

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

Odstranění vápenatých kationtů při výrobě chloridu hořečnatého

Prohlašuji:

Práci s názvem Odstranění vápenatých kationtů při výrobě chloridu hořečnatého jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25.6.2024

Štěpán Vintrlík v. r.

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Štěpán Vintrlík
Osobní číslo:	C20137
Studijní program:	B0531A130025 Chemie
Téma práce:	Odstranění vápenatých iontů při výrobě chloridu hořečnatého
Zadávající katedra:	Katedra anorganické technologie

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši v souvislosti se zadaným tématem.
2. Provedte sérii experimentů k odstranění nežádoucích iontů z roztoku chloridu hořečnatého postupy dle literární rešerše.
3. Získané informace a experimentální výsledky zpracujte a předložte formou bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Pavla Honcová, Ph.D.**
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

L.S.

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
děkan

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

Poděkování

Chtěl bych poděkovat doc. Ing. Pavle Honcové, Ph.D. za její trpělivost, kterou předvedla při mých pozdních příchodech, přešlapech ve vypracovávání samotné práce a také, když jsem neplnil své povinnosti podle očekávání. Dále bych chtěl poděkovat paní laborantce Olze Erbenové za to, že si na mě udělala čas při vyhodnocování vzorků pomocí AAS a za její rady při případných problémech s přístroji.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým kamarádům, kteří mě zásobovali radami a vychytávkami při vypracování této práce, a také rodině, která mě v mém studiu podporovala, jak finančně, tak mentálně.

Věnování

Tuto práci bych chtěl věnovat na památku svého otce, který nás předčasně opustil z tohoto světa na začátku mého vysokoškolského studia. I jeho rady jsem využil při vypracování této práce a mockrát jsem si na něho vzpomněl.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.

ANOTACE

Práce je věnována problematice odstraňování vápenatých kationtů při výrobě chloridu hořečnatého. Vápník způsobuje v roztoku řadu negativních vlastností, které jsou v práci popsány do detailu. Odstraňování probíhalo dvěma způsoby, na základě nalezených literárních zdrojů. První se uskutečnil za pomoci komerčních zeolitů. Ve druhém se do roztoku přidávala jiná sůl do připravených roztoků. Výsledky ukazují pokles koncentrace vápníku v obou případech. V závěru se práce zamýšlí nad tím, jak by tyto výsledky bylo možné zlepšit pomocí úpravy podmínek či použitím jiných typů látek. Dále se zde obě metody porovnávají na základě výsledků a průběhu provedených experimentů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chlorid hořečnatý, chlorid vápenatý, odstranění vápenatých kationtů, zeolit, síran

TITLE

Removal of calcium ions in magnesium chloride production

ANNOTATION

The work focuses on the problem of removing calcium cations during the production of magnesium chloride. Calcium causes several negative properties in solution, which are described in detail in the work. The experiments took place in two ways, based on found literary sources. The first was carried out using commercial zeolites. In the second, a different salt was added to the prepared solution. The results show a decrease in calcium concentration in both cases. In conclusion is considered how these results could be improved by adjusting the conditions or using other types of substances. Furthermore, both methods are compared based on the results and course of those experiments.

KEYWORDS

Magnesium chloride, calcium chloride, removal of calcium ions, zeolite, sulfate

Obsah

Úvod.....	11
1 Teoretická část.....	12
1.1 Chlorid hořečnatý	12
1.1.1 Těžba a zpracování magnezitu.....	12
1.1.2 Postupy výroby chloridu hořečnatého	13
1.1.3 Vlastnosti	15
1.2 Látky, které se mohou vyskytovat při výrobě chloridu hořečnatého.....	17
1.2.1 Chlorid vápenatý.....	17
1.2.2 Uhličitan vápenatý	18
1.2.3 Síran hořečnatý.....	18
1.2.4 Uhličitan vápenatý	18
1.2.5 Síran vápenatý	19
1.3 Odstranění vápenatých kationtů	20
1.3.1 Odstranění vápenatých kationtů zeolity.....	20
1.3.2 Odstranění vápenatých kationtů přídavkem jiné soli	21
1.4 Metody charakterizace látek.....	22
1.4.1 Rentgenová prášková difrakce	22
1.4.2 Měření viskozity.....	23
1.4.3 Měření hustoty	24
1.4.4 Atomová absorpční spektrometrie	25
1.4.5 Termogravimetrie s DSC	26
2 Experimentální část.....	28
2.1 Použité chemikálie a jejich charakterizace	28
2.1.1 Rentgenová prášková difrakce	28
2.1.2 Termogravimetrie s DSC	29
2.2 Pomocné charakterizace připravených roztoků	29
2.2.1 Rychlost odpařování roztoku chloridu hořečnatého s příměsí.....	29
2.2.2 Základní charakteristiky roztoku chloridu hořečnatého s příměsí.....	30
2.3 Odstraňování vápenatých iontů	32
2.3.1 Odstranění pomocí zeolitů	32
2.3.2 Odstranění přídavkem jiných solí	33
3 Výsledky a diskuze.....	35
3.1 Pomocné charakterizace připravených roztoků	35
3.1.1 Rentgenová prášková difrakce	35
3.1.2 Termogravimetrie s DSC	36

3.1.3	Rychlost odpařování roztoku chloridu hořečnatého s příměsí.....	37
3.1.4	Základní charakteristiky roztoku chloridu hořečnatého s příměsí.....	38
3.2	Odstraňování vápenatých iontů	41
3.2.1	Odstranění pomocí zeolitů	41
3.2.2	Odstranění přidavkem jiných solí	42
4	Závěr	44
5	Literatura	46

Seznam zkratek a značek

Značky

- A – absorbance
- b – tloušťka absorbující vrstvy (7)
- C – tepelná kapacita kalorimetru
- d_{hkl} – mezivínná vzdálenost strukturních rovin, na kterých došlo ke konstruktivní interferenci
- E – energie fotonu
- h – Planckova konstanta
- I_0 – původní hodnota záření (7)
- I – zeslabená hodnota záření (7)
- K – konstanta úměrnosti (5)
- l – délka kapiláry
- n – řád difrakce (2)
- Δp – tlakový rozdíl daný tlakem kapaliny
- Q – teplo
- r – poloměr kapiláry (4)
- T – teplota
- t – čas
- V – objem
- dv/dy – gradient rychlosti ve směru kolmém ke směru proudění (3)

- λ – vlnová délka
- η – dynamická viskozita
- ν – kinematická viskozita
- θ – úhel mezi difraktovaným zářením a rovinami
- κ_λ – konstanta úměrnosti (7)
- τ – čas, za který kapalina proteče kapilárou

Zkratky

- AAS – Atomová absorpční spektrometrie
- DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie
- hm. % - hmotnostní procenta
- PRtD – Prášková rentgenová difrakce
- TGA – Termogravimetrická analýza

Úvod

Využití chloridu hořečnatého v potravinářském a farmaceutickém průmyslu klade velký důraz na čistotu dané látky. Látka musí splňovat normy stanovené mezinárodními směnicemi, aby se daná látka mohla v daném oboru použít. [1]

Výroba chloridu hořečnatého probíhá krystalizací z roztoku. Krystalizace je proces uspořádání atomů do krystalové mřížky za účelem snížení jejich energetického stavu. Jako separační a čistící krok se využívá v chemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Běžně ji lze však pozorovat i přírodě. [2]

Během výroby dochází ke znečištění žádaného produktu (tj. chlorid hořečnatý) chloridem vápenatým. V této práci se podíváme na způsoby jeho odstranění. Pozornost bude obzvláště věnována postupu se zeolity a taktéž odstranění pomocí přísady jiné soli. Z použitých postupů pak vyplývá provedení experimentů konaných v rámci této práce.

1 Teoretická část

1.1 Chlorid hořečnatý

1.1.1 Těžba a zpracování magnezitu

Základní surovinou pro získání hořčíku (Mg) a hořečnatých sloučenin je magnezit. Minerál, jehož chemické složení lze vyjádřit vzorcem MgCO_3 . Mezi příměsi se mohou řadit oxid vápenatý (CaO), oxid železitý (Fe_2O_3), oxid manganatý (MnO), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid křemičitý (SiO_2) a jiné, které mají vliv na kvalitu dané suroviny. Ložiska magnezitu se vážou na horniny bohaté na hořčík. Mezi příklady lze uvést dolomity a serpentinity (neboli hadce). Existují dvě formy magnezitu. Krystalický magnezit, který vzniká v hydrotermálních podmínkách přínosem Mg do karbonátových hornin, celistvý magnezit oproti tomu přínosem CO_2 do serpentinitu. Negativní vliv na výsledné produkty páleného magnezitu mají hematit, limonit a goethit, které se v minerálu objeví procesem zvětrávání. [3]

Před samotným pálením je potřeba surovinu upravit. Vytěžený minerál se drtí na zrnitost od 60 – 150 mm v pecních agregátech. Do šachtových pecí přichází kusy o zrnitosti větší než 60 mm. Ty pod 60 mm se dále dělí v pracím bubnu na tři frakce: 1 – 60 mm, 1 – 10 mm a pod 1 mm. První z nich se upravují v těžkých suspenzích ve statickém prostředí. Úprava frakce o 1 – 10 mm probíhá v hydrocyklonech v těžkých suspenzích. Zrna pod 1 mm se dále namelou na zrnitost pod 0,2 až 0,1 mm a poté přichází na řadu úprava flotací. Po mechanické úpravě následuje vypalování a to buď v šachtových nebo rotačních pecích. Samotné šachtové pece jsou charakteristické úzkým rozpětím zrnitosti vsázky a to 30 – 70 mm. Pod 30 mm dochází ke snížení propustnosti spalin. Rotační pece dokáží zpracovat vše pod 80 mm. [4]

Při vypalování dochází k uvolnění CO_2 a vzniká magnezitový slínek nebo těž periklas (MgO), který se dále upravuje granulometricky na podíly pod 3, 3 – 6 a 6 – 15 mm. Tyto podíly se poté separují na elektromagnetických bubnových separátorech o střední intenzitě. S vyššími teplotami klesá účinnost magnetické separace a nutno použít kvalitnější vsázku. Podíl s vyšším obsahem MgO, vykazující magnetismus, se nazývá cihlářský a nemagnetický podíl jako ocelářský. Magnetické vlastnosti slínku ovlivňuje přítomnost železa (Fe). Čím vyšší je jeho obsah, tím vyšší je i magnetismus slínku. Produkty z dolomitu a křemičitanů nemagnetizují. Účinnost magnetické separace je 35 – 75 %. [4]

Magnezit se využívá na výrobu kaustického slínku, ze kterého se vyrábějí žáruvzdorné hmoty, izolace a na kyselinovzdorné podlahové hmoty. Takzvaně „mrtvě“ pálený krystalický magnezit je surovinou na žáruvzdorné vyzdívkové pece v hutnickém průmyslu, cementářských

peci a taktěž zařízení na výrobu kyseliny sírové. V chemickém průmyslu nalézá využití při výrobě celulózy, papíru a umělého hedvábí, kde slouží jako tmel abraziv brusných kotoučů. Vyrábí se z něj hnojiva a taktěž, pokud je potřeba obohatit zvířecí krmiva hořečnatými solemi, nachází uplatnění i zde. [3]

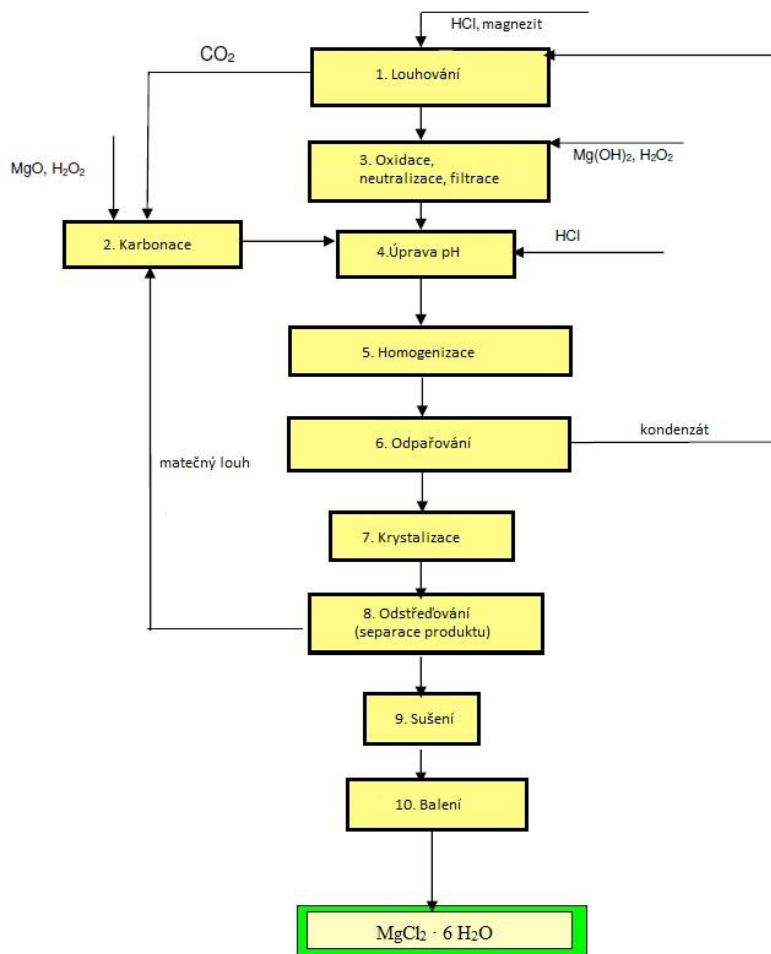
Mezi největší a evropsky nejvýznamnější ložiska krystalického magnezitu patří pás sahající od Podriečan po Ochtinú na Slovensku. Mezi využívanými ložisky jsou Jelšava – Slovenské magnezitové závody, a. s., které zahrnují 74 % produkce, dále Slovmag, a. s. (24 %) a Hnúšť'a – Gemerská nerudná spoločnosť, a. s. (2 %). [3]

1.1.2 Postupy výroby chloridu hořečnatého

Výroba $MgCl_2$ se liší zejména vstupní surovinou. První možností je magnezit, jehož těžba a úprava je popsána v předchozí kapitole. Tento proces může být shrnut do následující chemické rovnice:



Hexahydrát chloridu hořečnatého ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) se vyrábí louhováním magnezitu v kyselině chlorovodíkové. Nežádoucí kationty se odstraní oxidací peroxidem vodíku a neutralizací hydroxidem hořečnatým. Filtrací získáme produkt skrze odpařování a krystalizaci z matečného louhu. Produkt se poté suší. Matečný louh putuje k přečištění pro další várku. Tento způsob využívá firma Macco Organiques, s.r.o. [5] Zjednodušené schéma jejich postupu výroby popisuje obr. 1.



