \cdot J_2 + 0{,}928 \cdot J_3$$
$$\tau = 0{,}414 \cdot J_1 - 0{,}131 \cdot J_2 - 0{,}463 \cdot J_3$$
$$\gamma = 0{,}928 \cdot J_1 - 0{,}463 \cdot J_2 + 5{,}325 \cdot J_3$$

uzimaju kao točnije jednadžbe koje povezuju sve čimbenike aktiviranog procesa sinteriranja MgO iz morske vode u temperaturnom intervalu 1400 – 1700 ^{o}C u trajanju 1-4 h te uz dodatak maksimalno 5 mas. % TiO_2.

6. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Istraživanja provedena u ovom radu doprinose cjelokupnom poboljšanju tehnološkog procesa proizvodnje magnezijeva oksida iz morske vode, a ponajviše procesa ispiranja taloga magnezijeva hidroksida.

- Morska voda uzorkovana s lokacije Oceanografskog instituta u Splitu može se ekonomično upotrijebiti za dobivanje magnezijeva hidroksida jer se u njoj nalazi više od 0,13 mas. % magnezija.

- Dolomit s lokacije Đipalo-Sinj, sadrži visoki udjel glavnih komponenti CaO (31,07 mas. %) i MgO (21,42 mas. %), a primjese nisu značajnije izražene (Al_2O_3 = 0,0487 mas. %, Fe_2O_3 = 0,0371 mas. % i SiO_2 = 0,057 mas. %) te se može okarakterizirati kao „protodolomit“ jer u odnosu na stehiometrijski sastav ispitivani dolomit sadrži više Ca-iona od stehiometrijski potrebnog. Karakteristične apsorpcijske vrpce uočene kod 2524,69; 1821,68; 880,82 i 728,97 cm^{-1} potvrđuju da se radi o dolomitu ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

- Rezultati FTIR analize dolomitnog vapna ($CaO \cdot MgO$) dobivenog žarenjem dolomita pri 950 ^oC ukazuju na prvi stupanj raspada dolomita, a također i na reakciju raspada $CaCO_3$ budući su karakteristične FTIR vrpce uočene kod 875,81 i 1418,40 cm^{-1}. Karakteristična FTIR vrpca kod 551,06 cm^{-1} ukazuje da je u uzorku prisutan MgO.

- Rezultati TG/DTG-DTA toplinske analize i SEM/EDS analize u skladu su s sastavom dolomita i dolomitnog vapna dobivenog kemijskom analizom. Također na osnovu provedenih karakterizacija može se zaključiti da je proces kalcinacije ili toplinski raspad dolomita u atmosferi zraka potpun do 950 ^oC te nema zaostajanja karbonata u dolomitnom vapnu.

- Na temelju kemijskih, mineraloških i granulometrijskih karakteristika dolomitno vapno, dobiveno kalcinacijom dolomita (s lokacije Đipalo-Sinj) može se koristiti kao taložno sredstvo za dobivanje magnezijeva hidroksida iz morske vode.

- Nestehiometrijskim (80 %-tnim) taloženjem dobiva se magnezijev oksid s povećanim sadržajem B_2O_3 koji iznosi 0,2735 mas. %, a također i povećanim sadržajem CaO koji iznosi 2,790 mas. %, ukoliko nije izvršeno ispiranje taloga magnezijeva hidroksida.

- Primjenom sredstva za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida povećane pH vrijednosti dolazi do značajnog smanjenja sadržaja B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu. Što je veći pH sredstva za ispiranje to je manji udio B_2O_3 u uzorcima magnezijeva oksida.

- Rezultati istraživanja ukazuju da se primjena zaluženе destilirane vode pH vrijednosti 12,50 može smatrati učinkovitim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije jer udjel B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu iznosi 0,078 mas. %, tj. smanji se za oko 71,48 % u odnosu na udjel B_2O_3 u neispranom uzorku.

- Višekratno ispiranje u postupku dekantacije nije potrebno povećavati iznad tri puta, obzirom da ne doprinosi daljnjem smanjenju udjela B_2O_3 u analiziranim uzorcima. Svrsishodnije je primijeniti kombinirani način ispiranja, tj. kombinirani postupak (3+2) jer se u tom slučaju udjel B_2O_3 smanji za 52,8 % u odnosu na udjel B_2O_3 u neispranom uzorku. Također vidljivo je da i pH svježe destilirane vode utječe na postignute rezultate.

- Pri ispiranju taloga magnezijeva hidroksida postupkom na filtar papiru, u prvim fazama ispiranja taloga, korisnije je primjenjivati zaluženu destiliranu vodu povećane pH vrijednosti (pH = 12,50) jer se na taj način doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu, dobivenom nestehiometrijskim (80%-tnim) načinom taloženja iz morske vode.

- Tijekom kombiniranog načina ispiranja na filter papiru dovoljna su dva ispiranja zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50, a daljnje ispiranje treba nastaviti svježom destiliranom vodom da bi se u ispitivanim uzorcima i sadržaj CaO značajnije smanjio.

- Kombinirani način ispiranja na filter papiru trebao bi biti (2+2) ili (2+3), tj. nakon dvokratnog ispiranja zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 slijedi ispiranje svježom destiliranom vodom do tri puta. Ispitivanja također ukazuju na to da je kombinirani način ispiranja (2+3) na filter papiru učinkovitiji od kombiniranog načina (2+2) jer doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja CaO u kalciniranom magnezijevu oksidu.

- Kombinirana primjena zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50 i svježe destilirane vode pH vrijednosti 6,18 u postupku dekantacije (3+2) i u postupku na filter papiru (2+3) omogućava smanjenje udjela B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) u granicama od 0,2735 mas. % do 0,062 mas. % te smanjenje udjela CaO u granicama od 2,790 mas. % do 1,47 mas. %.

- Primjena sredstva za ispiranje povećane pH vrijednosti u prvim fazama procesa ispiranja u postupku dekantacije i na filter papiru ne djeluju povoljno na smanjenje sadržaja kalcijeva oksida u uzorcima jer je njegova stabilnost povećana pri visokim pH.

