

Morska voda kao potencijalni izvor litija

Goreta, Lea

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:225681>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-16**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR LITIJA
ZAVRŠNI RAD

LEA GORETA

Matični broj: 1271

Split, srpanj 2022.

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

MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR LITIJA
ZAVRŠNI RAD

LEA GORETA

Matični broj: 1271

Split, srpanj 2022.

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

SEAWATER AS A POTENTIAL SOURCE OF LITHIUM

LEA GORETA

Parent number: 1271

Split, July 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Studij: Preddiplomski studij kemijske tehnologije; smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 25. ožujka 2022.

Mentor: Doc. dr. sc. Jelena Jakić

MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR LITIJA

Lea Goreta, 1271

Sažetak:

Obzirom na smanjenje mineralnih kopnenih rezervi, morska voda postaje dominantan izvor za iskorištavanje vrijednih metala i minerala. Budući da je element litij sastavni dio litij-ionskih baterija koje napajaju brojne elektroničke uređaje, a čija se potražnja svakim danom povećava proizvodnjom električnih automobila, svijet se suočava s potencijalnom nestašicom litija. U tu svrhu pokušavaju se pronaći i usavršiti alternativne metode njegova dobivanja iz morske vode, slane otopine zaostale nakon desalinizacije i gorke morske vode zaostale nakon dobivanja morske soli. U ovom radu napravljen je pregled dosadašnjih metoda dobivanja koje uključuju solarno isparavanje, adsorpciju, difuzijsku dijalizu, precipitaciju, ekstrakciju pomoću otapala i ionsku izmjenu. Također, predstavljena je metoda elektrodijalize u kojem se ioni prenose kroz polupropusnu membranu pod utjecajem električnog potencijala, a kojoj se teži budući da nudi obećavajuća rješenja njegova dobivanja. Buduća ispitivanja usmjerena su na povećanje trajnosti membrana i selektivnosti u svrhu primjene elektrodijalize za dobivanje litija i drugih minerala iz morske vode u komercijalne svrhe.

Ključne riječi: litij, morska voda, metode, elektrodijaliza

Rad sadrži: 40 stranica, 18 slika, 7 tablica, 54 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1 Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – predsjednik

2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek – član

3. Doc. dr. sc. Jelena Jakić – član-mentor

Datum obrane: 21. srpnja. 2022.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Study: Undergraduate Study of Chemical Technology, orientation: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty of Chemistry and Technology session no.25 (March 25th, 2022.)

Mentor: Jelena Jakić, Ph. D., assistant prof.

SEAWATER AS A POTENTIAL SOURCE OF LITHIUM

Lea Goreta, 1271

Abstract:

Due to the decline of terrestrial mineral deposits, seawater is becoming the most important source for the extraction of valuable metals and minerals. Since the element lithium is a component of lithium-ion batteries that power numerous electronic devices, and their demand is increasing daily with the production of electric cars, the world is facing a potential lithium shortage. For this reason, efforts are being made to find and perfect alternative methods for extracting lithium from seawater, from brine remaining after desalination, and from the sea bittern remaining after sea salt extraction. This paper presents an overview of current extraction methods, which include solar evaporation, adsorption, diffusion dialysis, precipitation, solvent extraction, and ion exchange. A method of electro dialysis, in which ions are transported through a semipermeable membrane under the influence of an electric potential, was also presented and should be pursued as it offers promising solutions for their recovery. Future experiments will focus on increasing the durability and selectivity of membranes for electro dialysis applications to recover lithium and other minerals from seawater for commercial purposes.

Key words: lithium, seawater, methods, electro dialysis

Thesis contains: 40 pages, 18 figures, 7 tables and 54 references

Origin: in Croatian

Defense committee:

1. Miroslav Labor, Ph. D., associate prof. – chairperson
2. Mario Nikola Mužek, Ph. D., assistant prof. – member
3. Jelena Jakić, Ph. D., assistant prof. – supervisor

Defence date: July 21st, 2022.

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

Završni rad izrađen je u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od travnja do srpnja 2022. godine.

~Samo opuštano~

Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na stručnim savjetima i nesebičnoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.

Hvala mojim prijateljima koji su studiranje učinili znatno lakšim i zabavnijim pružajući mi ljubav i podršku.

Također, veliko hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi tijekom školovanja, strpljenju i vjeri u moj uspjeh.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Pregledom literature proučiti metode eksploatacije mineralnih sirovina iz mora.
- Proučiti metode eksploatacije litija iz morske vode.
- Napraviti kratak pregled dosadašnjih ispitivanja eksploatacije litija s naglaskom na elektrodijalizu.

SAŽETAK

Obzirom na smanjenje mineralnih kopnenih rezervi, morska voda postaje dominantan izvor za iskorištavanje vrijednih metala i minerala. Budući da je element litij sastavni dio litij-ionskih baterija koje napajaju brojne elektroničke uređaje, a čija se potražnja svakim danom povećava proizvodnjom električnih automobila, svijet se suočava s potencijalnom nestašicom litija. U tu svrhu pokušavaju se pronaći i usavršiti alternativne metode njegova dobivanja iz morske vode, slane otopine zaostale nakon desalinizacije i gorke morske vode zaostale nakon dobivanja morske soli. U ovom radu napravljen je pregled dosadašnjih metoda dobivanja koje uključuju solarno isparavanje, adsorpciju, difuzijsku dijalizu, precipitaciju, ekstrakciju pomoću otapala i ionsku izmjenu. Također, predstavljena je metoda elektrodijalize u kojem se ioni prenose kroz polupropusnu membranu pod utjecajem električnog potencijala, a kojoj se teži budući da nudi obećavajuća rješenja njegova dobivanja. Buduća ispitivanja usmjerena su na povećanje trajnosti membrana i selektivnosti u svrhu primjene elektrodijalize za dobivanje litija i drugih minerala iz morske vode u komercijalne svrhe.

Ključne riječi: litij, morska voda, metode, elektrodijaliza

SUMMARY

Due to the decline of terrestrial mineral deposits, seawater is becoming the most important source for the extraction of valuable metals and minerals. Since the element lithium is a component of lithium-ion batteries that power numerous electronic devices, and their demand is increasing daily with the production of electric cars, the world is facing a potential lithium shortage. For this reason, efforts are being made to find and perfect alternative methods for extracting lithium from seawater, from brine remaining after desalination, and from the seabittern remaining after sea salt extraction. This paper presents an overview of current extraction methods, which include solar evaporation, adsorption, diffusion dialysis, precipitation, solvent extraction, and ion exchange. A method of electrodialysis, in which ions are transported through a semipermeable membrane under the influence of an electric potential, was also presented and should be pursued as it offers promising solutions for their recovery. Future experiments will focus on increasing the durability and selectivity of membranes for electrodialysis applications to recover lithium and other minerals from seawater for commercial purposes.

Key words: lithium, seawater, methods, electrodialysis

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. MORSKA VODA	3
1.1.1. Mineralni sastav morske vode.....	4
1.1.2. Ekonomski pregled eksploatacije minerala iz morske vode	10
1.1.3. Metode eksploatacije mineralnih sirovina iz mora	13
1.1.3.1. Solarno isparavanje	13
1.1.3.2. Elektrodijaliza.....	15
1.1.3.3. Membranska destilacijska kristalizacija	17
1.1.3.4. Adsorpcijski/desorpcijski proces	18
1.2. LITIJ.....	19
1.3. EKSPLOATACIJA LITIJA IZ MORSKE VODE	21
1.3.1. Konvencionalne metode dobivanja litija.....	21
1.3.2. Primjena moderne elektrolize za dobivanje litija.....	23
1.4. PRIMJENA LITIJA	28
1.4.1. Litij-ionske baterije	28
1.4.2. Ostala primjena litija	30
2. RASPRAVA	31
3. ZAKLJUČCI.....	34
4. LITERATURA.....	36

UVOD

Potražnja za mineralnim sirovinama naročito je porasla poslije 2. svjetskog rata, tako da se u rudarskoj industriji počela razmatrati mogućnost iskorištenja siromašnih i nekonvencionalnih nalazišta ruda. U svrhu eksploatacije siromašnijih ruda neprestano se radi na poboljšanju procesa i razvoju novih tehnologija. Zahtjevi potrošača postaju sve veći, a zalihe sirovina na kopnu sve manje. Zbog smanjenja kopnenih mineralnih rezervi posljednjih stoljeća, morska voda i morsko dno postali su dominantan izvor različitih minerala i metala koji bi se razvojem prikladnih tehnologija mogli ekonomično eksploatirati.

Morska voda sadrži velike količine otopljenih anorganskih soli, a u njenom sastavu dominira šest glavnih elemenata (Na, Mg, Cl, S, K, Ca). Uz potencijalnu eksploataciju minerala, jedna od najvažnijih sirovina koja se može dobiti iz morske vode je pitka voda. Porast broja stanovnika u urbanim područjima, a samim time i povećanje potrebe za vodom u domaćinstvu, industriji i poljoprivredi, doprinijeli su znatnoj potrošnji vode tijekom posljednjih desetljeća.

Kao posljedica toga, svijet se suočava s nestašicom pitke vode i gotovo je nemoguće udovoljiti zahtjevima vode uporabom samo raspoloživih vodnih resursa slatke vode. Upotrebom alternativnih vodenih resursa kao što je morska (slana) voda, postupkom predobrade, desalinacije i naknadnom obradom, može se dobiti pitka voda, ali i velik broj prijeko potrebnih minerala.

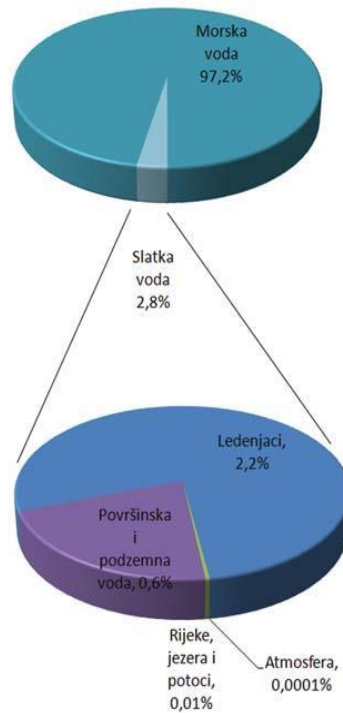
„Gorući“ problem 21. stoljeća predstavlja i element litij koji je sastavni dio litij-ionskih baterija koje se koriste u svim proizvodima kojima je potrebno skladištenje energije. Litij-ionske baterije napajaju brojne uređaje kao što su mobilni uređaji, laptopi, prijenosni punjači, električna vozila i svakodnevni život bez njih bio bi teško zamisliv. Obzirom da dobivanje litija na konvencionalne načine štetno djeluje na okoliš zbog ispuštanja velikih emisija ugljika, crpljenja velikih količina vode i uništavanja tla, traže se alternativne metode njegove eksploatacije.

Mora i oceani sadrže i do pet tisuća puta više litija nego što ga ima na kopnu, stoga se klasično rudarenje nastoji zamijeniti procesima dobivanja iz morske vode.

