

Morska voda - izvor broma

Džepina, Matea

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:167:168248>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**

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 – IZVOR BROMA

ZAVRŠNI RAD

MATEA DŽEPINA

Mat. br. 54

Split, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
STRUČNI STUDIJ ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

MORSKA VODA – IZVOR BROMA

ZAVRŠNI RAD

MATEA DŽEPINA

Mat. br. 54

Split, rujan 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY
MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

SEAWATER – SOURCE OF BROMINE

BACHELOR THESIS

MATEA DŽEPINA

Parent number: 54

Split, September 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski stručni studij, smjer: Zaštita i uporaba materijala

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: izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

Pomoć pri izradi:

MORSKA VODA – IZVOR BROMA

Matea Džepina, broj indeksa 54

Sažetak

Brom kao jedini tekući nemetal na sobnoj temperaturi jedan je od vrlo važnih osnovnih kemikalija u kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Brom je vrlo reaktivan i stoga se ne nalazi u prirodi u elementarnom stanju, već se nalazi u obliku topljivih soli u morskoj/oceanskoj vodi, slanim jezerima, podzemnim slanim vodama kao i u ugušćenim slanim vodama nakon procesa desalinizacije i/ili dobivanja natrijeva klorida. Stoga se izvori broma, u kojima je isti prisutan u obliku topljivih soli, mogu smatrati neograničenima. Svrha ovog završnog rada je prikazati proces dobivanja broma iz morske vode i ukazati na glavne stavke o kojima treba voditi računa pri tehnološkom procesu dobivanja na temelju pregleda literaturnih referenci. Pregledom literature može se ustanoviti da najviše korištena tehnika komercijalne ekstrakcije broma iz morske vode uključuje primjenu metode ispuhivanja zrakom i metodu destilacije vodenom parom.

Ključne riječi: morska voda, brom

Rad sadrži: 30 stranica, 23 slike, 2 tablice, 24 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Vanja Martinac – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek. – član
3. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – mentor

Datum obrane:

Rad je u tiskanom 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
Undergraduate professional study Materials Protection and Recycling

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

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

Mentor: Ph. D. Miroslav Labor –associate prof.

Technical assistance:

SEAWATER - SOURCE OF BROMINE

Matea Džepina, parent number 54

Abstract

Bromine, as the only liquid non-metal at room temperature, is one of the very important basic chemical raw materials in the chemical and pharmaceutical industry. Bromine is very reactive and cannot be found in nature in the free elemental state but is found in the form of soluble salts in sea/ocean water, salt lakes, and underground salt water as well as in concentrated salt water after the process of desalination and/or obtaining sodium chloride. The most widely used technique includes the air blow-out method and steam distillation. The purpose of this final paper is to show the process of obtaining bromine from sea water and to point out the main objectives that should be taken into account during the technological process of obtaining it based on a review of literature references. By reviewing the literature, it can be established that the most used technique for commercial extraction of bromine from seawater involves the application of the air blowing method and the steam distillation method.

Key words: seawater, bromine

Thesis contains: 30 pages, 23 figures, 2 tables, 24 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Vanja Martinac, Full prof.– chair perso
2. Ph. D. Mario Nikola Mužek, Assistant prof. – member
3. Ph. D. Miroslav Labor –Associate prof. – supervisor

Defence date: September

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Miroslava Labora tijekom srpnja 2022.

*Ovom prigodom željela bih se zahvaliti mom mentoru izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru na bezuvjetnoj pomoći prilikom pisanja završnog rada.
Veliko hvala mojoj obitelji na neizmjernoj podršci.*

Matea Džepina

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Pretražiti baze podataka te na temelju pregleda literaturnih referenci prikazati tehnološki proces dobivanja broma iz morske vode.

SAŽETAK

Brom kao jedini tekući nemetal na sobnoj temperaturi jedan je od vrlo važnih osnovnih kemikalija u kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Brom je vrlo reaktivan i stoga se ne nalazi u prirodi u elementarnom stanju, već se nalazi u obliku topljivih soli u morskoj/oceanskoj vodi, slanim jezerima, podzemnim slanim vodama, kao i u ugušćenim slanim vodama nakon procesa desalinizacije i/ili dobivanja natrijeva klorida. Stoga se izvori broma, u kojima je isti prisutan u obliku topljivih soli, mogu smatrati neograničenima. Svrha ovog završnog rada je prikazati proces dobivanja broma iz morske vode i ukazati na glavne stavke o kojima treba voditi računa pri tehnološkom procesu dobivanja na temelju pregleda literaturnih referenci. Pregledom literature može se ustanoviti da je najviše korištena tehnika komercijalne ekstrakcije broma iz morske vode uključuje primjenu metode ispuhivanja zrakom i metodu destilacije vodenom parom.

Ključne riječi: morska voda, brom

SUMMARY

Bromine, as the only liquid non-metal at room temperature, is one of the very important basic chemical raw materials in the chemical and pharmaceutical industry. Bromine is very reactive and cannot be found in nature in the free elemental state but is found in the form of soluble salts in sea/ocean water, salt lakes, and underground salt water as well as in concentrated salt water after the process of desalination and/or obtaining sodium chloride. The most widely used technique includes the air blow-out method and steam distillation. The purpose of this final paper is to show the process of obtaining bromine from sea water and to point out the main objectives that should be taken into account during the technological process of obtaining it based on a review of literature references. By reviewing the literature, it can be established that the most used technique for commercial extraction of bromine from seawater involves the application of the air blowing method and the steam distillation method.