- Rezultati ukazuju da višekratno ispiranje taloga magnezijeva hidroksida destiliranom vodom u prvim fazama postupka dekantacije značajnije utječe na smanjenje sadržaja CaO u kalciniranom magnezijevu oksidu. Niža pH vrijednost destilirane vode doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja CaO. Proces višekratnog ispiranja u postupku dekantacije treba provesti najmanje 3 puta.

- U postupku dekantacije svrsishodnije je primijeniti kombinirani način ispiranja (3+2), tj. da se nakon višekratnog (3 puta) ispiranja destiliranom vodom nastavi dvokratnim (2 puta) ispiranjem zaluženom destiliranom vodom povećane pH vrijednosti (12,50) te se sadržaj B_2O_3 u ispitivanim uzorcima smanjuje za 32%, dok se sadržaj CaO smanjuje za 40%.

- Značajnije smanjenje sadržaja CaO i B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu iz morske vode uočljivo je ukoliko nakon kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida u postupku dekantacije (3+2), slijedi višekratno

ispiranje svježom destiliranom vodom na filter papiru. Broj višekratnih ispiranja svježom destiliranom vodom nije potrebno povećavati iznad 3 puta.

- Primjena višekratnog ispiranja (5 puta) zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 na filter papiru doprinosi smanjenju sadržaja B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) u granicama od 0,274 mas. % do 0,1355 mas. %, tj. sadržaj B_2O_3 se smanjuje za 50%.

- Kombinirani način ispiranja (2+3) na filter papiru (dvokratno ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i tri puta ispiranje svježom destiliranom vodom) učinkovitiji je od kombiniranog načina (2+2) jer doprinosi značajnijem smanjenju sadržaja CaO u kalciniranom magnezijevu oksidu.

- Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je najefikasniji način ispiranja taloga $Mg(OH)_2$ kombinirani način ispiranja (2+3) (ispiranje obavljeno 2 puta destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 i 3 puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50) u procesu dekantacije i 5 puta svježom destiliranom vodom pH vrijednosti 5,86 na filter papiru s obzirom na sadržaj CaO i B_2O_3 te količinu utrošene zalužene vode.

- Uzorak MgO (80%-tno taloženje), ispran na najefikasniji način sadrži 98,68 mas. % MgO, 0,83 mas. % CaO i 0,1888 mas. % B_2O_3 te se može koristiti kao polazna sirovina u svrhu dobivanja sinteriranog magnezijeva oksida. FTIR analiza je također potvrdila da se radi o uzorku magnezijeva oksida.

- Proces izotermnog i aktiviranog sinteriranja uzoraka MgO (80 %-tno taloženje) ispranog na najefikasniji način ispitivan je u temperaturnom intervalu od 1400, 1500 i 1700 ^oC u trajanju od 1 do 4 h i uz dodatak različitog masenog udjela aditiva TiO_2 (1, 2 i 5 %).

- Rezultati sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima magnezijeva oksida dobivenog 80%-tnim načinom taloženja iz morske vode ukazuju na značajno smanjenje sadržaja B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO iznad 2 mas. % dodatka

TiO_2 na svim temperaturama sinteriranja dok dodatak od 1 mas. % nema velikog utjecaja. Također, povišenjem temperature i vremena sinteriranja povećava se postotak isparavanja B_2O_3 iz uzoraka u atmosferu.

- Već pri nižim temperaturama sinteriranja (1400 ^oC) uz dodatak 2 mas. % TiO_2 ili 5 mas. % TiO_2 ovisno o vremenu postižu se uvjeti za dobivanje kvalitetnog sinteriranog MgO (sadrži $\leq$ 0,05 mas.% B_2O_3) koji se koristi u industriji vatrostalnih materijala.

- Statističkom obradom rezultata masenog udjela B_2O_3 u sinteriranom MgO u ovisnosti o temperaturi izotermnog sinteriranja (t), vremenu izotermnog sinteriranja, (τ) te masenom udjelu dodanog TiO_2, (ω) moguće je iznaći matematički model (regresijsku jednadžbu) jer ne postoji korelacija između temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2. Procjena regresijske jednadžbe za uzorke MgO (80%-tno taloženje) dana je modelom:

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}04868\,z + 0{,}005882\,z^2$$

odnosno

$$\dot{w} = 0{,}45598 - 0{,}000207\,x - \ 0{,}009356\,y - 0{,}005882\,(8{,}2761\,z - z^2)$$

- Regresijske jednadžbe ovisnosti masenog udjela B_2O_3 o postotku dodanog TiO_2 (izražen kao $8{,}2761\,z - z^2$) i vremena izotermnog sinteriranja, odnosno temperature mogu se prikazati modelima:

$$\dot{w} = 0{,}4342 - 0{,}0059\,t - \ 0{,}0002\,x$$

$$\dot{w} = 0{,}1389 - 0{,}0059t - 0{,}0094y$$

- Gustoće i poroznosti sinteriranih uzoraka MgO smanjuju se dodatkom TiO_2 kao i povišenjem temperature i vremena sinteriranja. Postignute gustoće

sinteriranih uzoraka pri nižim temperaturama (<1500) iznose do 96,50% dok pri višim temperaturama iznose i do 99,50% od teorijske gustoće ($\rho_t = 3{,}576\ g\ cm^{-3}$).

- Utjecaj dodatka TiO_2 na porast gustoće sinteriranih uzoraka više je izražen pri relativno nižim temperaturama sinteriranja što se objašnjava ulaskom kationa Ti^{4+} u rešetku MgO čime se stvara defektna struktura, tj. kationske šupljine, te dolazi do povećanja brzine difuzije i porasta gustoće. Na povišenim temperaturama (> 1500 ^oC) utjecaj dodatka TiO_2 na porast gustoće sinteriranih uzoraka slabije je izražen.