Obrázek 1: Schéma výroby hexahydrátu chloridu hořečnatého firmy Macco Organiques [5]

Druhou variantou je využití mořské vody. Ta se koncentruje na slunečním světle a následně se upraví Ca(OH)_2 (hašeným vápnem) na hydroxid hořečnatý Mg(OH)_2 , který se zahřívá v proudu HCl . Z této reakce vzejde požadovaný MgCl_2 . Vzniklý roztok se často dále používá při elektrolytické výrobě hořčíku. Popsaný postup se nazývá Dowův proces a jeho nevýhodou je, že vyžaduje velké odpařovací plochy, aby byl dostatečně efektivní. Od roku 1972 jej praktikuje firma US Magnesium. [6]

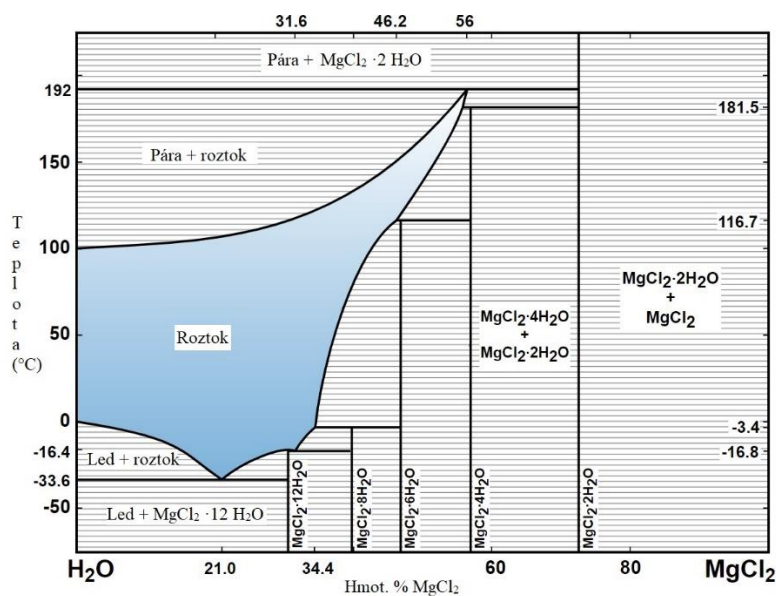
V případě, že nejsou dané velké plochy dostupné, existuje i varianta, která z mořské vody vyrábí MgCl_2 pomocí kontinuálně míchaného reaktoru. Do reakčního prostoru se přivádí HCl a MgO a z reaktoru se odvádí vzniklý MgCl_2 a voda. [7]

Nanofiltrace ve dvou stupních se také nabízí při výrobě z mořské vody. Tento proces značně sníží náklady pro kationtovou výměnu. [8]

1.1.3 Vlastnosti

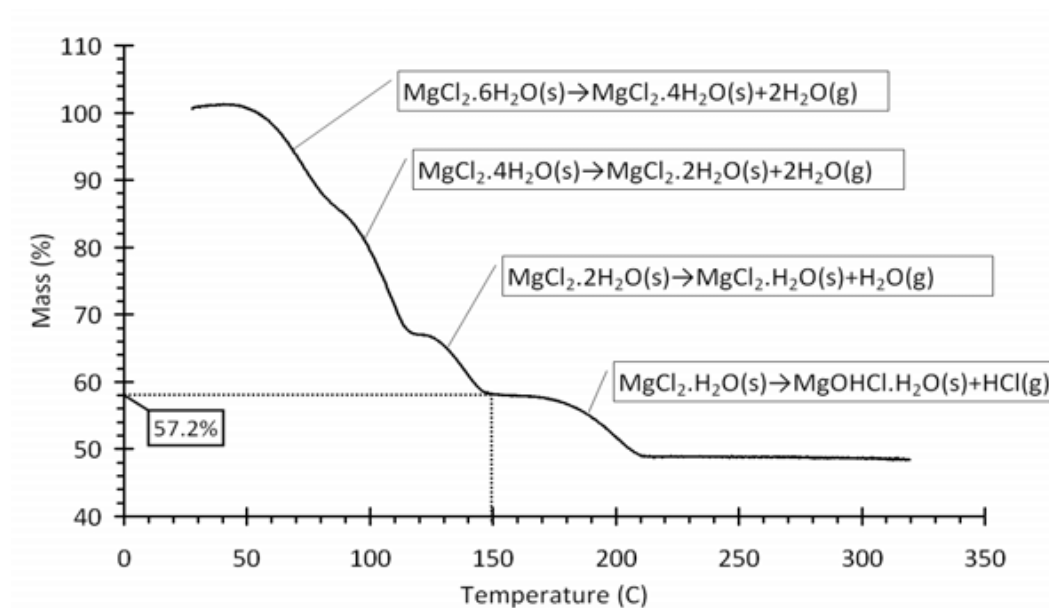
Jedná se o bílou pevnou látku vyskytující se nejčastěji jako hydrát $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ve formě krystalů. Ale může tvořit také nižší hydráty, jak je uvedeno ve fázovém diagramu $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ na obr. 2. Krystaly jsou tavitelné. Rozpouští se ve vodě a taktéž v alkoholu. V přírodě jej můžeme nalézt jako složku karnallitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$). Vykazuje velkou hygroskopicitu. Při zahřátí hydrolyzuje za vzniku MgO a HCl (g). [9]

Jedná se o jednu z důležitých surovin při výrobě hořčíku. Samotná výroba Mg probíhá elektrolýzou taveniny MgCl_2 . V chemickém průmyslu se též využívá při výrobě MgO . Ve stavebnictví nachází uplatnění při výrobě hořečnatých cementů. Dále se využívá k ošetření dřeva, kterým se potlačuje jeho hořlavost. Taktéž se přidává do hasících přístrojů. Ve farmacii se využívá při hemodialýze a jako tekutina pro peritoneální dialýzu. V potravinářství slouží jako koagulant při produkci tofu. Přidává se do sportovních nápojů jako elektrolyt nebo se s ním obohacují potraviny pro zvýšení obsahu hořčíku. [10, 11]



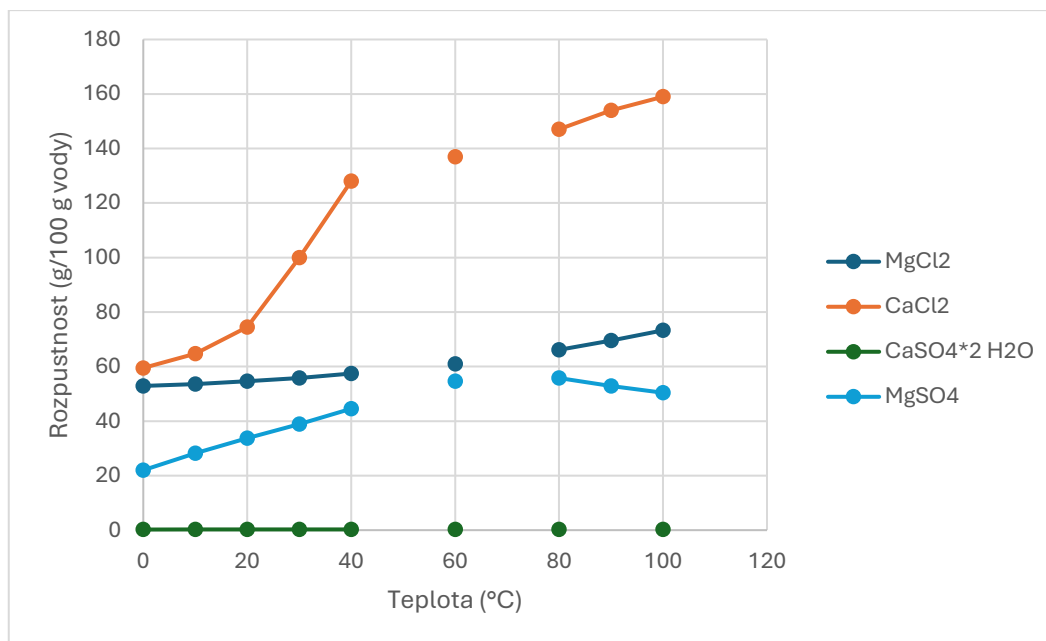
Obrázek 2: Fázový diagram systému chlorid hořečnatý-voda [12]

Obr. 3 ukazuje termogravimetrickou křivku chloridu hořečnatého. Z jejího průběhu je patrné, jak $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ postupně uvolňuje vodu až do formy $\text{MgOHCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) při teplotě kolem 220°C .



Obrázek 3: Termogravimetrická křivka chloridu hořečnatého [13]

Důležitou vlastností při krystalizaci z roztoku je rozpustnost dané látky, případně nežádoucích příměsí. Z obr. 4, ve kterém je zobrazena závislost rozpustnosti na teplotě, můžeme vyčíst, že v případě MgCl_2 pozorujeme mírné zvýšení rozpustnosti s rostoucí teplotou. V případě například MgSO_4 vidíme, že po nárůstu rozpustnosti do teploty ca. 60°C pozorujeme mírný pokles s dalším nárůstem teploty.



Obrázek 4: Rozpustnost vybraných látek v závislosti na teplotě [14]

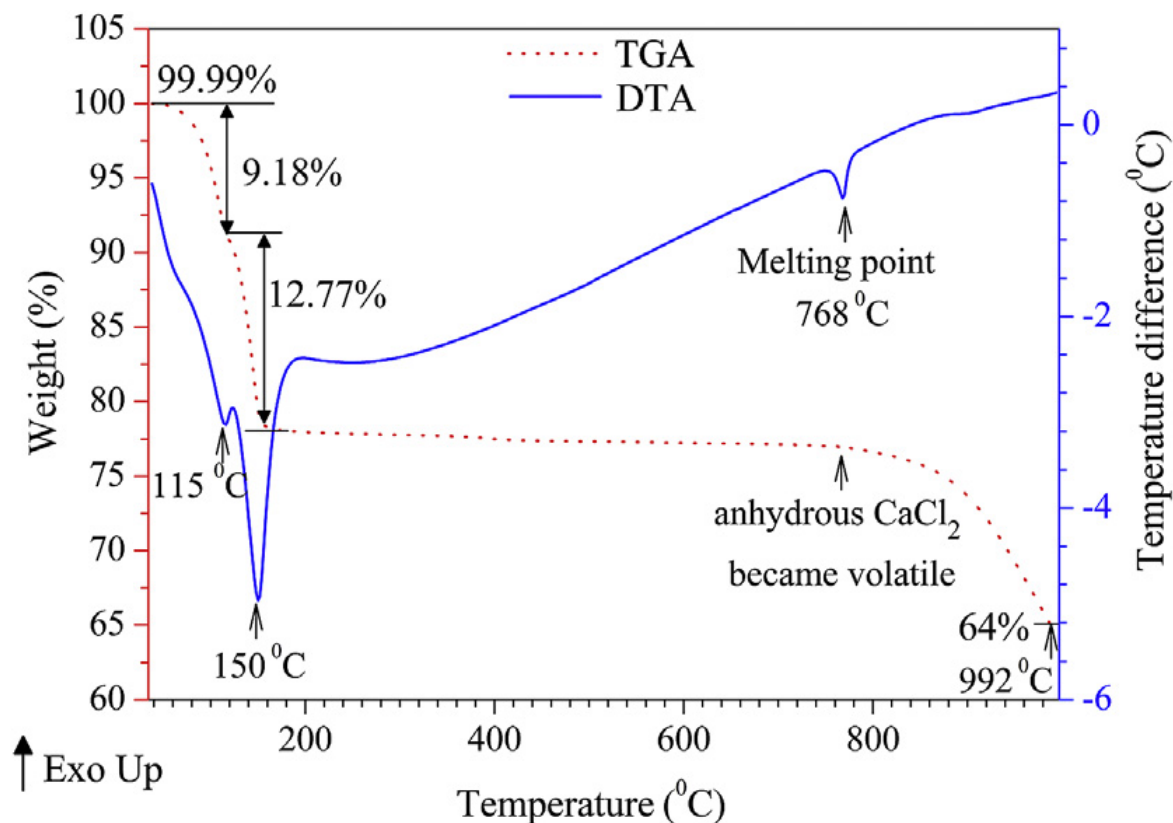
1.2 Látky, které se mohou vyskytovat při výrobě chloridu hořečnatého

1.2.1 Chlorid vápenatý

Jedná se o bílou pevnou látku. Krystalizuje v podobě hydrátů $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Dobře se rozpouští ve vodě (údaje o rozpustnosti jsou uvedeny na obr. 4), acetonu a ethanolu. Je extrémně hygroskopický. V tavenině vede dobře elektrický proud. [15] Na obr. 5 je pospán průběh termogravimetrické křivky od $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ po bezvodý CaCl_2 .

Vzniká při výrobě Na_2CO_3 takzvaným Solvayovým způsobem. Taktéž jej lze připravit rozpuštěním uhličitanu vápenatého nebo oxidu vápenatého v kyselině chlorovodíkové. Pokud chceme získat bezvodé krystaly, je nutné, abychom hydratovanou sůl ohřívali v proudu chlorovodíku.