Key words: seawater, bromine

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO.....	2
1.1. KEMIJSKI SASTAV MORSKE VODE.....	3
1.2. BROM IZ MORSKE VODE.....	7
1.3. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE BROMA IZ MORSKE VODE.....	12
1.4. UGUŠĆENA MORSKA VODA KAO IZVOR DOBIVANJA BROMA.....	20
2. RASPRAVA.....	23
3. ZAKLJUČCI.....	26
4. LITERATURA.....	28

UVOD

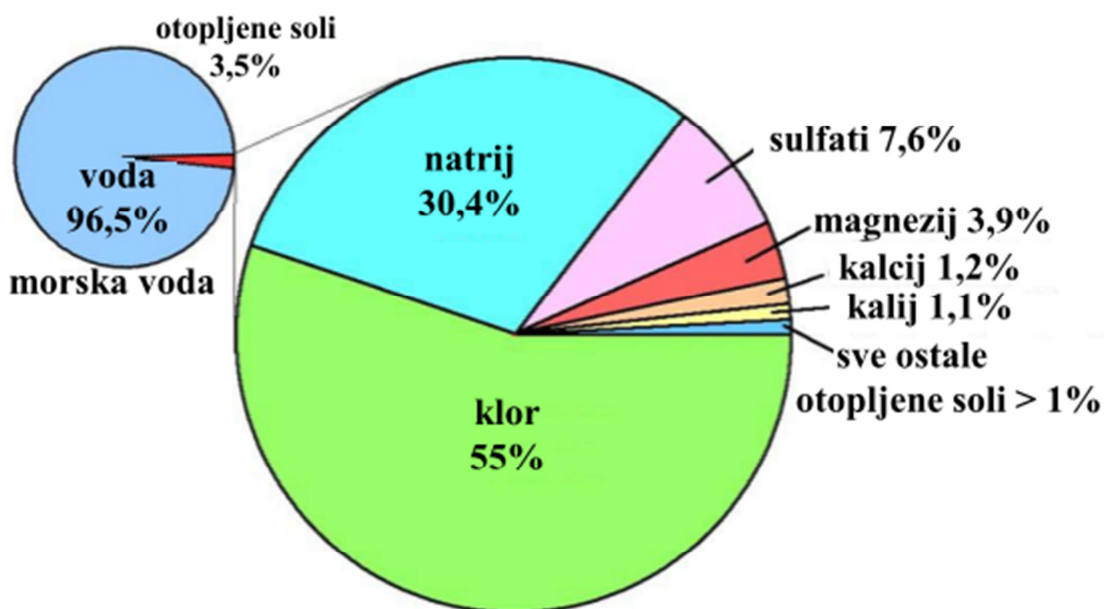
Brom je kemijski element atomskog broja 35 i atomske mase 79,904. Ime mu dolazi od grčke riječi "bromos" što znači *smrad*. U prirodi se ne javlja u elementarnom stanju već u obliku spojeva od kojih su najčešći bromidi. Brom je otkrio 1825. godine francuski kemičar Antoine-Jerome Balard u gorkom rasolu nakon taloženja soli iz voda slanih bara u blizini Montpelliera. Brom je izrazito morski element i u morskoj vodi nalazi se prvenstveno u obliku bromidnog, Br^- iona, u koncentraciji 65 mg/L (ili 65 ppm). Ukupna količina bromida u morima/oceanima iznosi $8,86 \cdot 10^{13}$ tona. Pri sobnoj temperaturi je gusta tamnocrveno smeđa tekućina. Br_2 plin se lako otapa u vodi i daje jaku, bromovodičnu kiselinu.

Primjena broma je vrlo široka i raznolika. Koristi se u organskoj naftnoj industriji (proizvodnja tekućina za bušenje), u farmaceutskoj industriji (lijekovi i farmaceutski proizvodi), tekstilnoj industriji (za izbjeljivanje), fotografskoj industriji (kemikalije za fototehniku), upotrebljava se za proizvodnju etilenbromida koji se dodaje antidetonatorskoj smjesi za pogonsko gorivo u motorima s unutrašnjim sagorijevanjem, kao sredstvo za gašenje požara (usporivači plamena), sredstva za obradu voda u bazenima za plivanje, kao insekticidno sredstvo (BrCH_3). Primjena broma najviše je zastupljena u sredstvima za gašenje požara (44%), u proizvodnji tekućina za bušenje (21%), kao sredstvo za obradu voda (11%), za proizvodnju pesticida (4%) i ostalo (20%). Glavni cilj ovog završnog rad je pregledom literaturnih referenci proučiti i prikazati tehnološki proces dobivanja broma iz morske vode.

1. OPĆI DIO

1.1. KEMIJSKI SASTAV MORSKE VODE

Morska voda predstavlja mješavinu od 96,5% čiste vode (H₂O), te 3,5% drugih sastojaka, kao što su: soli, otopljeni plinovi, organske tvari te neotopljene čestice. Sadržaj otopljenih plinova u morskoj vodi ne ulazi u kemijski sastav morske vode. Na slici 1.1. prikazani su otopljeni konstituenti u morskoj vodi.¹



Slika 1.1. Otopljeni konstituenti u morskoj vodi¹

Konstituenti u morskoj vodi²⁻⁵ dijele se u tri glavne skupine i to:

- makrokonstituente (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Sr²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Br⁻, H₃BO₄⁻, F⁻, kojima je koncentracija veća od 1 ppm)
- mikrokonstituente (Li⁺, Rb⁺, ZnOH⁺, Ti(OH)₄, I⁻ i dr., koncentracija im je do 10⁻³ ppm) te
- elemente u tragovima (BeOH⁺, AuCl₂⁻, In(OH)₂⁺ i dr., a koncentracija im je manja od 10⁻³ ppm).