- Statističkom obradom rezultata gustoće sinteriranog MgO u ovisnosti o temperaturi izotermnog sinteriranja (t), vremenu izotermnog sinteriranja, (τ) te masenom udjelu dodanog TiO_2, (ω) moguće je iznaći matematički model (regresijsku jednadžbu) jer ne postoji korelacija između temperature, vremena i masenog dodatka TiO_2. Procjena regresijske jednadžbe za uzorke MgO (80%-tno taloženje) dana je modelom:

$$\dot{\rho} = 2{,}8101 + 0{,}000342\ x + \ 0{,}021071\ y + 0{,}045229 \ln(1 + z)$$

- Regresijske jednadžbe ovisnosti gustoće sinteriranog MgO o postotku dodanog TiO_2 i vremena izotermnog sinteriranja, odnosno temperature mogu se prikazati modelima:

$$\dot{\rho} = 3{,}3347 + 0{,}0211\ y + \ 0{,}0452 \ln(1 + z)$$

$$\dot{\rho} = 2{,}8593 + 0{,}0003\ x + \ 0{,}0452 \ln(1 + z)$$

- Poroznosti uzoraka sinteriranog MgO (80%-tno taloženje) iz morske vode smanjuju se s povećanjem temperature i vremena sinteriranja. Također vidljiv je pozitivan utjecaj dodatka TiO_2 na smanjenje poroznosti tijekom izotermnog sinteriranja MgO. Nagli porasta otvorene poroznosti pri 1400 ^oC posljedica je sporog isparavanja B_2O_3 pri nižim temperaturama.

- Rezultati fazne analize uzoraka (XRD analize) MgO (80%-tno) uz dodatak TiO_2 ukazuju na formiranje periklasa (MgO), dikalcijeva borata ($Ca_2B_2O_5$). perovskita ($CaTiO_3$) i kvandilita (Mg_2TiO_4) tijekom procesa sinteriranja. Rietveldova analiza difrakcijskih slika pokazala je mali udio nastalih sekundarnih faza koje su potvrđene EDS analizom.

- Prisustvo $CaTiO_3$ u sinteriranim uzorcima MgO ukazuje na pozitivan utjecaj dodatka TiO_2 na sadržaj B_2O_3 u uzorcima MgO jer reakcijom TiO_2 s CaO smanjuje se količina CaO dostupna za reakciju s B_2O_3 te stoga veća količina B_2O_3 može ispariti tijekom procesa sinteriranja.

- Mikrostruktura uzoraka MgO uz dodatak TiO_2 postaje kompaktnija već pri nižim temperaturama i uz kraće vrijeme sinteriranja. Posljedica toga je povećanje zrna periklasa i njegovo direktno spajanje dok se $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$ izdvaja u obliku tankog sloja po graničnoj površini zrna periklasa tijekom hlađenja. Na višim temperaturama pojava male količine tekuće faze dodatno intenzivira direktno spajanje i rast zrna periklasa.

- Rezultati XRD i SEM/EDS analiza ukazuju da se proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode može opisati kroz tri međusobno ovisne reakcije.

$$2\ CaO + B_2O_3 \rightarrow Ca_2B_2O_5$$
$$CaO + TiO_2 \rightarrow CaTiO_3$$
$$2\ MgO + TiO_2 \rightarrow Mg_2TiO_4$$

- Termodinamičkom obradom rezultata nastajanja $Ca_2B_2O_5$, $CaTiO_3$ i $MgTiO_4$ stavljeni su u relaciju svi čimbenici koji utječu na proces aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode. Dobivene relacije omogućavaju računskim putem predviditi sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO kao i količinu nastalog $CaTiO_3$ i Mg_2TiO_4 u ovisnosti o temperaturi i vremenu izotermnog sinteriranja te dodatku TiO_2.

- Postignuti rezultati istraživanja ukazuju da se primjenom optimalnog sredstva za ispiranje taloga magnezijeva hidroksida ostvaruju znatna poboljšanje aktiviranog procesa sinteriranja magnezijeva oksida, tj. da se već pri nižim temperaturama sinteriranja može dobiti kvalitetni sinterirani magnezijev oksid koji se koristi u vatrostalnoj industriji.

- Postavljeni matematički modeli omogućavaju kontrolu procesa aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode u temperaturnom intervalu 1400 – 1700 ^{o}C, u trajanju 1-4 sata.

7. LITERATURA

1. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others Industry, EUROPEAN COMMISSION, http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/, (2007-rujan-07).
2. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
3. K. A. Sverdrup, A. B. Duxbury and A. C. Duxbury, *Fundaments of Oceanography*, McGraw-Hill, New York, 2006., str. 109.
4. E. Brown et al., *Seawater: Its compositions, properties and behaviour*, Butterworth Heinemann in associattion with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes, 2nd Ed., 1997.
5. K. Stowe, *Exploring Ocean Science*, 2 nd Ed., Wiley, New York, 1996., str. 133.
6. F. J. Millero, *Chemical Oceanography*, 2nd Ed., CRC Press, BocaRaton, 1996.
7. M. E. Q. Pilson, An Introduction to the chemistry of the sea, Prentice Hall, New Jersey,1998.
8. J. Tišljar, Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 247-249, 257.
9. https://hr.wikipedia.org/wiki/Dolomit (2015-srpanj-09).
10. J. A. H. Oates, *Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses*, Wiley – VCH, Weinheim, 1998.
11. A. Rađenović, *Vatrostalni materijali*, Tiskara Polygraf, Sisak, 2010., str. 118.
12. N. Heasman, New developments in seawater magnesia, *Gas Wärme International*, **28** (1979) 392 - 397
13. B. K. Shahraki, B. Mehrabi, R. Dabiri, Thermal Behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran), *Journal of Mining and Metallurgy*, **45** (2009) 35-44.
14. S. Gunasekaran, A. Anbalagan, Thermal decomposition of natural dolomite, *Bull. Mater. Sci.*, **30** (2007) 339-344.
15. X. Lingling, D. Min, Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent, *Cement and Concrete research*, **35** (2005) 1480-1485.
16. http://www.engineersjournal.ie/sintermagnesia-production-for-the-manufacturing-industry/ (2014-listopad-20)
17. J. C. Hicks, S. Tangney, High purity refractory magnesia from Irish sea, *Ceram. Bull.*, **59** (1980) 711–714.
18. O. V. Bonney, Recovery of magnesium as magnesium hydroxide from seawater, US Pat. 4314985 (to Amstar Corporation, New York), 9 Feb 1982: C.A. **96** (1982) 125549.

