

# Gorka morska voda kao potencijalni izvor MgO

---

**Klarić, Zrinka**

**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:167:913796>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-28**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**GORKA MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR MgO**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZRINKA KLARIĆ**

**Matični broj: 1292**

**Split, rujan 2022.**

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

**GORKA MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR MgO**

**ZAVRŠNI RAD**

**ZRINKA KLARIĆ**

**Matični broj: 1292**

**Split, rujan 2022.**

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

**SEA BITTERN AS A POTENTIAL SOURCE OF MgO**

**ZRINKA KLARIĆ**

**Parent number: 1292**

**Split, September 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

### GORKA MORSKA VODA KAO POTENCIJALNI IZVOR MgO

Zrinka Klarić, 1292

#### Sažetak:

Zbrinjavanje gorke morske vode od velike je važnosti za očuvanje ekosustava stoga se iznalaze razne metode za njeno iskorištavanje. Cilj rada je istražiti do sada primijenjene metode za iskorištavanja gorke morske vode kao potencijalnog izvora magnezijeva oksida visoke čistoće. Gorka morska voda nastaje kao nusproizvod prilikom proizvodnje NaCl iz morske vode djelovanjem sunčeve energije, te predstavlja koncentrirani oblik mnogih soli. Iz gorke morske vode primjenom inovativnih metoda mogu se dobiti elementi Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn. Njihova koncentracije u gorkoj morskoj vodi je 20-30 puta veća nego u svježoj morskoj vodi stoga gorka morska voda predstavlja alternativni izvor za proizvodnju magnezijeva oksida. Metodama eksploatacije magnezija iz gorke morske vode kao što su elektroliza, precipitacija, te primjenom novih tehnika želi se postići što veće iskorištenje gorke morske vode i dobivanja što čistijeg konačnog produkta MgO. Od posebne važnosti je metoda dvostruke soli koja predstavlja jednostavnu tehniku proizvodnje magnezijeva oksida visoke čistoće ( $MgO > 99\%$ ), kakav zahtjeva vatrostalna industrija.

**Ključne riječi:** gorka morska voda, magnezijev oksid, elektroliza, precipitacija, metoda dvostruke soli.

**Rad sadrži:** 34 stranica, 14 slika, 7 tablica, 37 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** Hrvatski

#### Sastav povjerenstva za obranu:

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

**Datum obrane:** 22. rujna 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 25<sup>th</sup>, 2022.)

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

### SEA BITTERN AS A POTENTIAL SOURCE OF MgO

Zrinka Klarić,  
parent number 1292

#### **Abstract:**

Disposal of sea bittern is of great importance for the preservation of the ecosystem, therefore various methods for its exploitation. The aim of the work is to investigate the methods applied so far for the exploitation of sea bittern as a potential source of high-purity magnesium oxide. Sea bittern is obtained as a by-product during the production of NaCl from seawater by the action of solar energy and is a concentrated form of many salts. The elements Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, and Zn can be obtained from sea bittern using innovative methods. Their concentration in sea bittern is 20-30 times higher than in fresh seawater, therefore sea bittern represents an alternative source for the production of magnesium oxide. With the methods of magnesium exploitation from sea bittern as electrolysis, precipitation, and the example of new techniques, we want to achieve the greatest possible use of sea bittern and obtain the purest possible final product MgO. Of particular importance is the double salt method, which is a simple technique for the production of high-purity magnesium oxide ( $\text{MgO} > 99\%$ ) as required by the refractory industry.

**Keywords:** sea bittern, magnesium oxide, electrolysis, precipitation, double salt method.

**Thesis contains:** 34 pages, 14 figures, 7 tables and 37 references

**Origin:** in Croatian

**Defense committee:**

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

**Defence date:** September 22<sup>nd</sup>, 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 svibnja do rujna 2022. godine*

*Iskreno se zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na korisnim savjetima i potpori, kao i na vremenu i trudu uloženom tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Posebno hvala mojoj obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja i vjeri u moj uspjeh.*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Pregledom literature proučiti dobivanje gorke morske vode kao popratnog proizvoda prilikom proizvodnje prirodne soli NaCl u solanama.
- Proučiti potencijalne resurse i metode eksploatacije magnezija/magnezijeva oksida iz gorke morske vode.
- Napraviti kratak pregled dosadašnjih ispitivanja eksploatacije magnezijeva oksida iz gorke morske vode.

## SAŽETAK

Zbrinjavanje gorke morske vode od velike je važnosti za očuvanje ekosustava, stoga se iznalaze razne metode za njeno iskorištavanje. Cilj rada je istražiti do sada primijenjene metode za iskorištavanja gorke morske vode kao potencijalnog izvora magnezijeva oksida visoke čistoće. Gorka morska voda nastaje kao nusproizvod prilikom proizvodnje NaCl iz morske vode djelovanjem sunčeve energije, te predstavlja koncentrirani oblik mnogih soli. Iz gorke morske vode primjenom inovativnih metoda mogu se dobiti elementi Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn. Njihova koncentracije u gorkoj morskoj vodi je 20-30 puta veća nego u svježoj morskoj vodi stoga gorka morska voda predstavlja alternativni izvor za proizvodnju magnezijeva oksida. Metodama eksploatacije magnezija iz gorke morske vode kao što su elektroliza, precipitacija, te primjenom novih tehnika želi se postići što veće iskorištenje gorke morske vode i dobivanja što čistijeg konačnog produkta MgO. Od posebne važnosti je metoda dvostruke soli koja predstavlja jednostavnu tehniku proizvodnje magnezijeva oksida visoke čistoće ( $\text{MgO} > 99\%$ ), kakav zahtjeva vatrostalna industrija.

**Ključne riječi:** gorka morska voda, magnezijev oksid, elektroliza, precipitacija, metoda dvostruke soli.

## SUMMARY

Disposal of sea bittern is of great importance for the preservation of the ecosystem, therefore various methods for its exploitation. The aim of the work is to investigate the methods applied so far for the exploitation of sea bittern as a potential source of high-purity magnesium oxide. Sea bittern is obtained as a by-product during the production of NaCl from seawater by the action of solar energy and is a concentrated form of many salts. The elements Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, and Zn can be obtained from sea bittern using innovative methods. Their concentration in sea bittern is 20-30 times higher than in fresh seawater, therefore sea bittern represents an alternative source for the production of magnesium oxide. With the methods of magnesium exploitation from sea bittern as electrolysis, precipitation, and the example of new techniques, we want to achieve the greatest possible use of sea bittern and obtain the purest possible final product MgO. Of particular importance is the double salt method, which is a simple technique for the production of high-purity magnesium oxide ( $\text{MgO} > 99\%$ ) as required by the refractory industry.

**Key words:** sea bittern, magnesium oxide, electrolysis, precipitation, double salt method.

## SADRŽAJ

<b>UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1. OPĆI DIO.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1. SVOJSTVA I PRIMJENA MAGNEZIJEVA OKSIDA .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1. Svojstva magnezijeva oksida .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2. Mineralni izvori magnezijeva oksida.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.3. Primjena magnezijeva oksida.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2. GORKA MORSKA VODA .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.1. Dobivanje gorke morske vode sunčevim isparavanjem morske vode u solanama .....</b>	<b>11</b>
<b>1.2.2. Svojstva gorke morske vode .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2.3. Mineralni sastav gorke morske vode .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3. METODE EKSPLOATACIJE NANO MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ GORKE MORSKE VODE .....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.1. Elektroliza .....</b>	<b>17</b>
<b>1.3.2. Precipitacija.....</b>	<b>20</b>
<b>1.3.3. Nove tehnike.....</b>	<b>23</b>
<b>2. RASPRAVA .....</b>	<b>27</b>
<b>3. ZAKLJUČCI.....</b>	<b>29</b>
<b>4. LITERATURA.....</b>	<b>31</b>

## UVOD

Magnezijev oksid (MgO) je higroskopan bijeli prah topiv u amonijaku i kiselinu. Fizikalno-kemijska svojstva magnezijeva oksida tj. oblik, veličina i raznolikost čestica ovise o uvjetima sinteze kao i o polaznim sirovinama. Danas se sve više razvijaju nove metode za sintezu nano magnezijeva oksida kao što su sol-gel, solvotermalna i hidrotermalna metoda, koprecipitacija i zelena sinteza jer se veličina i morfologija nano čestica može lakše kontrolirati. Ključne faze ovih procesa opisuju se kroz nukleaciju i rast kristala LaMer-ovim dijagramom, odnosno klasičnom teorijom nukleacije.

Magnezijev oksid dobiva se termičkom razgradnjom istaloženog magnezijeva hidroksida te ovisno o temperaturi razgradnje razlikuje se kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid, sinterirani ili mrtvo pečeni i taljeni ili teško pečeni magnezijev oksid.

Mineralni izvori magnezija su serpentin ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), prirodni brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), morska voda, slani izvori i gorka morska voda dobivena nakon izdvajanja NaCl u solanama.

Metodom izdvajanja natrijeva klorida solarnim isparavanjem morske vode, izdvaja se sol NaCl pri čemu zaostaje gorka morska voda kao nusprodukt. Sadržaj nastale gorke morske vode je vrlo bogat magnezijem i to od 20-30 puta veći nego što je to u svježoj morskoj vodi. Iz tih razloga danas se sve više vodi računa o pravilnom i korisnom zbrinjavanju gorke morske vode kao nusproizvoda prilikom izdvajanja NaCl primjenom inovativnih metoda kao što su elektroliza, precipitacija, nanofiltracija, elektrodijaliza i dr.

Cilj ovog završnog rada je pregledom literature proučiti dobivanje gorke morske vode kao bitnog izvora različitih minerala. Proučiti potencijalne resurse zaostale gorke morske vode, te proučiti dosadašnje metode eksploatacije nano magnezijeva oksida iz gorke morske vode.