Bezvodá sůl nachází uplatnění jako vysoušecí prostředek pro plyny a organické kapaliny. Roztoky se pro změnu využívají v zahřívacích lázních nebo taktéž v chladících směsích. Pevná forma bývá použita na silnicích v posypu na rozmrazování ledu, ale také i k redukci prachu. Ve stavebnictví se uplatňuje jako urychlovač tuhnutí betonu. Čistý chlorid vápenatý se vyskytuje nejvíce ve zdravotnictví. Zde slouží jako prostředek k zástavě krvácení, dále proti omrzlinám. V zubařství se využívá proti zubním kazům. [16]



Obrázek 5: Termogravimetrická křivka chloridu vápenatého [17]

1.2.2 Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý (MgCO_3) se v přírodě nachází i ve formě minerálu (např. dolomit). Jedná se o bílou pevnou látku. Krom bezvodé soli se běžně vyskytuje ve formě dihydrátu, trihydrátu a pentahydrátu. Bezvodá sůl je prakticky nerozpustná ve vodě, acetonu a amoniaku. Všechny formy MgCO_3 se rozpouští v kyselinách. Bod tání činí $350\text{ }^\circ\text{C}$ a hustota $2,958\text{ g/cm}^3$. [18]

1.2.3 Síran hořečnatý

Síran hořečnatý (MgSO_4) se běžně vyskytuje jako bílé krystalky. Mezi jeho nejběžnější formy se řadí bezvodá sůl a dva hydráty. Monohydrát v přírodě nalezneme v podobě minerálu kieserit. Heptahydrát, který je nejběžnější forma hydrátu pro MgSO_4 , najdeme v epsomitu, též zvaný jako Epsomská sůl. Heptahydrát nachází uplatnění v medicíně jako laxativum. Dále se využívá při výrobě zápalek a výbušnin. Jeho bod tání je $1124\text{ }^\circ\text{C}$ a jeho hustota činí $2,66\text{ g/cm}^3$. [19]

1.2.4 Uhličitan vápenatý

Bílý uhličitan vápenatý (CaCO_3) se v přírodě vyskytuje běžně v různých horninách a minerálech. Jako příklad můžeme uvést aragonit, kalcit nebo mramor a dolomit. Jeho vznik je spojován s usazováním skořápek a ulit mořských živočichů. CaCO_3 je prakticky nerozpustný

ve vodě. Ve vodě samotné stojí za zvyšováním její tvrdosti. S kyselinami reaguje za uvolnění CO_2 . Při zahřívání se z něj vytváří CaO , také zvané jako nehašené vápno. Využití CaCO_3 nachází ve stavebnictví jako materiál pro konstrukci budov. Nehašené vápno patří mezi přísady pro výrobu cementu. V hutnictví slouží k čištění železa z železné rudy. Bod tání činí $825\text{ }^\circ\text{C}$ a hustota $2,83\text{ g/cm}^3$. [20]

1.2.5 Síran vápenatý

Bílý síran vápenatý (CaSO_4) se běžně vyskytuje ve formě bezvodé soli, hemihydrátu a dihydrátu. Z přírody se získává ze sádrovce a anhydritu jako hlavních zdrojů. Těžba probíhá v lomech nebo ve hlubinných dolech. Jeho rozpustnost je nižší než rozpustnost síranu hořečnatého, tento fakt nachází uplatnění při odstraňování vápníku při výrobě MgCl_2 (viz. níže). CaSO_4 se uplatňuje při výrobě kyseliny fosforečné z apatitu. Bod tání CaSO_4 je $1460\text{ }^\circ\text{C}$ a hustota $2,96\text{ g/cm}^3$. [21]

1.3 Odstranění vápenatých kationtů

Existuje vícero způsobů odstranění Ca^{2+} z roztoku MgCl_2 . Z možných způsobů by se dalo jmenovat odstranění pomocí 4-f-butylkatecholem rozpuštěného v petroleji obsahující vyšší alkohol. Extrahovaný vápník je solvatován přebytkem 4-f-butylkatecholu. Extrakce závisí na pH a odstranění látek z organické fáze se provede zředěnou minerální kyselinou. [22] Druhý možný způsob je extrakce pomocí di(2-ethylhexyl)fosforečné kyseliny taktéž rozpuštěného v petroleji. [23] Poslední, který bych zmínil, se provádí přidáním síranu sodného, který imobilizuje vápenaté a hořečnaté ionty v CaSO_4 a MgSO_4 . Využívá se tak při odstranění MgCl_2 a CaCl_2 z jiných solí. [24]

V dalších částech tohoto textu se budu blíže věnovat odstranění pomocí zeolitů a pomocí přidavku jiné sole, které byly použity v experimentální části této práce.

1.3.1 Odstranění vápenatých kationtů zeolity

Vodné roztoky MgCl_2 se získávají řadou metod. První z nich je chlorace hořečnatých minerálů ve vodě. Dále se MgCl_2 může získat z přírodních podzemních ložisek nebo můžeme znovu provést chloraci, tentokrát však hořečnatého hydrátu připraveného skrze alkalizaci mořské vody.

Typická nečistota nacházející se v roztocích MgCl_2 jsou vápenaté kationty (Ca^{2+}). Mezi používané techniky snížit koncentrace Ca^{2+} v roztocích MgCl_2 patřilo omezení jejich rozpustnosti ve vodě přidáním síranových aniontů za účelem vzniku síranu vápenatého (CaSO_4), jenž není rozpustný ve vodě tak jako síran hořečnatý (MgSO_4). Nicméně po odstranění nerozpustných zbytků se v roztoku stále nachází malý počet Ca^{2+} a navíc vzniká nový problém, a to odstranění vzniklých síranů z roztoku. Hledá se tedy efektivní a rychlý způsob, jak Ca^{2+} odstranit z roztoků MgCl_2 , zejména v případech, kde se vyžaduje co největší čistota.

V literatuře lze nalézt způsob snížení koncentrace Ca^{2+} použitím zeolitů typu 4A. [25] Tyto zeolity by se daly vyjádřit pomocí chemického vzorce jako $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO})_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ a jsou kubického uspořádání. Bylo zjištěno, že dané zeolity vykazují nebývalou selektivitu vůči Ca^{2+} a to i v případě malých koncentrací vápníku v roztoku, kde i nadále dochází k jeho dalšímu snižování. Sodíkové ionty, které Ca^{2+} v roztoku nahrazují, se poté odstraní ve formě chloridu sodného (NaCl), jenž se vysráží při postupném zvyšování koncentrace roztoku. Zeolit pak může být regenerován právě již zmíněným NaCl v koncentrovaném roztoku. Tento způsob lze použít pro koncentrované MgCl_2 roztoky o 30 hm.% a výš. Koncentrace Ca^{2+} se pohybuje

od 1 – 3 hm.%. Po provedení procesu se zeolity by koncentrace Ca^{2+} neměla překračovat 0,4 hm.%.

Při realizaci samotného procesu popsaném citovaným patentem sestává zeolit v nádobě (např. koloně) v práškové podobě (velikost aglomerátů 5 – 25 μm) a je namočen roztokem NaCl , který je vyprán nebo vytlačen za pomoci čistého roztoku MgCl_2 o koncentraci 3 – 30 hmot. %. Tento roztok samozřejmě nesmí obsahovat žádné Ca^{2+} ionty. Proud znečištěného roztoku MgCl_2 prochází vrstvou zeolitu dokud analýza neprokáže, že Ca^{2+} prochází vrstvou spolu s výtokem MgCl_2 . Průtok se potom zastaví, do vrstvy zeolitu se pouští proud roztoku NaCl , který zregeneruje zeolit a Ca^{2+} odplouvá ve formě CaCl_2 pryč z kolony. Celý proces se poté znova opakuje. Výtok se následně dělí na jednotlivé frakce o odlišných koncentracích. Rozmezí teplot, při kterých iontová výměna probíhá se pohybuje od 20 – 120 $^{\circ}\text{C}$, nejlépe však 70 – 95 $^{\circ}\text{C}$.

Vzorky byly poté analyzovány titrací. Analýza vzorků poté ukázala, že koncentrace Ca^{2+} poklesly pod stanovenou hodnotu, která však nebyla přímo zmíněna. [25]

1.3.2 Odstranění vápenatých kationtů přidavkem jiné soli

Tento čistící postup se využívá při výrobě MgCl_2 určeného pro potravinářské účely. [26] Navrhuje využit minerál bišofit, získaný ze solného jezera, obsahující $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Roztok byl připraven rozpuštěním bišofitu v destilované vodě za míchání o 300 otáčkách za minutu po dobu 30 min při pokojové teplotě 20 $^{\circ}\text{C}$. Poté byla provedena filtrace roztoku. Vzorky se v průběhu experimentu analyzovaly EDTA odměrnou analýzou a emisní spektrometrií indukčně vázanou plazmou.

V první fázi pro filtrát začalo první odpařování, kdy byl zahřát kolem 110 $^{\circ}\text{C}$, aby se odpařila část vody. Poté, co se po 1 hodinu nechal odpařovat, byl zfiltrován za horka. Vzorek se poté poslal k analýze. Následovalo druhé odpařování filtrátu za účelem zisku krystalů $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Filtrát byl zahřát na 140 $^{\circ}\text{C}$ opět odpaření části vody, poté ochlazen na 40 $^{\circ}\text{C}$ pro filtraci za studena.

Ze vzniklých krystalů se 50 g nechalo rozpustit v 500 ml odměrné baňce a na tomto vzorku se provedla EDTA odměrná analýza pro zjištění obsahu Mg^{2+} a Cl^- a emisní spektrometrie indukčně vázanou plazmou pro Ca^{2+} , As, Pb, SO_4^{2-} a B_2O_3 .

Výsledky ukázaly výrazný pokles znečišťujících prvků. Po první filtraci (za horka) byla zjištěna čistota produktu na 46 % a po druhé filtraci (za studena) činila 99 %. [26]

1.4 Metody charakterizace látek

Tato bakalářská práce je zaměřena na způsoby odstranění vápenatých iontů při výrobě chloridu hořečnatého hexahydrátu. Kromě vlastního měření koncentrace vápenatých iontů byly také charakterizovány vzorky v pevné i kapalně fázi. V další části jsou popsány teoretické principy jen těch metod, které byly využity při měření a analýze studovaných vzorků.

1.4.1 Rentgenová prášková difrakce

Strukturu pevných látek lze stanovit pomocí rentgenové práškové difrakce (PRtD). Metoda poskytuje informace o fázovém složení vzorku a taktéž o jeho krystalické struktuře. Pomocí databáze Powder Diffraction File (PDF-02) lze identifikovat na 300 000 krystalických fází. V závislosti na charakteru krystalické struktury hledané fáze se rozmezí limitní koncentrace ještě stanovené PRtD pohybuje od 0,2 do 0,5 hm.%. [27]

Využívají se krátké vlny o elektromagnetickém spektru z oblasti $0,1 \cdot 10^{-10} - 100 \cdot 10^{-10}$ m. Vlnová délka ionizujícího záření odpovídá vzdálenostem mezi atomy pevných látek. To umožňuje difrakci (nebo také ohyb) záření na elektronovém obalu atomu. Každá látka má své specifické ohyby, které se dají použít k její identifikaci.

Rentgenové záření vzniká při dopadu vysoce energetického svazku elektronů na vhodný materiál. Při kontaktu urychleného elektronu s elektronem v obalu atomu může dojít k vypuzení daného elektronu z jeho někdejší energetické hladiny a dochází tak k jeho ionizaci. To má za následek opuštění atomu s kinetickou energií, která odpovídá rozdílu energie dopadající částice a vazebné energie elektronu. Mezera, která po uvolnění elektronu vznikla je ihned zaplněna elektronem s vyšší energií. Tato změna energie je vyzářena formou RTG fotonu.

Pro experiment PRtD slouží jako zdroj RTG záření nejčastěji odtavená trubice. Vlnová délka je určena materiálem antikatody v trubici. Nejběžnější jsou měděné a kobaltové rentgenky. Výběr vlnové délky probíhá s ohledem vůči studovanému materiálu.

Při dopadu záření na atomy dochází k rozptylu všemi směry. Nicméně za určitých podmínek dochází ke konstruktivní interference – směr můžeme definovat. Braggův zákon určuje tyto podmínky. Dráhový rozdíl musí být na jednotlivých rovinách roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka, d_{hkl} mezivrstevná vzdálenost strukturních rovin, na kterých došlo ke konstruktivní interferenci a θ úhel mezi difraktovaným zářením a rovinami. RTG difraktometry využívají při měření Braggova zákona, uspořádání se však může lišit. [28]

1.4.2 Měření viskozity

Viskozita charakterizuje chování reálných kapalin. Na rozdíl od ideálních kapalin, u reálných figuruje vnitřní tření při jejím proudění. Dvě různé vrstvy kapaliny po sobě se posunující se navzájem ovlivňují vnitřním třením. Vnitřní tření je analogické tření smykovému u pevných látek. A jako u pevných látek, tak i zde se kinetická energie mění na teplo.

S rostoucí rychlostí vrůstá i hodnota tečného napětí τ od vrstvy k vrstvě v případě laminárního proudění u newtonských kapalin (tj. kapalin u kterých je hodnota tečného napětí přímo úměrná rychlosti proudění dané kapaliny). Konstantou úměrnosti v tomto vztahu představuje dynamická viskozita η :

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

dv/dy je gradient rychlosti určovaný ve směru kolmém ke směru proudění.

Pokud dynamickou viskozitu podělíme hustotou kapaliny dostáváme veličinu s názvem kinematická viskozita ν . Viskozita závisí na teplotě a tlaku. Jestliže s rostoucí teplotou její hodnota klesá, pak s rostoucím tlakem je tomu naopak. Jeho vliv zasahuje však až při velmi vysokých hodnotách. [29]

Při měření viskozity se postupuje podle třech možných způsobů. První z nich je metoda padající kuličky, jež využívá Stokesův vztah pro pád koule o známém poloměru r v měřené kapalině pod úhlem 10° . Zařízení využívané při této metodě se nazývá Höpplerův viskozimetr. Další možnou variantou je použití rotačních viskozimetrů. Ty se zakládají na měření torzní síly, kterou působí rotující kapalina na element zavěšený na torzním vlákně. Řešení konstrukce rotačních viskozimetrů je dvojího typu. Buď konstrukce sestává ze dvou soustředěných válců s úzkou mezerou mezi nimi, která je vyplněná měřenou kapalinou, nebo se zařízení skládá z kužele a desky.