19. O. Lee Maddan, Apparatus and Method for Producing Magnesium from Seawater, US Pat. 6267854B1, 31 july 2001: C. A. 134 (2001) 286989M.
20. B. Petric, N. Petric, A Study of the Rate of Sedimentation of Magnesium Hydroxide Obtained from Sea Water, *J. Chem. Tech. Biotechnol*. **29** (1979) 642-654.
21. R. C. Carson, J. Simandl, Kinetics of magnesium hidroxide precipitation from seawater using slaked dolomite, *Mineral. Eng*. **7** (1994) 511-517.
22. V. Martinac, *Magnezijev oksid iz morske vode*, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2011.
23. http://www.ubematerial.com/pamp2014-e.pdf (2015-lipanj-14)
24. J. F. Richardson, J. H. Harker, J. R. Backhurst, *Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Processes*, Vol. 2., 5th Ed., Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002, str. 237-267.
25. M. Hraste, *Mehaničko procesno inženjerstvo*, II izdanje, Hinus, Zagreb, 2003, str. 31-48.
26. M. Labor, *Studij procesa sedimentacije i procesa sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode*, Doktorski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2008.
27. A. G. Jones, *Crystallization Process Systems*, Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002, str. 35-43.
28. R. P. King, *Introduction to Practical Fluid Flow*, Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002, str. 159-194.
29. M. Tecilazić-Stevanović, *Osnovi tehnologije keramike*, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1990., str. 277-279.
30. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Examination of Precipitation of Magnesium Hydroxide in Seawater, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **12** (1998) 101-107.
31. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, N. Arbunić, Sedimentation of Magnesium Hydroxide in Seawater and its Effects on Plant Capacity, *Indian J. Mar. Sci*. **26** (1997) 335-340.
32. C. Cocheci, M. Sora, L. Taubert, S. Policec, Magnesium HydroxideSeparation from aqueous slurries, *Filtrieren und Separieren*, **9** (1995) 120-122.
33. N. Petric, V. Martinac, M. Labor, O. Jurin, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, *KZLTET*, **33** (1999) 473 – 478

34. N. P. Cheremisinoff, *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, Butterworth Heinemannin, Oxford, 2002., str. 268 – 334.
35. B. Petric, N. Petric, Investigationof the rate of sedimentation of magnesium hydroxide obtained from sea water, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, **19** (1980) 329-335.
36. N. Petric, B. Petric, V. Martinac, Eximination of Boron Content and Properties of Magnesium Oxide Obtained from Sea Water, *J. Chem Tech. Biotechnol*. 52 (1991) 519-526
37. https://en.wikipedia.org/wiki/Rotary_vacuum-drum_filter (2015-srpanj-17)
38. M. H. Bocanegra – Bernal, Agglomeration of Magnesia Powders precipitated from Sea Water and its Effects on Uniaxial Compaction, Mat. Sci. Eng. A333 (2002) 176 – 186
39. Ricardo H. R. Castro, Klaus van Benthem, *Sintering*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2013., str. 1-16.
40. Suk – Joong L. Kang, *Sintering*, Elsevier, Oxford, 2005.
41. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley, New York, 1996., str. 67 – 128, 155 – 170, 209 – 218.
42. M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, IOP Publising, 2003., str. 303 – 319
43. C. Barry Cartwer, M. Grant Norton, Ceramic materials, Springer, New York, 2007., str. 120 – 136, 427-443.
44. J. M. Ting, R. Y. Lin, Effect of partlice-size Distribution on Sintering, *J. Mat. Sci*. **29** (1994) 1867-1872.
45. G. S. Upadhyaya, Some issues in sintering science and tehnology, *Mater. Chem. Phys.*, **67** (2001) 1-5.
46. H. Danninger, C. Gierl, Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering, *Mater. Chem. Phys.*, **67** (2001) 49-55.
47. A. Kan, T. Moriyama, S. Takahashi, H. Ogawa, Low-Temperature Sintering and microwave Dielectric Properties of MgO ceramic with LiF Addition, *Jpn. J. Appl. Phys* **50** (2011) 09NF02-1 - 09NF02-5.
48. S. Kobel, D. Schneider, C. Chr. Schüler, L. J. Gauckler, Sintering of vanadium-doped magnesium oxide, *J. Euro. Ceram. Soc* **24** (2004) 2267-2274.
49. B. Han, Y. Li, C. Guo, N. Li, F. Chen, Sintering of MgO-based refractories with added WO_3, *Ceram. Int.*, **33** (2007) 1563-1567.

50. K. Das, S. Mukherjee, P. K. Maiti, P. G. Pal, Microstructural and densification study of natural Indian magnesite in presence of zirconia additive, *Bull. Mater. Sci.*, 33 (2010) 439-444
51. M. Chen, C. Lu, J. Yu, Improvement in performance of MgO-CaO ferfactories by addition of nano-sizes ZrO_2, *J. Euro. Ceram. Soc* **27** (2007) 4633-4638.
52. H. R. Zargar, C. Oprea, G. Oprea, T. Troczynski, The effect of nano-Cr_2O_3 on solid-solution assisted sintering of MgO refractories, *Ceram. Int*., **38** (2012) 6235-6241
53. Y. Xie, Z. chen, Y. Wu, M. Yang, L. Weid, H. Hu, Activated sintering of activated carbon-doped magnesia, *Ceram. Int*., **40** (2014) 16543–16547
54. T. Lucion, P. H. Duvigneaud, A. Laudet, J. F. Stenger, E. Gueguen, Effect of TiO_2 Additions on the Densification of MgO and MgO-CaO Mixtures, *Key Eng. Mat*., **264-268** (2004) 209 – 213
55. M. H. Bocanegra–Bernal, Microstructural evolution during sintering in MgO powder precipitated from sea water under induced agglomeration conditions, *Powder Technology*, **186** (2008) 267-272.
56. Q. Z. Huang, G. M. Lu, Z. Sun, X. F. Song, J. G. Yu, Effect of TiO_2 on sintering and grain growth kinetics of MgO from $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, *Metall. Mater. Trans*, **B 44** (2013) 344-353
57. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Effect of TiO_2, SiO_2 and Al_2O_3 on Properties of Sintered Magnesium Oxide from Sea Water, *Mater. Chem. Phys*., **46** (1996) 23-30.
58. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Utjecaj TiO_2 i načina ispiranja na svojstva magnezijeva oksida iz morske vode, *Kem. Ind*., **50** (2001) 543-550.
59. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, B_2O_3 and CaO in Magnesium Oxide from Seawater, *Mater. Tehnol.*, **40** (2006) 65-68.
60. V. Martinac, Effect of TiO_2 Addition on the Sintering Process of Magnesium Oxide from Seawater, in Sintering of Ceramics - new Emerging Techniques, (Ed. A. Lakshmanan), *InTech Europe*, Rijeka, (2012**)** 309-322
61. E. Alvarado, L. M. Torres-Martinez, A. F. Fuentes, P. Quintana, Preparation and Caracterization of MgO Powders Obtained from Different Magnesium Salts and Mineral Dolomite, *Polyhedron*, **19** (2000) 2345-2351.
62. Y. B. Lee, H. C. Park, K. D. Oh, F. L. Riley, Sintering and microstructure in system MgO-TiO_2, J. Mat. Sci., **33** (1998) 4321-4325.