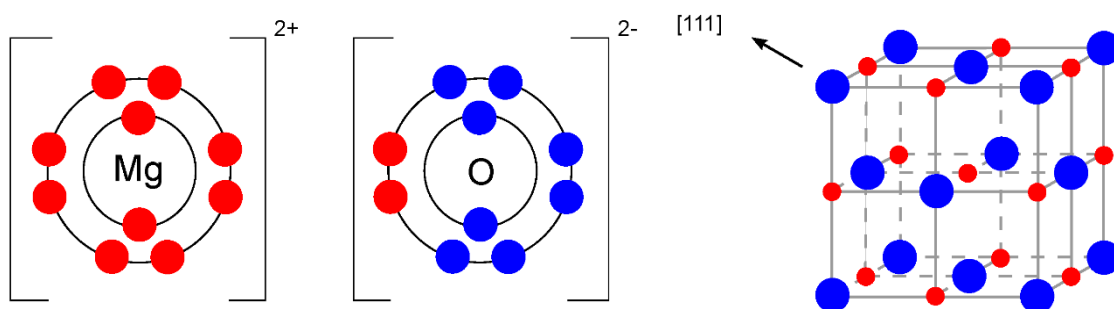
## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. SVOJSTVA I PRIMJENA MAGNEZIJEVA OKSIDA

### 1.1.1. Svojstva magnezijeva oksida

Svojstva materijala ovise o kemijskom sastavu, kemijskim vezama, kristalnoj strukturi, uvjetima nastanka, defektima strukture i mikrostrukтури. Kemijski sastav definira kemijske veze, a kemijske veze definiraju strukturu materijala. Uvjeti nastanka, određeni parametri termičke ili mehaničke obrade definiraju defekte i mikrostrukтуру materijala.<sup>1</sup>

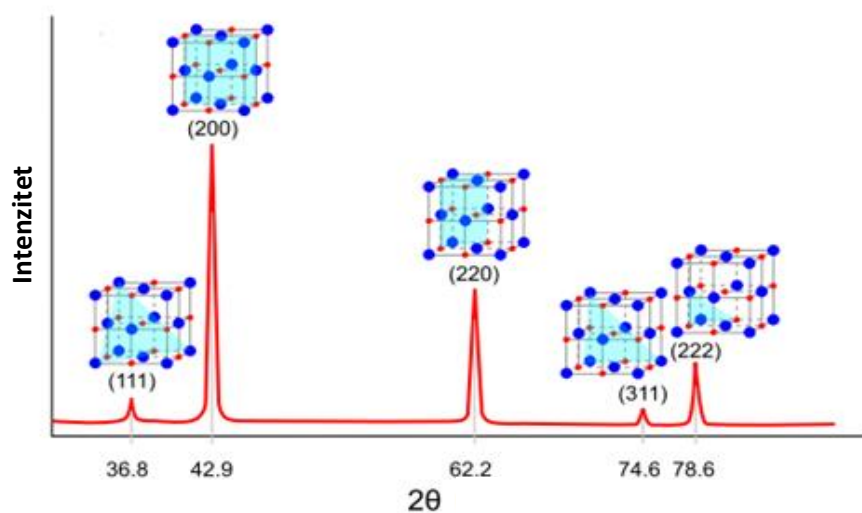
Magnezijev oksid (MgO) je higroskopan bijeli prah topiv u amonijaku i kiselinu. Molarna masa MgO iznosi 40,3044 g/mol, a gustoće 3,58 g/cm<sup>3</sup> pri 20°C.<sup>2</sup> Temperatura tališta magnezijeva oksida je pri 2825°C, dok je točka vrelišta 3600°C. Empirijska formula je MgO, a njegova rešetka sastoji se od iona Mg<sup>2+</sup> i iona O<sup>2-</sup> povezanih ionskom vezom u elektronskoj konfiguraciji 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup> i 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>p<sup>6</sup>, što znači da su d-orbitale prazne. Elektrostatička priroda veznih sila i sferno simetrična raspodjela naboja omogućava da su ioni u kristalnoj mreži okruženi što većim brojem iona suprotnog naboja.<sup>3,4</sup> U ovakvom obliku magnezijev oksid se promatra kao inertni oksid gdje atomi na površini, rubovima i uglovima imaju nižu koordinaciju. Elektronska konfiguracija i kristalna struktura prikazana je na slici 1.<sup>3</sup>



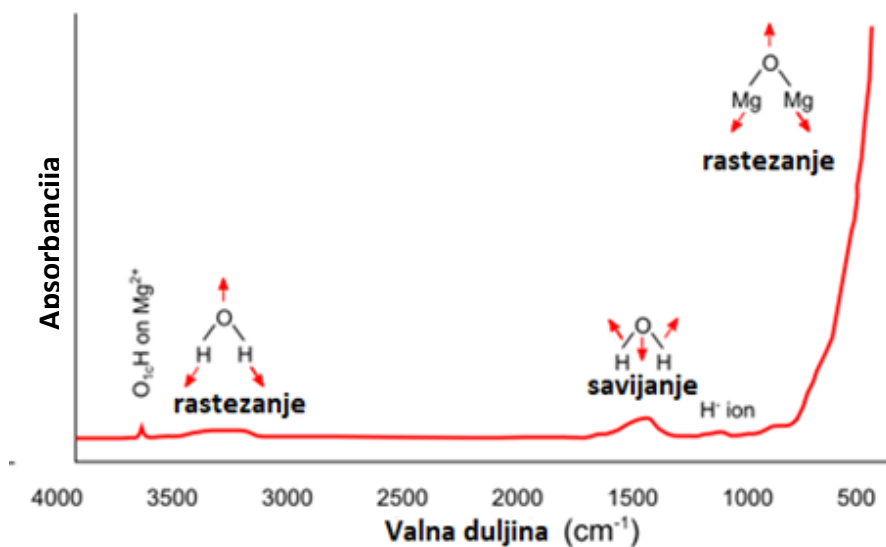
**Slika 1.** Elektronska konfiguracija iona Mg<sup>2+</sup> i O<sup>2-</sup> i kristalna struktura MgO (perovskita).<sup>3</sup>

Kristalna struktura magnezijeva oksida karakterizirana pomoću rendgenske difrakcije ukazuje na karakteristične difrakcijske maksimume (slika 2.) pri kutevima  $2\theta$  od 36,8, 42,9, 62,2, 74,6 i 78,6°, kojima se pridružuju određene ravnine rešetke (111), (200), (220), (311) i (222).<sup>3</sup> Za identifikaciju strukture magnezijeva oksida također se koristi infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR). Tipični FTIR spektar u

modu apsorbancije za magnezijev oksid prikazan je na slici 3. Uzak i slab vrh oko  $3700\text{ cm}^{-1}$  i širi vrh centriran oko  $3724\text{ cm}^{-1}$  ukazuju na prisutnost  $\text{-OH}$  skupine. Širi vrh između  $3200\text{ cm}^{-1}$  i  $3650\text{ cm}^{-1}$  označava H-vezane  $\text{-OH}$  skupine ili njihovo istežanje. Blizu  $1430\text{ cm}^{-1}$  prisutna je vibracija savijanja  $\text{-OH}$  skupina fizički adsorbiranih molekula vode. Snažan vrh u središtu oko  $470\text{ cm}^{-1}$  predstavlja vibraciju rastezanja  $\text{Mg-O}$ .<sup>3</sup>



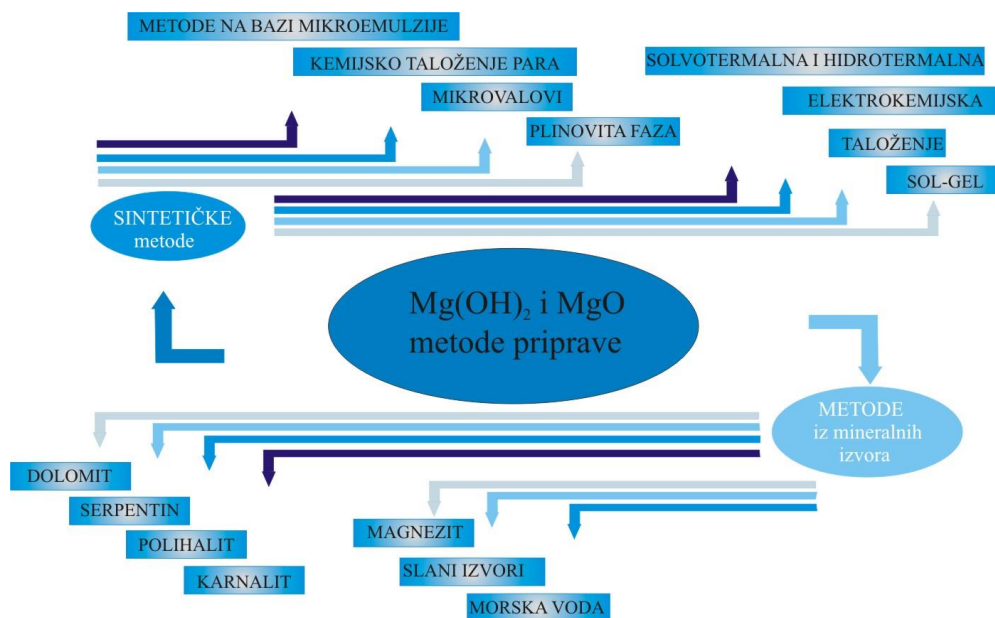
Slika 2. Difrakcijska slika uzorka  $\text{MgO}$ .<sup>3</sup>



Slika 3. FTIR spektri uzorka  $\text{MgO}$ .<sup>3</sup>



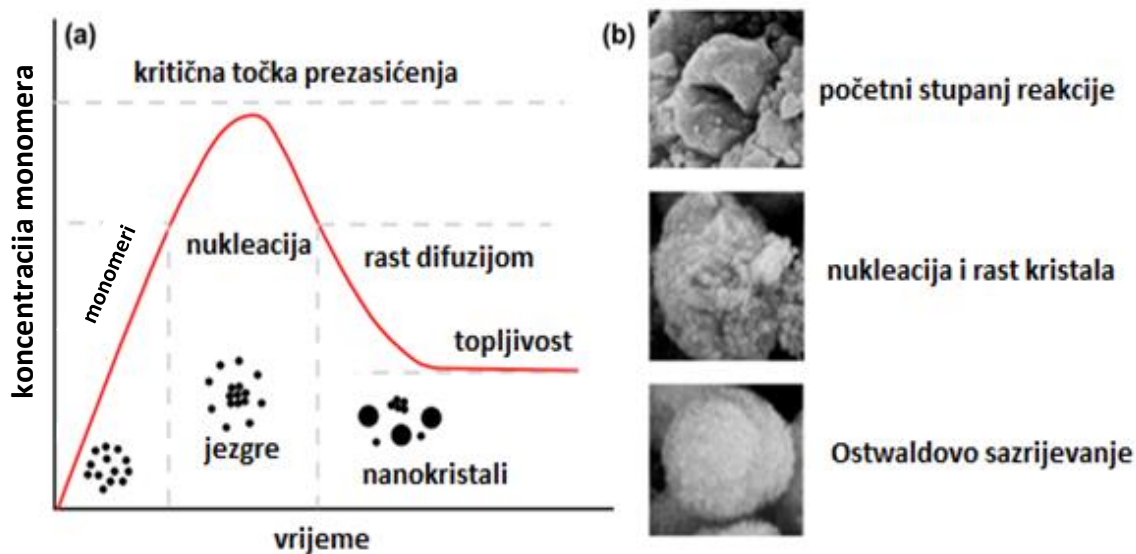
Fizikalno kemijska svojstva magnezijeva oksida tj. oblik, veličina i raznolikost čestica ovise o uvjetima sinteze kao i o polaznim sirovinama. Na slici 4. prikazane su različite metode sinteze magnezijeva hidroksida i magnezijeva oksida kao i polazne sirovine.<sup>5</sup>



**Slika 4.** Metode sinteze magnezijeva hidroksida/magnezijeva oksida.<sup>5</sup>

Danas se sve više razvijaju nove metode za sintezu nano magnezijeva oksida kao što su sol-gel, solvotermalna i hidrotermalna metoda, koprecipitacija i zelena sinteza jer se veličina i morfologija nano čestica može lakše kontrolirati.<sup>3</sup> Ključne faze ovih procesa su nukleacija i rast kristala što se opisuje LaMer-ovim dijagramom (slika 5.), odnosno klasičnom teorijom nukleacije. Iz LaMer-ovog dijagrama vidljive su tri faze kristalizacije: faza prije same nukleacije ili faza u kojoj se postiže prezasićenost, nukleacija i rast kristala.