Makrokonstituenti u morskoj vodi čine 99,9% otopljenih tvari i to su elementi koji značajno doprinose ukupnom salinitetu morske vode. To su ujedno i konzervativni elementi jer njihovi omjeri (Na^+/Cl^- ; K^+/Cl^- ; $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$) ostaju konstantni bez obzira na lokalne promjene saliniteta. Ovi konstituenti pokoravaju se tzv. Marcetovom principu konstantnosti proporcija.

Kemijski sastav morske vode je konstantan, bez obzira što se količina otopljenih soli mijenja od mjesta do mjesta, npr.

- Baltičko more: 18 000 mg /L,
- Sredozemno more: 42 000 mg/L,
- Crveno more: 52 000 mg/L.

Zahvaljujući morskim strujama, utjecaju valova, plime i oseke, vertikalnim i horizontalnim procesima miješnja morska odnosno oceanska voda je u neprestanom kretanju što omogućava izmiješanost cjelokupne mase morske vode tijekom geoloških razdoblja i konstantnost njenog sastava u ovisnosti o lokalitetu i po dubini. Morska voda je po sastavu vrlo složen sustav, odnosno otopina, čiji je prosječni sastav⁶ dan u tablici 1.1.

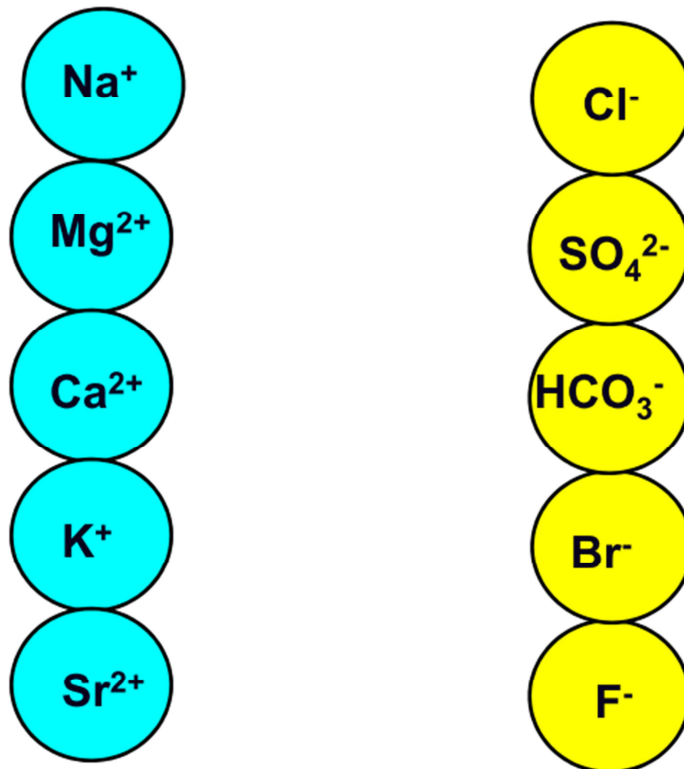
Tablica 1.1. Srednja koncentracija glavnih iona u morskoj vodi pri salinitetu 36 ‰ i mas. % od ukupno prisutnih soli⁶

ioni	ppm	mas. % od ukupno prisutnih soli
Cl^-	19810,8	55,03
Na^+	11019,60	30,61
SO_4^{2-}	2764,8	7,68
Mg^{2+}	1328,4	3,69
Ca^{2+}	417,6	1,16
K^+	417,6	1,16
HCO_3^-	147,6	0,41
Br^-	68,4	0,19
H_3BO_3	25,2	0,07
Sr^{2+}	14,4	0,04
ukupno	36000	100

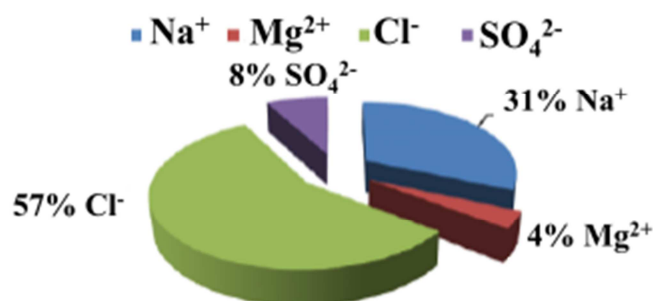
Sadržaj soli² u morskoj vodi (salinitet) izražava se u gramima po kg morske vode (g/kg) ili dio na tisuću (‰) ili praktičnom skalom saliniteta (**engl. Practical Salinity Units** – PSU). Promili i PSU jedinice su istoznačnice. Otopljene soli prisutne su u obliku iona

(aniona i kationa) ili grupa iona. Šest od njih čini više od 99% ukupno otopljenih soli u morskoj vodi, a to su kationi: natrij (Na^+), magnezij (Mg^{2+}), kalcij (Ca^{2+}), kalij (K^+) te anioni: kloridi (Cl^-) i sulfati (SO_4^{2-}). Iz tablice 1.1. je uočljivo da natrijevi i kloridni ioni čine oko 86% ukupno otopljenih soli u morskoj vodi.