63. W. Wang, X. Qiao, J. Chen, F. Tan, H. Li, Influence of titanium doping on the structure and morphology of MgO prepared by coprecipitation method, *Mater. Charact.*,60 (2009) 858-862
64. V. Martinac, Studij procesa izotermnog sinteriranja magnezij-oksida, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 1994.
65. Y. K. Kalpakli, Investigation of TiO_2 added refractory brick properties from calcined magnesite raw material, *Refract. Ind. Ceram.*, **49** (2008) 56-60
66. M. N. Chaudhuri, A. Kumar, A. K. Bhadra, G. Banerjee, S. L. Sarkar, Microstructure of Sintered Natural Indian Magnesites with Titania Addition, *Ceram. Bull.* **71** (1992) 345-348
67. M. N. Chaudhuri, A. Kumar, A. K. Bhadra, G. Banerjee, Sintering and Grain Growth in Indian Magnesites Doped with Titanium Dioxide, *Interceram.*, **39** (1990) 26-30.
68. M. N. Chaudhuri, G. Banerjee, A. Kumar, S. L. Sarkar, Secondary phases in natural magnesite sintered with addition of titania, ilmenite and zirconia, *J. Mater. Sci*., **34** (1999) 5821-5825.
69. V. Danek, I. Nerad, Phase diagram and structure of melts of the system $CaO\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$, *Chem. Pap*., **56** (2002) 241-246.
70. C. Ghosh, A. Ghosh, H. S. Tripathi, J. Ghosh, M. K. Haldar, Studies on densification, mechanical, microstructural and structure–properties relationship of refractory aggregates prepared from Indian magnesite by changing lime–silica ratio, *Ceram. Int*., **40** (2014) 16791–16798.
71. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Boric Oxide in Seawater Derived Magnesia, *Indian J. Mar. Sci.,* 33 (2004) 226-230.
72. M. Labor, Izotermno i aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida, Magistarski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split 2000.
73. M. Labor, V. Martinac, N. Petric, B_2O_3 content in the sintered magnesium oxide obtained from seawater, *Indian. J. Chem. Techn*., 20 (2013) 276-281.
74. V. Martinac, M. Labor, N. Petric, Utjecaj načina ispiranja na udjel B_2O_3 u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode, *Kem. Ind*., **54** (2005) 419-423.
75. Y. Demirel, *Nonequilibrium Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, 2014
76. J. M. Honig, Thermodynamics, Elsevier, Amsterdam, 2014, str. 337-356
77. R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Dover, New York, 1990

78. B. H. Lavenda, *Thermodynamics of Irreversibile Processes*, Dover Publications, New York, 1993
79. D. Kondepudi, I. Pigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley, New York, 1998, str. 333-425
80. S. R. De Groot, P. Mazur, *Non Equilibrium Thermodynamics*, Dover Publication, 1984, str. 30-41, 57-122, 405-417
81. I. Progogine, *Introduction to the Thermodynamics of Irreversibile Processes*, Građevinska knjiga, Beograd, 1967, str. 36-50
82. L. Onsager, Reciprocal relations in irreversibile processes, *Phys. Rev*. **38**, (1931) 2265-2279
83. K. Grasshoff, K. Kremling, and M. Ehrhardt, *Methods of seawater analysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
84. F. Culkin: The Major Constituents of Sea Water, in: J. P. Riley, G. Skirow (Ed.): *Chemical Oceanography*, Vol. 1., Academic Press, London, 1975, str. 136-151
85. M. Hraste, Funkcije raspodjele veličina čestica: izbor i uspješnost primjene, Kem. Ind. **41** (1992) 49-53.
86. N. Kuzmanić, E. Mitrović-Kessler, R. Žanetić, I. Vojnović, Application of Transformed LN-function in Definition of Influence of Mixing on Styrene Polymeriuzation Product, Chem. Biochem. Eng. Q. **7** (1993) 133-137.
87. H. M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969**)** 65-71
88. L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, *Proceeding of the 12th International Conference on Textures of Materials ICOTOM – 12* (Ed: J. A. Szpunar), Montreal, NRC Research Press, **2** (1999) 1599-1604, URL Internet adrese: http://www.ing.unitn.it/~luttero/maud/
89. N. Petric, B. Petric, E. Tkalčec, V. Martinac, N. Bogdanić and M. Mirošević – Anzulović, Effect of Additives on Sintering of Magnesium Oxide obtained from Sea Water, *Sci Sinter* **19** (1987) 81-87.
90. M. Olszak-Humienik, M. Jablonski, Thermal behavior of natural dolomite, *J. Term. Anal. Calorim.*, **119** (2015) 2239-2248.
91. H. Dhaouadi, H. Chaabane, F. Touati, $Mg(OH)_2$ Nanorods Synthesized by A Facile Hydrothermal Method in the Presence of CTAB, *Nano-Micro Lett*. **3** (2011)153-159

92. A. R. Yacob, M. K. A. A. Mustajab, N. S. Samadi, Calcination Temperature of Nano MgO Effect on Base Transesterification of Palm Oil, *Engineering and Technology*, **56** (2009) 408-412.