U prvoj fazi dolazi do postepenog porasta koncentracije slobodnih monomera u otopini, nakon čega slijedi naglo smanjenje koncentracije slobodnih monomera uzrokovano nukleacijom. Monomeri se talože na već postojeće nukleuse što se naziva fazom rasta kristala. Kristali će rasti do određenog promjera, što ovisi o koncentracije otopine, dok će prekoračenjem te koncentracije doći do njihovog otapanja.<sup>6</sup> Pri dobivanju nano čestica potrebno je fazu nukleacije i rasta čestica odvojiti podešavanjem reakcijskih uvjeta.

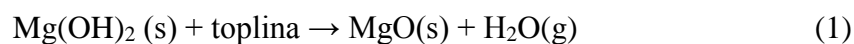


**Slika 5.** LaMer-ovog dijagrama faza kristalizacije i faze rasta čestica.<sup>3,6</sup>

Magnezijev oksid dobiva se termičkom razgradnjom istaloženog magnezijeva hidroksida te ovisno o temperaturi razgradnje ima različita fizikalno-kemijska svojstva:<sup>7,8</sup>

- Kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid
- Sinterirani ili mrtvo pečeni magnezijev oksid
- Taljeni ili teško pečeni magnezijev oksid

Magnezijev hidroksid prolazi proces dehidracije i termičke razgradnje magnezijeva hidroksida u magnezijev oksid pri 350°C prema reakciji (1):



Iz jednog kilograma čistog magnezijeva hidroksida nakon potpune razgradnje može se dobiti 0,69 kg magnezijeva oksida i 0,31 kg vodene pare.<sup>8</sup>

Oksidi dobiveni kao produkti kalcinacije pri temperaturi od 400-600°C imaju znatno veću aktivnost. Magnezijev oksid formiran neposredno nakon topliske razgradnje je krh i vrlo reaktivan materijal. Dolazi do rasta submikronskih kristala magnezijeva oksida što dovodi do mikroprozirnosti što je karakteristično za kaustični magnezijev oksid, koji ima široku primjenu u proizvodnji kloropen kaučuka i vulkanizaciji.

Povećanjem temperature kalcinacije mikroporoznost polagano nestaje, što je rezultat ubrzanog rasta kristala periklasa. Također, povećanjem temperature dolazi i do pada reaktivnosti materijala.

Kalcinirani ili kaustični magnezijev oksid dobiva se pri 950 – 1000°C te se može koristiti kao takav ili se prije procesa sinteriranja, dalje transportira u postrojenje za briketiranje (prešanje). Na temperaturi iznad 1000°C raste srednja veličina aglomerata polaznog praha, a pri temperaturama 1150°C i 1200°C dolazi do rasta vrata između čestica praha, te se može govoriti o pojavi početnog stupnja sinteriranja.<sup>7,8</sup>

Sinteriranjem se dobiva “teško pečeni” magnezijev oksid ili “mrtvo pečeni” magnezijev oksid ovisno o temperaturi sinteriranja. Sinteriranjem magnezijeva oksida pri 1750°C nastaje periklas (MgO) i silikatni minerali čiji sastav ovisi o sadržaju i međusobnom odnosu prisutnih primjesa. Takvi materijali tj. vatrostalni materijali na bazi magnezijeva oksida imaju visok stupanj vatrostalnosti (MgO se tali na 2825°C), te su neotrovni i kemijski inertni spojevi koji s ugljikom reagiraju tek iznad 1800°C.<sup>8</sup>

Prilikom sinteriranja disperzni materijali trebaju biti u obliku kompaktnog otpreska radi prijenosa mase tijekom procesa. Proces prešanja uzrokuje porast stupnja defektnosti kristalne rešetke (postojanje točkastih defekata, defekata pakiranja, dislokacija, mikropukotina i unutrašnjih mikropora) što ima za posljedicu brže sinteriranje takvih defektnih praškova u odnosu na one koji imaju manje defektnu kristalnu strukturu.<sup>7,8</sup>

### **1.1.2. Mineralni izvori magnezijeva oksida**

Mineralni izvori magnezijeva oksida su serpentin ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), prirodni brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), morska voda, slani izvori i gorka morska voda dobivena nakon izdvajanja NaCl u solanama.<sup>9</sup>

Mineral serpentin je silikatni mineral bogat magnezijem koji se općenito pojavljuje u tri vrste: antigorit, krizotil i lizardit. Sadrži 32-38% MgO i 35-40%  $\text{SiO}_2$  uz manje količine Fe, Al, Ca, Cr i Ni. Proizvodnju  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$  iz serpentina karakterizira spora kinetika, niska pretvorba i visoki energetska zahtjevi.<sup>9</sup>

Mineral dolomit sadrži 41,8% MgO i 58,2% CaO (idealni omjer  $\text{MgO}/\text{CaO} = 0,72$ ). Magnezijev oksid dobiva se ispiranjem dolomita u otopini klorovodične

kiseline nakon čega slijedi selektivna precipitacija  $Mg(OH)_2$  i konverzija taloga  $Mg(OH)_2$  u prah  $MgO$  kalcinacijom u temperaturnom rasponu od 700-800°C.<sup>10</sup>

Prirodni magnezit sadrži 45,68%  $MgO$  te nečistoće  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  i  $CaO$  te predstavlja važnu sirovinu za proizvodnju vatrootalnih materijala na bazi magnezija. Ima visoko talište (~2800°C) i otpornost na spojeve oksida željeza, alkalije i trosku. Za razliku od vapna i dolomita, ne podliježe procesu hidratacije i nije toksičan.<sup>11</sup>

Morska voda predstavlja mješavinu čiste vode i otopljenih soli, plinova, organske tvari i netopljivih čestica. Postotak čiste vode je 96,5% , a otopljene soli 3,5%. Glavni konstituenti zastupljeni u morskoj vodi su ioni klora, natrija, kalija, kalcija, magnezija, itd.<sup>7,12</sup> Morska voda sadrži sve stabilne elemente Zemljine kore, mada se zastupljenost pojedinih elemenata razlikuje. Koncentracija  $Mg$  u morskoj vodi je 1350  $mg\ dm^{-3}$ , tj.  $6,4 \cdot 10^6$  t  $milja^{-3}$ , dok je ukupna količina u oceanima  $2,1 \cdot 10^{15}$  t. Iz ovih podataka vidljivo je da masa magnezija u 1  $dm^3$  morske vode iznosi 1,35 g.<sup>7</sup>

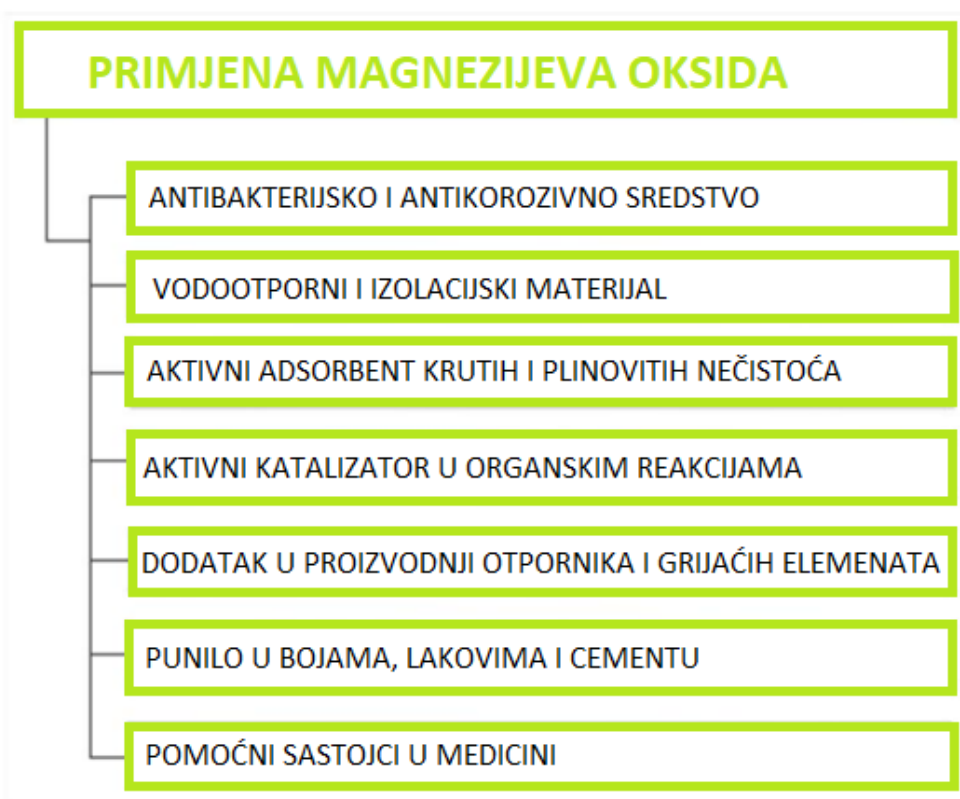
Prednost dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode je upravo u tome što je more neiscrpan izvor magnezijevih spojeva, također dobiveni sinterirani magnezijev oksid koji se dobiva iz morske vode je izuzetno visoke kvalitete sa sadržajem  $MgO > 98$  mas.%.<sup>7</sup> Veliki doprinos proizvodnji magnezijeva oksida iz morske vode je nedostatak drugih kvalitetnih prirodnih sirovina kao što su magnezit i dolomit. Nedostatak magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode je sadržaj  $B_2O_3$  u konačnom proizvodu, ali moguće ga je sniziti na minimalnu vrijednost ( $< 0,05$  mas.%) ispiranjem dobivenog taloga magnezijeva hidroksida.<sup>7</sup>

Prilikom dobivanja pitke vode iz morske vode zaostaju određeni minerali u koncentriranom obliku tj. slanim otopinama. 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 ( $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $MgO$ ).<sup>13</sup> Izravno odlaganje slanih otopina nazad u more može utjecati na ekosustav stoga se danas pridaje velika važnost zbrinjavanju i iskorištavanju slanih otopina. Razvojem inovativnih metoda moguća je eksploatacija određenih minerala iz slanih otopina te one predstavljaju bogat i perspektivan izvor sirovina.