1. OPĆI DIO

1.1. MORSKA VODA

Voda obuhvaća tri četvrtine Zemljine površine (slika 1.), od čega više od 90% sačinjavaju mora i oceani i zbog te činjenice Zemlja je nazvana „Vodenim planetom“.¹



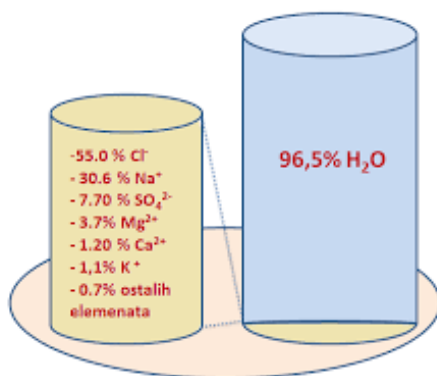
Slika 1. Shematski prikaz raspodjele vode na Zemlji.²

Svijet je suočen s problemom nestašice pitke vode, a postoji svega nekoliko uspješnih metoda kojima se iz slane (morske) dobiva pitka voda. Predviđa se da bi do 2050. godine zbog nestašice pitke vode mogao biti ugrožen život milijardama ljudi. Upravo zbog takvih poražavajućih činjenica, pored postojećih rješenja, potrebna su i nova inovativna rješenja za upravljanje izvorima vode kako bi se osigurala zaliha pitke vode koja je ugrožena zagađivanjem okoliša i klimatskim promjenama.³

Morska voda se sastoji od velike količine izuzetno vrijednih minerala koji su kao takvi vrlo skupi, a zbog problema s rudarskom industrijom na kopnu (ekološki problemi, održiva potražnja za vodom, itd.) sve se više primjenjuje rudarenje morske vode.⁴

1.1.1. Mineralni sastav morske vode

Morska voda sadrži 96,5% vode i 3,5% otopljenih soli što bi značilo da se iz morske vode može dobiti više minerala nego što ima minerala koji su dostupni kao kopnene rezerve, te se zbog toga smatra neiscrpnim skladištem mineralnih sirovina (slika 2.).^{4,5} U tablici 1. prikazani su udjeli minerala dostupnih iz kopnenih rezervi i onih u morskoj vodi.

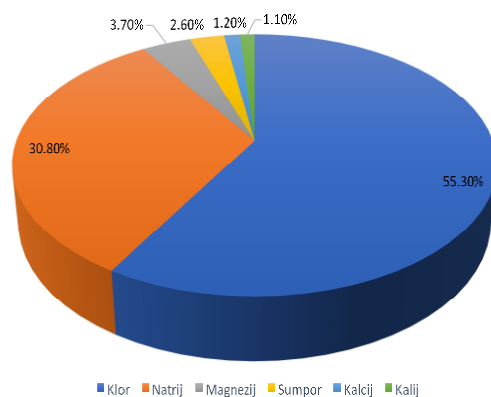


Slika 2. Sastav morske vode.⁵

Tablica 1. Usporedba minerala u stijenama na kontinentu i u morskoj vodi.¹

Element	U stijenama na kontinentu		U morskoj vodi / g dm ⁻³	mas. % u otopini
	mas. %	g u 600 g stijene		
Na	2,4	14,4	10,760	74,7
K	2,1	12,6	38,7·10 ⁻²	3,1
Ca	4,1	24,6	41,3·10 ⁻²	1,7
Mg	2,3	13,8	1,294	9,4
Sr	3,8·10 ⁻²	2,3·10 ⁻¹	8,0·10 ⁻³	3,5
Se	5,0·10 ⁻⁶	3,0·10 ⁻⁵	≈ 10 ⁻⁷	3,0·10 ⁻¹
As	2,0·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻³	≈ 10 ⁻⁶	8,0·10 ⁻³
Pb	12,5·10 ⁻⁴	7,5·10 ⁻³	≈ 10 ⁻⁹	1,0·10 ⁻⁵
Zn	7,0·10 ⁻³	4,2·10 ⁻²	≈ 10 ⁻⁷	2,0·10 ⁻⁴
Cu	5,5·10 ⁻³	3,3·10 ⁻²	≈ 10 ⁻⁷	3,0·10 ⁻⁴
Co	2,5·10 ⁻³	1,5·10 ⁻²	≈ 10 ⁻⁹	7,0·10 ⁻⁶
Cl	1,3·10 ⁻²	7,8·10 ⁻²	19,353	24800
S	2,6·10 ⁻²	15,6·10 ⁻²	88,5·10 ⁻²	567
Br	2,5·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻³	6,7·10 ⁻²	4470
B	3,0·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³	256

Morska voda obuhvaća više od 90 elemenata, a kemijski sastav morske vode je poznat i star više od 600 milijuna godina.^{1,6} Glavni elementi koji čine sastav morske vode su: Na, Mg, Ca, K, Cl, S, a njihov udio je prikazan na slici 3.⁷



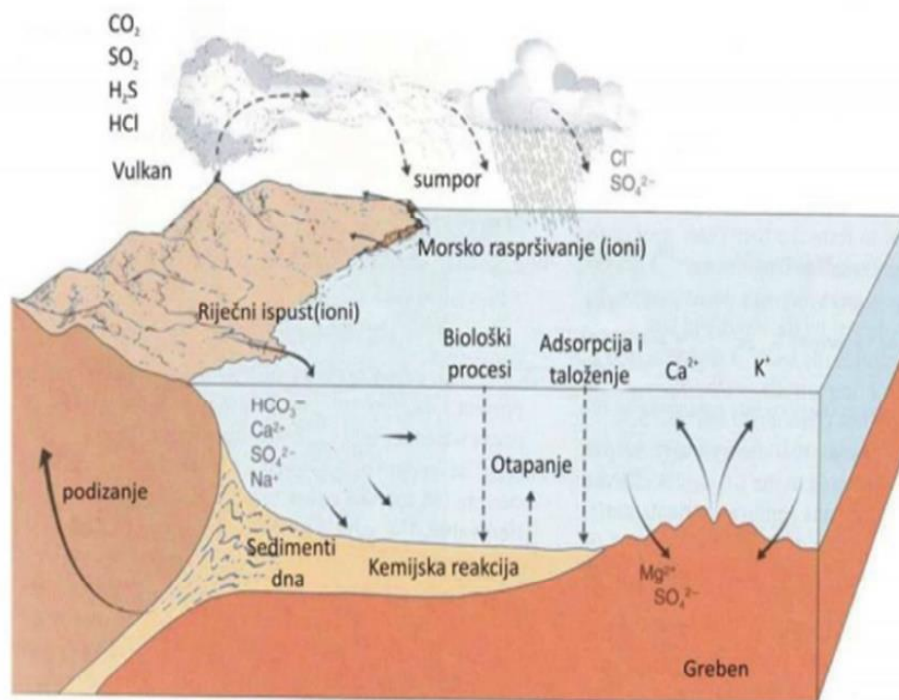
Slika 3. Udio pojedinih elemenata u morskoj vodi.⁷

Iako se ukupno otopljeni sadržaj soli otvorenog oceana mijenja od 3,3 do 3,75 mas. %, količine prikazanih elemenata su gotovo konstantne, u odnosu jedna na drugu.¹ Obzirom da samo četiri iona (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) mogu kristalizirati iz morske vode u obliku soli, najpouzdaniji način prikazivanja sadržaja mineralnih tvari u morskoj vodi smatra se prikazivanje mineralnih tvari u obliku iona. U tablici 2. prikazana je srednja koncentracija (udjel) kationa i aniona u morskoj vodi pri salinitetu 34,32‰ i mas.% ukupno prisutnih soli.⁸

Tablica 2. Srednja koncentracija kationa i aniona u morskoj vodi.⁸

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_2BO_3^-	0,026	0,07
Si^{3+}	0,013	0,04
F^-	0,001	0,03

Mora i oceani obogaćuju se zalihama hranjivih soli putem morskih struja (slika 4.), dotokom slatkih voda, dubokomorskom vulkanskom aktivnošću, dok se priobalni dijelovi mora obogaćuju zbog urbanizacije i jačeg nanosa hranjivih soli u rijekama.⁹ Smatra se da su anioni (CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , H_2BO_3^- , SO_4^{2-}) dospjeli u more vulkanskim djelovanjem tj. reakcijom vulkanskih plinova i karbonata iz morske vode, a kationi (Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+) riječnim vodama nakon ispiranja sedimentnih stijena kišnicom.¹⁰



Slika 4. Procesi dobivanja glavnih konstituenata u morskoj vodi.¹⁰

Osim glavnih elemenata, u morskoj vodi se također mogu pronaći i otopljeni plinovi, nutrijenti, elementi u tragovima i otopljene organske tvari.¹¹

Od otopljenih plinova u morskoj vodi najzastupljeniji su dušik, kisik, ugljični dioksid i neki inertni plinovi. Količina otopljenog plina u vodi ovisi o njoj temperaturi, salinitetu, tlaku kao i o utjecaju vjetra.

Kisik je jedan od glavnih pokazatelja koji osigurava mogućnost postojanja morskih organizama. Sadržaj kisika je u površinskim slojevima najveći (blizu 100%), dok

se povećanjem dubine njegov udjel se smanjuje. Udjel dušika u morskoj vodi je relativno malen, a on nastaje kao posljedica razgradnje organske tvari i u procesu oporavka nitrata.

Ugljikov dioksid se koristi u procesu fotosinteze morskih biljaka, a u oceane dolazi iz slojeva atmosfere. Također ima ulogu u formiranju školjaka i kostura morskih organizama.

Nutrijenti su sastojci morske vode koji imaju posebnu ulogu u razvoju oceanskih organizama. Spojevi fosfora, dušika i silicija su neophodni za rast i razvoj algi. Različiti oblici fosfornih spojeva (pesticidi, polifosfati) su u nekim područjima u morskoj vodi u prekomjernoj koncentraciji zbog prisutnosti poljoprivrednih i otpadnih voda te se povećana koncentracija takvih tvari smatra faktorom zagađivanja.

Silicij koji je otopljen u morskoj vodi alge koriste za rast i razvoj stanica, dok se dušik nalazi u obliku različitih spojeva, poput nitrata, nitrita, amonijevih soli, aminokiselina, proteina.

Najzastupljeniji elementi u tragovima su srebro, litij, cink i željezo, dok najmanje ima kadmija i zlata. Također, neki morski organizmi imaju sposobnost koncentriranja elemenata u tragovima u svom tijelu. Mekušci obavljaju proces hranjenja i disanja filtriranjem vode, a bakar, vanadij, olovo, kobalt i cink se skupljaju u njihovom organizmu.

Organske tvari predstavljaju zelenu masu biljaka koja se u oceanima pojavljuje kontinuirano stalnim procesom njihovog konzumiranja, izumiranja i raspada. Sastoje se od humusa i pektina, enzima i ugljikohidrata, vitamina i antibiotika, kao i aminokiselina.¹²

Morska voda ima slična fizikalna svojstva kao i obična voda, a u predloženoj tablici 3. prikazana su fizikalna svojstva morske vode u odnosu na slatku vodu.

Tablica 3. Fizikalna svojstva morske vode u odnosu na slatku (običnu) vodu.¹³

Fizikalne karakteristike	Morska voda (prosječnog saliniteta 35 ‰)	Slatka voda
gustoća, g cm ⁻³ (25 °C)	1,02412	1,0029
viskoznost, Pa s (25 °C)	9,2·10 ⁻⁴	8,9·10 ⁻⁴
tlak pare, mm Hg (20 °C)	17,4	17,34
temperatura maksimalne gustoće, °C	-3,25	3,98
točka ledišta, °C	-1,91	0,00
površinska napetost, J m ⁻² (25 °C)	0,072	0,071
specifična toplina, J g ⁻¹ (17,5 °C)	3,898	4,182

Vodljivost različitih vrsta voda prikazana u tablici 4. ukazuje na stupanj mineralizacije vode i daje podatke o količini prisutnih iona u vodi.¹⁴

Tablica 4. Vodljivost različite vrste vode.¹⁴

Vrsta vode	Električna vodljivost (μS cm ⁻¹)
Demineralizirana voda	< 0,05
Pitka voda	< 1 000
Bočata voda	> 1 000
Morska voda	> 50 000

Osnovna razlika između slane i slatke vode definira je salinitetom. Ona predstavlja jedno od najvažnijih svojstava vode. Salinitet predstavlja mjeru za količinu otopljenih soli u morskoj vodi, tj. izražava omjer ukupne količine otopljene tvari (u gramima) u određenoj količini morske vode (u kilogramima).⁹

Slanost mora i oceana može varirati oko 6% (Baltičko more) do 40% (Crveno more), dok prosječna vrijednost saliniteta svjetskog mora iznosi oko 35 ‰. Mora koja imaju manju količinu padalina, a intenzivnije isparavaju su slanija, dok su mora koja

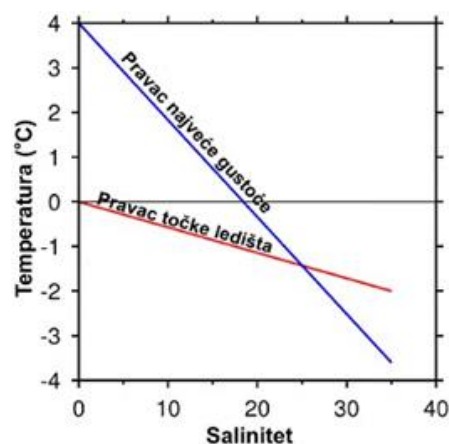
relativno slabo isparavaju i imaju veći stupanj pritjecanja padalina, manje slana. Obzirom na utvrđene činjenice, najmanju površinsku slanost imaju mora polarnih krajeva i mora umjerenih geografskih širina zbog obilnog dotoka slatke vode s kopna.^{9,15} U tablici 5. je prikazan iznos saliniteta pojedinih mora i oceana.¹⁶

Tablica 5. Salinitet mora i oceana.¹⁶

More/Oceani	Salinitet (‰)
Baltičko more	5 – 8
Meksički zaljev i priobalne vode	22 – 33
Atlantski ocean	35 – 37
Tihi ocean	32 – 37
Perzijski zaljev	41
Crveno more	40
Sredozemno more	38

Na promjenu iznosa saliniteta utječu povećane količine anorganskih soli koje rijekama dopijevaju u more, a posljedica su fizikalnog i kemijskog ispiranja kopna, hidrotermalni izvori, podmorska vulkanska aktivnost i povećane količine soli koje dopijevaju oborinama u more.