8. PRILOG

8.1. Sadržaj B_2O_3 u sinteriranim uzorcima MgO (80%-tno taloženje) za statističku analizu

U tablici 8.1. prikazane su vrijednosti udjela B_2O_3 (mas. %) u uzorcima magnezijeva oksida dobivenog 80%-tnim taloženjem u ovisnosti o udjelu dodanog TiO_2 (mas. %), vremenu izotermnog sinteriranja (τ = 1, 2 i 4 h) i temperaturi izotermnog sinteriranja (1400, 1500, 1700 ^oC) korištene za provedbu statističke analize (matematički program STATISTIKA).

Tablica 8.1. Sadržaj B_2O_3 (mas. %) u uzorcima sinteriranog magnezijeva oksida u ovisnosti o temperaturi sinteriranja, vremenu sinteriranja i udjelu dodanog TiO_2 (mas. %).

Redni br.	**uzorak**	**t / ^oC**	**τ / h**	**ω (TiO_2) / %**	**w (B_2O_3) / mass %**
1	80	1400	1	0	0,1958
2	80	1400	1	0	0,1928
3	80	1400	1	0	0,1844
4	80	1400	1	0	0,1818
5	80	1400	1	1	0,1875
6	80	1400	1	1	0,1849
7	80	1400	1	1	0,1761
8	80	1400	1	1	0,1735
9	80	1400	1	2	0,0842
10	80	1400	1	2	0,0816
11	80	1400	1	2	0,0728
12	80	1400	1	2	0,0702
13	80	1400	1	5	0,0652
14	80	1400	1	5	0,0626
15	80	1400	1	5	0,0538
16	80	1400	1	5	0,0512
17	80	1400	2	0	0,1685
18	80	1400	2	0	0,1659
19	80	1400	2	0	0,1571
20	80	1400	2	0	0,1545
21	80	1400	2	1	0,1495
22	80	1400	2	1	0,1469
23	80	1400	2	1	0,1381
24	80	1400	2	1	0,1355
25	80	1400	2	2	0,0434

Nastavak tablice 8.1.

26	80	1400	2	2	0,0408
27	80	1400	2	2	0,0320
28	80	1400	2	2	0,0294
29	80	1400	2	5	0,0398
30	80	1400	2	5	0,0372
31	80	1400	2	5	0,0284
32	80	1400	2	5	0,0258
33	80	1400	4	0	0,1508
34	80	1400	4	0	0,1482
35	80	1400	4	0	0,1394
36	80	1400	4	0	0,1368
37	80	1400	4	1	0,1309
38	80	1400	4	1	0,1283
39	80	1400	4	1	0,1195
40	80	1400	4	1	0,1169
41	80	1400	4	2	0,0353
42	80	1400	4	2	0,0327
43	80	1400	4	2	0,0239
44	80	1400	4	2	0,0213
45	80	1400	4	5	0,0343
46	80	1400	4	5	0,0317
47	80	1400	4	5	0,0229
48	80	1400	4	5	0,0203
49	80	1500	1	0	0,1193
50	80	1500	1	0	0,1167
51	80	1500	1	0	0,1079
52	80	1500	1	0	0,1053
53	80	1500	1	1	0,1067
54	80	1500	1	1	0,1041
55	80	1500	1	1	0,0953
56	80	1500	1	1	0,0927
57	80	1500	1	2	0,0340
58	80	1500	1	2	0,0314
59	80	1500	1	2	0,0226
60	80	1500	1	2	0,0200
61	80	1500	1	5	0,0298
62	80	1500	1	5	0,0272
63	80	1500	1	5	0,0184
64	80	1500	1	5	0,0158
65	80	1500	2	0	0,1035
66	80	1500	2	0	0,1009
67	80	1500	2	0	0,0921
68	80	1500	2	0	0,0895
69	80	1500	2	1	0,1003

Nastavak tablice 8.1.

70	80	1500	2	1	0,0977
71	80	1500	2	1	0,0889
72	80	1500	2	1	0,0863
73	80	1500	2	2	0,0276
74	80	1500	2	2	0,0250
75	80	1500	2	2	0,0162
76	80	1500	2	2	0,0136
77	80	1500	2	5	0,0241
78	80	1500	2	5	0,0215
79	80	1500	2	5	0,0127
80	80	1500	2	5	0,0101
81	80	1500	4	0	0,0971
82	80	1500	4	0	0,0945
83	80	1500	4	0	0,0857
84	80	1500	4	0	0,0831
85	80	1500	4	1	0,0906
86	80	1500	4	1	0,0880
87	80	1500	4	1	0,0792
88	80	1500	4	1	0,0766
89	80	1500	4	2	0,0224
90	80	1500	4	2	0,0198
91	80	1500	4	2	0,0110
92	80	1500	4	2	0,0084
93	80	1500	4	5	0,0208
94	80	1500	4	5	0,0182
95	80	1500	4	5	0,0094
96	80	1500	4	5	0,0068
97	80	1700	1	0	0,0894
98	80	1700	1	0	0,0868
99	80	1700	1	0	0,0780
100	80	1700	1	0	0,0754
101	80	1700	1	1	0,0855
102	80	1700	1	1	0,0829
103	80	1700	1	1	0,0741
104	80	1700	1	1	0,0715
105	80	1700	1	2	0,0244
106	80	1700	1	2	0,0218
107	80	1700	1	2	0,0130
108	80	1700	1	2	0,0104
109	80	1700	1	5	0,0189
110	80	1700	1	5	0,0163
111	80	1700	1	5	0,0075
112	80	1700	1	5	0,0049
113	80	1700	2	0	0,0675

Nastavak tablice 8.1.