Glavni ioni koji se nalaze u morskoj vodi prikazani su na slici 1.2, dok su njihovi omjeri koncentracija⁷ (mas.%) prikazani na slici 1.3.



Slika 1.2. Glavni sastojci morske vode

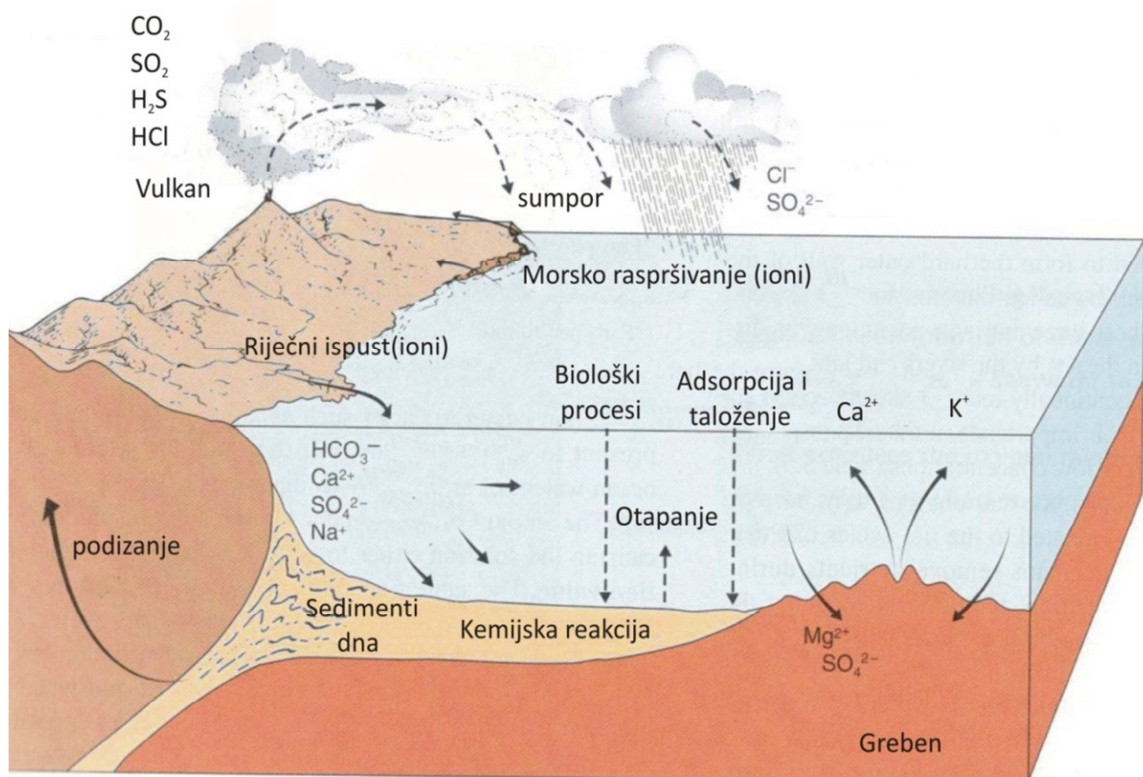


Slika 1.3. Omjeri koncentracija⁷ (mas.%) glavnih iona u morskoj vodi

Dakle, iako se salinitet mijenja od mjesta do mjesta, omjer između količina glavnih iona u morskoj/oceanskoj vodi je približno uvijek konstantan, tj. glavni ioni su jednoliko izmiješani. Navedeno utječe na stalnost sastava morske vode što ima krajnje važne implikacije za eksploatacijom mineralnih sirovina iz morske vode.

Glavni ioni koji su prisutni u puno manjim koncentracijama, a čija se koncentracija značajno mijenja uslijed bioloških i kemijskih reakcija koje se dešavaju u morskoj/oceanskoj vodi nazivaju se nekonzervativnim elementima. Podvrgnuti su procesima uklanjanja te se nazivaju pometeni (**engl. scavenged**) elementi (Al, Bi, Ce, Co, Hg, Mn, Pb, Sn, Te, Th), kojima koncentracija s dubinom opada i reciklirani (**engl. recycled**) elementi (Cu, Fe, Gd, Ge, Pt, Se, Si, Sr, V, Yb, Zn) kojima koncentracija s dubinom raste, a nazivaju se i biolimitirajućim elementima jer ih koriste biljke i životinje u svojim metaboličkim procesima.

Kationi (Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+) u more dopijevaju putem rijeka i oborina, dok su anioni (CO_3^{2-} , Cl^- , Br^- , $H_2BO_3^-$, SO_4^{2-}) vulkanskog podrijetla. Proces² koji reguliraju i utječu na raspodjelu glavnih iona u morskoj vodi prikazani su na slici 1.4.



Slika 1.4. Fizikalni, kemijski, geološki i biološki procesi koji reguliraju glavne konstituente u morskoj vodi²

Morska voda je lagano alkalna s pH između 7,8 i 8,3. Zahvaljujući utjecaju karbonatnog ciklusa morska voda je pufer otopina. Ravnotežne reakcije između CO₂ iz atmosfere i morske vode su sljedeće:



Kad je ravnoteža s atmosferom postignuta, oko 87% karbonatnih iona je prisutno u obliku hidogenkarbonata, a ostatak je u obliku karbonata.

U tablici 1.2 prikazane su otopljene tvari na 1000 tona morske vode koje se danas, a i u budućnosti mogu ekonomski eksploatirati iz morske vode, te je ista neiscrpni depozit i atraktivni izvor bitnih mineralnih sirovina.