Utjecaj fizikalnih procesa (npr. evaporacija) i prisutnost velike količine soli u morskoj vodi pridonose povećanju saliniteta čime se točka leđišta morske vode smanjuje (slika 5.), a posljedica je sporije zaleđivanje slanijih mora.¹⁵



Slika 5. Ovisnost temperature leđišta o salinitetu.¹⁷

1.1.2. Ekonomski pregled eksploatacije minerala iz morske vode

Morska voda sastoji se od velike količine otopljenih minerala od kojih se Na, Mg, Ca i K danas najviše komercijalno eksploatiraju u obliku Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , dok se Mg još eksploatira kao MgO. Minerali se eksploatiraju iz morske vode još od davnina, a najpoznatiji primjer je NaCl (kuhinjska sol).

Iskorištavanje morske vode došlo je do izražaja za vrijeme „naftne krize“ 1970. godine, a ponovno je oživjelo tijekom 21. stoljeća kada se pokazao novi interes za rudarenje morske vode.¹⁸

Iako se neprestano usavršavaju procesi tako da i siromašne rude imaju mogućnost ekonomske eksploatacije, raskorak između mogućnosti sirovinске baze i zahtjeva potrošača postaje sve veći, pa se iz tog razloga očekuje sve veći osvrt prema moru kao rudniku mnogobrojnih mineralnih sirovina.⁹

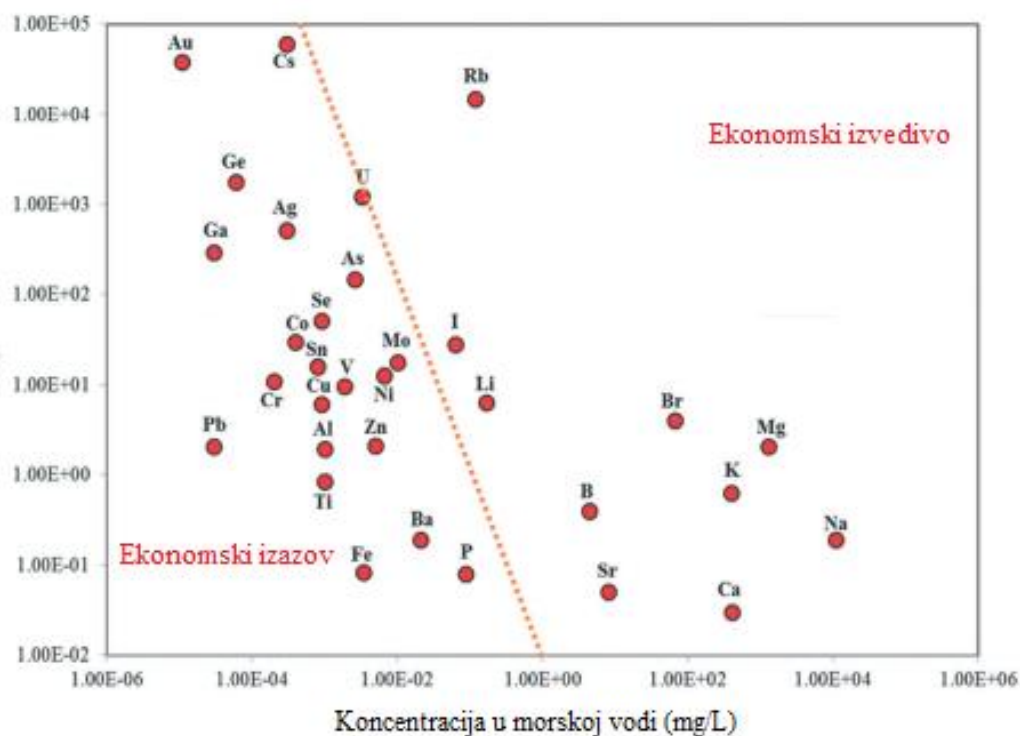
Dobivanje minerala iz morske vode predlaže se kao način sprječavanja postupnog iscrpljivanja mineralnih ruda jer su istraživanja pokazala da morsko dno i morska voda sadrže velike zalihe raznovrsnih metala i minerala, te bi se razvojem prikladne tehnologije ekonomično moglo iskoristiti takvo prirodno bogatstvo.^{9,18}

U globalu, oceani se sastoje od velike količine otopljenih iona koji se mogu eksploatirati bez složenih i energetski zahtjevnih procesa koji su karakteristični za kopneno rudarstvo. Stoga se oceani mogu smatrati neiscrpnim izvorom i skladištem materijala za postizanje dugoročne održivosti.

Ekonomska isplativost eksploatacije određenih minerala iz morske vode ovisi o dostupnoj količini tih minerala na kopnu, njihovoj koncentraciji i tržišnoj cijeni (slika 6.).

Na slici su prikazani minerali koji se mogu ekonomski eksploatirati iz morske vode obzirom na njihovu trenutnu tržišnu cijenu i koncentraciju u morskoj vodi.¹⁹

Minerali poput Na, Ca, K, Li, B, Br, Mg, U i Sr smatraju se potencijalnim za ekstrapolaciju, ali samo uz odgovarajuće metode dobivanja koje su isplativije od metoda iskopavanja na kopnu.



Slika 6. Ekonomski pregled eksploatacije minerala otopljenih u morskoj vodi u ovisnosti o koncentraciji i tržišnoj cijeni.¹⁹

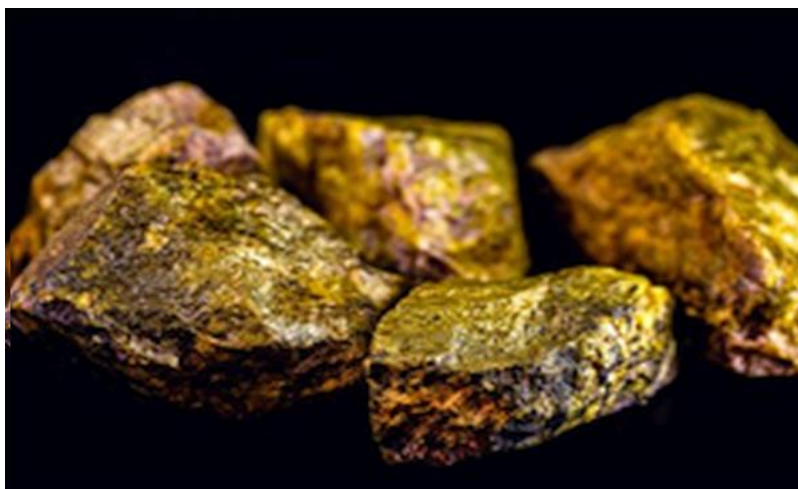
Nestašica prirodne rude magnezita (MgCO_3) u svijetu i razvoj tehnologije čelika zahtjeva vatrostalne magnezijeve materijale s visokim udjelom čistog MgO, rezultira povećanim interesom za dobivanje magnezija iz morske vode. Tehnologija za dobivanje magnezijevog oksida iz morske vode je složenija u odnosu na dobivanje magnezijevog oksida iz magnezita, ali se eksploatacijom iz morske vode dobiva vrlo čisti sinterirani MgO sa sadržajem MgO > 98 mas. %. Dobivanje magnezija iz morske vode uključuje taloženje magnezijevog hidroksida, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nastalog reakcijom magnezijevih soli (MgCl_2 i MgSO_4) koje su otopljene u morskoj vodi s odgovarajućim reagensom (kalcinirani dolomit, kalcinirano vapno itd.).⁹

Morska voda može se ekonomično iskoristiti za dobivanje magnezijevog hidroksida kada se u njoj nalazi najmanje 0,13 mas. % magnezija. Danas, sintetizirani magnezijev oksid proizvodi oko dvadesetak postrojenja u industrijski razvijenim zemljama poput Kine, Francuske, Izraela, Irske, Japana, Meksika, Brazila.²⁰

Prilikom dobivanja pitke vode iz morske vode zaostaju određeni minerali u koncentriranom obliku tj. slanim otopinama. Danas se predaje velika važnost zbrinjavanju i iskorištavanju slanih otopina obzirom da one predstavljaju bogat i perspektivan izvor sirovina. Koncentracija magnezija je 20-30 puta veća u slanim otopinama nego u svježoj morskoj vodi, te zbog toga ona predstavlja alternativu za proizvodnju magnezijevih spojeva (MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO).²¹

Brom se naziva čistim „morskim“ elementom jer se više od 99% broma nalazi u morima, tj. oceanima u obliku bromid (Br^-) i bromat (BrO_3^-) iona. Osim što se nalazi u morskoj vodi, brom koji je dostupan za eksploataciju nalazi se u slanim depositima nakon isparavanja slanih voda sunčevom energijom, u slanim jezerima, te baš kao i za magnezij, zaostala morska voda čini izvrsnu sirovinu za proizvodnju broma. Brom se eksploatira iz Mrtvog mora u Izraelu i Jordanu, oceanske vode u Japanu, slanih izvora u Kini, Indiji i Sjedinjenim Američkim Državama.⁹ Važan zahtjev koji se mora zadovoljiti za uspješnu ekonomsku eksploataciju broma iz slane vode je koncentracija bromida veća od $2,5 \text{ g L}^{-1}$, dok Mrtvo more s 5000 mg L^{-1} broma predstavlja jedno od najbogatijih izvora broma u svijetu.

Obzirom da je uran (slika 7.) potreban za nuklearnu energiju iznalaze se novi načini njegova dobivanja. Procijenjeno je da oceani sadrže 4,5 milijardi tona urana, što je za petsto puta više nego što on postoji u stijenama, a znanstvenici su uspjeli dobiti 20 puta više urana iz morske vode nego dosadašnjim standardnim metodama. Dolazi se do zaključka da bi se eksploatacijom urana iz morske vode tisućljećima osigurala potrebna energija.²²



Slika 7. Uran.²³

1.1.3. Metode eksploatacije mineralnih sirovina iz mora

Danas se koristi nekoliko metoda za eksploataciju minerala iz morske vode, a nedavni tehnološki napredak u samim procesima doveo je upravo do obećavajućih ciljeva eksploatacije minerala. Provedena su detaljna istraživanja mehanizama, napretka i ograničavanja četiriju glavnih metoda rudarenja:

1. Solarno ili vakuumsko isparavanje
2. Elektrodijaliza
3. Membranska destilacijska kristalizacija
4. Adsorpcijski/desorpcijski procesi²⁴

Karakteristično za sve navedene metode je da se koncentracija minerala povećava do razine prezasićenosti kako bi se uspostavila njihova daljnja kristalizacija.