114	80	1700	2	0	0,0649
115	80	1700	2	0	0,0561
116	80	1700	2	0	0,0535
117	80	1700	2	1	0,0668
118	80	1700	2	1	0,0642
119	80	1700	2	1	0,0554
120	80	1700	2	1	0,0528
121	80	1700	2	2	0,0176
121	80	1700	2	2	0,0150
123	80	1700	2	2	0,0062
124	80	1700	2	2	0,0036
125	80	1700	2	5	0,0173
126	80	1700	2	5	0,0147
127	80	1700	2	5	0,0059
128	80	1700	2	5	0,0033
129	80	1700	4	0	0,0363
130	80	1700	4	0	0,0337
131	80	1700	4	0	0,0249
132	80	1700	4	0	0,0223
133	80	1700	4	1	0,0350
134	80	1700	4	1	0,0324
135	80	1700	4	1	0,0236
136	80	1700	4	1	0,0210
137	80	1700	4	2	0,0157
138	80	1700	4	2	0,0131
139	80	1700	4	2	0,0043
140	80	1700	4	2	0,0017
141	80	1700	4	5	0,0141
142	80	1700	4	5	0,0115
143	80	1700	4	5	0,0027
144	80	1700	4	5	0,0001

8.2. Gustoće sinteriranih uzoraka MgO (80%-tno taloženje) za statističku analizu

U tablici 8.2. prikazane su vrijednosti gustoća uzoraka magnezijeva oksida dobivenog 80%-tnim taloženjem u ovisnosti o udjelu dodanog TiO_2 (mas. %), vremenu izotermnog sinteriranja (τ = 1, 2 i 4 h) i temperaturi izotermnog sinteriranja (1400, 1500, 1700 ^oC) korištene za provedbu statističke analize (matematički program STATISTIKA).

Tablica 8.2. Gustoće sinteriranih uzoraka magnezijeva oksida u ovisnosti o temperaturi sinteriranja, vremenu sinteriranja i udjelu dodanog TiO_2 (mas. %).

Redni br.	uzorak	t / ^oC	τ / h	ω (TiO_2) / %	ρ / g cm^{-3}
1	80	1400	1	0	3,314
2	80	1400	1	0	3,311
3	80	1400	1	0	3,308
4	80	1400	1	1	3,345
5	80	1400	1	1	3,341
6	80	1400	1	1	3,337
7	80	1400	1	2	3,361
8	80	1400	1	2	3,357
9	80	1400	1	2	3,353
10	80	1400	1	5	3,370
11	80	1400	1	5	3,366
12	80	1400	1	5	3,362
13	80	1400	2	0	3,344
14	80	1400	2	0	3,340
15	80	1400	2	0	3,336
16	80	1400	2	1	3,360
17	80	1400	2	1	3,357
18	80	1400	2	1	3,354
19	80	1400	2	2	3,364
20	80	1400	2	2	3,362
21	80	1400	2	2	3,360
22	80	1400	2	5	3,375
23	80	1400	2	5	3,371
24	80	1400	2	5	3,367
25	80	1400	4	0	3,365

Nastavak tablice 8.2.

26	80	1400	4	0	3,362
27	80	1400	4	0	3,359
28	80	1400	4	1	3,410
29	80	1400	4	1	3,407
30	80	1400	4	1	3,404
31	80	1400	4	2	3,440
32	80	1400	4	2	3,438
33	80	1400	4	2	3,436
34	80	1400	4	5	3,452
35	80	1400	4	5	3,449
36	80	1400	4	5	3,446
37	80	1500	1	0	3,327
38	80	1500	1	0	3,325
39	80	1500	1	0	3,323
40	80	1500	1	1	3,395
41	80	1500	1	1	3,393
42	80	1500	1	1	3,391
43	80	1500	1	2	3,435
44	80	1500	1	2	3,432
45	80	1500	1	2	3,429
46	80	1500	1	5	3,447
47	80	1500	1	5	3,444
48	80	1500	1	5	3,441
49	80	1500	2	0	3,380
50	80	1500	2	0	3,377
51	80	1500	2	0	3,374
52	80	1500	2	1	3,435
53	80	1500	2	1	3,433
54	80	1500	2	1	3,431
55	80	1500	2	2	3,452
56	80	1500	2	2	3,448
57	80	1500	2	2	3,444
58	80	1500	2	5	3,454
59	80	1500	2	5	3,452
60	80	1500	2	5	3,450
61	80	1500	4	0	3,400
62	80	1500	4	0	3,396
63	80	1500	4	0	3,392
64	80	1500	4	1	3,445
65	80	1500	4	1	3,441
66	80	1500	4	1	3,437
67	80	1500	4	2	3,465
68	80	1500	4	2	3,463
69	80	1500	4	2	3,461

Nastavak tablice 8.2.

70	80	1500	4	5	3,481
71	80	1500	4	5	3,479
72	80	1500	4	5	3,477
73	80	1700	1	0	3,403
74	80	1700	1	0	3,401
75	80	1700	1	0	3,399
76	80	1700	1	1	3,435
77	80	1700	1	1	3,432
78	80	1700	1	1	3,429
79	80	1700	1	2	3,447
80	80	1700	1	2	3,443
81	80	1700	1	2	3,439
82	80	1700	1	5	3,480
83	80	1700	1	5	3,476
84	80	1700	1	5	3,472
85	80	1700	2	0	3,425
86	80	1700	2	0	3,421
87	80	1700	2	0	3,417
88	80	1700	2	1	3,470
89	80	1700	2	1	3,467
90	80	1700	2	1	3,464
91	80	1700	2	2	3,504
92	80	1700	2	2	3,502
93	80	1700	2	2	3,500
94	80	1700	2	5	3,535
95	80	1700	2	5	3,531
96	80	1700	2	5	3,527
97	80	1700	4	0	3,472
98	80	1700	4	0	3,469
99	80	1700	4	0	3,466
100	80	1700	4	1	3,509
101	80	1700	4	1	3,505
102	80	1700	4	1	3,501
103	80	1700	4	2	3,537
104	80	1700	4	2	3,533
105	80	1700	4	2	3,529
106	80	1700	4	5	3,559
107	80	1700	4	5	3,555
108	80	1700	4	5	3,551

8.3. LISTA SIMBOLA

a – parametar jedinične ćelije,nm

A – ukupna površina ispreska, m^2

B – slana voda

$b_0,\ b_1,\ b_2,\ b_3,\ b_4$ – koeficijenti regresije

Ct – topljivost baznog materijala u aditivu

C – CaO

CT – $CaTiO_3$

C_3T – $Ca_3Ti_2O_7$

D – dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)