V této práci byl využit poslední způsob a to kapilární metoda, jež využívá k měření princip popsaný Poiseuillovou rovnicí [29]:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot \tau}{8V \cdot l} \quad (4)$$

kde Δp je rozdíl tlaků, daný hydrostatickým tlakem kapaliny, V objem kapaliny, τ čas, za který kapalina proteče kapilárou, l délka kapiláry a r její poloměr.

V praxi se měření provádí jako relativní. To znamená, že měřenou viskozitu porovnáváme s viskozitou jiné referenční kapaliny, jejíž hustotu a viskozitu známe. Při měření kapilární metodou využíváme Ubbelohdeho viskozimetr, jehož princip si popíšeme dále. Nevýhodou pro tento způsob měření představuje, že se nedá použít pro neneutonské kapaliny. [30]

Ubbelohdeho viskozimetr se skládá z různých kapilár, které slouží pro plnění a vytlačování měřené kapaliny. V části, ve které probíhá samotné měření je kapilára opatřena baňkou, která je ohraničená ryskami. V této části bývá umístěn senzor, jenž zaznamenává čas, který hladina kapaliny urazí od horní rysky po rysku spodní. Každý viskozimetr je opatřen údaji o průměru a konstantu pro výpočet kinematické viskozity. Dále také bývají opatřeny kalibračním protokolem určujícím, pro který měřicí rozsah jej lze použít. [29]

$$v = K \cdot t \quad (5)$$

kde K je konstanta daná nejběžněji výrobcem a t čas průtoku kapaliny mezi ryskami.

1.4.3 Měření hustoty

Hustota (či měrná hmotnost) je charakteristickou fyzikální veličinou. Pokud máme vícesložkový kapalný systém, tak hustotu obvykle nelze stanovit z hustot jednotlivých složek, které tvoří daný roztok. Při rozpouštění látek totiž dochází ke změnám objemu a hustota tudíž musí být určena experimentálně. S rostoucí teplotou roste hodnota objemu (u většiny kapalin), naopak hustota klesá, proto je vždy potřeba uvést teplotu, při které měření proběhlo. [31]

Samotné měření může být provedeno hustoměrem. Toto zařízení využívá princip Archimedova zákona. Skládá se z baňky z vrchu zakončenou stopkou, v níž je umístěna stupnice. Celý tento aparát se ponořuje do měřené kapaliny. Nevýhodou tohoto postupu může představovat, že požadované množství dané kapaliny musí být docela velké, abychom měření mohli provést. [32]

V mých experimentech byla využita metoda pyknometrická. Přesnost této metody je velmi vysoká. Oproti hustoměru nevyžaduje velké množství měřené kapaliny, což může být výhoda, pokud nedisponujeme většími objemy. Princip vychází z faktu, že poměry hustot a hmotností kapaliny měřené a srovnávací jsou stejné, tedy máme konstantní objem pyknometru. Pyknometr, který se při měření používá, je lahvička o známém objemu. Ústí této lahvičky se uzavírá stopkou, v jejíž struktuře se nachází kapilára. V první fázi měření nejprve zvažíme hmotnost suchého pyknometru. Následně pyknometr naplníme zkoumanou kapalinou a odečteme hmotnost. Kapilára stopky musí být též zaplněná a vnější povrch pyknometru musí být důkladně osušen. Pyknometr se poté důkladně opláchne destilovanou vodou a zváží naplněný destilovanou vodou. [33]

Rozdílem hmotností lahvičky s vodou a prázdné a vydělením hustotou vody, dostaneme hodnotu objemu pyknometru. Hodnotu hustoty roztoku získáme poté rozdílem hmotností lahvičky naplněnou roztokem a hmotností prázdné lahvičky a vydělením objemem pyknometru.

1.4.4 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS) využívá principu absorpce záření volnými atomy sledovaného elementu. Mírou koncentrace volných atomů, který záření absorboval, je úbytek primárního záření. Každý prvek z periodické soustavy prvků má příslušné rozdíly energií mezi jednotlivými energetickými stavy.

Přechod z nižší hladiny do vyšší je podmíněn působením záření o vhodném kmitočtu ν . Energie fotonu odpovídá rozdílu energií těchto hladin. [34]

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (6)$$

kde h je Planckova konstanta, c rychlost světla a λ vlnová délka.

Excitovaný atom vznikne absorpcí fotonu. Ten pak může samovolně přecházet do hladin s nižší energií. Pro tvorbu volných atomů se v AAS nejčastěji využívá plamen o teplotě 2000 – 3150 K. Při této teplotě atomy většinou zůstávají v základním energetickém stavu. Až pohlcením fotonu se mohou dostat na hladinu vyšší. Nejvyšší pravděpodobnost je taková, že proběhne přechod do hladiny energie, která základnímu stavu nejbližší. Těmto přechodům odpovídají základní rezonanční čáry, které jsou pro každý atom specifické, neboť jsou funkcí vzájemného působení kladně nabitého jádra a charakteristické konfigurace elektronového obalu, který je vlastní každému prvku. Rozpětí vlnových délek, ve kterém nalézáme spektra

odpovídá 190 – 900 nm. Při průchodu vhodným prostředím dochází k zeslabení toku záření. [35]

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \kappa_\lambda \cdot b \cdot N_0 \quad (7)$$

kde A je absorbance, I_0 původní hodnota záření, I zeslabená hodnota záření, κ_λ konstanta úměrnosti, N_0 počet atomů v základním stavu a b tloušťka absorbující vrstvy.

Princip a funkce spektrometru pro AAS je následující. Zvolená výbojka s dutou katodou je napájena zdrojem střídavého proudu. Výbojka emituje čárové spektrum takového prvku, ze kterého je materiál katody. Tím se zaručuje vysoká selektivita. Záření je modulováno, aby nedocházelo k interferenci záření plamene. Měřicí systém je upraven tak, aby reagoval pouze na signál z detektoru. Záření se rozkládá monochromátorem a odděluje se sledovaná spektrální čára. Následně se záření zesiluje v detektoru a dostáváme hodnotu absorbance, která odpovídá hodnotě koncentrace daného prvku. [35]

1.4.5 Termogravimetrie s DSC

Termogravimetrie (TGA) je metoda, kdy se monitoruje hmotnost vzorku v závislosti na čase nebo na teplotě. Její pomocí můžeme studovat jevy jako jsou odpaření, sublimace, desorpce, termální dekompozice nebo depolymerizace a oxidace a redukce. Výstupní záznam představuje křivka zobrazující rozsah procesu a hmotnostní úbytky vzorku v procentech. Ty se pak porovnávají s teoretickými úbytky určených početně. [36] Analýza nám také říká kolik rozkladných reakcí ve vzorku proběhlo a za jakých teplot se tak stalo.

Přístroje pro TGA využívají vysoce citlivé váhy disponující protizávažím. Výhodou je jejich vysoká stabilita. Nabízí to i možnost měřit při přetlaku. Přístroje bývají vybavené ohřevem a chlazením. Některé přístroje dokáží operovat v rozmezí teplot od -150 do 2400 °C. [37]

S termogravimetrií se často kombinuje metoda diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Kalorimetrie zkoumá energii ve formě tepla. Vzhledem k tomu, že zářivou energii, chemickou energii či elektrickou energii lze za určitých okolností přeměnit kvantitativně na teplo, stává se tak kalorimetrie univerzální metodou pro použití ve fyzice, chemii a biologii, neboť všechny děje, ať už ve fyzice nebo chemii jsou spjaté se změnou entalpie. Energie se převede na teplo a to se změří na základě zvýšení teploty: [38]

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (8)$$

kde C je tepelná kapacita kalorimetru daná uspořádáním pokusu.

Výhodou pro spojení TGA a DSC je, že se dá v průběhu měření pozorovat, zda je sledovaný děj provázený změnou hmotnosti exotermní nebo endotermní povahy. Výstupním signálem DSC je hodnota tepelného toku mezi vzorkem a referenčním materiálem v závislosti na teplotě nebo čase. Měřící cela se skládá ze 2 citlivých oblastí, pro vzorek a pro referenci. Aby bylo možné porovnávat různé vzorky, je potřeba zohlednit navážku vzorku. Z pohledu detekce signálu rozlišujeme tepelně vodivostní a kompenzační. V případě tepelně vodivostních je registrován teplotní rozdíl vzorku a referenčního materiálu v závislosti na teplotě, ten se následně konvertuje a registruje jako tepelný tok. V případě kompenzačních je každá změna teploty kompenzována elektrickým mikropřihřevem. Výstupním signálem je potom tepelný tok nutný ke kompenzaci teploty. DSC se využívá nejběžněji pro pevné látky, ale lze studovat i kapaliny nebo interakci pevných látek nebo kapalin s plyny. Interpretovat efekt na DSC křivce můžeme podle fázového diagramu sledované látky případně z dalších měřících metod.

Termogravimetrické křivky vyhodnotíme pomocí derivace křivky. Vzniklá derivační křivka disponuje různým počtem píků, podle kterých na původní křivce určíme úseky, z nichž poté odečteme úbytek hmotnosti. Úseky končí v momentě, kdy dojde k ustálení, což značí, že ve vzorku již neprobíhají žádné děje.

Vyhodnocení křivky z DSC probíhá spojením začátku křivky a bodu, kde dochází k ustálení, přímkou. Dostáváme plochy jejichž hodnota odpovídá hodnotě změny entalpie, pokud je přístroj nakalibrován. [38]

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie a jejich charakterizace

V této bakalářské práci byly k experimentům využity chemikálie shrnuté v následující tabulce 1.

Tabulka 1: Seznam použitých chemikálií

Výrobce	Chemikálie	Čistota	Číslo karty v databázi PDF-2
Acros organics	Mg(OH) ₂	95%	negativní výsledek
Reachim	Ca(OH) ₂	97%	[00-004-0733]
Lach:ner	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	P. A.	[01-074-1039]
	MgSO ₄ · 7 H ₂ O		[00-036-0419]
	CaCl ₂ · 2 H ₂ O (A)		[01-070-0385]
	CaCl ₂ · 2 H ₂ O (B)		[01-070-0385]
	CaSO ₄ · 2 H ₂ O		[01-071-2701]
Fluka AG, Buchs SG	CaCl ₂	nebyla uvedena	negativní výsledek
Lachema, a.s.	MgCO ₃	nebyla uvedena	[01-070-8514]

2.1.1 Rentgenová prášková difrakce

K ověření, zda-li látky, které byly v zásobních lahvích a které měly být použity v následujících měření, nebyly nějakým způsobem kontaminovány a mohly jsme o nich říci, že jsou relativně čisté, jsem použil metodu PRtD pomocí přístroje MiniFlex 600. K porovnání vzorků byla použita databáze PDF – 2. K měření jsem použil práškový rentgenový difraktometr.

Samotné měření začalo přípravou vzorků. Ty jsem nadrtil na jemný prášek, aby mohly být dále nanесeny na měřicí skličko ve formě tenké uhlazené vrstvy. Toho jsem dosáhl použitím dalšího sklička na uhlazení vrstvy prášku, aby byla co nejvíce hladká. Zároveň jsem musel dbát během přípravy vzorků na to, aby nepohltily vzdušnou vlhkost a nezačaly se tudíž rozpouštět. Tento problém jsem vyřešil přikrytím vzorku pomocí sklička, kterým jsem vzorek uhlazoval. Vzorek jsem poté umístil do držáku v difraktometru a poté bylo zahájeno samotné měření, které probíhalo zhruba 8 min. Měření probíhalo od 5° - 80°, přičemž změnu úhlu jsem nastavil na rychlost 10°/min s velikostí kroku 0,02°. Po zavření dvířek difraktometru jsem spustil celý proces. Na displeji monitoru mi poté vznikl graf (difraktogram), na kterém byly různé píky (difrakční linie), podle kterých se identifikovalo složení vzorku porovnáním s difraktogramy v databázi. Čisté látky, které byly měřeny jsou uvedeny v tab. 1.

2.1.2 Termogravimetrie s DSC

Dalším krokem k charakterizaci látek byla využita kombinace metod termogravimetrie (TGA) s diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Tímto experimentem jsem sledoval průběh úbytku hmotnosti vzorků a hodnotu entalpie, které jsem pak porovnal s literaturou. K měření byl využit přístroj TG/DSC Labsys (Setaram, Francie).

Do korundového kelímku jsem navážil vzorky $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Hodnoty navážených hmotností byly 16,13 mg pro MgCl_2 a 19,29 mg pro CaCl_2 . Kelímek jsem poté vložil na měrnou část senzoru. Na referenční část jsem umístil prázdný kelímek opět korundový. Skrze software jsem nastavil teplotní rozsah na 25 – 350 °C pro oba vzorky zvlášť a spustil jsem průtok chladicí vody a ochrannou atmosféru argonu (50 ml/min). V softwaru jsem nastavil informace o vzorku a parametry experimentu a nastavil teplotní program pro ohřev vzorku. Po ukončení měření jsem následně vyhodnotil výstupní grafy.