Tablica 1.2. Potencijalne vrijednosti otopljenih tvari u morskoj vodi⁴

	Ukupna količina u oceanima / t
Cl	$2,57 \cdot 10^{16}$
Na	$1,42 \cdot 10^{16}$
Mg	$1,71 \cdot 10^{15}$
K	$5,02 \cdot 10^{14}$
Br ₂	$8,86 \cdot 10^{13}$
B	$5,82 \cdot 10^{12}$
U	$4,23 \cdot 10^9$

1.2. BROM IZ MORSKE VODE

Brom se prvenstveno nalazi u morskoj vodi, površinskim i podzemnim slanim vodama (**engl. brine**) te slanim jezerima u obliku bromidnog, Br⁻, iona. Sadržaj broma je 65 ppm u morskoj vodi; 2000-4800 ppm u podzemnim vodama u Americi, 5000 ppm u slanoj

vodi Mrtvog mora (Izrael) te 200-300 ppm u podzemnim slanim vodama u Kini (Bohai, Weifang).

Brom je stoga nazvan „morskim“ elementom (**engl. marine elements**) i vrlo je važna industrijska sirovina.

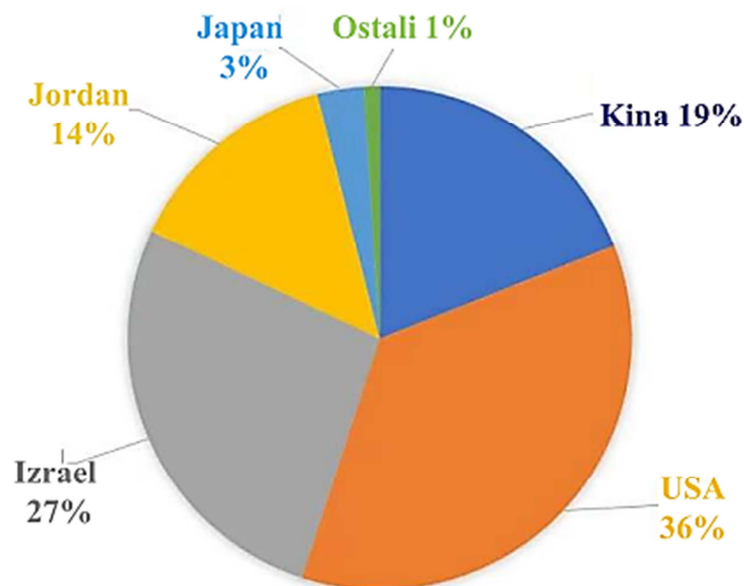
Morske gorke vode (**engl. bittern**), nastale nakon kristalizacije soli iz morske vode, vrlo su bogate bromidima i također čine dobru sirovinu za proizvodnju broma. Koncentracija bromida u morskoj gorkoj vodi je 2,2 g broma/L morske vode.

Brom je prvi element koji se ekstrahirao iz morske vode 1926 godine u Kaliforniji, nakon izdvajanja natrijeva klorida solarnim isparavanjem.

Iznalaženje pogodne lokacije na kojoj bi se izgradilo postrojenje za ekstrakciju broma iz morske vode treba zadovoljiti sljedeće karakteristike:

- morska voda na datoj lokaciji treba biti visokog i konstantnog saliniteta,
- mora biti relativno visoke temperature od 60 °C, te
- ne smije biti onečišćena organskim nečistoćama koje bi nepotrebno trošile klor.

Tri su glavna područja (slika 1.5) proizvodnje broma: Sjeverna Amerika (USA), srednji istok (Izrael i Jordan) te Azija/Istočna Azija (Kina i Japan).⁸



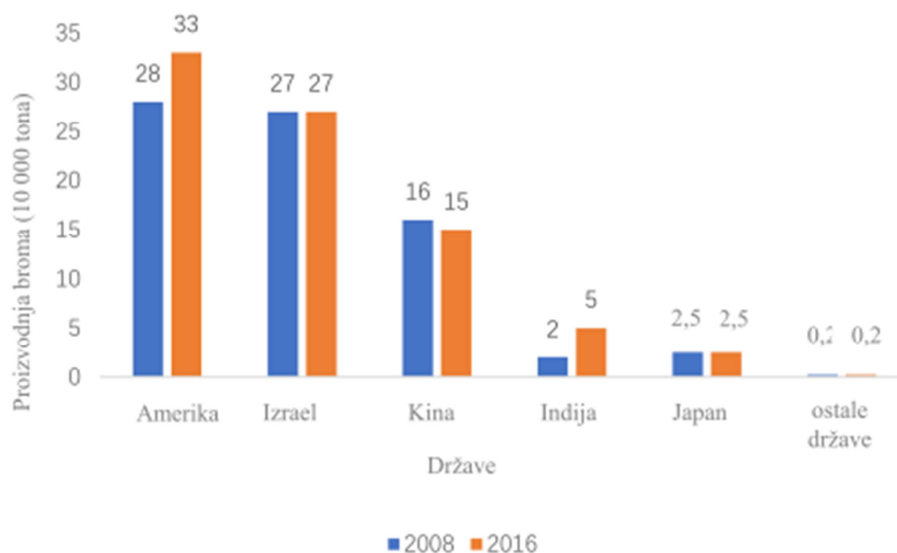
Slika 1.5. Glavni proizvođači broma⁸

Najveći proizvođači broma⁸ su Sjedinjene države i Izrael, koji su u 2021. godini proizveli više od 550 000 t/god.