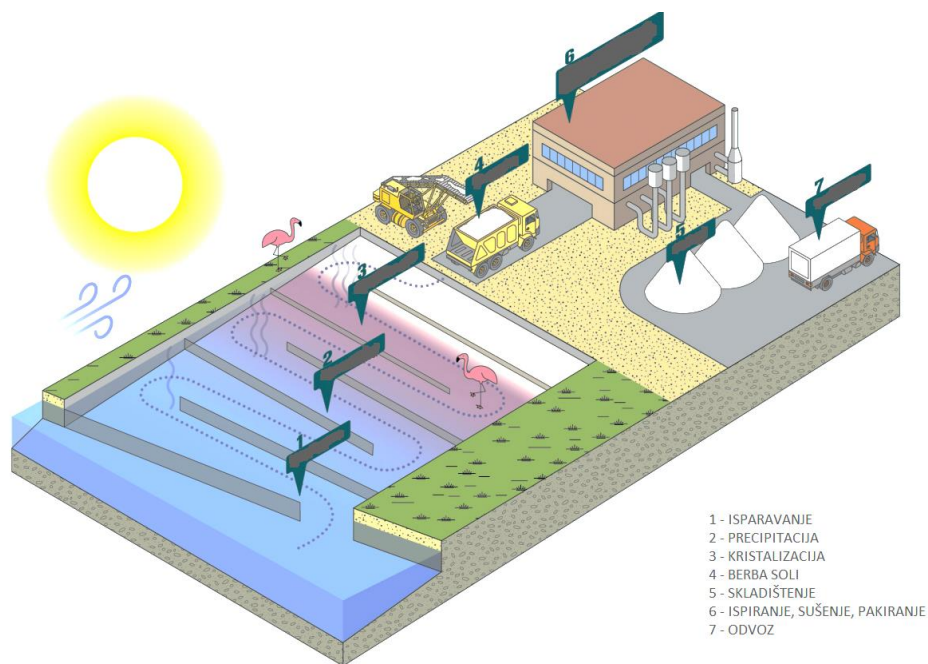
Solarnim ili vakuumskim isparavanjem, elektrodijalizom i membranskom destilacijom uspješno se dobivaju minerali koji se nalaze u visokim koncentracijama u morskoj vodi, a u takve minerale spadaju: NaCl, MgSO₄, Mg(OH)₂, CaCO₃ i minerale broma. Adsorpcijskim/desorpcijskim procesima određeni minerali se selektivno adsorbiraju posebnim (određenim) adsorbensima u prisutnosti drugih minerala, a zatim se ciljani minerali podvrgavaju desorpciji i kristalizaciji. Ovom metodom mogu se dobiti Li, Rb, U, Sr. Minerali se mogu eksploatirati izravno iz morske vode ili iz koncentrirane slane vode koja nastaje kao nusproizvod u procesima desalinizacije.^{25,26,27,28}

1.1.3.1. Solarno isparavanje

Sunčeva energija i voda predstavljaju najzastupljenije resurse na Zemlji.²⁹ Sunčevo, odnosno solarno isparavanje koje kombinira ta dva resursa smatra se jednom od najatraktivnijih solarnih tehnologija i kao takvo koristi se za proizvodnju pitke vode od davnina.^{30,31} Proizvodnja čiste vode, iz otpadne ili morske vode, osnovna je namjena ovakve tehnike i predstavlja jedno od najperspektivnijih održivih rješenja za trenutni gorući svjetski problem nestašice vode.^{32,33} Međutim, tradicionalni postupci solarnog isparavanja nažalost daju nisku stopu učinkovitosti fototermalne pretvorbe (svega 30-45%) zbog velikih gubitaka topline i loše apsorpcije sunca. Obzirom na ukazane

probleme radi se na poboljšanju fototermalne učinkovitosti svođenjem gubitaka topline na minimum i povećanjem apsorpcije svjetlosti.³⁴

Solarno isparavanje (slika 8.) je metoda korištena tisućama godina za dobivanje soli iz morske vode u cijelom svijetu, a obzirom na svoju jednostavnu i učinkovitu izvedbu prikladna je za sušne regije s visokim stopama isparavanja i s niskom cijenom zemljišta na kojem ne postoji rizik od onečišćenja podzemnih voda zbog istjecanja minerala.³⁵ Obzirom da jezera potrebna za isparavanje moraju biti plitka, potrebna je velika površina zemljišta.

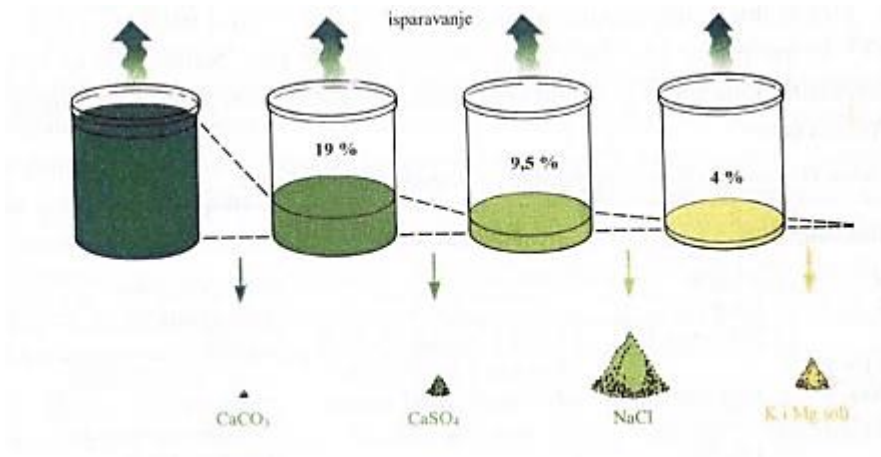


Slika 8. Solarno isparavanje.³⁶

Solarno isparavanje temelji se na prirodnom isparavanju vode iz morske vode pod djelovanjem sunčeve svjetlosti prilikom čega dolazi do kristalizacije soli.⁴

Prilikom isparavanja točku zasićenja prvo postižu manje topljive soli, iz čega se zaključuje da redoslijed taloženja soli ne ovisi o njihovoj količini, već o topljivosti same soli. Redoslijed taloženja soli u morskoj vodi prikazan je na slici 9. te je vidljivo da se najprije taloži kalcijev karbonat (CaCO_3) zbog malog prisustva karbonatnih i bikarbonatnih iona, zatim slijedi kalcijev sulfat (CaSO_4) koji se taloži uglavnom kao gips ili dihidrat ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) pri 19% ukupnog volumena morske vode. Slijedi taloženje natrijevog klorida (NaCl) pri 9,5% ukupnog volumena morske vode, zbog svog velikog

udjela i velike topljivosti u ukupnom sastavu morske vode. Nakon izdvajanja NaCl iz morske vode u bazenima za kristalizaciju zaostaje matična lužina ili koncentrirana gorka slana otopina (*eng.* Sea Bittern) kao nusproizvod.¹⁵ Zaostala gorka voda sadrži kloride kalija i magnezija koji su najviše topljivi i zato se zadnji istalože.



Slika 9. Redosljed taloženja soli u morskoj vodi.¹⁵

1.1.3.2. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza se razvija kroz povijest, a njena praktična primjena započela je 50-ih godina prošlog stoljeća kada se razvila prva oprema za njenu uporabu. Od tada se elektrodijaliza brzo razvija zbog poboljšanja svojstva membrana za ionsku izmjenu, materijala za gradnju konstrukcijske opreme i poboljšanja tehnologije samog procesa.

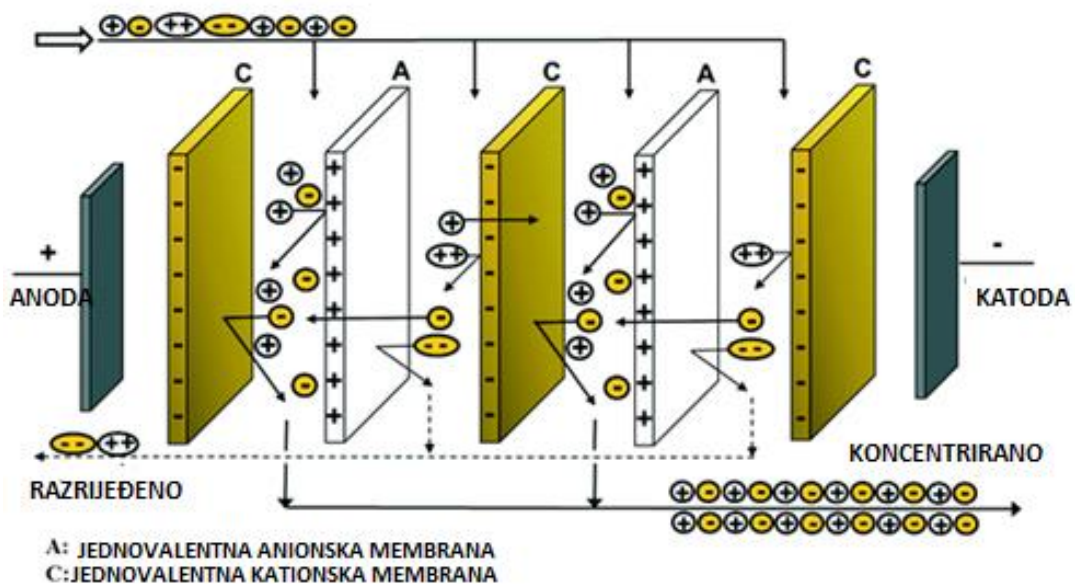
Elektrodijaliza je membranski proces razdvajanja čestica iz otopina pod utjecajem električnog polja kroz anion-selektivne i kation-selektivne polupropusne membrane (slika 10.). Ovom metodom se selektivno uklanjaju otopljene čvrste tvari, obzirom na njihov električni naboj, prenoseći ione kroz polupropusnu membranu. Glavni dio uređaja sastoji se od membranskog bloka koji sadrži planarnu ravnu anionsku i kationsku selektivnu membranu. Membrane moraju biti razdvojene inertnim mrežicama koje im pružaju mehaničku potporu. Ploče koje sadrže elektrode također su odvojene mrežicom od kationskih i anionskih membrana i tako odvojene sačinjavaju anodni i katodni odjeljak.

Početna otopina prolazi kroz kanale tzv. „cik-cak“ tokom, a odgovarajući ioni prolaze kroz membranu pod utjecajem električne struje (napona) između dviju elektroda.

Obzirom na primijenjeno električno polje, tj. električnu struju, odvija se elektrokemijska reakcija: na anodi se stvara kisik, a na katodi dolazi do redukcije vodika. Električno polje uzrokuje migraciju svih iona koji su otopljeni u otopini i onih u membrani; kationi odlaze prema katodi, a anioni putuju do anode.³⁷

Migriranje kationa i aniona kroz određene selektivne membrane za posljedicu ima smanjenje iona u jednoj stanici i koncentraciju iona u susjednoj stanici, a to rezultira odsoljavanjem i koncentracijom soli.³⁸

Uporabom selektivnih kationskih i anionskih polupropusnih membrana omogućeno je odvajanje iona Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- dajući koncentriranu otopinu NaCl koja se kristalizira isparavanjem.¹⁹



Slika 10. Shematski prikaz procesa elektrodijalize.^{19,39}

Taloženje karbonata i sulfata na membranama predstavlja veliki problem kod ovakve metode eksploatacije minerala, stoga je potrebna prethodna obrada kao što je zakiseljavanje i uklanjanje gipsa kako bi se spriječilo stvaranje kamenca. Elektrodijaliza

svoju primjenu najviše pronalazi u desalinizaciji bočate vode, demineralizaciji sirutke, desalinizaciji i koncentriranju morske vode, dobivanju pitke vode, demineralizaciji šećera i vina. Također, koristi se u farmaceutskim i biokemijskim industrijama jer proizvodnja aminokiselina zahtjeva demineralizaciju.³⁷

1.1.3.3. Membranska destilacijska kristalizacija

Membranska destilacijska kristalizacija je inovativan proces eksploatacije minerala iz ugušćenih slanih voda, a prethodi joj membranska destilacija.