2.2 Pomocné charakterizace připravených roztoků

2.2.1 Rychlost odpařování roztoku chloridu hořečnatého s příměsí

Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, při jakých teplotách nejlépe a nejrychleji vykrytalizuje MgCl_2 a směs MgCl_2 s menším přídatkem CaCl_2 , resp. jak rychle se bude daný roztok odpařovat při teplotách nad 100 °C. V první fázi jsem připravil roztoky pro měření. Do kádinek očíslovaných od 1 do 6 jsem navážil příslušné navážky MgCl_2 a CaCl_2 . V kádinkách s čísly 1, 2 a 3 byl obsažen pouze MgCl_2 , zatímco do kádinek s čísly 4, 5 a 6 jsem, mimo MgCl_2 , přidal i CaCl_2 . Hmotnosti použitých látek jsem stanovil výpočtem (na základě rozpustnosti látek při 20 °C) na 58,27 g pro MgCl_2 a 3,165 g pro přídatek CaCl_2 . Množství přídatku CaCl_2 bylo 3 % z celkového množství roztoku MgCl_2 . Navážky jsem pak zalil příslušným objemem vody, který jsem taktéž stanovil přes výpočet. Pro vzorky 1, 2 a 3 to bylo 19,03 ml a pro vzorky s čísly 4, 5, a 6 jsem hodnotu spočítal na 21,46 ml. Vzhledem k tomu, že použité látky nebyly bezvodé, ale ve formě hydrátů, musel být tento fakt zohledněn ve výpočtu. Pro výpočet těchto hodnot jsem použil hodnoty rozpustnosti pro 20 °C (viz. Obrázek č. 4). Samotné roztoky jsem připravil za občasného míchání skleněnou tyčinkou v ultrazvukové lázni ohřáté na 30 °C. V následující tabulce 2 jsou uvedeny skutečné hodnoty navážek a objemů, ze kterých jsem roztoky připravil.

Tabulka 2: Navážky jednotlivých složek pro experimenty ke stanovení rychlosti odpařování

Číslo vzorku	Navážky MgCl_2 (g)	Objemy vody (ml)	Číslo vzorku	Navážky MgCl_2 a 3 % CaCl_2 (g)	Objemy vody (ml)
1	58,31	19	4	61,44	21,5
2	58,35	19,2	5	61,55	22,5
3	58,28	18,9	6	61,43	21,4

Ve druhé fázi experimentu jsem provedl samotné odpařování v sušárnách. K dispozici byly tři sušárny, které jsem nechal ohřát na tři rozdílné teploty a to 120 °C, 130 °C a 140 °C. Do každé sušárny byly umístěny dvě kádinky. První kádinka obsahovala roztok $MgCl_2$ bez příměsí, druhá kádinka směs $MgCl_2$ a $CaCl_2$. Čísla kádinek pro každou sušárnu byla následující: 1 a 4 pro 120 °C (začátek měření 11:12), 3 a 6 pro 130 °C (začátek měření 11:17) a kádinky 2 a 5 pro 140 °C (začátek měření 11:15). Každých 10 min jsem kádinky i s obsahem zvážil. Na začátku experimentu jsem si poznačil hmotnosti použitých kádinek, které jsem poté odečítal od hmotností kádinek s roztoky, abych byl schopen určit přesné úbytky roztoků. Zároveň bylo pozorováno, zda-li se začínají objevovat první krystaly. Experiment byl ukončen po 100 min měření. V tabulce 3 jsou uvedeny úbytky hmotnosti v průběhu odpařování.

Tabulka 3: Úbytky hmotností roztoků při odpařování

t (min)	1	2	3	4	5	6
	Hmotnosti (g)					
0	58,31	58,35	58,28	61,44	61,55	61,43
10	58,14	58,16	58,11	61,27	61,35	61,27
20	57,9	57,69	57,76	61,05	60,88	60,92
30	57,54	56,87	57,13	60,69	60,09	60,3
40	57,03	55,88	56,39	60,17	59,08	59,55
50	56,45	54,93	55,61	59,58	58,05	58,75
60	55,87	53,99	54,79	58,97	57,06	57,92
70	55,28	53,04	54,01	-	56,03	57,11
80	54,65	52,16	53,32	-	55,06	56,37
90	53,94	51,32	52,67	-	54,17	55,66
100	53,27	48,56	52,08	-	53,33	55,01

Během experimentu se stala nehoda se vzorkem č. 4, což mělo za následek nedokončení měření posledních čtyř hodnot.

2.2.2 Základní charakteristiky roztoku chloridu hořečnatého s příměsí

Pro další charakterizační experimenty, které se týkají vlastností samotného roztoku $MgCl_2$ a jak tyto vlastnosti jsou ovlivňovány příměsí $CaCl_2$, byly připraveny další roztoky. Tentokrát jsem připravil roztoky $MgCl_2$ bez a s příměsí Ca^{2+} a to 1 %, 2 % a 3 %. Množství navážky bylo stanoveno výpočtem. Pro $MgCl_2$ byla stanovena navážka na 116,54 g. Co se týče příměsí, tak u nich to bylo 1,559 g, 3,149 g a 6,33 g. Objemy vody, které jsem musel přidat jsem stanovil směrem od čistého roztoku po roztok 3 % Ca^{2+} následovně. 38,06 ml, 39,257 ml,

40,471 ml a 42,91 ml. Roztoky jsem poté rozpustil za občasného míchání. Skutečná složení a navážky ukazuje tabulka 4.

Tabulka 4: Navážky a objemy použité při tvorbě roztoků

Roztok	Hmotnost MgCl ₂ (g)	Hmotnost CaCl ₂ (g)	Objem vody (ml)
Mg	116,56	0	38,05
Mg + 1 % Ca	116,55	1,56	39,26
Mg + 2 % Ca	116,59	3,36	40,5
Mg + 3 % Ca	116,57	6,42	43

Měření pH

První z experimentů bylo stanovení pH roztoků. K tomuto úkonu jsem použil pH metr PHI 04. Experiment proběhl za laboratorní teploty 24,3 °C.

Na začátek jsem provedl zkušební měření pomocí destilované vody. Elektrodu zachycenou na držáku jsem opatrně ponořil pod hladinu kapaliny tak, aby nevznikla žádná bublina, která by mohla měření narušit a čekal jsem až se na displeji přístroje ustálí hodnota pH. Po změření hodnoty jsem elektrodu důkladně otřel, aby její povrch byl suchý. Pro připravené vzorky jsem provedl totéž jako u destilované vody. Po každém měření vzorku však bylo potřeba elektrodu důkladně umýt destilovanou vodou a osušit, aby na jejím povrchu nezůstaly stopy předešlého roztoku a tím si nekompromitovat vzorky. Tento postup jsem provedl u všech připravených roztoků.

Viskozita

Po měření pH jsem roztoky přichystal na stanovení viskozity. K jejímu stanovení jsem použil Ubbelohdeho viskozimetr. Laboratorní teplota při experimentu byla 24,2 °C.

Viskozimetr jsem před samotným měřením propláchnul destilovanou vodou. Jako v případě měření pH, první měření jsem provedl s vodou k ověření funkce viskozimetru. Kapalínu jsem z kádinky nalil do zásobní trubice. Pomocí balonku s hadičkou jsem ji následně vytlačil do trubice měřící. Poté co hladina kapaliny přešla horní rysku, spustil jsem časovač, který zaznamenával automaticky čas, kterým kapalina proudila od horní rysky po rysku spodní. Tento postup jsem zopakoval čtyřikrát pro každou měřenou kapalinu. V rámci přípravy na měření dalšího roztoku jsem trubice viskozimetru důkladně opláchl nejdříve destilovanou vodou a poté měřeným roztokem, aby stěny trubic byly řádně smočené.

Pro destilovanou vodu a čistý roztok MgCl_2 jsem použil viskozimetr o průměru 0,46 mm. Vzhledem k velkým hodnotám času jsem u roztoků s 1 a 2 % Ca^{2+} vyměnil původní viskozimetr s jiným, jehož hodnota průměru byla 0,64 mm. Avšak po měření druhého zmíněného roztoku pro tuto druhou soupravu jsem byl donucen kvůli problémům s vyplachováním viskozimetru a neustálým tvořením vzduchových bublin v trubici použít pro poslední roztok s 3 % Ca^{2+} další viskozimetr tentokrát s průměrem 1,13 mm.

Hustota

Pro pyknometrické měření hustoty jsem využil Gay-Lucassovy pyknometry o objemu 25 ml. Laboratorní teplota pro tento experiment byla 25,4 °C.

Před naplněním pyknometrů jsem je nejprve zvažil na analytických váhách a jejich hmotnost si poznačil. Při plnění jsem pyknometr naplnil až po ústí kapiláry ve stopce. Případné kapky na vnějších stěnách jsem důkladně otřel, aby měření bylo co nejpřesnější. Roztok s MgCl_2 jsem naplnil do lahviček s označením 1B, 2B a 5B. Pro roztok s 1 % Ca^{2+} jsem použil lahvičky 4C, 5C a 6C. U roztoků s 2 a 3 % Ca^{2+} jsem naplnil do pyknometrů s označením 1A, 2A a 3A a 2D, 4D a 6D ve stejném pořadí.

Po zvažení pyknometrů s roztokem uvnitř jsem si hodnoty zapsal do poznámek a roztoky z nich vylil. Po důkladném opláchnutí destilovanou vodou jsem do pyknometrů nalil destilovanou vodu a zvažil je. Výslednou hmotnost jsem si poté zapsal a přiřadil k daným roztokům podle označení pyknometru.

2.3 Odstraňování vápenatých iontů

K odstranění vápenatých iontů byly využity postupy na základě literatury, které jsou podrobně popsány v kapitole 1.3.1 a 1.3.2.

2.3.1 Odstranění pomocí zeolitů

Tento experiment vychází z kapitoly 1.3.1. V první fázi tohoto experimentu jsem provedl kalibraci přístroje AVANTA GBC 906 AA pro měření AAS. Ze zásobního roztoku $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ v HNO_3 jsem odpipetoval 10 ml do 100 ml baňky a doplnil jsem destilovanou vodou po rysku. Z této baňky jsem poté odpipetoval 1, 2, 5, 10, 20 a 30 ml do separátní odměrné baňky. Ke každému vzorku jsem odpipetoval 1 ml konc. HCl pro okyselení. Po promíchání roztoků v baňkách jsem započal s měřením. Do baňky se vzorkem jsem, po očištění destilovanou vodou a otřením buničinou, vložil hadičku, která vzorek nasávala do plamene k AAS. Po skončení

měření vzorku jsem hadičku vytáhl, otřel a vložil do kádinky s destilovanou vodou na pročištění hadičky od zbytků roztoku. Tento postup jsem zopakoval pro každý vzorek kalibrační řady.

Ve druhé fázi experimentu si připravil roztoky navážením 74,13 g $MgCl_2$. K tomu jsem navázil 400 g vody a smíchal do jednoho roztoku. K tomuto roztoku jsem poté přidal 3,155 g $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$, který odpovídal 0,5 % z celkové hmotnosti roztoku, a vše za míchání při laboratorní teplotě 28,5 °C rozpustil. Do devíti kádinek o objemu 50 ml jsem nalil 30 ml roztoku odměřených v odměrném válci. Na citlivých analytických vahách jsem navázil 1 g průmyslových zeolitů výrobců Aldrich a BDH podle velikosti částic. Skutečně navážená množství jsou uvedené v tabulce 5. Do třech kádinek jsem přidal hrubý zeolit, do dalších třech zeolit jemný a totéž pro práškový zeolit. Následně jsem kádinky rozdělil podle času míchání na míchadlu na 30, 60 a 120 min. Jako první jsem spustil míchání roztoků určených na 120 min míchání. Hned na to jsem spustil roztoky určené pro 30 min. Po dokončení 30 min jsem na těchto míchadlech započal měření vzorků na 60 min. Všechna míchadla jsem nastavil na 300 otáček za minutu. Promíchané roztoky jsem zfiltraval za studena pro oddělení roztoku od zeolitů. Roztoky jsem zfiltraval do lékovek a označil je příslušně podle daného roztoku.

Tabulka 5: Navážky zeolitů rozdělené podle velikostí částic

t (min)	Hrubé (g)	Jemné (g)	Prášek (g)
30	1,08838	1,00432	1,04477
60	1,03842	1,03664	1,0225
120	1,02838	1,0205	1,07502

V poslední fázi experimentu jsem z lékovek s filtráty odpipetoval vždy 1 ml do 100 ml odměrných baněk. Okyselil jsem konc. HCl a doplnil destilovanou vodou po rysku. Baňky se vzorky jsem poté podrobil měření za pomoci AAS pro zjištění změn v koncentraci Ca^{2+} . Postup byl stejný jako v případě kalibrační řady.

2.3.2 Odstranění přídavkem jiných solí

Tento experiment odstranění byl převzat ze způsobu uvedeným v kapitole 1.3.2. V první části jsem připravil směs $MgCl_2$ a $CaCl_2$. Naváženo bylo 274,09 g hexahydrátu $MgCl_2$ a 14,92 g dihydrátu $CaCl_2$, které byly rozpuštěny v 85,62 g H_2O . Z tohoto zásobního roztoku jsem odebral čtyřikrát po 50 g roztoku, které jsem přelil do 100 ml kádinek. Dvou kádinek jsem poté navázil 1,14 g $MgCO_3$ a zbylých dvou jsem přidal 3,34 g heptahydrátu $MgSO_4$. Pro roztoky jsem připravil dvě lázně, ve kterých jsem se je snažil za míchání rozpustit. Jedna lázeň byla zahřáta na 40 °C, druhá na 60 °C. Roztoky jsem v lázních ponechal na 1 hodinu. V průběhu

udržování roztoků při vyšší teplotě jsem si všiml, že roztoky, do kterých jsem přidal sírany, změnilly barvu z průsvitně bílé na kalnou světle bílou. Roztoky jsem poté umístil do sušárny ohřáté na 140 °C a do vedlejší sušárny jsem vložil kádinky a nálevky, které jsem chtěl použít na filtraci za horka. V sušárně jsem roztoky ponechal další hodinu. Do sušárny jsem ještě přidal jeden srovnávací roztok MgCl_2 bez příměsí, se kterým jsem měl v úmyslu srovnávat roztoky s příměsí.