Vodeće svjetske kompanije za proizvodnju broma, koje čine 70% ukupnog kapaciteta proizvodnje broma, danas su: Israel Chemicals Ltd (ICL) te Jordan Bromine Co. (JBC) koje koriste slanu vodu Mrtvog mora; kao i Albemarle Corp te Chemtura Corp koje koriste slane izvore u USA (Arkansans).

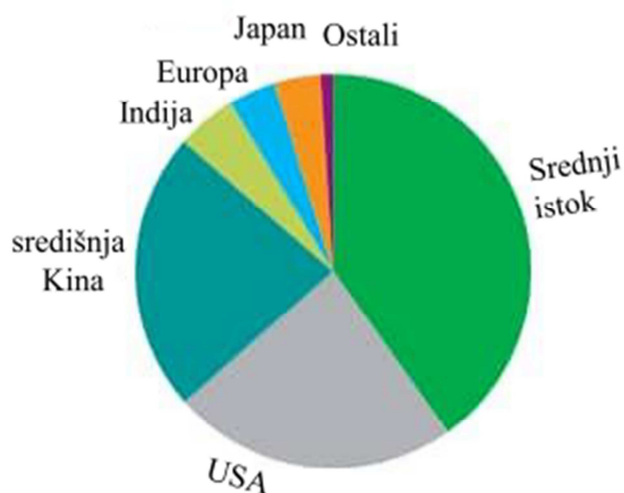
Lanxess Corp. (Njemačka) 2016. godine preuzela je posao povezan s kompanijom Chemtura u proizvodnji elementarnog broma i usporivača plamena koji sadrže brom.

Svjetska proizvodnja broma⁹ 2008. i 2016. godine prikazana je na slici 1.6.



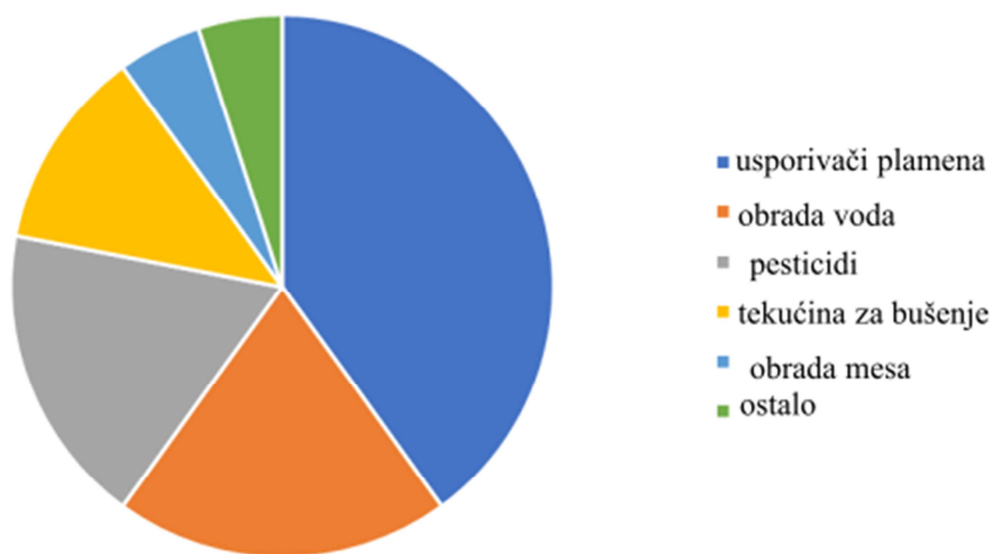
Slika 1.6. Svjetska proizvodnja broma 2008. i 2016. godine⁹

Glavni potrošači broma¹⁰ u svijetu u 2021. godini prikazani su na slici 1.7.



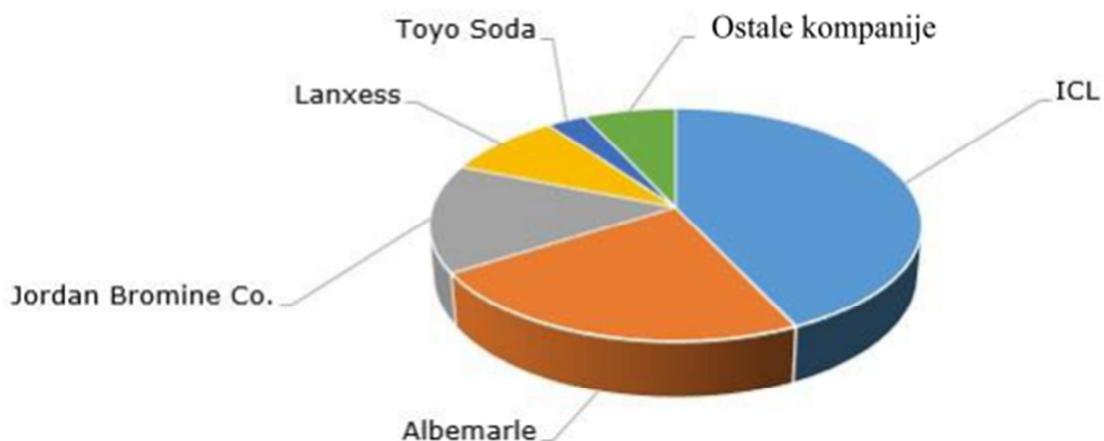
Slika 1.7. Glavni potrošači broma u svijetu¹⁰

Globalna primjena potrošnje broma (slika 1.8)¹¹ u svijetu 2021. godine zastupljena je najvećim dijelom za proizvodnju sredstava za gašenje požara (usporivači plamena), u obradi voda, u proizvodnji pesticida, u proizvodnji tekućina za bušenje u organskoj naftnoj industriji, mesnoj industriji i dr.