Gorka morska voda (*eng. Sea Bittern*) zaostaje u solanama nakon izdvajanja  $NaCl$ . Smatra se da za svaku tonu proizvedene morske soli zaostane oko 1  $m^3$  gorske morske vode. Izraz „gorka morska voda“ odnosi se na vrlo gorak okus otopine koja je zaostala nakon izdvajanja  $NaCl$  iz morske vode.<sup>13,14</sup>

### 1.1.3. Primjena magnezijeva oksida

Najvažniji industrijski spoj magnezija je upravo magnezijev oksid. Zahvaljući dobrim svojstvima kao što su mehanička čvrstoća, antibakterijsko djelovanje i netoksičnost ima široku primjenu unutar industrije vatrostalnih materijala, industrije čelika, cementa, te industrije metala i stakla.<sup>15</sup> Također se primjenjuje u građevini, poljoprivredi, proizvodnji kemikalija, papira i lijekova. Najvažnija područja primjene magnezijeva oksida prikazana su na slici 6.<sup>5</sup>



**Slika 6.** Primjena magnezijeva oksida.<sup>5</sup>

Europski proizvođači (Austrija, Francuska, Italija, itd.) najvećim dijelom proizvode sinterirani magnezijev oksid u obliku periklasa zbog njegove primjene u vatrostalnoj industriji.<sup>16</sup> Tehnološke promjene u industriji čelika, posebice u procesima rafinacije čelika i kontinuranog lijevanja zahtijevaju što kvalitetniji vatrostalni materijal, koji će imati što bolju otpornost na koroziju i habanje.<sup>17</sup>

Odnosno, razvojem tehnologije potrebno je proizvesti vatrostalni materijal koji se sastoji od čistog magnezijeva oksida. Čisti magnezijev oksid, kakav zahtjeva industrija čelika, cementa i dr. može se dobiti iz morske vode uz upotrebu taložnog sredstva koji odgovara toj namjeni.<sup>7,8</sup>

Proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode je vrlo složen u odnosu na dobivanje magnezijeva oksida iz magnezita.<sup>7,8</sup> Sadržaj  $B_2O_3$  u konačnom produktu magnezijeva oksida negativno utječe na kvalitetu vatrostalnog materijala. Stoga bi vrijednost  $B_2O_3$  u konačnom produktu magnezijeva oksida trebala biti manja od 0,05 mas.%. Porastom sadržaja  $B_2O_3$  opada mehanička otpornost vatrostalnih materijala na bazi magnezijeva oksida, kao i modul elastičnosti.<sup>7,8</sup>

Magnezijev oksid ima visoku dielektričnu konstantu i električni otpor što ukazuje na izvrsna elektrokemijska svojstva i dielektrična svojstva.<sup>18</sup> Iz tih razloga ima široku primjenu u proizvodnji izolacijskih materijala u elektronici, keramici i elektrokemijskoj industriji.<sup>19</sup>

Kod magnezijeva oksida u obliku nano čestica atomi na analognim mjestima sadrže visoku gustoću katalitičkih aktivnih mjesta, stoga se magnezijev oksid u obliku nano čestica koristi kao heterogeni katalizator. Osim katalitičkih svojstava magnezijev oksid pokazuje izvrsna adsorpcijska svojstva.<sup>20,21</sup>

Netoksičnost magnezijeva oksida omogućava njegovo korištenje u industriji lijekova. Koristi se kao neutralizator kiseline u liječenju želučanog hiperaciditeta, čira na želucu i pojačane crijevne fermentacije. Također se koristi kod liječenja nedostatka magnezija u organizmu.<sup>22</sup>

Antibakterijsko djelovanje magnezijeva oksida dokazano je prilikom tretiranja kultura bakterija *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, gdje je najbolji učinak na oba bakterijska soja postignut djelovanjem magnezijeva oksida veličine čestica od 8 nm.<sup>22</sup>

## 1.2. GORKA MORSKA VODA

### 1.2.1. Dobivanje gorke morske vode sunčevim isparavanjem morske vode u solanama

Morska voda sadrži veliku količinu otopljenih soli, te zbog toga predstavlja neiscrпно skladište minerala. Eksploatacija mineralnih sirovina iz mora može se podijeliti na nekoliko metoda:<sup>23</sup>

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

Minerali dobiveni primjenom ovih metoda su: Br, NaCl, MgSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>.<sup>23</sup> Prilikom eksploatacije korištenjem navedenih metoda potrebno je koncentraciju minerala povećati do prezasićena kako bi se nesmetano mogla održati kristalizacija minerala.

Posebnu važnost pri eksploataciji iz morske vode ima sol NaCl, koja ima široku primjenu u prehrambenoj industriji, industriji papira, sapuna, obradi vode i dr.

Izdvajanje NaCl iz morske vode moguće je na dva načina, umjetnim isparavanjem ili prirodnim solarnim isparavanjem. Prilikom umjetnog isparavanja morske vode stvara se velika količina ugljikova dioksida, te se iz tih razloga ova metoda smatra ekološki neprihvatljivom metodom. Metoda solarnog isparavanja je pogodnija metoda za izdvajanje NaCl iz morske vode pri čemu dolazi do kristalizacije soli iz morske vode djelovanjem sunčeve energije.

Otopina koja zaostaje nakon kristalizacije NaCl naziva se matična lužina ili gorka morska voda (eng. *sea bittern*) koja sadrži visoku koncentraciju kalijevih, kloridnih, sulfatnih i magnezijevih soli. Gorka morska voda sadrži koncentraciju magnezija u količini većoj od 20-30 puta nego što je u svježoj morskoj vodi.<sup>24</sup> Proces kristalizacije NaCl djelovanjem sunčeve energije odvija se u solanama (slika 7.).<sup>25</sup>



**Slika 7.** Vjetrosolana Ramova, inovativna vjetrosolana.<sup>25</sup>

Solana predstavlja sustav povezanih, plitkih bazena u kojima dolazi do isparavanja morske vode i stvaranja kristala soli djelovanjem sunčeve energije. Tijekom isparavanja morske vode dolazi do koncentriranja vode i taloženja soli.

Prvo se taloži kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3$  s malim udjelom soli, zatim kalcijev sulfat,  $\text{CaSO}_4$  kao anhidrat ili gips, te natrijev klorid,  $\text{NaCl}$  koji je po količini najzastupljeniji. Posljednji se talože kloridi kalija i magnezija sadržani u zaostaloj gorkoj morskoj vodi.<sup>7, 26</sup>

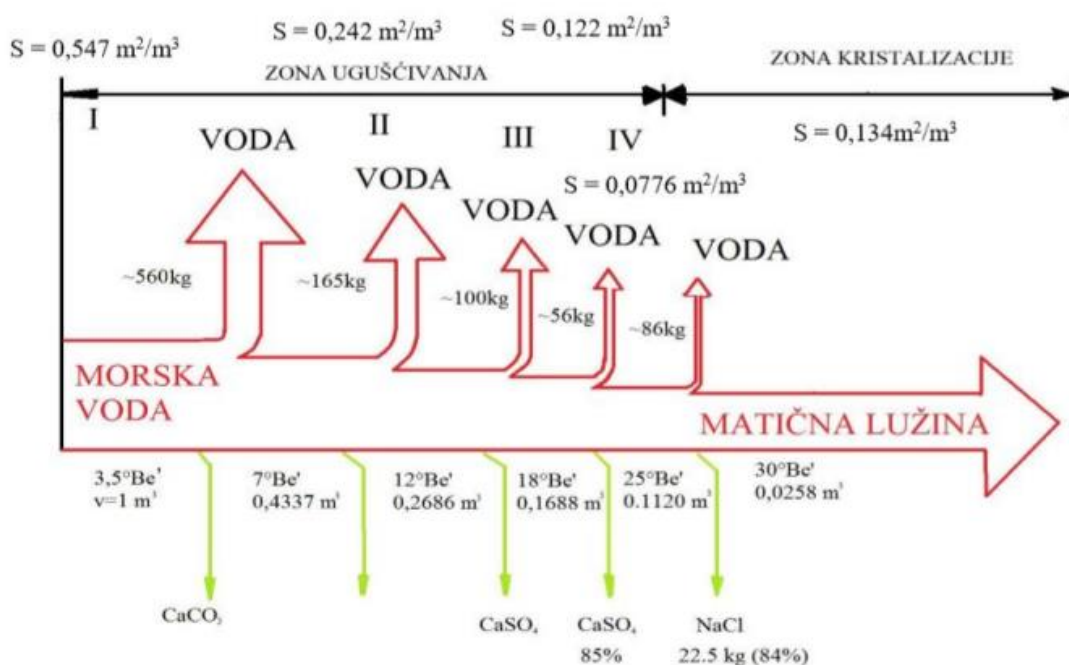
Proces isparavanja morske vode podijeljen je u četiri faze, gdje se u prvoj fazi morska voda ugušćuje od početnih  $3,5 \text{ }^\circ\text{Bé}$  na  $7 \text{ }^\circ\text{Bé}$  prilikom čega isparava oko 50% vode. Izdvoji se sav kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3$  i mikro primjese željezovih soli koje se adsorbiraju na površini kristala  $\text{CaCO}_3$ . Isparavanje vode pospješuje prisustvo algi koje daju tamniju boju vode te na taj način povećavaju apsorpcija sunčeve energije.<sup>24</sup>

U drugoj fazi isparavanja voda se ugušćuje na  $12 \text{ }^\circ\text{Bé}$  i izdvaja se morska fauna i alge. Volumen morske vode se smanji za 25% u odnosu na početni volumen. Dolazi do taloženja gipsa,  $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i organskih tvari, uginulih mikroorganizama u koncentriranoj slanoj vodi.<sup>24</sup>



U trećoj fazi isparavanja koncentracija otopine poraste na 18 °Bé i istaloži se više od 2/3 sadržaja gipsa.

U četvrtoj fazi isparavanja voda se ugušćuje do 25 °Bé, odnosno do zasićenja s natrijevim kloridom. Volumen otopine iznosi 10% početnog volumena. Ugušćena voda na 25 °Bé se uvodi u posebne bazene za kristalizaciju, gdje se odvija taložno isparavanje odnosno dolazi do taloženja NaCl. Kristalizacija se prekida kada se na dnu bazena istaloži sloj NaCl debljine 6-12 mm. Na slici 8. je shematski prikaz promjene morske vode prilikom isparavanja.<sup>24</sup>



**Slika 8.** Shematski prikaz promjena u morskoj vodi prilikom isparavanja.<sup>24</sup>

Nakon izdvajanja NaCl iz morske vode zaostaje koncentrirana gorka slana otopina, odnosno gorka morska voda koncentracije 30 °Bé. Gorka morska voda je nusproizvod prilikom proizvodnje NaCl iz morske vode. Danas je sve veći interes za iskorištavanjem sadržaja gorke morske vode u cilju proizvodnje drugih soli, sirovina i energije.<sup>27</sup>

### 1.2.2. Svojstva gorke morske vode

Gorka morska voda koja nastaje kao nusprodukt ili otpadni proizvod prilikom proizvodnje NaCl iz morske vode, predstavlja veliki potencijal za proizvodnju magnezijevih soli MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO.<sup>13</sup>

Procjenjuje se da je koncentracija magnezija u gorkoj morskoj vodi od 30 do 40 kgm<sup>-3</sup>. Osim samog magnezija i mnogi drugi minerali, koji su prisutni u vrlo niskoj koncentraciji u morskoj vodi, u gorkoj morskoj vodi prisutni su u dvostruko većoj koncentraciji (tablica 1.).<sup>28</sup> Zbog tržišne potražnje za tim mineralima porastao je interes za iskorištavanjem, te pravilnim zbrinjavanjem gorke morske vode.<sup>13,14</sup>

**Tablica 1.** Koncentracije najzastupljenijih iona u gorkoj morskoj vodi i morskoj vodi.<sup>28</sup>

Ioni (gL <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>Morska voda</b>	15,85	0,46	1,76	0,55
<b>Gorka morska voda</b>	17,31	57,57	53,37	30,15

Karakteristike gorke morske vode ovise o kemijskom sastavu izvora (morska voda, slano jezero ili izvor slane vode), klimatskim uvjetima (temperatura, sezonske varijacije), te metodama isparavanja i taloženja soli.