Membranska destilacija je proces odvajanja čiste vode (destilata) pomoću hidrofobne mikroporozne membrane iz ugušćenih slanih voda. Membranska destilacija predstavlja proces separacije u kojem samo vodena para prolazi kroz hidrofobnu poroznu membranu, a proces je moguć zbog razlike u tlakovima s obje strane membrane. Postoje 4 vrste membranske destilacije: membranska destilacija uz zračni prostor, uz plin za ispiranje, vakuumska membranska destilacija, destilacija izravnim kontaktom s membranom.⁴⁰

Bez obzira na korištenu metodu, vruća pojna smjesa je u izravnom kontaktu s membranom. Membrane koje se koriste u procesima membranskih destilacija moraju biti hidrofobne, niske toplinske vodljivosti i visoko porozne, a smanjenjem debljine membrane, povećanjem poroznosti, izborom optimalne temperature pojne smjese i protoka, te materijala visoke specifične toplinske vodljivosti, uvjetuje se veća količina dobivenog destilata kao konačnog produkta.⁴⁰

Kod membranske destilacijske kristalizacije osnovni mehanizam sačinjava hidrofobna i mikroporozna membrana koja odvaja čistu vodu proizvedenu kao destilat od otopine slane vode, a kristalizacija se odvija u cirkulirajućem kristalizatoru.²⁸ Na takav način sprečava se taloženje kristala unutar postrojenja. Ovim procesom izaziva se prezasićenost u otopini i stvara se metastabilno stanje u kojem dolazi do nukleacije i rasta kristala te se proizvode kristali visoke kvalitete u usporedbi s drugim tehnikama odvajanja krutih tvari (npr. hlađenje, kristalizacija isparavanjem, itd.).¹⁹

1.1.3.4. Adsorpcijski/desorpcijski proces

Adsorpcijskim/desorpcijskim procesom eksploatiraju se minerali koji se selektivno adsorbiraju određenim adsorbensima u prisutnosti ostalih minerala, te se kvantitativno desorbiraju i kristaliziraju. Proces je pogodan za ekstrapoliranje minerala koji imaju nisku koncentraciju u morskoj vodi. Ovaj proces dobivanja minerala uglavnom je postignut samo u laboratorijskim studijama.¹⁹

Adsorbens za praktično dobivanje minerala ovom metodom mora imati visoku selektivnost prema mineralu kojeg se želi izdvojiti i visoku moć adsorpcije. Nakon adsorpcije minerala, slijedi njegova kvantitativna desorpcija i taloženje do kristalizacije minerala. Ako su u otopini prisutni i drugi minerali uz mineral od interesa, treba ih taloženjem ukloniti tako da ne ometaju kristalizaciju ili adsorbirati uporabom prikladnog adsorbensa. Adsorbensi koji se koriste za uklanjanje minerala mogu biti organske polimerne smole za ionsku izmjenu, kelatne smole, nanomaterijali, anorganski spojevi.

Minerali koji su opsežno proučavani dobivanjem procesa adsorpcije/desorpcije iz morske vode su Li, Sr, Rb, U, te također postoje saznanja da bi ekstrakcija tih minerala iz salamure morske vode bila olakšana jer je njihova koncentracija 2-3 puta veća u salamuri morske vode nego u običnoj morskoj vodi.¹⁹

Proces adsorpcije je jeftin, jednostavan i koristi se u mnogim dijelovima svijeta za pročišćavanje onečišćene vode što predstavlja njegovu najveću prednost. Iako uz navedene prednosti i kontinuirani razvitak novih adsorbensa s visokim adsorpcijskim kapacitetom za razne minerale, potpuna selektivnost adsorpcije/desorpcije minerala nije postignuta za njihovo dobivanje iz morske vode zbog prisutnosti drugih konkurentnih minerala koji su prisutni u višoj koncentraciji.¹⁹

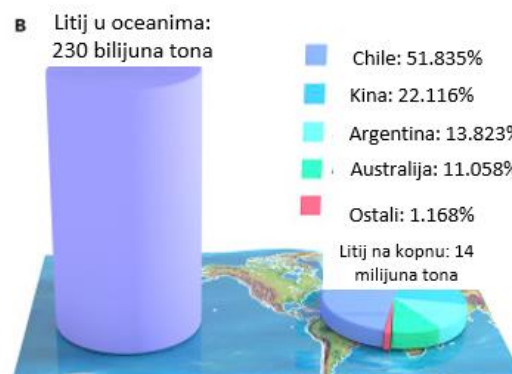
Dosadašnja ispitivanja ukazuju da primjenom adsorpcijskog/desorpcijskog procesa uz primjenu adsorbensa λ -MnO₂ moguće je koncentrirati Li iz morske vode propuštanjem morske vode kroz kolonu s adsorbensom. Nakon adsorpcije slijedi eluiranje adsorbiranog Li pomoću HCl. Ovim procesom dobiva se visoko koncentrirana otopina Li iz koje je dobiven Li₂CO₃ visoke čistoće (99,9%).⁴¹

1.2. LITIJ

Litij i litijevi spojevi koriste se u mnogim područjima, uključujući keramiku, staklo, farmaceutsku i nuklearnu industriju te dobro poznate tehnologije baterija. Posljednjih godina, brza komercijalizacija električnih vozila i prijenosnih elektroničkih uređaja uzrokovala je značajno širenje tržišta litijskih baterija. Ograničena ponuda resursa litija može postati problem s brzim rastom potrošnje litija.⁴²

Trenutačno se sav komercijalni litij dobiva iz ruda i slanih otopina na kopnu, što prema najnovijem istraživanju sadrži ukupne rezerve litija od 14 milijuna tona (slika 11.). Distribucija kopnenih resursa litija je neujednačena (više od 98% ukupnih rezervi nalazi se u Čileu, Argentini, Kini i Australiji)⁴² i suočava se s potencijalnom nestašicom. Ekstrakcija litija iz ruda i salamure ima značajan utjecaj na okoliš, uključujući onečišćenje i iscrpljivanje vode, oštećenje tla i onečišćenje zraka. Stoga je razvoj i korištenje nekonvencionalnih izvora litija važan za budućnost industrije litijskih baterija.

Ocean (slika 11.) sadrži 230 milijardi tona litija, četiri puta više od rezervi litija na kopnu. Budući da je količina litija u ovoj ogromnoj rezervi daleko veća od količine koju godišnje konzumira čovjek i koja se koristi za druge aktivnosti, utjecaj ekstrakcije litija iz morske vode na koncentraciju litija u oceanu bio bi zanemariv. Sve prisutna morska voda može predstavljati beskonačan globalni izvor litija, što je čini obećavajućim izvorom za buduću opskrbu litijem.⁴²



Slika 11. Dijagram rezervi litija u oceanima i na zemlji.⁴²

Sve do prošlog stoljeća na tržištu kemikalija i metala litija dominantna je bila američka proizvodnja iz mineralnih nalazišta, ali na samom prijelazu u 21. stoljeće većina proizvodnje litija potječe iz Australije, Portugala i Čilea.

Tablica 6. Glavni proizvođači litija u svijetu.⁴³

zemlja	proizvodnja rudnika 2006. (metričke tone)*	% svjetske proizvodnje rudnika	iskazane rezerve 2006. (metričke tone)*	% iskazanih svjetskih rezervi
Čile	8.200	35	3.000.000	27
Australija	5.500	23	260.000	2
Argentina	2.900	12	NA	NA
Kina	2.820	12	1.100.000	10
Rusija	2.200	9	NA	NA
Kanada	707	3	360.000	3.0
Zimbabvea	600	3	27.000	0.2
Portugal	320	1	NA	NA
Brazil	242	1	910.000	8
Bolivija	—	—	5.400.000	49
Ujedinjene države	**		410.000	4
Ukupno u svijetu***	23.500		11.000.000	
*Procijenjeno.		***Pojednost se ne zbrajaju danim zbrojima zbog zaokruživanja.		Izvor: Ministarstvo unutarnjih poslova SAD-a, Mineral Commodity Summaries 2007.
** Podaci o proizvodnji su zadržani.				

Kako bi se smanjio potencijalni rizik od nedovoljne opskrbe, litij bi se mogao ekstrahirati iz slanih otopina (slanih jezera i morske vode), a takvo vodeno rudarenje trebalo bi imati prednost u odnosu na dobivanje litija iz ruda jer je ekološki prihvatljivije i isplativije.⁴⁴

Primarni izvori litija dobivaju se iz ruda koje sadrže litij (spodumen, petalit, lepidolit), a obzirom na sve veće tendencije dobivanja litija iz morske vode provode se

opsežna ispitivanja te se razvijaju i usavršavaju razni postupci eksploatacije litija iz morske vode kao npr.: ionska izmjena, ekstrakcija otapalom i adsorpcija.⁴⁵

Kao glavni komercijalni oblik upotrebljava se litijev karbonat (Li_2CO_3) koji je dobiven iz ruda ili salamure nizom različitih procesa. Litijev karbonat ima svojstvo retrogradne topljivosti, što znači da je manje topljiv u vrućoj, a više u hladnoj vodi. Litij je vrlo reaktivan u dodiru s vodom i s njom stvara jake otopine hidroksida pri čemu dolazi do nastajanja litijevog hidroksida (LiOH) i plinovitog vodika.⁴³

1.3. EKSPLOATACIJA LITIJA IZ MORSKE VODE

Mora i oceani sadrže litij koji se još naziva i „bijelim zlatom“. Obzirom na veliku potražnju sveprisutnih litijevih baterija, predviđa se da će se u idućih nekoliko desetljeća potrošiti čak trećina kopnenog litija, stoga se pronalaze alternativne metode njegova dobivanja iz morske vode.²²

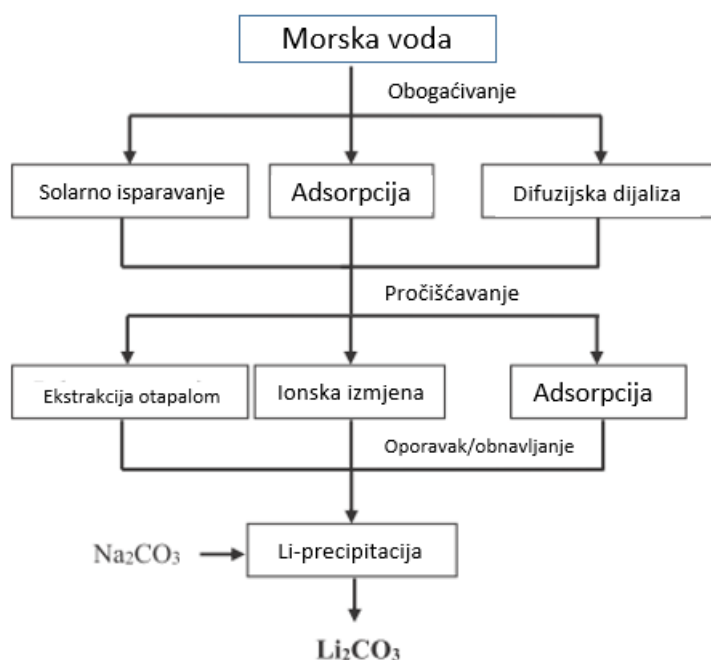
Zbog iznimno niske koncentracije litija (0,1-0,2 ppm)⁴² i prisutnosti drugih konkurentnih iona u morskoj vodi, čime se troši puno energije i povećavaju troškovi procesa, eksploatacija litija iz morske vode predstavlja veliki izazov koji se nastoji riješiti multidisciplinarnim istraživanjima i inovacijama u svrhu korištenja novih izvora litija koji još nisu komercijalno održivi.⁴⁶

1.3.1. Konvencionalne metode dobivanja litija

Konvencionalne metode dobivanja litija su solarno isparavanje, adsorpcija, difuzijska dijaliza i precipitacija te imaju veliku ulogu u koncentriranju otopina. Ostale metode za dobivanje litija su ekstrakcija pomoću otapala i ionska izmjena.⁴⁷ Na slici 12. vidljiva je shema procesa za dobivanje litija iz morske vode.