Slika 1.8. Globalna primjena potrošnje broma 2021. godine¹¹

Ključne svjetske kompanije u proizvodnji usporivača plamena na bazi broma¹² prikazane su na slici 1.9.



Slika 1.9. Ključne kompanije u proizvodnji usporivača plamena na bazi broma¹²

Vodeće kompanije u industrijskoj proizvodnji broma (2019. godine) su: Israel Chem Limited – ICL, Albermale Corp USA, Lanxess Corp Njemačka, Tosoh Corp Japan, Tata Chem Limited Indija, Gulf Resources Inc Kina, Tetra Techn inc USA.

Procjena i trend rasta tržišta broma¹³ za razdoblje od 2020. do 2025. godine prikazan je na slici 1.10.



Slika 1.10. Procjena i trend rasta tržišta broma (2020.-2025.)¹³

Sve veća globalna kriza za pitkom vodom i korištenje morske/oceanske vode u svrhu desalinizacije ostavlja velike količine otpadne koncentrirane morske vode koju je zbog zaštite okoliša potrebno zbrinuti, a koja također predstavlja i potencijalni izvor mineralnih sirovina.¹⁴ Navedene otpadne morske/oceanske vode koje u sebi sadrže i više od 2,5 g/L bromida postaju na taj način polazna sirovina za dobivanje broma.

1.3. TEHNOLOŠKI PROCES PROIZVODNJE BROMA IZ MORSKE VODE

Sadržaj bromidnih iona u morskoj vodi je relativno malen, te se ne može provesti izravna destilacija morske vode u svrhu dobivanja tekućeg broma. Da bi se provela ekstrakcija broma iz morske vode¹⁵ brom se mora koncentrirati, tj. moraju se provesti procesi ispuhivanja zrakom, apsorpcije sa SO₂ te proces oksidacije. Ovi procesi upuhivanja zraka, apsorpcija SO₂ i kloriranje doprinose povećanju koncentracije broma. Glavni trošak odnosi se na proces ispuhivanja broma zrakom. Stoga kontroliranje omjera koncentrirane morske vode i kiseline i kloriranja u procesu ispuhivanja (*engl. blowing out*) te sadržaj broma u apsorbirajućoj tekućini može igrati odlučujuću ulogu u cijeni broma.

Ekstrakcija broma^{9,14-20} iz morske vode uključuje sljedeće procese:

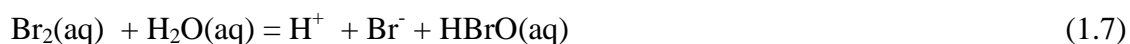
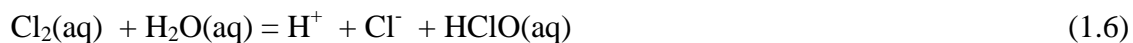
- Oksidaciju Br⁻ iona u Br₂
- Uklanjanje Br₂ para
- Redukcija Br₂ u HBr kiselinu
- Oksidacija HBr kiseline u Br₂

Tehnološki proces¹⁴⁻²⁰ može se podijeliti u pet faza:

- Zakiseljavanje sa sumpornom kiselinom
- Upuhivanje Cl₂ plina u zakiseljenu morsku vodu
- Ispuhivanje nastalog Br₂ u protustruji sa zrakom
- Dodatak SO₂ u apsorpcijskom dijelu tornja
- Destilacija s vodenom parom u destilacijskoj koloni, uz dodatak Cl₂

Morska voda je alkalna (pH = 8,2) te ukoliko se pH ne smanji prije oksidacije bromida, oboje i dodani Cl₂ plin i nastali Br₂ mogu lako hidrolizirati u slanoj vodi pri tim uvjetima. Hidroliza će uzrokovati gubitak klora u obliku hipokloritne kiseline, HClO, te

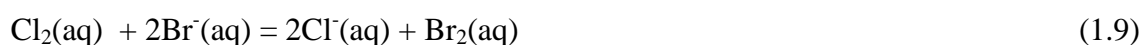
broma u obliku hipobromitne kiseline, HBrO i drugih oksida prema sljedećim reakcijama:



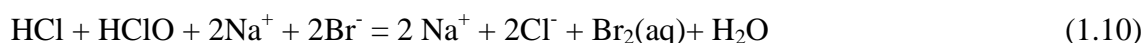
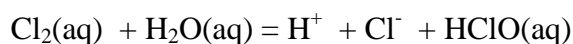
Stoga se obavlja proces zakiseljavanja morske vode sumpornom kiselinom, H_2SO_4 , u svrhu smanjenja i stabilizacije pH morske vode. Ukoliko je pH vrijednost veća od 4,0 hidroliza broma se pojačava što utječe na brzinu ekstrakcije. Ako se koncentracija H^+ u morskoj vodi poboljša, tj. smanji njena pH vrijednost, tada se može inhibirati hidroliza broma, što je i svrha procesa zakiseljavanja. Međutim, ukoliko je pH slane vode prenizak ($\text{pH} < 3,0$), potrošnja H_2SO_4 se povećava za više od 50%, ali se brzina oksidacije ne poboljšava značajno, što povećava troškove proizvodnje.

Dakle, potrebno je točno kontrolirati pH vrijednost morske vode i stabilizirati ga na vrijednost 3,2 do 3,5 kako bi se izvršila oksidacija Br^- u Br_2 i spriječila reakcija hidrolize.