Također, značajan utjecaj na karakteristike gorke morske vode ima i biološka aktivnost jer može uzrokovati elemente u tragovima, te organske i mineralne čestice adsorbirane tijekom procesa isparavanja.<sup>29</sup>

Kemijski sastav gorke morske vode je uglavnom isti, bez obzira radi li se o industrijskom ili o tradicionalnom načinu dobivanja soli. U tablici 2. prikazana je koncentracija iona sadržanih u gorkoj morskoj vodi. Uzorak gorke morske vode uzorkovan je na različitim lokalitetima diljem svijeta.<sup>14</sup>

**Tablica 2.** Prikaz koncentracije najzastupljenijih iona u gorkoj morskoj vodi u različitim državama.<sup>14</sup>

	Na <sup>+</sup> (gL <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (gL <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> (gL <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (gL <sup>-1</sup> )
<b>Egipat</b>	83,50	4,50	0,15	26,00	185,00	31,50
<b>Libanon</b>	64,90	-	0,00	53,60- 70,67	222,50- 385,00	35,66- 54,50
<b>Indija</b>	46,40	16,80	0,40	52,50	192,50	66,20
<b>Turska</b>	33,61	20,13	1,76	61,93	195,30	8,98
<b>Kina</b>	48,80	8,93	0,06	51,62	183,57	71,11
<b>Tunis</b>	2,70	1,60	0,00	96,70	256,90	33,60

### 1.2.3. Mineralni sastav gorke morske vode

Gorka morska voda predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju raznih minerala visoke kvalitete, primjenom različitih metoda. Salinitet gorke morske vode pri 25°C je 299,8-310,4 g/L, gustoće 29-30 °Bé.<sup>30</sup> Minerali koji se mogu dobiti iz gorke morske vode prikazani su u tablici 3.<sup>14</sup>

**Tablica 3.** Prikaz minerala dobivenih iz gorke morske vode.<sup>14</sup>

Element	Spoj
Na <sup>+</sup>	NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, NaOCl, NaClO <sub>4</sub>
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>
Ca <sup>2+</sup>	CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> , CaCl <sub>2</sub>
K <sup>+</sup>	KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KNaSO <sub>4</sub>
B	B(OH) <sub>3</sub>
Li <sup>+</sup>	LiOH, Li, LiCl, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Rb <sup>+</sup>	Rb
Cs <sup>+</sup>	Cs
Br <sup>3+</sup>	Br <sub>2</sub>

Glavna komponenta gorke morske vode je ion  $\text{Cl}^-$  čija je koncentracija otopljene čvrste tvari od 300-400 g/L. Osim kloridima, gorka morska voda je bogata ionima natrija, magnezija, kalija, kalcija i sulfata. U manjoj količini nalaze se elementi željeza, bora, broma, kroma, kobalta, mangana, nikla i antimona.<sup>13,31</sup> Analizom gorke morske vode iz vjetrosolane Ramova (Krvavica, Makarska) određene su koncentracije najzastupljenijih iona (tablica 4.) i koncentracija manje zastupljenih iona (tablica 5.) te je vidljiva prisutnost velike koncentracije magnezija.<sup>32</sup>

**Tablica 4.** Analiza glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja  $\text{NaCl}$ .<sup>32</sup>

Element	Koncentracija ( $\text{mgL}^{-1}$ )
<b>Na</b>	10027
<b>Mg</b>	73454
<b>Ca</b>	37
<b>K</b>	16693

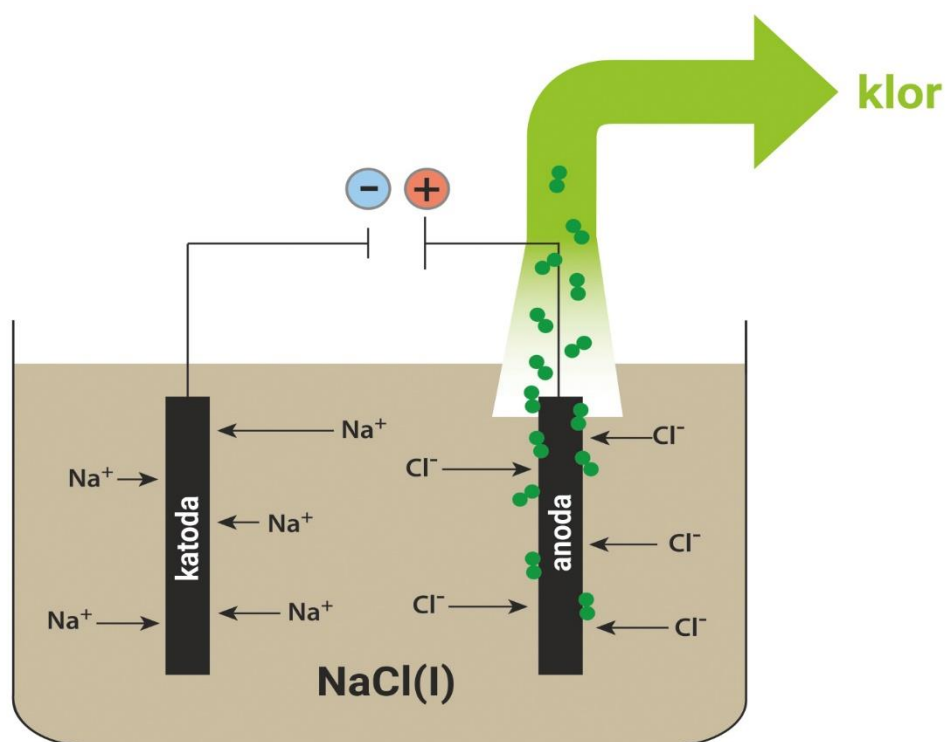
**Tablica 5.** Analiza elemenata u tragovima u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja  $\text{NaCl}$ .<sup>32</sup>

Element	Koncentracija ( $\text{mgL}^{-1}$ )
<b>Li</b>	37,569
<b>Rb</b>	16,970
<b>Pb</b>	0,00083
<b>U</b>	0,407
<b>Zn</b>	4,695
<b>B</b>	504,920
<b>V</b>	0,070
<b>Cr</b>	0,015
<b>Mn</b>	0,015
<b>As</b>	0,074
<b>Fe</b>	0,015
<b>Co</b>	0,012
<b>Ni</b>	0,024
<b>Cu</b>	2,331

### 1.3. METODE EKSPLOATACIJE NANO MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ GORKE MORSKE VODE

#### 1.3.1. Elektroliza

Elektroliza je elektrokemijska reakcija razgradnje elektrolita djelovanjem električne struje. Urađanjem elektroda spojenih na izvor istosmjerne struje u talinu elektrolita, nastali ioni će biti privučeni elektrodom suprotnog naboja. Negativno nabijeni ioni (anioni) putuju prema pozitivnoj elektrodi odnosno anodi. Dok pozitivno nabijeni ioni (kationi) putuju prema negativnoj elektrodi odnosno katodi. Na elektrodama se ioni izlučuju kao atomi ili molekule. U većini slučajeva anodni i katodni prostor je odvojen membranom.<sup>33</sup> Shema elektrolitičke ćelije (elektrolit NaCl) prikazana je na slici 9.<sup>34</sup>



Slika 9. Elektrolizni članak.<sup>34</sup>

Postupak dobivanja minerala iz gorke morske vode procesom elektrolize se vrlo rijetko koristi. Međutim, provedeno je istraživanje za dobivanje bromida i magnezija iz

gorke morske vode gdje su korištene elektrode od platine i grafita. Bromid je izlučen u obliku broma iz gorke morske vode zahvaljujući povećanoj gustoći struje i molarnom omjeru.<sup>14</sup>

Magnezij se može izlučiti iz gorke morske vode procesom elektrolize kao talog magnezijeva hidroksida. Proces se temelji na reakcijama redukcije u blizini katode gdje ioni  $Mg^{2+}$  reagiraju s  $OH^-$  ionima.<sup>14,28</sup>

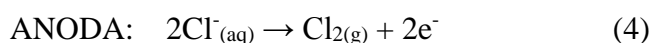
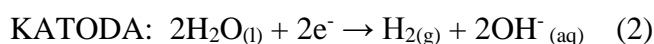
Mehanizam reakcija<sup>28</sup> prikazan je reakcijama (2) i (3):



Iz gorke morske vode nakon 10 sati rada elektrolitne ćelije pri sobnoj temperaturi, stalnom naponu od 18 V i bez podešavanja vrijednosti pH dobije se magnezijev hidroksid visoke čistoće (91,21%) i maksimalne konverzije od 85,59%.<sup>28</sup> Nedostatak ovog postupka su nečistoće koje su prisutne u produktu  $Mg(OH)_2$  i koje zahtijevaju daljnju obradu magnezijeva hidroksida.

Međutim, elektroliza gorke morske vode ima prednost u odnosu na morsku vodu jer se stvara manje taloga na katodi i manja je potrošnja energije zbog visoke vodljivosti.<sup>14</sup>