Adsorpcija litija pomoću anorganskih adsorbensa (razni oksidi poput AlOx , MnOx i TiOx) pokazali su se kao selektivni litijevi adsorbensi. Kristalne strukture su pogodne za adsorpciju zbog toga što posjeduju brojna mjesta unutar kristalne matrice u kojima je moguća izmjena kationa. Kristalna matrica stoga djeluje kao molekularno sito

koja omogućuje malim litijevim ionima pristup unutarnjim mjestima gdje se odvija ionska izmjena.



Slika 12. Shema procesa za dobivanje litija iz morske vode.⁴⁷

Manganovi oksidi odlikuju se svojstvima ionskog sita, a oksidi titana su se pokazali jednako učinkoviti kao MnOx iako su oksidi titana ipak ekološki prihvatljiviji. Anorganski adsorbensi s ionskom izmjenom najveću prednost imaju zbog jednostavnosti oporavka litija iz adsorbensa i mogućnost ponovnog korištenja adsorbensa. U tablici 7. prikazane su konvencionalne metode dobivanja litija iz morske vode.⁴⁸

Ekstrakcija otapalom može se koristiti za kvantitativno i selektivno odvajanje litija iz vodenih otopina. Hidrometalurški postupci uključuju početno obogaćivanje (ispiranje amonijakom ili kiselinom) nakon čega slijedi ekstrakcija organske faze. Najčešće korištena otapala su krunski eteri. Ekstrakcija je regulirana strukturom i svojstvima etera te interakcijama između kationa i kisika. Atomi kisika djeluju kao tvrda baza i vežu se na ion litija koji djeluje kao tvrda kiselina prema Pearsonovom konceptu kiselina i baza (HSAB teorija).⁴⁹

Tablica 7. Primjer konvencionalnih metoda dobivanja litija iz morske vode⁴⁸

Izvor	Metoda	Produkt
morska voda (0,12-0,16 mg L ⁻¹ Li)	Ionska izmjena	Li ₂ CO ₃ (>99,9%)
morska voda (0,18-0,20 mg L ⁻¹ Li)	Precipitacija	Li ₂ CO ₃ (99,4%)
morska voda (0,17 mg L ⁻¹ Li)	Adsorpcija (<i>spinel type</i> Mn oksid)	LiCl (<90%)
morska voda (0,15 mg L ⁻¹ Li)	Adsorpcija (λ -MnO ₂)	LiCl
morska voda (1 mmol L ⁻¹ Li)	Adsorpcija (HMn ₂ O ₄)	Li soli

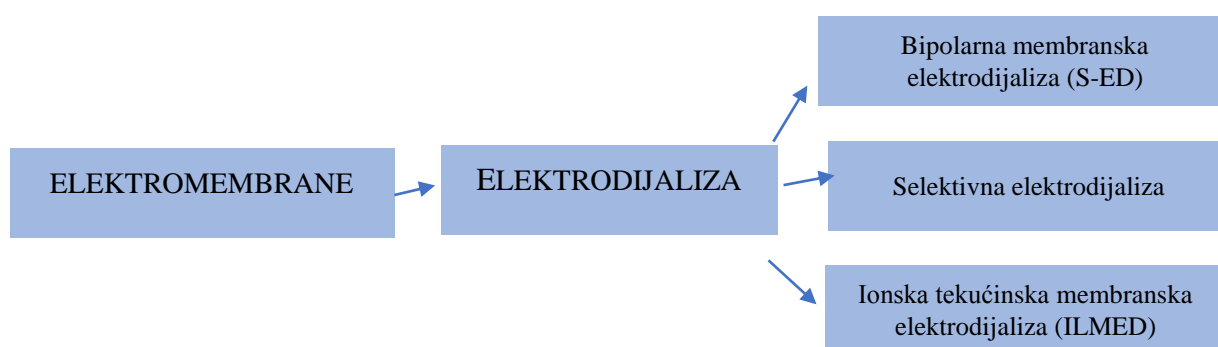
Često se koriste membrane kako bi se uklonili ostali kationi, metali i druge tvari, a propustili litijevi ioni. To “odbacivanje” drugih iona temelji se na veličini iona, površinskim nabojem membrane i drugim fizikalno-kemijskim svojstvima. Membrane se lakše regeneriraju, mogu smanjiti potrošnju energije, a povećati kapacitet adsorpcije. Membranska tehnologija smatra se ekološki prihvatljivijom metodom zbog lakog, kontinuiranog procesa i visoke energetske učinkovitosti.⁴⁹

1.3.2. Primjena moderne elektrolize za dobivanje litija

Ekstrakcija litija iz morske vode je dugo bila onemogućena zbog nedostatka prikladne tehnologije. Do sada su istražene adsorpcijske i elektrokemijske metode. Uporaba adsorpcije je ograničena zbog ograničenog kapaciteta adsorpcije nakon duljeg rada, neučinkovite regeneracije adsorbensa i zbog rukovanja s velikim volumenom s dosta nečistoća te malim sadržajem litija. Eksperimenti vođeni elektrokemijskim metodama također su ograničeni na slanu otopinu obogaćenu litijem i napravljeni su u statičkoj elektrokemijskoj ćeliji što zahtjeva zamjenu elektroda.^{50,51}

Obzirom na prikazane mane pojedinih operacija, elektrodijaliza se pojavljuje kao istaknuta metoda za eksploataciju litija iz morske vode. To je proces elektrokemijske separacije u kojem se ioni prenose kroz polupropusnu membranu pod utjecajem električnog potencijala.^{47,50,51} Polupropusne membrane nalaze se između elektroda, a one mogu biti kationske ili anionske izmjenjivačke membrane koje omogućuju samo negativno ili pozitivno nabijenim ionima prolaz kroz membranu.

Na slici 13. prikazane su podjele elektrodijalize prema primjeni membrana koje se koriste tijekom procesa.⁵²

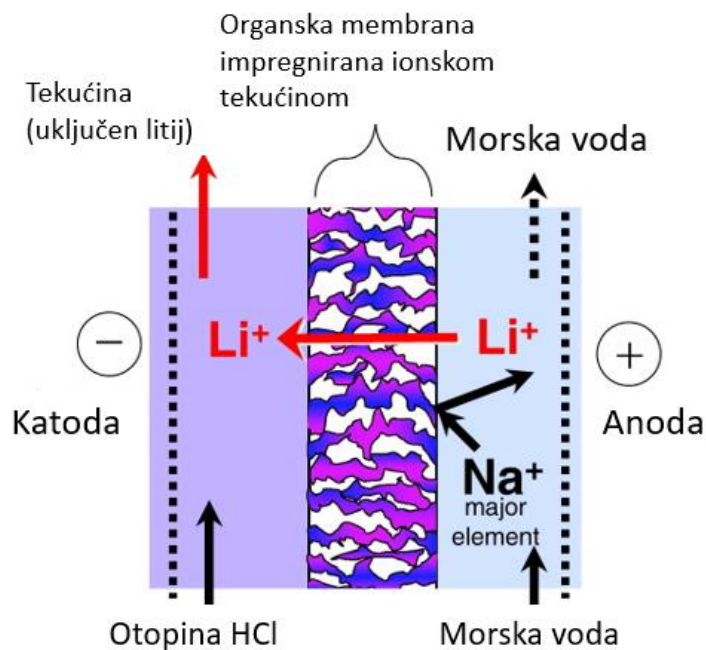


Slika 13. Primjer membrana koje se koriste pri elektrodijalizi za dobivanje litija iz morske vode.⁵²

Dosadašnja ispitivanja⁵⁰ također ukazuju na mogućnosti korištenja membrana od organske tvari impregnirane ionskom tekućinom koja predstavlja „modernu elektrolizu“ za dobivanje litija iz morske vode. Na slici 14. prikazana je elektrodijaliza za dobivanje litija iz morske vode uz primjenu organske membrane.

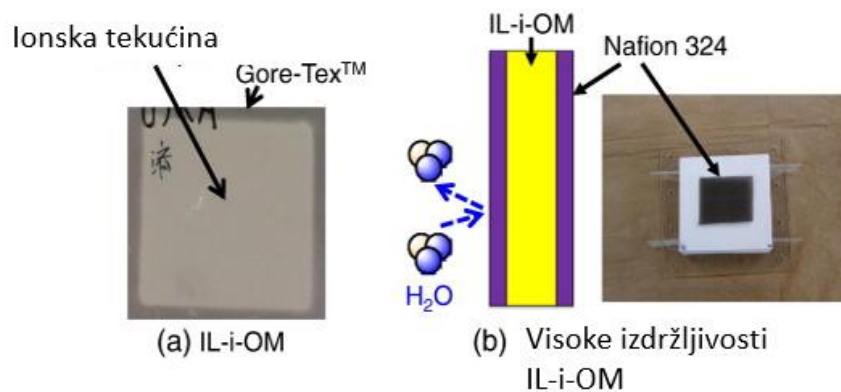
Ova metoda uključuje upotrebu organske tvari impregnirane ionskom tekućinskom membranom (IL-i-OM), kroz koju prolaze samo Li ioni iz morske vode, a ioni poput Na, Mg, K, Ca, nemaju mogućnost prodiranja s anodne na katodnu stranu tijekom elektrodijalize. Litijevi ioni se koncentriraju na katodnoj strani.

Kao ionska tekućina za impregnaciju membrane odabrana je PP13-TFSI funkcijska skupina zbog visoke razine provodljivosti Li iona, a kao organska membrana korištena je Gore-Tex™ debljine 1 mm jer se na nju može učinkovito impregnirati ionska tekućina.^{50,51} Za precizno mjerenje povrata Li iona, na anodnu stranu dodana je morska voda, dok je otopina bez Li iona dodana na katodnu stranu.



Slika 14. Predložena elektrodijaliza za dobivanje litija iz morske vode uz primjenu organske membrane.⁵⁰

Ispitivanja^{50,51} su se provodila s dvije vrste Li propusnih membrana: PP13-TFSI impregnirana organska membrana (LI-i-OM) i membrana visoke izdržljivosti LI-i-OM, a obje su pokrivena premazom (Nafion 324) kako bi se spriječio gubitak impregnirane ionske tekućine (slika 15.). Također, pripremljena je i referenta membrana (SELEMION™ CMV) koja propušta sve katione prisutne u morskoj vodi (Li, Na, Ca, Mg, K) omogućujući prodiranje i koncentriranje litijevih i drugih iona na katodnoj strani.