Druhá část experimentu započala vytažením roztoků z sušárny a jejich následnou filtrací za horka. Roztoky jsem přefiltroval co nejrychleji to bylo možné. Před samotnou filtrací jsem si připravil sestavy na filtraci a pak jsem teprve vytáhl filtrovaný roztok ze sušárny, aby se mi nestalo, že by celý obsah kádinky vykrytalizoval a znemožnil mi tím pádem filtraci. Nicméně během filtrace u kádinek s čistým roztokem a dále se síranem a uhličitánem rozpouštěných při 40 °C se stalo, že filtráty, které prošly filtračním papírem, začaly krystalizovat na stěnách nálevky a tyto krystaly poté zůstaly ve filtrátu. U kádinek s uhličitánem a síranem rozpouštěných při 60 °C nedošlo k žádným problémům a filtrace za horka proběhla dle očekávání. Vzhledem k nečekanému průběhu vzorků, u kterých vykrytalizoval filtrát po průchodu filtračním papírem, jsem musel přistoupit ještě k jedné filtraci, tentokrát za studena. Tu jsem již provedl přímo do uchovávacích lékovek. Po filtraci jsem si lékovky příslušně označil. Krystaly na filtračních papírech jsem nechal na sklíčkách sušit při laboratorní teplotě 29,3 °C přes noc. Totéž platilo u kádinek, ve kterých mi zůstaly krystaly po krystalizaci za horka.

V třetí části jsem na označených lékovkách provedl analýzu pomocí AAS. Z lékovek jsem odpipetoval 1 ml do 100 ml odměrných baněk, ke kterým jsem odpipetoval 1 ml konc. HCl jako přídavek k okyselení a destilovanou vodou jsem doplnil po rysku a promíchal. Zároveň jsem ještě připravil vzorek pro AAS ze zásobního roztoku, který neprošel filtrací, za účelem zjištění, zda-li se roztoky nachází v rozmezí kalibrační řady. Tady jsem odpipetoval 1 ml do 500 ml odměrné baňky a k tomu 5 ml konc. HCl. Baňku jsem doplnil po rysku a promíchal. Následně jsem započal analýzu po stopách Ca^{2+} v roztocích pomocí AAS. Během měření se ukázalo, že obsahy baněk s uhličitany rozpouštěných při 40 a 60 °C a s MgCl_2 po filtraci měly až moc vysoké koncentrace, které byly mimo kalibraci. Proto jsem dodatečně tyto roztoky zředil odpipetováním 10 ml již ředěných roztoků do 50 ml odměrných baněk. Z těchto vzorků už bylo vše v rozsahu kalibrace.

Čtvrtá část experimentu byla zaměřena na analýzu vzorků z filtračních papíru a obsahu kádinek z filtrace za horka. K tomuto kroku byla využita PRtD. Při přípravě vzorků však došlo ke komplikacím. Nejprve se po ponechání na vzduchu k dosušení přes noc vzorky rozpustily a poté, co byly zanechány v sušárně, tak během odebírání a přípravě pro samotnou PRtD část vzorků opět vážala vodu (vzdušnou vlhkost) a nebylo je možné k měření použít. Konkrétně se jednalo o vzorky se síranem rozpouštěné při 60 °C, s uhličitanem při 40 °C a čistý MgCl_2 z kádinek po filtraci za horka a vzorky se síranem rozpouštěné při 40 °C a čistý MgCl_2 ze sklíček. Ostatní vzorky se již podařilo připravit na měřicí sklíčko v práškové podobě a změřit. Výsledky jsem porovnal opět s difraktogramy z databáze PDF-2.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Pomocné charakterizace připravených roztoků

3.1.1 Rentgenová prášková difrakce

Provedl jsem měření pomocí PRtD za účelem zjištění, zda látky, se kterými jsem plánoval experimenty, nebyly kontaminovány a tudíž výsledky dalších měření šlo považovat za přesné. Výsledky byly následující.

Hydroxid hořečnatý ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) firmy Acros organics vykazoval odchylky v píicích oproti kartám, které jsem s ním porovnával v databázi PDF-2. Tento stejný výsledek platil i v případě chloridu vápenatého (CaCl_2) firmy Fluka AG, Buchs SG. Pro následující experimenty byly tyto zásobní lahve vyloučeny.

Pro hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) firmy Reachim byla jeho výsledná křivka identifikována s kartou [00-004-0733]. Následující chemikálie pocházely od firmy Lach:ner. Hexahydrát chloridu hořečnatého ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) měl pozitivní výsledek podle karty [01-074-1039]. Heptahydrát síranu hořečnatého ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) byl identifikován podle karty [00-036-0419]. Pro dihydrát chloridu vápenatého ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) jsem našel shodu s kartami [01-070-0385] a [01-071-2701] ve stejném pořadí.

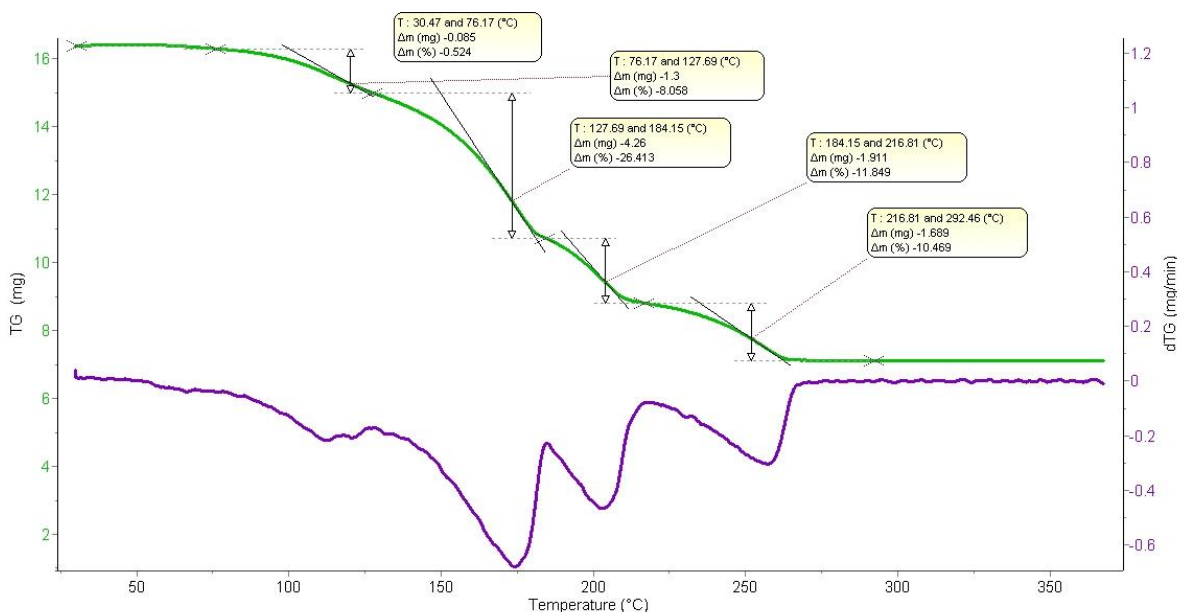
Poslední testovanou látkou byl uhličitan hořečnatý (MgCO_3) z produkce Lachema, a.s., jehož pozitivní výsledek byl identifikován podle karty [01-070-8514].

Negativní výsledek u prvních zmíněných látek v této kapitole bych si vysvětlil, že obsah v zásobních lahvích častým používáním pohltil vzdušnou vlhkost.

3.1.2 Termogravimetrie s DSC

Provedl jsem analýzu vzorků $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pomocí kombinací metod TGA a DSC za účelem ověření jejich termických vlastností a tudíž zda-li se opravdu jedná o čisté látky bez příměsí.

Z měření mi jsem získal záznamy, které jsem poté vyhodnotil postupem popsáný v kapitole 1.4.5. Výsledky jsem nadále poté srovnal s literaturou [13] k ověření správnosti měření. Následující obrázek 6 ukazuje termogravimetrickou křivku $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

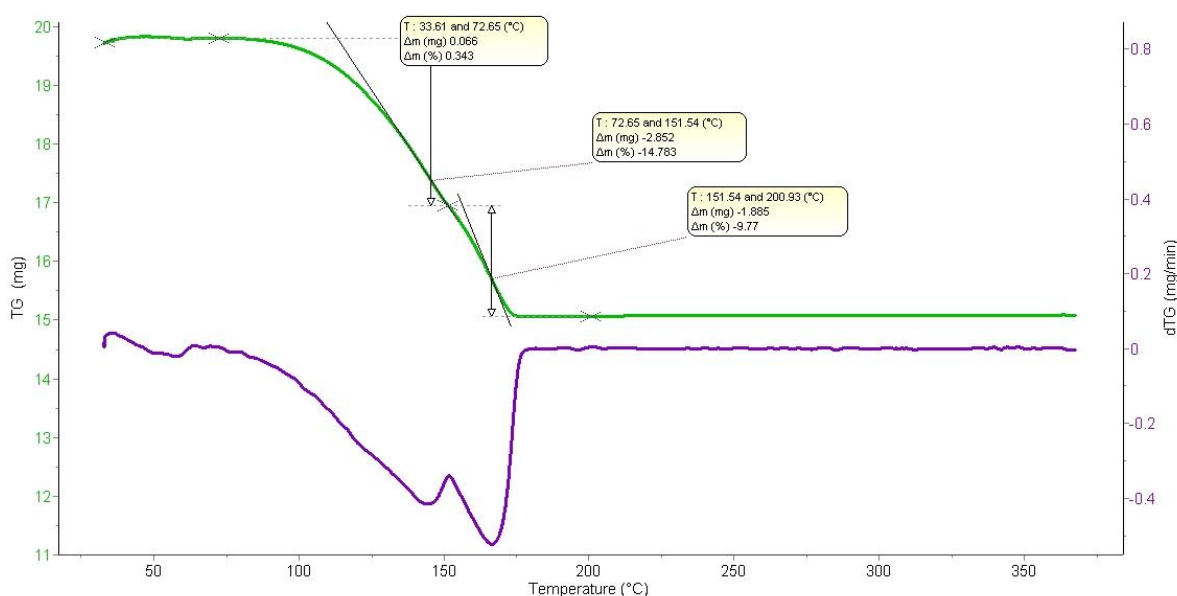


Obrázek 6: Termogravimetrická křivka $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ z měření

Na obrázku 6 můžeme vidět graf obsahující dvě křivky. Zelená křivka je samotná termogravimetrická křivka $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a fialová je její derivace, kterou jsem použil při vyhodnocování. První vyznačený úsek ukazuje s největší pravděpodobností ztrátu přebytečné vlhkosti (0,5 %), která se netýká samotného tepelného rozkladu sloučeniny. Druhý úsek ukazuje úbytek 8,058 hm. % oproti teoretickým 17,7 hm. %. Další úbytky následují 26,413 z teoretických 21,53 hm. %, 11,849 z teoretických 13,72 hm. % a 10,469 z teoretických 32,19 hm. %.

Počet úseků se shoduje s literaturou, nicméně u prvního a posledního úseku si můžeme povšimnout velkého rozdílu teoretického výsledku a výsledku z měření. Tento jev bych přisuzoval nerovnoměrnému uvolňování vody, kterému nejspíše došlo. Dále také se HCl mohla se vzorku vylučovat o něco dříve. Z grafu pro DCS jsem vyhodnotil změnu entalpie na 1875 J/g.

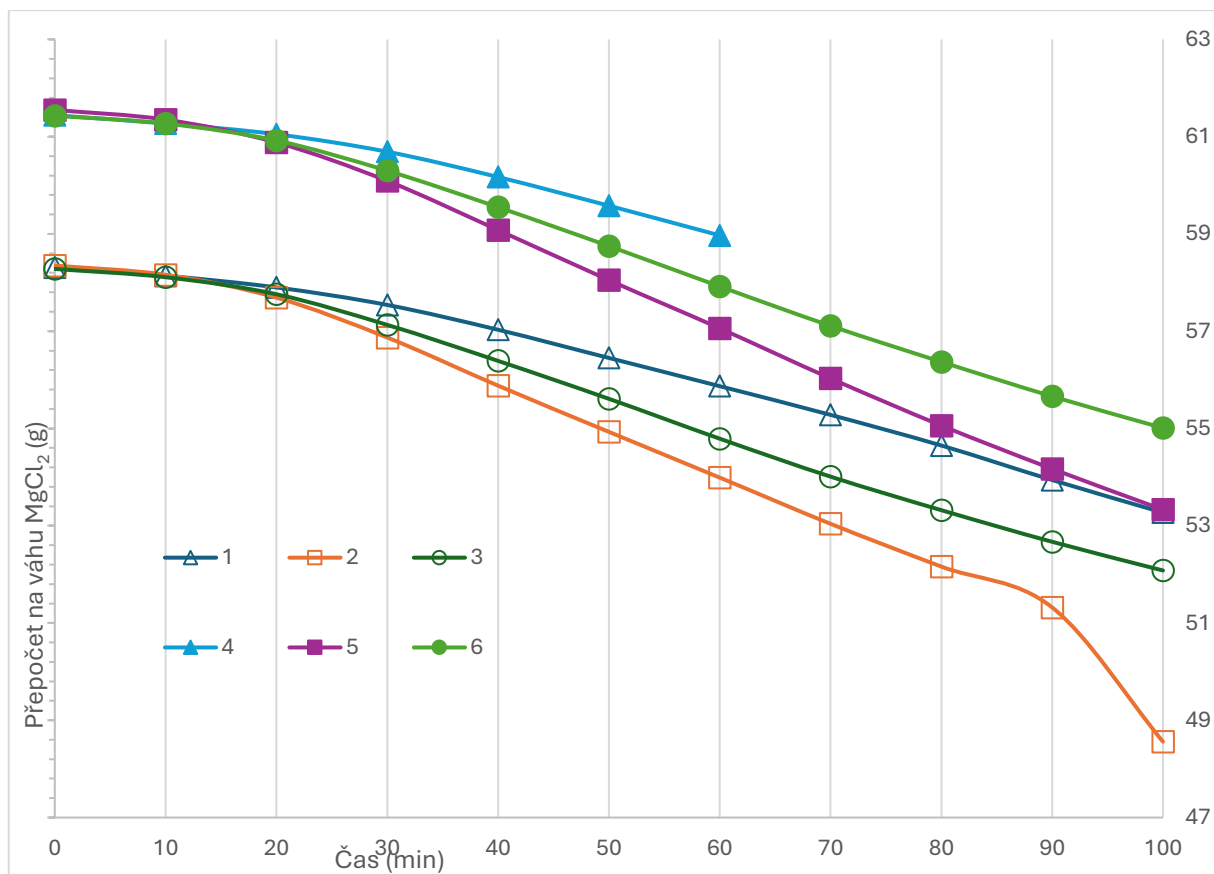
Porovnání křivky pro $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ s literaturou [17] blíže odpovídalo teorii v úbytcích hmotnosti. V literatuře je oproti předchozímu případu zaznamenám i úsek zbavování se vlhkosti ze vzorku. Úseky, které poté z vyhodnocování vzešly, byly 0,343 z teoretického 1 hm. %, 14,783 z teoretických 9,18 hm. % a 9,77 z 12,77 hm. %. Zde nejsou takové velké rozdíly jako v případě křivky $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, nicméně druhý a třetí úsek se zdají být jaksi, na první pohled, prohozené. Toto bych přiřkl jako v předchozím případě, že se vícero vody odpařilo ve druhém úseku než v úseku posledním. Celkový počet úseků jinak sedí, tak můžeme výsledek za uspokojivý. Hodnota změny entalpie pro toto měření z DCS stanovena na 862,325 J/g. Křivku z měření TGA ukazuje obrázek 7.