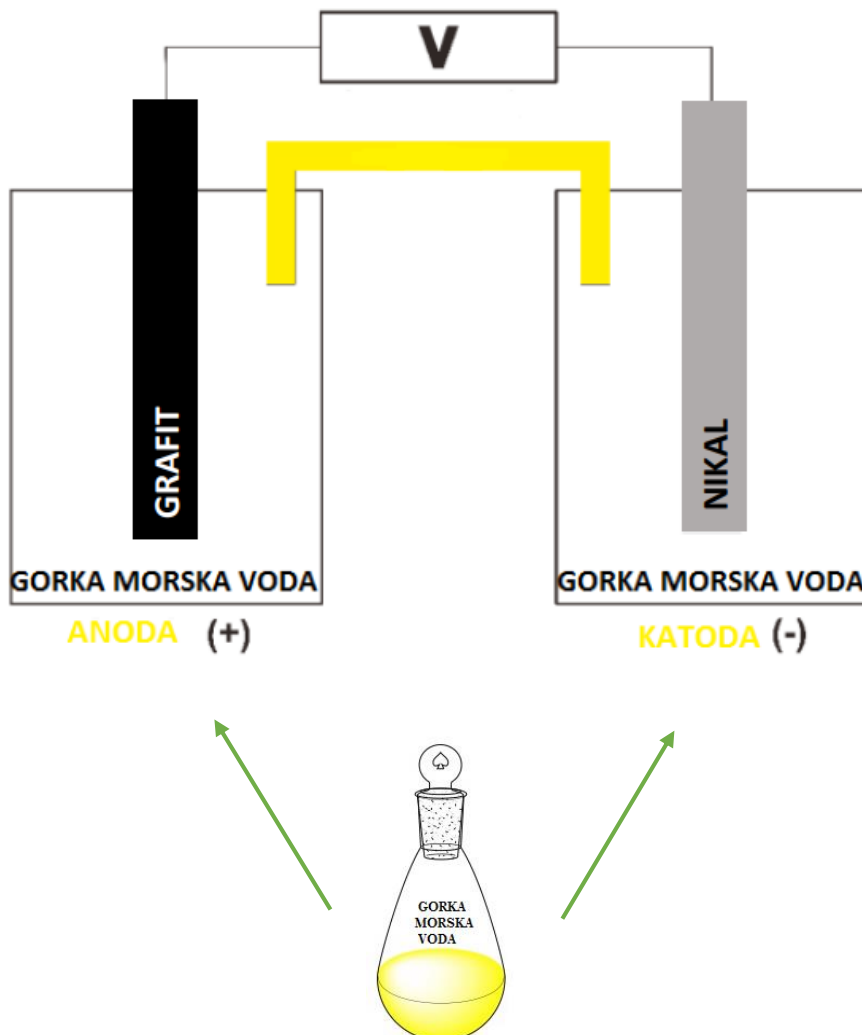
Proizvodnja magnezijeva hidroksida temelji se također na metodama taloženja, odnosno dodavanjem taložnih reagensa natrijeva hidroksida i amonijeva hidroksida u otopinu magnezijevih iona. Kako bi taloženje magnezijeva hidroksida bilo uspješno potrebno je povećati pH otopine do alkalne vrijednosti kako bi osigurali dovoljnu koncentraciju  $OH^-$  iona koji će reagirati s  $Mg^{2+}$ . Alkalnost morske vode ili gorke morske vode povećava se elektrokemijskim procesom prikazanim redoks reakcijama (2) i (4):<sup>28</sup>



Nastali  $OH^-$  ioni na katodi reagiraju s  $Mg^{2+}$  prema prikazanoj reakciji (3).

Elektrokemijski proces provodi se pomoću elektrokemijskih ćelija s dva odjeljka, povezanih slanim mostom napravljenim od NaCl suspendiranog u želatini (slika 10.). Korištene elektrode su od nikla kao katoda i grafita kao anoda. Anoda zahtjeva korištenje

inertnih elektroda, odnosno elektroda izrađenih od grafita, zlata ili platine kako ne bi došlo do oksidacije anode.<sup>28</sup>

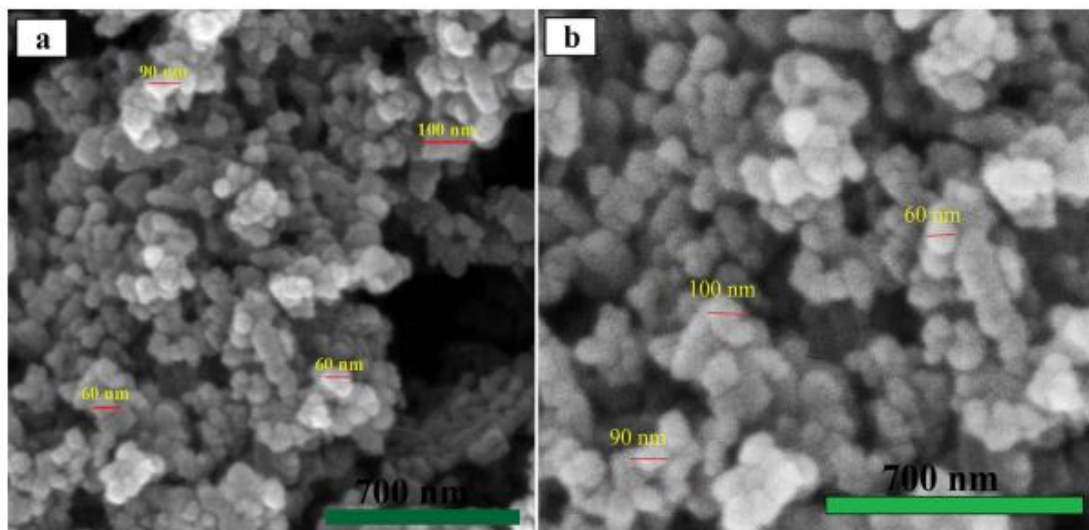


**Slika 10.** Elektrokemijski proces dobivanja  $Mg(OH)_2$ <sup>28</sup>

Ekspiriment se provodi pri stalnom naponu od 18 V, u vremenu trajanja 4 sata pri konstantnoj sobnoj temperaturi i pH vrijednosti. Dobiveni produkt se filtrira vakuumskim filtrom, zatim ispiru destiliranom vodom kako bi se uklonile nečistoće. Uzorak je potrebno osušiti pri 110°C, zatim kalcinirati pri 500°C u mufolnim pećima za proizvodnju MgO praha. Na taj način magnezijev hidroksid prelazi u nano magnezijev oksid.<sup>35</sup>

Razrijeđeni magnezijev hidroksid dobiven procesom elektrolize kalcinira se pri temperaturi od 500°C/4 h da bi se dobio magnezijev oksid čistoće od 91,21%.<sup>28</sup>

Dobiveni MgO proizveden iz morske vode (a) s koncentracijom  $Mg^{2+}$  od 0,16 mol/L, te MgO proizveden iz razrijeđene gorke morske vode (b) s koncentracijom  $Mg^{2+}$  od 0,557 mol/L imaju vrlo sličnu morfologiju čije su čestice kuglastog i kubičnog oblika s okruglim rubovima (slika 11.).<sup>28</sup>

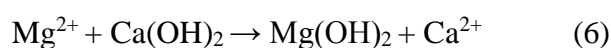
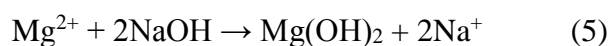


**Slika 11.** SEM mikrofotografije sintetiziranih uzoraka MgO.<sup>28</sup>

### 1.3.2. Precipitacija

Precipitacija ili taloženje je proces pretvorbe otopljene tvari u netopivu krutu tvar iz prezasićene otopine. Nastali talog naziva se precipitat. Upravo je precipitacija jedna od osnovnih metoda za izdvajanje magnezijeva oksida iz gorke morske vode. Magnezijev hidroksid prethodi stvaranju magnezijeva oksida, te se primjenjuje u farmaceutskoj industriji, pripremi elektroničkog materijala, pročišćavanja otpadnih voda i odsumporavanja gorivih plinova.

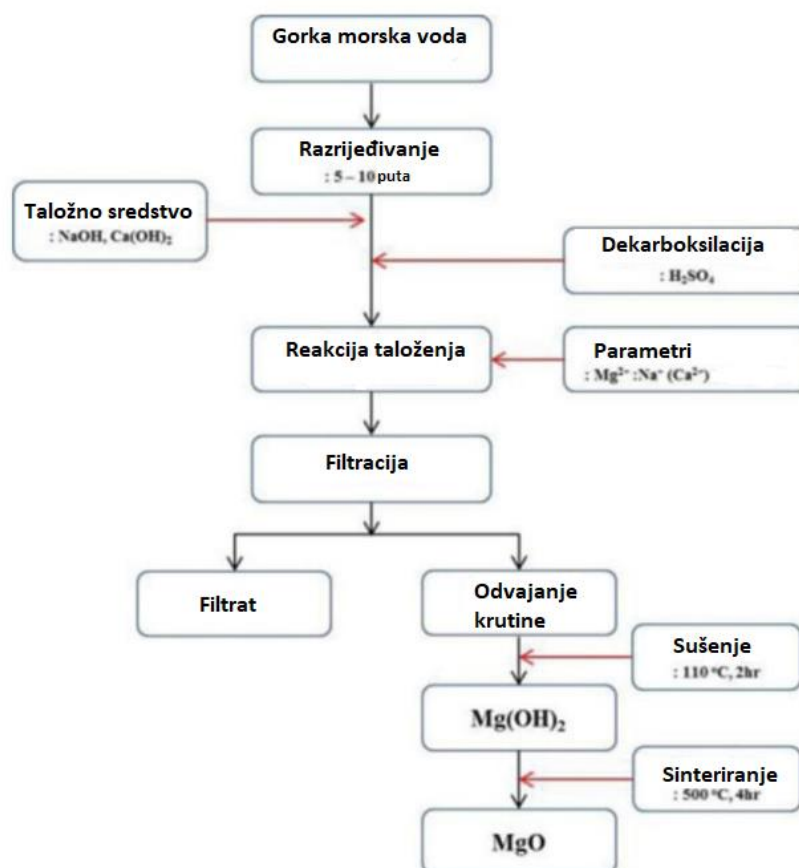
Metoda taloženja magnezijeva hidroksida prikazana je kemijskim reakcijama između iona magnezija i lužine, odnosno kaustične sode (5), vapnenca (6) i amonijeva hidroksida (7) reakcijama:<sup>35</sup>





Tijekom procesa kontroliraju se uvjeti procesa kao što su temperatura, tlak i protok tekućine kako bi se dobili nano kristali određene morfologije, veličine čestica, razine aglomeracije i kristalografske strukture. Kristali magnezijeva hidroksida mogu biti pločasti, štapićasti, igličasti, i oni se toplinskom obradom provode u nano čestice magnezijeva oksida.<sup>36</sup>