Slika 15. Prikaz IL-i-OM i IL-i-OM membrane visoke izdržljivosti.⁵⁰

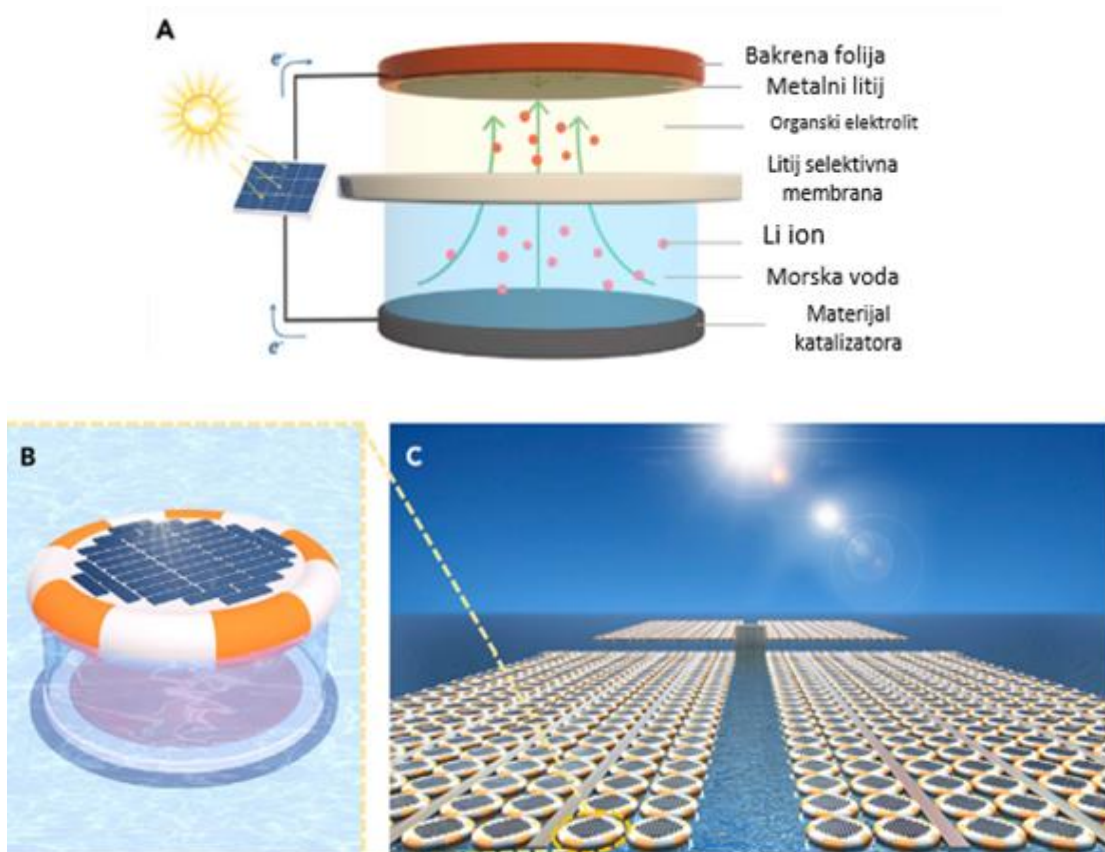
Poboljšanje trajnosti ovakvih membrana predstavlja jedno od glavnih pitanja za održavanje dobrih performansi tijekom stabilnih dugoročnih izbora procesa elektrodijalize. Istražen je omjer obnavljanja Li iona za sve tri vrste membrana, a omjer iskorištenja litija izračunat je kao omjer koncentracije HCl prikupljene iz otopine Li i koncentracije Li u morskoj vodi.

Ispitivanja su ukazala na veće prodiranje litija od anodne prema katodnoj strani za membranu visoke izdržljivosti i referentnu membranu nego za impregniranu organsku membranu. Međutim, propusnost Na je veća za referentnu membranu nego za impregniranu organsku i membranu visoke izdržljivosti. Stoga, ovi rezultati sugeriraju da su impregnirana organska membrana i membrana visoke izdržljivosti kandidati za Li-propusne membrane te da je ionska tekućina učinkovita za selektivni oporavak Li iona elektrodijalizom. Omjer iskorištenja litija veći je primjenom LI-i-OM visoke izdržljivosti (22%), nego što je kod LI-i-OM (5,94%). Međutim, omjeri obnavljanja Na, Mg, Ca i K su veći za LI-i-OM visoke izdržljivosti nego za LI-i-OM što ukazuje na daljnja ispitivanja u svrhu poboljšanja i optimiziranja uvjeta elektrodijaliznih stanica i membrana, posebno za LI-i-OM visoke izdržljivosti.

Svakako koncentracija Li se povećava korištenjem više stupanjskog elektrodijaliznog sustava. Obzirom da samo Li ioni mogu značajno prodirati kroz ovakve membrane i tako prelaziti s anodne strane na katodnu stranu, jer su drugi ioni (Na, Mg, Ca i K) u morskoj vodi mnogo manje sposobni za prodiranje membrane, litij postaje selektivno koncentriran na katodnoj strani.

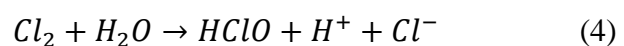
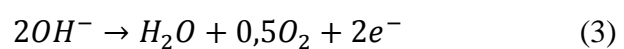
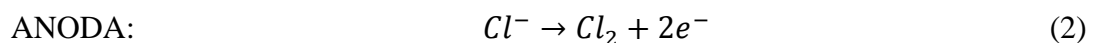
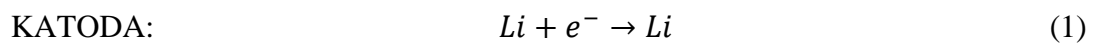
Ova nova metoda oporavka pokazuje dobru energetska učinkovitost i kao takva trebala bi biti prikladna za korištenje u postrojenjima desalinizacije morske vode i za recikliranje rabljenih Li-ion baterija. Dobiveni litij bi se tada mogao upotrijebiti za mnoge namjene, a ova metoda također može biti prikladna za oporavak drugih rijetkih metala iz morske vode.⁵¹

Dosadašnja⁴² ispitivanja su pokazala i mogućnost primjene ion selektivnih membrana pri dobivanju litija iz morske vode (slika 16.) uz konstantno napajanje solarnim ćelijama dok se metalni litij može izravno izdvajati iz morske vode.



Slika 16. Shematski prikaz uređaja za ekstrakciju litija na solarni pogon.⁴²

Predložena ćelija⁴² za elektrolizu podijeljena je na dva dijela s LAGP ($\text{Li}_{1+x} \text{Al}_y \text{Ge}_{2-y} (\text{PO}_4)_3$) membranom. Na katodnoj strani nalazi se otopina LiClO_4 -propilen karbonata, a morska voda unutar anodne strane. Tijekom procesa ćelija se puni pri konstantnom strujom pomoću solarnih ploča. Djelovanjem električnog polja kationi iz morske vode kreću se od anode prema litij selektivnoj membrani, a zbog visoke selektivnosti membrane prolaze samo litijevi ioni dok drugi kationi zaostaju u donjem dijelu. Reakcije koje se odvijaju na katodi i anodi prikazane su reakcijama 1-4:



Litijevi ioni reduciraju se na metalni litij na katodi (bakrena folija) dok se Cl^- ili OH^- oksidira u Cl_2 ili O_2 na anodi, a dio Cl_2 može dalje reagirati s vodom stvarajući hipoklorit. Najbolji rezultati⁴² dobiveni su pri elektrolizi od $240 \mu\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ u trajanju od 1 h te je postignuta stopa izdvajanja litija od $5,7 \text{ mg dm}^{-2}\text{h}^{-1}$ na 1 cm^2 bakrene folije koja služi kao kolektor. Daljnja ispitivanja bit će usmjerena na proučavanje gustoće struje na stopu proizvodnje litija ili energetske učinkovitost samog uređaja.

Primjenom ove metode i drugih ion selektivnih membrana moguće je dobivanje i drugih elemenata iz morske vode.

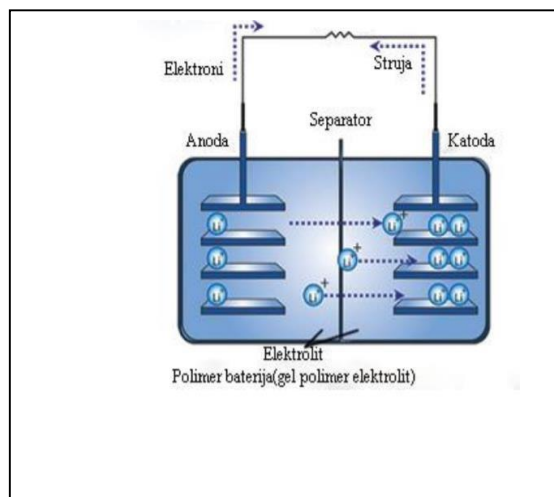
1.4. PRIMJENA LITIJA

Litij se smatra „kritičnim“ metalom zbog svoje velike ekonomske važnosti, iako postoje indikacije njegove zamjene ovisno o području primjene, a sve zbog niske razine opskrbe. Najviše se primjenjuje kao materijal za proizvodnju baterija za prijenosne uređaje informacijskih tehnologija, kao ključna komponenta u električnim vozilima, za mobilne uređaje i prijenosna računala. Od ostalih područja primjene svoje mjesto zauzima i u primarnoj proizvodnji aluminijske, industriji stakla i keramike, polimernim materijalima, tretmanima zrakom, mastima za farmaceutske i medicinske svrhe.

Iako se početno primjenjivao kao učvršćivač u materijalu koji sadrži legura olova, industrijski katalizator, aditiv u staklenim formulacijama, trenutno se ipak najviše koristi u sekundarnim baterijama i takvo tržište najviše napreduje.⁵³

1.4.1. Litij-ionske baterije

Nikal-metalne hibridne baterije zamijenjene su litij-ionskim sekundarnim baterijama (slika 17.) zbog veće gustoće energije koje pružaju litij-ionske baterije, a to poboljšava rad električnih vozila. Litij-ionske baterije se danas koriste u gotovo svim proizvodima koji skladište energiju i predstavljaju bitan izvor energije koji je svakodnevno korišten, a život bez njih bilo bi teško zamisliti.



Slika 17. Litij-ionska baterija i princip pražnjenja.⁵⁴

Naziv su dobile zbog litijevih iona koji prilikom procesa pražnjenja prelaze s negativne elektrode (anode) na pozitivnu elektrodu (katodu), te s pozitivne na negativnu elektrodu prilikom punjenja. Između dviju elektroda nalazi se separator, a i elektrode i separator se nalaze u elektrolitu koji omogućuje gibanje iona.

U takvim baterijama, sastavni dio katodnog materijala uvijek je litij, ali dolazi u različitim oblicima kao što su: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 . LiCoO_2 je zbog toksičnosti i visoke cijene zamijenjen LiFePO_4 koji se odlikuje pristupačnom cijenom, stabilnošću i ekološkom prihvatljivošću.

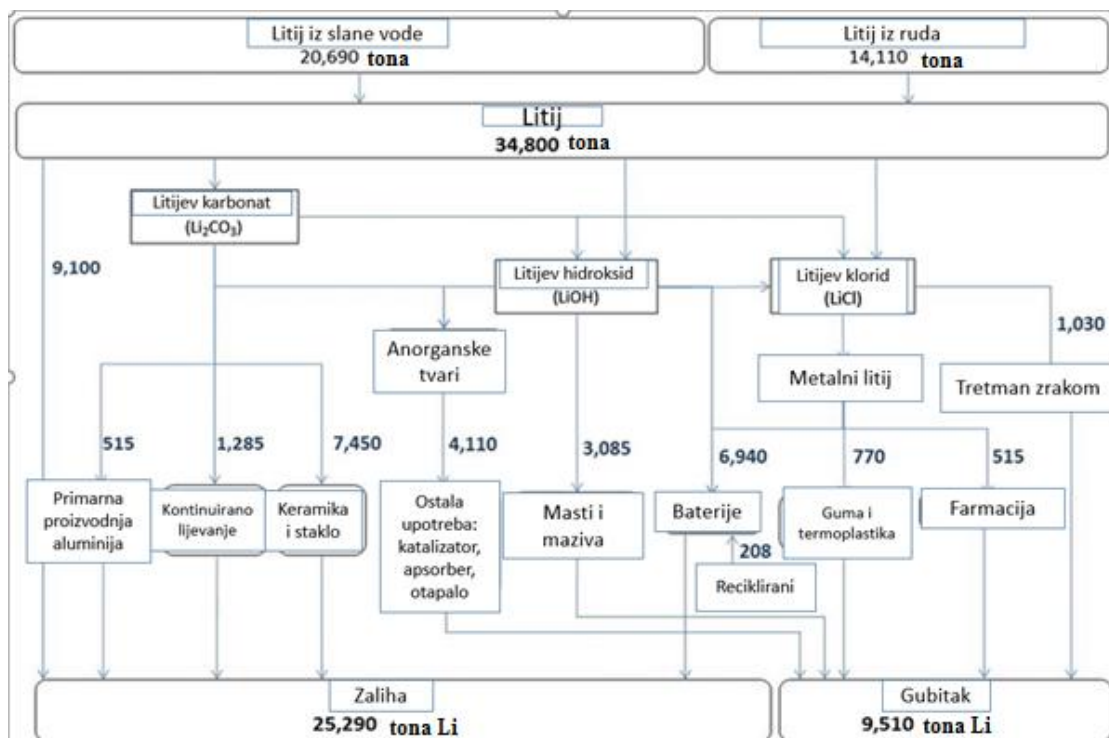
Glavna uloga elektrolita kod tehnologije Li-ionskih baterija je da omogućuje efikasnu difuziju litij iona između elektroda. U većini elektrolita, litij se nalazi u obliku soli LiPF_6 , a otopljen je pomoću organskih karbonata zajedno sa dimetil-karbonatom, propilen-karbonatom, etilen-karbonatom.