D – veličina čestice, m

D_A – difuzivnost osnovnog materijala u aditivu

dA – promjena površine sustava

dE – promjena slobodne energije

EC – isparavanje-kondenzacija

F – statistika

f – faktor oblika koji za sferične čestice iznosi $f = 1$

GB – difuzija kroz granicu zrna

g – skup geometrijskih uvjeta

J_i, J_j – struje (tokovi) uzrokovani termodinamičkim silama

J_1 – udjel isparenog B_2O_3, mas. %

J_2 – udjel proreagiranog CaO s TiO_2, mas. %

J_3 – udjel proreagiranog MgO s TiO_2, mas. %

J_1^o – ekperimentalni rezultati udjela isparenog B_2O_3, mas.%

J_2^o – ekperimentalni rezultati udjela proreagiranog CaO s TiO_2, mas. %

J_3^o – ekperimentalni rezultati udjela proreagiranog MgO s TiO_2, mas. %

k – Boltzmanova konstanta

K_{ii}, K_{ij}, K_{jj} – fenomenološki koeficijenti

L – udaljenost između čestica

|L| – determinanta matrice L

L_{ii}, L_{ij}, L_{jj} – fenomenološki koeficijenti

M – MgO

M_2T – Mg_2TiO_4

MT – $MgTiO_3$

MT_2 – $MgTi_2O_5$

MZ – Magnezit ($MgCO_3$)

$m(x)$ – predstavlja masu uzorka na situ finoće x, g

m_s – masa suhog ispreska, g

m_v – masa ispreska zasićenog vodom, g

m_{uk} – ukupna masa uzorka, g

p – tlak presanja, MPa

PF – plastično-viskozni tok

P_p – prividna poroznost, %

P_u – ukupna poroznost, %

P_z – zatvorena poroznost, %

r – radijus čestice, m

R – koeficijent višestruke korelacije

R^2 – koeficijent determinacije

R_{wp} – težinski profilni faktor utočnjavanja

$Q_r(x)$ – kumulativna funkcija raspodjele čestica većih od oznake finoće x

s – standardna greška regresijske jednadžbe

S – morska voda

SD – površinska difuzija

S_i – minimalnost suma

S_m – specifična površina jedinice mase, m^2kg^{-1}

S_o – idealizirana specifična površina pronađena direktno iz predloška, m^2kg^{-1}

t – temperatura u stupnjevima Celzijevim, ^oC

t' – korigirana temperatura izotermnog sinteriranja ($t' = t \cdot 10^{-2}$), ^oC,

T – temperatura, K

T – TiO_2

VD – volumna difuzija

V_p – volumen ispreska zajedno s porama i šupljinama, cm^3

x – veličina čestica, mm

$x_{50,r}$ – median raspodjele, tj. veličina čestica od kojih je 50% manjih u sustavu; parametar položaja LN-funkcije, mm

$\bar{x}_{m,r}$ – srednji maseni promjer čestice, mm

x^*_{min} – minimalni promjer čestice, mm

x_{max} – maksimalni promjer čestice, mm

X_i, X_j – termodinamičke pokretačke sile

w – zavisna varijabla (maseni udio B_2O_3)

$\dot{w}$ – procjena modela (regresijska jednadžba)

Grčka slova

γ – dodatak TiO_2, mas. %,

γA – ukupnu međupovršinska energiju

$\Delta(\gamma A)$ – smanjenje ukupne međupovršinske energije

γ_S – površinska energija sustava

γ_{SG} – međupovršinska energija čvrsto-plin

γ_{SS} – međupovršinska energija čvrsto-čvrsto (energija granice zrna)

γ_{SV} – površinska energija čvrsto-para

δ – širina aditiva

ε – slučajna greška u modelu

ζ-potencijala

ρ – gustoća sinteriranog ispreska MgO, g cm^{-3}

$\rho_{dolomita}$ – teorijska gustoća dolomita

ρ_{H_2O} – gustoća vode, g cm^{-3}, (ρ_{H_2O} = 1 g cm^{-3})

ρ_t – teorijska gustoća magnezijeva oksida, g cm^{-3}, (ρ_t = 3,576 g cm^{-3})

ρ_v – radijus zakrivljenosti vrata

$\dot{\rho}$ – procjena modela (regresijska jednadžba)

σ_{log} – parametar raspodjele LN-funkcije

τ – vrijeme, h i/ili min

φ_e – diedarski kut srasta dviju kristalnih površina

Φ – brzina generiranja entropije u jedinici vremena i volumena

ψ – disipacijska funkcija

ω – maseni udio tvari, %

Ω – atomski volumen

9. DODATAK

ŽIVOTOPIS

Jelena Jakić rođena je 09. lipnja 1983. godine u Splitu, Hrvatska. Osnovnu školu završila je u Solinu, a prvu jezičnu gimnaziju (klasični smjer) završila je u Splitu. Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu upisala je 2001. godine. Diplomirala je u ožujku 2008. godine i stekla je naziv diplomirani inženjer kemijske tehnologije, smjer Kemijsko-tehnološki procesi.

Od 01. lipnja 2008. zaposlena je na Kemijsko-tehnološkom fakultetu Sveučilišta u Splitu kao znanstvena novakinja-asistentica u Zavodu za termodinamiku na znanstveno-istraživačkom projektu "Aktivirano sinteriranje magnezijeva oksida".

U akademskoj godini 2008/2009 upisala je poslijediplomski doktorski studij Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala i zaštiti okoliša, smjer Razvoj materijala, na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu. Uz istraživački rad sudjeluje i u nastavi (vježbe i seminari) kao asistentica iz kolegija "Termodinamika" i "Termodinamika realnih procesa" na sveučilišnom preddiplomskom i diplomskom studiju, te "Termodinamika i termotehnika" na stručnom studiju. Također, kao neposredni voditelj pomagala je u izradi šest završnih i pet diplomskih radova.

Kao koatuor objavila je jedan znanstveni rad u časopisima koje referira Current Contents, SCI i SCIex, šest znanstvenih radova i dva stručna rada u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom. Aktivno s radom sudjelovala je na osam međunarodnih i pet domaćih znanstvenih skupova.