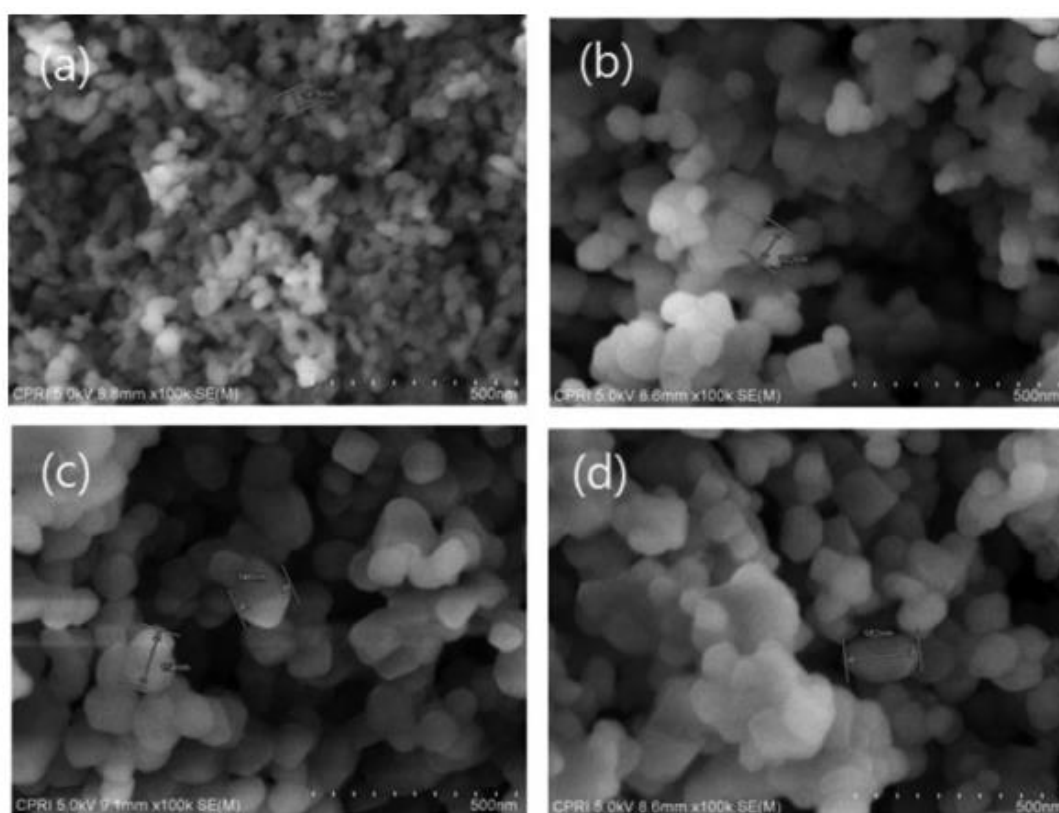
Najvažniji čimbenik prilikom taloženja magnezijeva hidroksida je molarni omjer  $Mg^{2+} : Na^+$  i  $Mg^{2+} : Ca^{2+}$  stoga je potrebno istražiti optimalni omjer za sintezu nano magnezijeva oksida. Sintetski postupak (slika 12.) provodi se na način da se uzorku gorke morske vode dodaje natrijev i kalcijev hidroksid kao taložno sredstvo, te sumporna kiselina koja se koristi za dekarboksilaciju. Dobiveni uzorak suši se 2 sata pri  $110^{\circ}C$ , zatim sinterira pri  $500^{\circ}C$  u trajanju od 4 sata u mufolnoj peći kako bi se kao konačni produkt proizveo prah magnezijeva hidroksida.<sup>35</sup>



**Slika 12.** Shematski prikaz procesa sinteze praha MgO.<sup>35</sup>

Kristali magnezijeva oksida sinterirani iz gorke morske vode imaju puno sadržanih nečistoća, stoga je potrebno korištenje kaustične sode u slučaju proizvodnje produkta visoke čistoće. Ispitivanja ukazuju<sup>35</sup> kada je omjer  $Mg^{2+} : Ca^{2+}$  od 1,6 sinteriran s NaOH, sadržaj MgO u prahu je od 98,6-99,4%. U omjeru  $Mg^{2+} : Ca^{2+}$  od 0,5-0,9 s  $Ca(OH)_2$ , sadržaj MgO je od 82,0-83,4%. Nakon ispiranja s deioniziranom vodom sadržaj MgO se povećao na 89,8-91,0%. Tijekom dekarboksilacije sumpornom kiselinom sadržaj  $Mg(OH)_2$  povećao se na 91,4-92,4%. Rezultati ukazuju da je NaOH učinkovitiji u odnosu na  $Ca(OH)_2$  za sadržaj  $Mg(OH)_2$ .<sup>35</sup>

Sinterirane čestice magnezijeva oksida dobivene iz razrijeđene gorke morske vode prikazane su na slici 13. SEM mikrofotografije čestica MgO daju uvid na utjecaj brzine rotacije (120, 200, 300 i 600 okr  $min^{-1}$ ) na oblik i veličinu čestica. Svi uzorci ukazuju na formiranje kuglastih i kubičnih oblika čestica sa zaobljenim rubovima. Također uočava se da povećanjem brzine rotacije dolazi do povećanja razine aglomeracije i do povećanja veličine čestica.<sup>35</sup>



**Slika 13.** SEM fotografija sintetiziranih uzoraka MgO pri različitim brzinama rotacije: a) 120 okr  $min^{-1}$ , b) 200 okr  $min^{-1}$ , c) 300 okr  $min^{-1}$  i d) 600 okr  $min^{-1}$ .<sup>35</sup>

### 1.3.3. Nove tehnike

U posljednja četiri desetljeća povećana je potražnja za magnezijem visoke čistoće što je rezultiralo pojavom novih tehnika proizvodnje magnezijeva oksida iz gorke morske vode. Magnezijev oksid visoke čistoće uglavnom se dobiva iz prirodnog magnezita, morske vode te gorke morske vode.

Fizikalna i kemijska svojstva magnezijevih ruda ograničavaju kvalitetu željenog proizvoda, stoga se sve više tehnologija okreće prema gorkoj morskoj vodi kao alternativnom izvoru magnezijeva oksida. Također u prilog tome ide i postojanost velikih solarnih postojenja, te je na taj način omogućeno ekonomično iskorištavanje ovog prirodnog resursa.<sup>14,28,37</sup>

Korištenjem različitih sredstava za taloženje kao što su NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub> iz morske vode taloži se magnezijev hidroksid ili magnezijev karbonat. Svi procesi taloženja magnezijeva oksida su vrlo slični, magnezijev hidroksid se taloži kao intermedijer, a razlikuju se samo po čistoći konačnog proizvoda. Prisutnost željeza, bora, aluminija negativno utječu na svojstva dobivenog magnezijeva oksida jer smanjuju čvrstoću vatrostralnog materijala.

Ispitivanja ukazuju na razvoj nove tehnike za proizvodnju vatrostralnog magnezijeva oksida iz gorke morske vode tj. razvijena je metoda heterogene precipitacije gdje se taloži magnezij u obliku dvostruke soli pomoću prikladnog taložnog reagensa. Pripremljena dvostruka sol se pretvara u magnezijev karbonat, koji daljnjim kalciniranjem daje magnezijev oksid.<sup>37</sup>

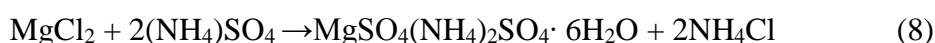
Nova tehnika dobivanja magnezijeva oksida iz gorke morske vode metodom dvostruke soli predstavlja jednostvnu tehniku proizvodnje magnezijeva oksida visoke čistoće, kakav zahtjeva vatrostralna industrija. S ciljem smanjenja nečistoća u konačnom produktu ova tehnika se smatra prikladnom alternativom za ekstrakciju magnezija kao dvostruke soli iz gorke morske vode. Razina nečistoća u glavnom produktu je smanjena jer bazični karbonati ne adsorbiraju nečistoće u tolikoj mjeri kao hidroksidi.<sup>37</sup>

Taloženje dvostruke soli magnezijeva i amonijeva sulfata provodi se postupkom dodavanja stehiometrijskog udjela amonijeva sulfata u gorku morsku vodu gustoće 29 °Bé. Dodatkom amonijeva sulfata u različitim omjerima u otopinu gorke morske vode

rezultira stvaranjem homogenih iona sulfata u cijeloj otopini nakon čega je istaloženu dvostruku sol potrebno ohladiti pri sobnoj temperaturi.

Istraživanja su usmjerena na pronalazak optimalnog omjera Mg : (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> za izdvajanje magnezija u obliku dvostruke soli. U omjeru 1:1 tj. Mg : (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> iskorištenje magnezija iz dvostruke soli je 96,53% dok pri omjeru magnezija i amonijeva sulfata 1:1,25 iskorištenje magnezija u dvostrukoj soli je 98,56%. Daljnjim povećanjem omjera iskorištenje magnezija se smanjuje te je gotovo isti kao kod omjera 1:1.<sup>37</sup>

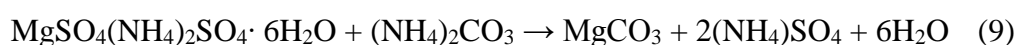
Taloženje dvostruke soli prikazano je reakcijom (8):



MgCl<sub>2</sub> – nalazi se u gorkoj morskoj vodi

Primjenom različitih taložnih sredstava, kao što su natrijev karbonat, kalijev karbonat, natrijev i kalijev bikarbonat i amonijev karbonat vrši se taloženje magnezijeva karbonata iz vodene otopine. Prisutnost kationa natrija i kalija u magnezijevu karbonatu se prenosi na konačni produkt kao onečišćenje, te na taj način smanjuje čvrstoću magnezijeva materijala. U cilju minimalizacije prisutnosti onečišćenja u produktu magnezijeva oksida, kao taložno sredstvo se koristi (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kako bi se istaložio magnezijev hidroksid visoke čistoće.<sup>37</sup>

Proces se provodi polaganim dodavanjem dvostruko otopljene soli i amonijevog karbonata prema reakciji (9):<sup>37</sup>



Dodatkom (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u suvišku povećava se koncentracija magnezija u magnezijevu karbonatu s 1:1 (prilikom čega je iskorištenje 54,72%) na omjer 1:2 s iskorištenjem od 76,38%. Kemijski sastav magnezijeva karbonata dobivenog metodom dvostruke soli ovisi o sastavu gorke morske vode. Glavna onečišćenja prisutna u produktu su najvećim dijelom kloridi s udjelom od 0,0398%, zatim aluminij s udjelom 0,0184%, te kalcij s udjelom od 0,0084%.<sup>37</sup> Ostala onečišćenja poput natrija, kalija, mangana, željeza, silicija su zastupljeni u jako malom postotku. Sadržaj bora i sulfata je gotovo zanemariv. Dokazano je da bazični karbonati nemaju onečišćenja u istoj mjeri kao hidroksidi.<sup>37</sup>

Procesom kalcinacije pri 1100°C dobiva se magnezijev oksida, a kemijski sastav prikazan je u tablici 6.<sup>37</sup>

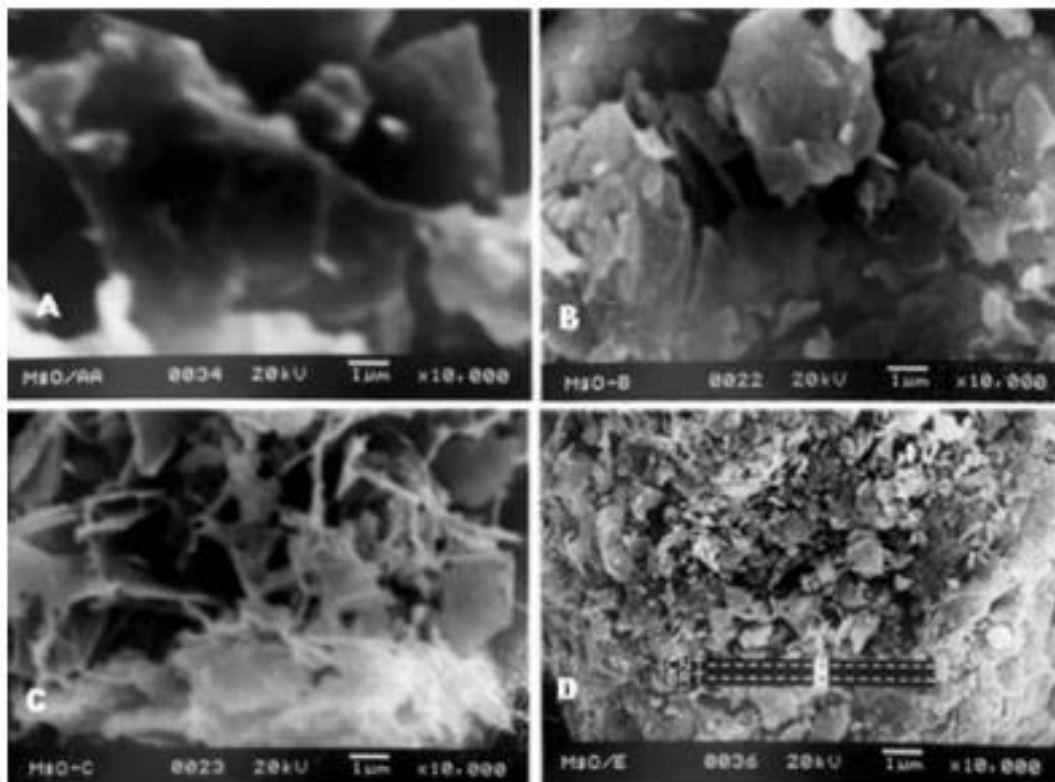
**Tablica 6.** Kemijski sastav MgO.<sup>37</sup>

Sastva	Pripremljeni MgO (%)
MgO	99,08
CaO	0,027
MnO <sub>2</sub>	0,002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,081
SiO <sub>2</sub>	0,008
Na <sub>2</sub> O	0,008
K <sub>2</sub> O	0,001
Cl	0,061
SO <sub>4</sub>	-
B	-

Ispitivanja ukazuju da primjena različitih temperatura kalciniranja (400 °C (a), 600 °C (b), 800 °C (c) i 1100 °C (d)) utječu na morfologiju čestica istaloženog magnezijeva karbonata (slika 14.).