Obzirom na masovnu proizvodnju električnih vozila (koja je započela 2011. godine, a predviđa se postupno povećanje u budućnosti), jasno je da je kao rezultat takvih očekivanja neophodna postala briga o materijalnim i energetske tokovima vezanim uz životni ciklus litija, pogotovo u baterijama, kako bi se mogla procijeniti ostvarivost budućih operacija i tehnologija koje sadrže materijale izvedene iz litija.^{53,54}

1.4.2. Ostala primjena litija

Na slici 18. vidljive su glavne namjene kemikalija koje sadrže litij. Može se primijetiti da se više od 40% litija primjenjuje u obliku litijevog karbonata za kontinuirano lijevanje, primarnu proizvodnju aluminija, u industriji keramike i stakla (povećanje otpornosti na toplinsko širenje), te u baterijama.

Ostali litij može se koristiti za proizvodnju međuprodukata, litijeva hidroksida (LiOH) i litijeva klorida (LiCl) koji su nastali daljnjom preradom litija. Litijev hidroksid se koristi u proizvodnji anorganskih spojeva kao apsorbent ugljičnog dioksida ili se prerađuje u litijev hipoklorit (LiOCl), litijev fosfat (Li_3PO_4), peroksid (Li_2O_2) koji se koriste kao katalizatori u otopinama za razvijanje fotografija. LiCl služi kao elektrolit u baterijama ili ide na daljnju obradu za proizvodnju metalnog litija za olovo i magnezijeve legure.



Slika 18. Primjena litija.⁵³

2. RASPRAVA

Litij je jedan od rijetkih metala s raznolikom primjenom. Potražnja za litijem stalno će se povećavati zbog sve veće upotrebe elektroničkih uređaja ponajviše proizvodnjom hibridnih električnih vozila. Već poznatim tehnologijama litij se dobiva iz ruda i slanih otopina na kopnu, međutim, kopneni resursi litija su neujednačeni i moguća je nestašica.

Danas se sve više teži korištenju nekonvencionalnih izvora litija kao što su ocean/morska voda, slane otopine zaostale nakon desalinizacije i gorka morska voda zaostala nakon dobivanja morske soli (NaCl). Ocean/morska voda sadrži 230 milijardi tona litija što je četiri puta više od rezervi litija na kopnu. Sve prisutna morska voda može predstavljati beskonačan globalni izvor litija, što je čini obećavajućim izvorom za buduću opskrbu litijem. Slane otopine i gorka morska voda sadrže koncentrirani oblik svih minerala koji se nalaze u morskoj vodi te uz njenu ponovnu upotrebu moguće je dobiti mnoge minerale kao i litij, a ujedno se smanjuje i njihov negativni utjecaj uzrokovan ponovnim vraćanjem u okoliš.

Dobivanje litija iz njegovih minerala i gline popraćeno je visokim troškovima rudarenja i uključuje veliku potrošnju energije dok dobivanje iz oceana/morske vode, slane otopine i gorke morske vode zahtjeva dugo vremena za isparavanje. U cilju povećanja učinkovitosti i ekonomske opravdanosti ovi procesi se kontinuirano usavršavaju.

Eksploatacije litija iz morske vode je dugo bila onemogućena zbog nedostatka prikladne tehnologije. Razvojem i usavršavanjem raznih postupaka eksploatacije kao što su ionska izmjena, precipitacija, ekstrakcija otapalom i adsorpcija taj zahtjev je omogućen. Ovim postupcima dobiva se Li_2CO_3 , LiCl i Li – soli visoke čistoće. Uporaba adsorpcije je ograničena zbog ograničenog kapaciteta adsorpcije nakon duljeg rada, neučinkovite regeneracije adsorbensa i zbog rukovanja s velikim volumenom s dosta nečistoća te malim sadržajem litija.

Također razvijali su se i elektrokemijski procesi, ali oni su ograničeni na slanu otopinu obogaćenu litijem i napravljeni su u statičkoj elektrokemijskoj ćeliji što zahtjeva zamjenu elektroda. Kao istaknuta metoda za eksploataciju litija iz morske vode pojavljuje se elektrodijaliza, tj. proces elektrokemijske separacije u kojem se ioni prenose kroz polupropusnu membranu pod utjecajem električnog potencijala.

Najnovija istraživanja ukazuju na razvoj membrana koje koriste organske tvari impregnirane ionskom tekućinom (membrana IL-i-OM), kroz koju prolaze samo Li ioni iz morske vode. Litijevi ioni se koncentriraju na katodnoj strani.

Primjenom ion selektivnih membrana pri dobivanju litija iz morske vode, uz konstantno napajanje solarnim ćelijama, dobiva se metalni litij izravno iz morske vode.

Buduća ispitivanja usmjerena su na povećanje trajnosti membrana i još bolju selektivnost u svrhu primjene elektrodijalize za dobivanje litija i drugih minerala iz morske vode u komercijalne svrhe.

3. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Ocean/morska voda može predstavljati beskonačan izvor litija, što je čini obećavajućim izvorom za buduću opskrbu litijem.
- Dobivanje litija iz morske vode omogućeno je razvojem i usavršavanjem raznih postupaka kao što su ionska izmjena, precipitacija, ekstrakcija otapalom i adsorpcija.
- Istaknuta metoda za dobivanje litija iz morske vode je elektrodijaliza s primjenom polupropusnih membrana za litij pod utjecajem električnog potencijala.
- Ispitivanja se nastavljaju u cilju povećanja trajnosti membrana i još bolju selektivnost za dobivanje litija i drugih minerala iz morske vode u komercijalne svrhe.

4. LITERATURA

16. <http://jadran.izor.hr/hr/nastava/solic/EKOLOGIJA%20MORA/PREDAVANJA/02.%20ZNACAJKE%20MORA%20KAO%20ZIVOTNOG%20OKOLISA.pdf>
(24.5.2020.)
17. <http://skola.gfz.hr/> (24.5.2020.)
18. U. Bardi, Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis, Sustainability, **2** (2010), 980–992.
19. P. Loganathan, G. Naidu, S. Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review, Environ. Sci.: Water Res. Technol., **3** (2017), 37–53.
20. M. A. Shand, The Chemistry and Tehnology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
21. H. Abdel-Aal, K. Zohdy, M. Abdelkreem, Seawater Bittern a Precursor from Magnesium Chloride Separation: Discussion and assessment of Case Studies, Int. Waste Resour, **7** (2017), 1–7.
22. <https://lidermedia.hr/tehnolo/malo-drukcija-eksploatacija-oceana-rudarenje-se-seli-u-podmorje-141672> (25.5.2022.)
23. <https://www.shutterstock.com/search/uran> (25.5. 2022.)
24. H. Ohya, T. Suzuki and S. Nakao, Integrated system for complete usage of components in seawater: A proposal of inorganic chemical combinat on seawater, Desalination, **134** (2001), 29–36.
25. C. A. Quist- Jensen, F. Macedonio, E. Drioli, Integrated Membrane Desalination Systems with Membrane Crystallization Units for Resource Recovery: A New Approach for Mining from the Sea, Crystals, **6** (2016), 1–13.
26. E. Drioli, E. Curio, A. Criscuoli, G. D. Profio, Integrated system for recovery of CaCO₃, NaCl and MgSO₄ x 7H₂O, J. Membr. Sci., **239** (2004.), 27–38.
27. F. Macedonio, E. Drioli, Hydrophobic membranes for salt. recovery from desalination plants, Desalin. Water Treat., **18** (2010), 224–234.
28. C. Charcosset, R. Kieffer, D. Mangin, F. Puel, Coupling between membrane processes and crystallization operations, Ind. Eng. Chem. Res., **49** (2010), 5489–5495.
29. G. W. Crabtree, N. S. Lewis, Solar energy conversion, Phys., **60** (2007), 37–42.
30. M. Gao, L. Zhu, C. K. N. Peh, G. W. Ho, Solar absorber material and system desings for photothermal water vaporization towards clean water and energy production, Energy Environ. Sci., **12** (2018), 1–24.
31. H. M. Qiblawey, F. Banat, Solar thermal desalination tehcnologies, Desalination, **220** (2018), 633–644.

32. M. Chandrashekara, A. Yadav, Water desalination system using solar heat: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **67** (2017), 1308–1330.
33. M. Elimelech, W. A. Philip, The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *Science*, **333** (2011), 712–717.
34. A. Kaushal, Varun, Solar stills: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14** (2010), 446–453.
35. J. L. Mero, *The Mineral Resources of the Sea*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965.
36. [https://eusalt.com/about-salt/salt-production/solar-evaporation/\(30.5.2020.\)](https://eusalt.com/about-salt/salt-production/solar-evaporation/(30.5.2020.))
37. F. Valero, A. Barceló, R. Arbós, Electrodialysis technology, Theory and applications, u: Schorr M. *Desalination, trends and technologies*, Rijeka, InTech, (2011) 1–20.
38. L. Firdaou, J. P. Maleriat, J. P. Schlumpf , F. Quemeneur, Transfer of Monovalent and Divalent Cations in Salt Solutions by Electrodialysis, *Sep. Sci. Technol.*, **42** (2007), 931–948.
39. S. Casas, C. Aladjem, J. L. Cortina, E. Larrotcha, L. V. Cremades, Seawater Reverse Osmosis Brines as a New Salt Source for the Chlor-Alkali Industry: Integration of NaCl Concentration by Electrodialysis, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **30** (2012), 322–332.
40. P. A. Hogan, Sudjito, A. G. Fane, G. L. Morrison, Desalination by solar heated membrane distillation, *Desalination* **81**(1991) 81–90.
41. S. Nishishama, K. Onishi ,K. Yoshizuka, Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **29** (2011), 421–431.
42. S. Yang, F. Zhang, H. Ding, P. He, Z. Haoshen, Lithium Metal Extraction from Seawater, *Joule*, **2** (2018), 1648–1651.
43. <https://www.britannica.com/facts/lithium-chemical-element> (29.5.2020.)
44. L. Li, V. G. Deshmane, M. P. Paranthaman, R. Bhave, B. A. Moyer, S. Harrison, Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review, *J. Matthey Technology Rew.*, **62** (2018), 161–176.
45. Y. Zhang, Y. Hu, L. Wang, W. Sun, Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches, *Miner. Eng.*, **139** (2019), 1–14.
46. L. Zhen, L. Chunyang, L. Xiaowei, L. Cao, L. Peipei, W. Ruicong, L. Xiang, G. Dong, L. Zhiping, Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining, *Energy & Environmental Science*, 2021.

47. P. K. Choubey, K. S. Chung, M. S. Kim, J. S. Lee, R. R. Srivastava, Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs), *Miner. Eng.*, **110** (2017), 104–121.
48. P. Meshram, B. D. Pandey, T. R. Mankhand, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, **150** (2014), 192–208.
49. W. T. Stringfellow, P. F. Dobson, Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines, *Energies*, **14** (2021), 1–72.
50. T. Hoshino, Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane, *Desalination*, **317** (2013), 11–16.
51. T. Hoshino, Development of technology for recovering lithium from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane. *Fusion Eng. Des.* **88** (2013), 2956–2959.
52. S. Zavahir, T. Elmakki, M. Gulied, Z. Ahmad, L. Al-Sulaiti, H. K. Shon, Y. Chen, H. Park, B. Batchelor, D. S. Han, A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems, *Desalination*, **500** (2021), 114883.
53. L. Talens Peiro, G. Villaalba Mendez, R. U. Ayres, Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *JOM*, **65** (2013), 986–995.
54. <https://electronics.howstuffworks.com/everyday-tech/lithium-ion-battery.htm#pt1%20> (29.05.2022.)