Obrázek 7: Termogravimetrická křivka $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ z měření

3.1.3 Rychlost odpařování roztoku chloridu hořečnatého s příměsí

Z připravených roztoků MgCl_2 a roztoků s příměsí Ca^{2+} iontů jsem provedl experiment zaměřený na rychlost odpařování roztoků při třech různých teplotách (120, 130 a 140 °C). Všechny výsledky ukazuje následující obrázek 8, kde je závislost hmotnosti roztoků na čase teploty.



Obrázek 8: Výsledná data z měření rychlosti odpařování – kde 1 – čistý MgCl_2 při $120\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – čistý MgCl_2 při $140\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – čistý MgCl_2 při $130\text{ }^\circ\text{C}$, 4 – $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}^{2+}$ při $120\text{ }^\circ\text{C}$, 5 – $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}^{2+}$ při $140\text{ }^\circ\text{C}$, 6 – $\text{MgCl}_2 + \text{Ca}^{2+}$ při $130\text{ }^\circ\text{C}$

Jak bylo očekáváno, tak vyšší teplota měla za následek rychlejší odpařování, jak jde vidět v případě kádinky č. 2, která byla ponechána v sušárně ohřáté na $140\text{ }^\circ\text{C}$. U tohoto vzorku jde vidět, že mezi 90 a 100 min je patrný skluz v úbytku hmotnosti, značící začátek tvorby krystalů. Křivka kádinky, která byla ponechána spolu s ní sušárně (č. 5), je téměř souběžná s tou od č. 2. Nicméně můžeme pozorovat, že mezi 90 a 100 min nedošlo ke stejnému skluzu, jako je tomu v prvním případě. Z této skutečnosti odvozují, že přidavek Ca^{2+} iontů do roztoku MgCl_2 má určitě vliv na rychlost odpařování daného roztoku. I u ostatních kádinek bez příměsí jsem pozoroval, že se odpařovaly rychleji než jejich znečištěné protějšky.

3.1.4 Základní charakteristiky roztoku chloridu hořečnatého s příměsí

Měření pH

V rámci těchto experimentů jsem jako první provedl měření pH pomocí pH metru PHI 04. Následující tabulka 6 disponuje výsledky z tohoto měření.

Tabulka 6: Výsledky z měření pH roztoků

Roztok	pH
dest. voda	5,379
Mg	4,395
Mg + 1 % Ca	4,11
Mg + 2 % Ca	3,992
Mg + 3 % Ca	3,985

Z tabulky je patrné, že ionty Ca^{2+} roztok po malých hodnotách okyselují.

Viskozita

Měření viskozity jsem provedl za pomoci třech Ubbelohdeho viskozimetrů. V tabulce 7 jsou uvedeny změřené časy přiřazené k roztokům a konstantám náležící danému viskozimetru. Na pravé straně tabulky jsou uvedené zprůměrované hodnoty kinematických viskozit vzešlé z výpočtů.

Tabulka 7: Data z měření kinematické viskozity

Konstanta (mm^2/s^2)	Roztok	t (s)	v (mm^2/s)	Průměr v (mm^2/s)	
0,003206	dest. voda	218,75	0,701313	0,7079	
		220,64	0,707372		
		221,56	0,710321		
		222,21	0,712405		
	Mg	844,33	2,706922	2,6638	
		818,1	2,622829		
		822,92	2,638282		
		838,15	2,687109		
0,009841	Mg + 1 % Ca	70,86	0,697333	0,7076	
		71,8	0,706584		
		72,32	0,711701		
		72,65	0,714949		
	Mg + 2 % Ca	83,11	0,817886	0,7752	
		79,25	0,779899		
		76,32	0,751065		
		76,41	0,751951		
	0,01027	Mg + 3 % Ca	69,97	0,718592	0,7230
			70,33	0,722289	
70,9			0,728143		

Hodnoty ukazují mírný vzestup od destilované vody. Hodnota pro roztok čistého roztoku chloridu hořečnatého pravděpodobně disponuje takto velkou výchylkou pravděpodobně

z důvodu lidského faktoru, buď při vymývání trubic viskozimetru nebo tvorbě vzduchových bublin, které narušily tok roztoku. Na vině taktéž může být, že rozsah viskozity, pro který byl daný viskozimetr určen nebyl dodržen a pohyboval se mimo.

Hustota

Pyknometrické měření jsem provedl za použití Gay-Lucassových pyknometrů o objemu 25 ml. Ze získaných hodnot jsem se pomocí výpočtu dopracoval k hodnotám hustot roztoků. Výsledky uvádím v tabulce 8.

Tabulka 8: Data z pyknometrického měření

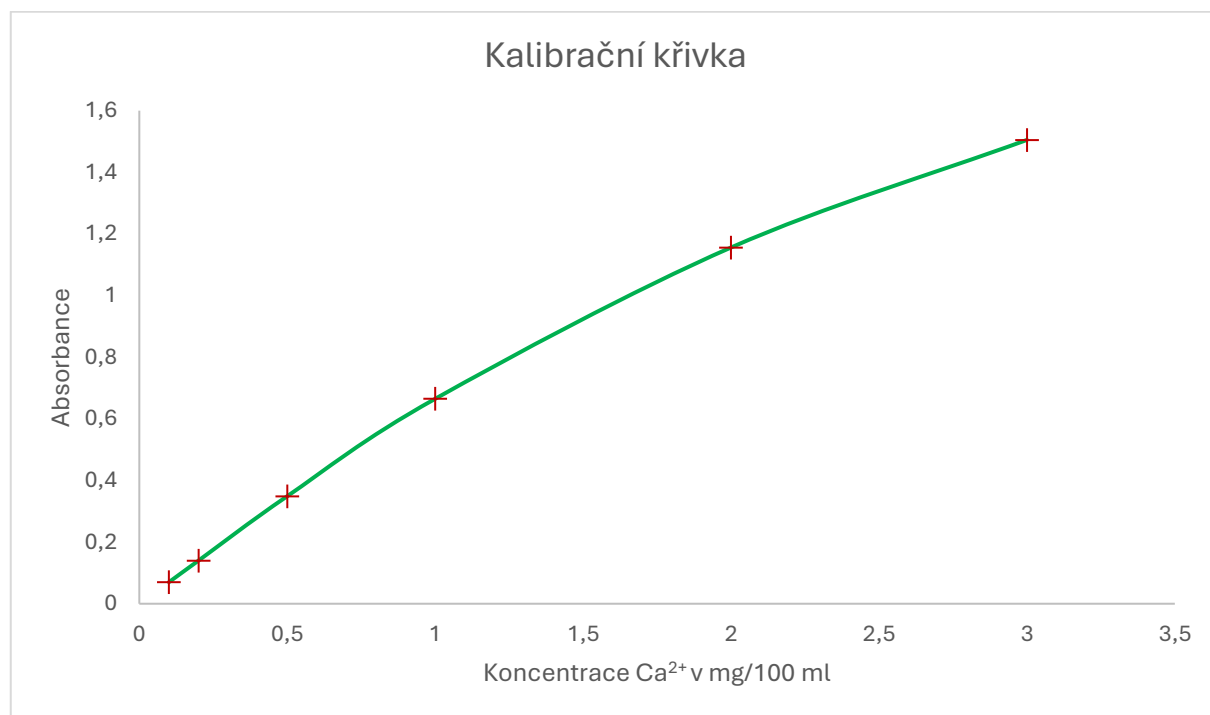
Roztok	Pyknome tr č.	m_{pr} (g)	m_{roz} (g)	m_{vo} (g)	Hmotnost roztoku (g)	Hmotnost vody (g)	V_{pyc} (cm ³)	ρ_{roz} (g/cm ³)	
Mg	1B	20,10 45	53,50 33	45,01 56	33,3988	24,9111	24,9824 4988	1,33689 0504	1,3 36
	2B	19,06 82	53,20 51	44,55 39	34,1369	25,4857	25,5586 9563	1,33562 7627	
	5B	19,13 64	53,16 69	44,51 84	34,0305	25,382	25,4546 9862	1,33690 4456	
Mg + 1 % Ca	4C	19,50 45	53,25 2	44,66 19	33,7475	25,1574	25,2294 5532	1,33762 3011	1,3 37
	5C	18,44 6	52,62 59	43,93 21	34,1799	25,4861	25,5590 9678	1,33728 904	
	6C	19,66 57	53,98 33	45,24 12	34,3176	25,5755	25,6487 5284	1,33798 3184	
Mg + 2 % Ca	1A	20,56	53,59 41	45,12 04	33,0341	24,5604	24,6307 4541	1,34117 3377	1,3 42
	2A	18,17 5	51,88 75	43,20 68	33,7125	25,0318	25,1034 9558	1,34294 0464	
	3A	16,17 88	51,01 6	42,07 06	34,8372	25,8918	25,9659 5878	1,34164 8899	
Mg + 3 % Ca	2D	21,52 87	52,16 46	44,30 15	30,6359	22,7728	22,8380 254	1,34144 2592	1,3 42
	4D	18,55 85	52,33 92	43,63 93	33,7807	25,0808	25,1526 3593	1,34302 8226	
	6D	19,72 54	53,36 32	44,70 6	33,6378	24,9806	25,0521 4894	1,34271 1162	

Jako při kinematických viskozitách je patrný lehký nárůst v hodnotách hustoty, opět pravděpodobně z důvodu příměsi Ca^{2+} , které hustotu, byť nepatrně, navyšují. Z výsledků pro hustotu taktéž odvozují, že výsledky pro kinematickou viskozitu byly nejspíše zatíženy chybou měření.

3.2 Odstraňování vápenatých iontů

Při odstraňování samotných Ca^{2+} iontů jsem pro stanovení jejich koncentrace v roztoku využil metodu AAS. Jako první krok jsem tedy musel přístroj zkalibrovat pomocí kalibrační řady mnou připravených roztoků.

Kalibrační křivka



Obrázek 9: Kalibrační křivka

Na obrázku 9 můžeme vidět kalibrační řadu, kterou jsem následně využíval při stanovení Ca^{2+} z roztoků dalších experimentů, která po pohybovala v rozsahu koncentrace od 0,1 po 3 mg/100 ml.

3.2.1 Odstranění pomocí zeolitů

Provedl jsem experiment odstranění Ca^{2+} pomocí zeolitů. Ze zásobního roztoku jsem po 30 ml odlil do 50 ml kádinek, do kterých jsem poté přisypal po 1 g hrubého, jemného nebo práškového komerčního zeolitu. Obsah v kádinkách jsem poté míchal 30, 60 a 120 min. Po filtraci roztoků jsem připravil následně vzorky pro AAS. V následující tabulce 9 uvádím výsledné koncentrace Ca^{2+} z těchto roztoků.

Tabulka 9: Koncentrace vápenatých kationtů po jejich odstranění zeolity

typ roztoku	Koncentrace Ca/100 ml (mg)	Absorbance	Skutečná koncentrace Ca (mg)
zásobní roztok	1,9173	1,106	191,73
hrubý 30	1,846	1,074	184,6
hrubý 60	1,798	1,051	179,8
hrubý 120	1,8589	1,079	185,89
jemný 30	2,2533	1,254	225,33
jemný 60	2,3468	1,293	234,68
jemný 120	2,3562	1,297	235,62
prášek 30	0,6795	0,453	67,95
prášek 60	0,7896	0,52	78,96
prášek 120	0,4372	0,301	43,72

Z tabulky je patrné, že nejúčinnějším způsobem bylo použití zeolitu v podobě prášku. Důvodem může být větší plocha ku objemu daných částic oproti ostatním. Jemný zeolit naopak koncentraci vápníku ještě zvýšil, což bude pravděpodobně zapříčiněno složením zeolitu, který nejspíše obsahoval vápník. Výrobce na lahvi neudal složení. Použití hrubého zeolitu snížilo koncentraci vápníku jen nepatrně. Způsob popsáný v literatuře se tedy dá označit za efektivní [25]. Rozdíl mezi experimenty však bylo v použití samotných zeolitů. Ve studii z literatury použili vlastní vyrobené zeolity, zatímco já jsem použil zeolity komerční.

3.2.2 Odstranění přídavkem jiných solí

Provedl jsem experiment, ve kterém jsem snažil odstranit Ca^{2+} ionty přídavkem $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a MgCO_3 do roztoku MgCl_2 s příměsí Ca^{2+} iontů. Roztoky jsem nechal reagovat v lázních ohřátých na 40 a 60 °C. Po hodině v sušárně jsem roztoky zfiltraval za horka a následně ještě za studena.