Iz SEM mikrofotografije praha magnezijeva karbonata pri porastu temperature kalciniranja dolazi do smanjenja čestica magnezijeva karbonata, smanjenja poroznosti, površine i rastresitosti čestica (slika 14.).<sup>37</sup>

Specifična površina pri 400 °C iznosi 14,59 m<sup>2</sup>/g, a pri 1000 °C specifična površina je 11,50 m<sup>2</sup>/g. Do blagog povećanja specifične površine dolazi pri temperaturi 1100 °C, što je rezultat stvaranja MgO putem adsorpcije CO<sub>2</sub>.<sup>37</sup>



**Slika 14.** SEM mikrofotografija  $\text{MgCO}_3$  kalciniranog pri različitim temperaturama kalciniranja: 400 °C (a), 600 °C (b), 800 °C (c) i 1100 °C (d).<sup>37</sup>

## **2. RASPRAVA**

Solane, prilikom proizvodnje morske soli (NaCl) su izvor gorke morske vode koja predstavlja nusproizvod. Smatra se da za svaku tonu proizvedene morske soli iz solana zaostane oko jedan m<sup>3</sup> gorske morske vode.<sup>14</sup>

Gorka morska voda predstavlja koncentrirani oblik mnogih korisnih soli, a sadrži glavni elementi su kloridi, magnezij, sulfati, natrij, kalij i kalcijevi ioni, te ostale manje zastupljeni elementi kao što su brom, bor, kobalt, krom, željezo, mangan, nikal i antimoni.<sup>14</sup> Zbog njihove koncentracije (20-30 puta veće nego u svježoj morskoj vodi) gorka morska voda predstavlja alternativni izvor za proizvodnju magnezijeva oksida.<sup>14,28,37</sup>

Primjenom procesa elektrolize, precipitacije i kombiniranjem procesa (tablica 7.) s toplinskom obradom (kalcinacijom) moguće je dobiti magnezijev oksid iz gorke morske vode, a ujedno iskoristiti nusproizvod nastao u solanama.

Dobiveni magnezijev oksid ima visoku čistoću i pogodan je za primjenu u vatrostalnoj industriji. Primjenom ovih metoda postiže se minimalno ili nikakvo zbrinjavanje nusproizvoda nastalog u solanama.

**Tablica 7.** Metode eksploatacije minerala magnezija iz gorke morske vode.

Metoda	Dobiveni minerali
Elektroliza <sup>28</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>
Precipitacija <sup>35-37</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> , MgCO <sub>3</sub>
Kombinirani procesi <sup>14,23,35-37</sup>	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub>

Daljnja istraživanja usmjerena su na poboljšanje i optimiziranje procesa prikazanih u tablici 7. kao i inovaciji novih tehnika u cilju što većeg iskorištavanja i minimalnog zbrinjavanja gorke morske vode te dobivanja što čistijeg konačnog produkta MgO.



### **3. ZAKLJUČCI**

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Gorka morska voda (eng. *Sea Bittern*) predstavlja bogati izvor magnezija, što je čini obećavajućim izvorom za proizvodnju magnezijevih spojeva.
- Dobivanje magnezija/magnezijevog oksida iz gorke morske vode omogućeno je razvojem i usavršavanjem raznih postupaka kao što su elektroliza, precipitacija, toplinski procesi i kombinirani procesi.
- Nova tehnika dobivanja magnezijeva oksida iz gorke morske vode je metoda dvostruke soli koja predstavlja jednostavnu tehniku proizvodnje magnezijeva oksida visoke čistoće ( $\text{MgO} > 99\%$ ), kakav zahtjeva vatrostalna industrija.
- Ispitivanja se nastavljaju u cilju optimiziranja procesa i još bolju selektivnost prilikom dobivanja konačnog proizvoda  $\text{MgO}$  kao i drugih minerala iz gorke morske vode.

## **4. LITERATURA**

1. S. Kurajica, Rendgenska difrakcija na prahu, HDKI/FKIT, Zagreb, 2020.
2. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Magnezijev\\_oksid](https://hr.wikipedia.org/wiki/Magnezijev_oksid) (29.7.2022.)
3. J. Hornak, Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* **22** (2021), 12752.
4. V. Polshettiwar, B. Baruwati, R.S. Varma, Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **3** (2009) 728–736.
5. A. A. Pilarska, Ł. Klapiszewski, T. Jesionowski, Recent developments in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO: A review, *Powder Technology*, **319** (2017) 373-407.
6. C. B. Whitehead, S. Özkar, R. G. Finke, LaMer's 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model's Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data. *Chem. Mater.* **31** (2019) 7116–7132.
7. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
8. M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia*, Wiley, New York, 2006.
9. V. Sirota, V. Selemenev, M. Kovaleva, I. Pavlenko, K. Mamunin, V. Dokalov, M. Yapryntsev, Preparation of crystalline Mg(OH)<sub>2</sub> nanopowder from serpentinite mineral, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, **28** (2018) 499-503.
10. M. Z. Mubarak, C. A. Kurniawan, Synthesis of Magnesia Powder from East Java Dolomite through Leaching, Precipitation and Calcination, *Adv. Mater. Res.*, **1112** (2015) 550-554.
11. M. K. Haldar, C. Ghosh, A. Ghosh, Studies on Synthesis and Characterization of Magnesia Based Refractory Aggregates Developed from Indian Magnesite. *J. mater. sci. chem. eng.*, **2** (2014) 1-8.
12. A. G. Dickson, C. Goyet, *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, DOE (1994).
13. 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.

14. A. Y. Bagastyo, A. Z. Sinatria, A. D. Anggrainy, K. A. Affandi, S. W. T. Kartika, E. Nurhayati, Resource recovery and utilization of bittern wastewater from salt production: a review of recovery technologies and their potential applications, *Environ. Technol. Rev.*, **10:1** (2021) 295–322.
15. T. Ohira, O. Yamamoto, Correlation between antibacterial activity and crystallite size on ceramics, *Chem. Eng. Sci.* **68** (2012) 355–361.
16. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/> (22.8.2022.)
17. M. S. Stucke, A.S. Wronski, The effects of pressurization on the microstructure and mechanical properties of magnesium oxide, *J. Mater. Sci.* **9** (1974) 911–919.
18. A. Pilarska, E. Markiewicz, F. Ciesielczyk, T. Jesionowski, The influence of spray drying on dispersive and physicochemical properties of magnesium oxide, *Drying Technol.* **29** (2011) 1210–1218.
19. H. Li, Mingji Li, W. Guo, X. Wang, C. Ge, B. Yang, The effect of microstructure and crystal defect on electrochemical performances of MgO nanobelts, *Electrochim. Acta.* **123** (2014) 103–110.
20. J. D. Nowak, C. B. Crater, Forming contacts and grain boundaries between MgO nanoparticles, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 2408–2418.
21. N. E. Fouad, P. Thomasson, H. Knözinger, IR study of adsorption and reaction of methylbutynol on the surface of pure and modified MgO catalysts: Probing the catalyst surface basicity, *Appl. Catal. A* **194** (2000) 213–225.
22. E. H. H. Chow, F. C. Strobridge, T. Friscic, Mechanochemistry of magnesium oxide revisited: Facile derivatisation of pharmaceuticals, *Chem. Commun.* **46** (2010) 6368–6370.
23. P. Loganathan, G. Naidu and S. Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **3** (2017), 37–53.
24. S. Pribičević, L.J. Milosavljević, *Natrijum hlorid I, OSNOVI TEHNOLOGIJE*, Sodaso, Tuzla, 1975.
25. <https://emerkato.hr/blog/vjetrosolana-ramova.html> (22.8.2022.)
26. J. M. Wright, A. Colling, G. Bearman; *Sewater: its Composition, Properties and Behaviour (Second Edition)*, Butterworth Heinemann, Oxford, 1995., str. 14–15, 17, 29, 31–32

27. A. Cipollina, A. Misseri, A. Galia, O. Scialdone, G. D'Alì Staiti, G. Micale, "Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water", *Desalin. Water. Treat.*, **49** (2012), 390-403.
28. H. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. Mangapul Situmeang, S. Lasma Sagala, R. Bramawanto, A. Fatiqin, R. Nahrowi, M. Zuniati, Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method, *Inorg. Nano-Metal Chem.*, **50:8** (2022) 693-698.
29. R. Amdouni, Behaviour of trace elements during the natural evaporation of sea water: case of solar salt works of Sfax saline (S.E. of Tunisia). *Glob. NEST J.* **11** (2009) 96–105.
30. R. H. Dave, P. K. Ghosh, Enrichment of bromine in sea-bittern with recovery of other marine chemicals. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 2903–2907.
31. P. A. Davies, P. R. Knowles, Seawater bitters as a source of liquid desiccant for use in solar-cooled greenhouses, *Desalination*, **196** (2006) 266–279.
32. M. Grgičević, Precipitacija  $Mg(OH)_2$  iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
33. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektroliza> (28.8.2022.)
34. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m05/j03/index.html> (28.8.2022.)
35. J. W. Park, W. K. Lee, C. H. Lee, Preparation of Nano-Magnesium Oxide from Seawater Bittern Using Decarboxylation/Precipitation Method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **636** (2016) 142–148.
36. A. Alamdari, M.R. Rahimpour, N. Esfandiari, E. Nourafkan, Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern, *Chem. Eng. Proc.*, **47** (2008) 215-221.
37. N. Nayak, C. R. Panda, Refractory grade magnesia from bittern through double salt route, *Indian J. Chem. Technol.*, **24** (2017) 319-326.