Vyhodnocení tohoto experimentu proběhlo ve dvou fázích. Filtráty po filtraci za studena jsem podrobil měření AAS a vykrytalizované vzorky po filtracích jsem podrobil PRtD. V následující tabulce 10 uvádím koncentrace Ca^{2+} ve filtrátech.

Tabulka 90: Koncentrace vápníku ve filtrátech po odstraňování přídavkem solí

Roztok	Přídavky	Objem (ml)	Koncentrace (mg)	Absorbance	Zředění	Skutečná koncentrace Ca (mg)
zásobní MgCl ₂ + 3 % Ca	5 ml HCl	500	2,9253	1,699	500	1462,65
1) zásobní + MgSO ₄ (40 °C)	1 ml HCl	100	2,3762	1,475	100	237,62
3) zásobní + MgSO ₄ (60 °C)		100	0,7038	0,553	100	70,38
5) zásobní + MgCO ₃ (40 °C)		100 → 50	2,4928	1,525	500	1246,4
6) zásobní + MgCO ₃ (60 °C)		100 → 50	2,3806	1,477	500	1190,3
2) zásobní po filtraci		100 → 50	2,5214	1,537	500	1260,7

Z tabulky je možné vidět, že nejpříznivější efekt mělo přidání síranů, kdy teda nejmenší hodnota koncentrace připadá pro vzorek, který byl rozpouštěn při 60 °C. Přídavek uhličitanu snížil obsah vápenatých iontů jen velmi málo, i když je vidět, že zvýšení teploty na 60 °C žádoucí reakci podpořil.

PRtD, který jsem provedl na vzorcích vykrytalizovaných na filtračních papírech při filtraci za horka a v kádinkách za studena, jsem provedl za účelem zjištění, zda-li se v jejich struktuře nachází stopy sloučeninách vápníku. V tabulce 11 jsou uvedeny výsledky po PRtD. Vzhledem k tomu, že z deseti vzorků se jich polovina rozpustila, v tabulce 11 uvedu pouze úspěšná měření.

Tabulka 101: Složení krystalů po filtracích

Roztok + teplota + typ filtrace	Složení vzorku + ident. karty z databáze PDF-2
MgSO ₄ 40 °C stud.	MgCl ₂ · 6 H ₂ O [01-074-1039], CaCl ₂ · 2 H ₂ O [01-070-1292], CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O [01-083-0441], MgSO ₄ · H ₂ O [01-080-0545]
MgCO ₃ 60 °C hork.	MgCl ₂ · 6 H ₂ O [01-074-1039]
MgCO ₃ 40 °C stud.	MgCl ₂ · 6 H ₂ O [01-074-1039], CaCO ₃ [01-087-1863], MgCO ₃ [01-070-8514]
MgSO ₄ 60 °C hork.	MgCl ₂ · 6 H ₂ O [01-074-1039], MgCl ₂ · 4 H ₂ O [00-053-0258], CaSO ₄ [01-080-6360]
MgCO ₃ 40 °C hork.	MgCl ₂ · 6 H ₂ O [01-074-1039], CaCO ₃ [01-087-1863], MgCO ₃ [01-070-8514], MgCl ₂ [01-070-2746], CaCl ₂ [01-071-5407]

Z tabulky můžeme dojít k závěru, že nejvíce docházelo k zadržení Ca²⁺ u vzorku se sírany. Tento výsledek potvrzuje výsledky dosažené za pomoci AAS. Toto měření tedy odpovídá výsledku podle literatury [26].

4 Závěr

Tato bakalářská práce se zaměřovala na odstraňování vápenatých kationtů při výrobě chloridu hořečnatého. Zejména se zabývala jejich odstraněním pomocí komerčních zeolitů a také přidávkem jiné soli do roztoku.

V teoretické části jsou popsány vlastnosti látek, které se při výrobě chloridu hořečnatého mohou též nacházet v roztoku. Z vybrané literatury jsou zde popsány způsoby, ze kterých se vycházelo při vykonání experimentální části. V neposlední řadě jsou taktéž zmíněny měřicí metody, podle kterých jsem postupoval v rámci určení vlastností roztoků a poté ke stanovení obsahu vápníku v mnou připravených roztocích.

V experimentální části jsme nejprve zjišťovali, jakými vlastnostmi disponuje roztok chloridu hořečnatého a jak jsou tyto vlastnosti ovlivňovány příměsí v podobě chloridu hořečnatého. Mezi těmito experimenty byly zahrnuty měření rychlosti odpařování, měření pH, viskozity a hustoty. Z výsledků je patrné, že Ca^{2+} ionty zpomalí rychlost krystalizace. Dále roztok okyselují, způsobí zvýšení hodnoty hustoty a taktéž viskozity. Druhá část experimentů se již zaměřila na samotné odstranění Ca^{2+} a stanovení jejich koncentrace pomocí AAS. První z těchto pokusů bylo využití zeolitů. Po namíchání roztoků byly za míchání do roztoku vhozeny 1 g navážky zeolitů roztríděných podle velikosti jejich částic a ponechány po různou dobu. Výsledky ukázaly, že prášková forma se ukázala jako nejefektivnější volba při odstranění Ca^{2+} iontů. Dalším důležitým poznatkem, který vyplývá z experimentu je, že je potřeba dbát na složení samotného zeolitu, který nesmí obsahovat vápník ve svém složení. Tento předpoklad může být důvodem, proč se u jemného zeolitu koncentrace vápníku ještě navýšila.

Ve druhé části jsme se podívali na způsob, který navrhoval využití přidavku jiné soli, jmenovitě síranů a uhličitanů. Po namíchání roztoků a přidání příslušné nadbytečné soli do obsahu kádinek, jsme nechali roztoky po hodině rozpouštět/reagovat a poté další hodinu odpařovat. Po provedení filtrace za horka a následně za studena jsme provedli analýzu filtrátů pomocí AAS. Z výsledků je patrné, že kýžený výsledek přineslo přidání síranů, přičemž nejmenší koncentrace dosáhl konkrétně ten rozpouštěný při 60 °C. Schopnost zadržení vápníku byla ještě podrobena testu při PRtD z vykrytalizovaných vzorků po filtracích, což mělo pozitivní výsledek jako u AAS.

Pokud bychom se podívali na porovnání těchto dvou metod odstraňování, tak bychom museli porovnat procenta, jelikož se pracovalo s různými objemy. Procento Ca^{2+} , které zůstalo po práškovém zeolitu, bylo v rozmezí od 22,8 – 35,4 % z původní koncentrace zásobního roztoku.

V případě síranů u druhého způsobu se toto procentuální rozmezí pohybuje od 4,8 – 16,24 %. V tomto případě by se mohlo použití síranů zdát jako lepší volba. Nicméně postup se zeolity byl pod větší kontrolou. Míra odstranění Ca^{2+} se dala ovlivnit dobou, kterou byl roztok se zeolitem míchán. Jako výhoda by určitě mohla být považována regenerovatelnost zeolitu a jeho možné opětovné použití. Navíc u stanovení iontů se detekovala pouze koncentrace Ca^{2+} a nikoli SO_4^{2-} . Není tudíž jisté, zdali v případě síranů nezvýšila jejich koncentrace v roztoku a nevznikla tím pádem poté potřeba dodatečně odstraňovat sírany.

5 Literatura

1. *Commission Regulation (EU) No 231/2012 E511 Magnesium chloride* [online]. [cit. 21. 9. 2023]. Dostupné z: <https://www.legislation.gov.uk/eur/2012/231/annex/division/255?view=extent&timeline=fa>
[lse](#)
2. *Crystallization and Precipitation* [online]. [cit. 20.6.2024]. Dostupné z: https://www.mt.com/au/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization.html
3. P. Baláž, Slovenský magnezit, *Enviromagazín 6 (2008) 9*. podle toho změňte všechny citace podobných zdrojů – autor, název článku, a pak časopis
4. A. Abonyi. *Mineralia Slovaca roč. III. (1971) č. 12 – 13*. Magnezitové ložiska Slovenska. [cit. 25.9.2023]
5. Macco Organiques, s.r.o. Brief Description of Manufacturing Process of Magnesium Chloride hexahydrate in Macco Organiques, s.r.o., Zahradní 46c, 792 01 Bruntál, Czech republic.
6. R. Neelameggham. Primary production of magnesium. *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy (2013)*.
7. J. G. Apka, T.Jaja, O. E. Ojong. Production of Magnesium Chloride from Seawater using CSTR. *International Journal of Research in Engineering, Science and Management Volume-2, Issue-7, July-2019*.
8. T. Altmann, C. Kenny, A. Attenborough. A solution rich in magnesium chloride (MgCl₂) produced from seawater. GB patent No. 2,394,678A (2002)
9. H.K. Rouette. Encyclopedia of Textile Finishing, Woodhead Publ. (2001). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003VVN71/encyclopedia-textile/magnesium-chloride>
10. E. J. M. Daintith. Dictionary of Science (6th Edition) - magnesium sulphate, Oxford University Press. (2010). (pp. 495). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007X7XA2/dictionary-science-6th/magnesium-sulphate>
11. Properties and use of magnesium chloride in food. [online]. [cit. 1.10.2023]. Dostupné z: <https://www.nedmag.com/projects/properties-and-use-magnesium-chloride-food>
12. Brady, J.B. [The Canadian Mineralogist, 47, 457-471](#). Magma in a beaker: analog experiments with water and various salts or sugar for teaching igneous petrology (2009).

13. H. A. Zondag, L. P. J. Bleinendaal, M. Van Essen, B. Kikkert. Figure 1. Application of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ for thermochemical seasonal solar heat storage (2010)
14. Solubility table. [online]. [cit. 2.10.2023]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Solubility_table.html
15. M. Eagleson. Concise Encyclopedia Chemistry - Calcium acetate to Calcium phosphates. De Gruyter. (1993). (pp. 161). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00TYDUI2/concise-encyclopedia/calcium-acetate-calcium>
16. E. J. M. Daintith. Dictionary of Science (6th Edition) - calcium cyanamide. Oxford University Press. (2010). (pp. 121). Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007X4QB2/dictionary-science-6th/calcium-cyanamide>
17. Kohobhange S.P. Karunadasa, C.H. Manoratne, H.M.T.G.A. Pitawala, R.M.G. Rajapakse. Relative stability of hydrated/anhydrous products of calcium chloride during complete dehydration as examined by high-temperature X-ray powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 120 (2018) 167-172.
18. Magnesium carbonate. [online]. [cit. 1.10.2023]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Magnesium_carbonate.html
19. Magnesium sulfate. [online]. [cit. 1.10.2023]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Magnesium_sulfate.html
20. Calcium carbonate. [online]. [cit. 1.10.2023]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Calcium_carbonate.html
21. Calcium sulfate. [online]. [cit. 1.10.2023]. Dostupné z: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Calcium_sulfate.html
22. R. R. Grinstead. Removal of Boron and Calcium from Magnesium Chloride Brines by Solvent Extraction (1972).
23. K. Jakubec, J. Haman, V. Rod. Separation of calcium from concentrated magnesium chloride solutions by solvent extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (1985).
24. Method for removing $CaCl_2$ and $MgCl_2$ from finished salt. CN patent No. 102,120,591A (2010).
25. J. M. Lee, W. C. Banman. Removal of Ca^{++} from $MgCl_2$. US patent No.4,364,909 (1982)
26. L. Ji, Z. Liu, L. Li, X. Song, Z. Zeng, F. Nie. Purification of Food-grade Magnesium Chloride. *MATEC Web of Conferences* 62, 02004 (2016).

27. Rentgenová difrakce. [online]. [cit. 11.4.2024]. Dostupné z: <https://cgs.gov.cz/laboratore/rentgenova-difrakce>
28. V. Vávra, J. Pinkas. Úloha 10. Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce. [online]. [cit. 11.4.2024]. Dostupné z: https://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf
29. Laboratorní cvičení z Fyziky. Úloha č. 2 Měření kinematické a dynamické měření viskozity kapalin, Fakulta technologická, UTB ve Zlíně. [online]. [cit. 15.4.2024] Dostupné z: https://ufmi.ft.utb.cz/texty/el_mag/F2_lab_02.pdf
30. Měření viskozity. [online]. [cit. 11.4.2024]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html
31. Stanovení hustoty pyknometrickou metodou. [online]. [cit. 15.4.2024]. Dostupné z: https://www.vfu.cz/files/3130_71_zeman_01-stanoveni-hustoty-pyknometrickou-metodou.pdf
32. H. Cídllová, M. Fiala, I. Plucková. Hustota – práce s hustoměry a pyknometrem. Katedra chemie, Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity v Brně. [online]. [cit. 15.4.2024]. Dostupné z: https://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/pages/hustota_hustomery.html
33. Měření hustoty kapalin pyknometrickou metodou. [online]. [cit. 15.4.2024]. Dostupné z: <https://www.med.muni.cz/biofyz/doc/Bakalari/hustota.pdf>
34. J. Krofta a kol. Atomová absorpční spektrometrie. *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II*. VŠCHT Praha (akt. 1997)
35. P. Bělina, Ž. Dohnalová, H. Drobná, P. Honcová, P. Kalendová, P. Košťál, J. Luxová, L. Svoboda, P. Šulcová. Atomová absorpční spektrometrie. *Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů*, Univerzita Pardubice, Polygrafické středisko (2020)
36. R. Polanský. Teorie a praxe termogravimetrické analýzy. Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ŽČU v Plzni, Univerzitní 26, Plzeň. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/449/1/r1c1c5.pdf>
37. Termogravimetrie TGA. [online]. [cit. 8.4.2024] Dostupné z: <http://www.rmi.cz/termogravimetrie-tga>
38. P. Bělina, Ž. Dohnalová, H. Drobná, P. Honcová, P. Kalendová, P. Košťál, J. Luxová, L. Svoboda, P. Šulcová. Charakterizace materiálů pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. *Návody pro laboratoře syntézy a charakterizace materiálů*, Univerzita Pardubice, Polygrafické středisko (2020)