Upuhivanjem Cl_2 plina u zakiseljenu morsku vodu dolazi do kemijske reakcije oksidacije bromida u elementarni brom. Klor je jako oksidacijsko sredstvo koje oksidira Br^- ion u Br_2 , a sam se reducira do Cl^- iona prema redoks reakciji:



Proces djelovanja klora može se prikazati i na sljedeći način:

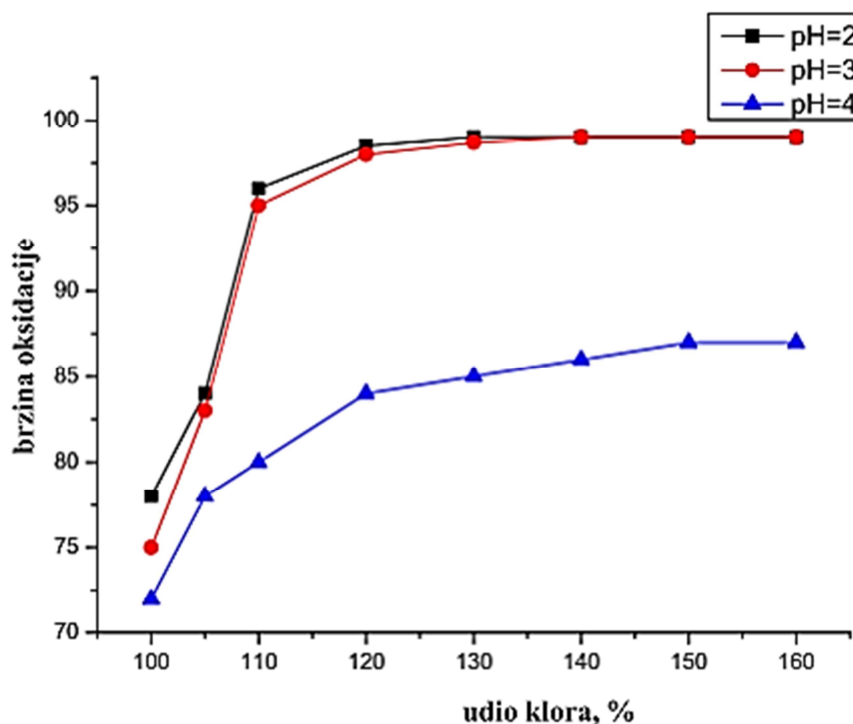


Ako je količina dodanog Cl_2 nedovoljna u procesu oksidacije Br^- iona u morskoj vodi, isti se ne može oksidirati u Br_2 i brzina oksidacije je niska.

U proizvodnom procesu¹⁵, potrebno je dodati 0,433 g Cl_2 za oksidaciju 1 kg Br_2 .

Utjecaj pH morske vode na izdvajanje Br_2 tijekom reakcije oksidacije klorom¹⁶ prikazana je na slici 1.11.

Tijekom procesa kemijske reakcije nastanka Br_2 temperatura je važan čimbenik koji utječe na brzinu reakcije, tj. utječe na proces desorpcije broma. Kada se temperatura smanji, ravnotežni tlak para se smanjuje, pokretačka sila prijenosa mase se također smanjuje pa se u skladu s tim i brzina nastajanja broma smanjuje. Potrebno je postići pravilan omjer između brzine upuhivanja zraka u morsku vodu i omjera plin-kapljevina. Ovisnost brzine ispuhivanja broma iz morske vode i omjera plin-kapljevina pri različitim temperaturama¹⁶ prikazana je na slici 1.12.

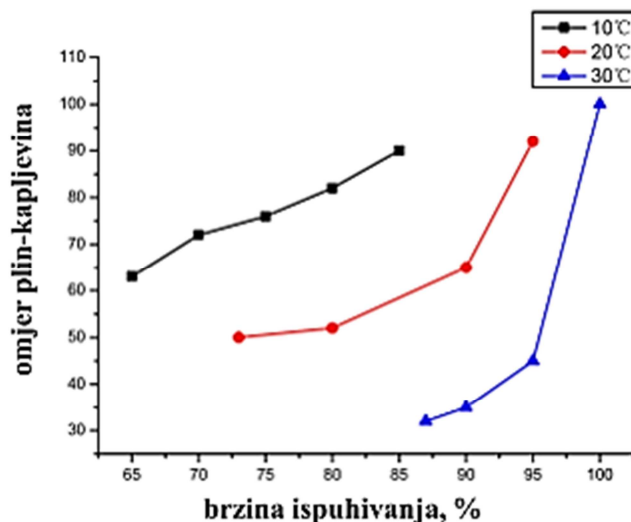


Slika 1.11. Ovisnost brzine oksidacije o udjelu klora pri različitim pH vrijednostima morske vode¹⁶

Cl_2 kao oksidans ima jaču oksidacijsku sposobnost u kiselim uvjetima, tj. uz niži pH otopine. Iz dijagrama je vidljivo da je uz pH morske vode 4,0 oksidacija broma oko 86%. Pri nižim pH vrijednostima (pH = 2 i/ili 3) brom u otopini je potpuno prisutan u molekularnom stanju, tj. kao Br_2 .

Omjer dodavanja klora¹⁶ obično se održava u granicama 110% do 125% u metodi propuhivanja zraka, tj. dodaje se u suvišku. Na taj način može se postići optimalni stupanj pretvorbe od 98%.

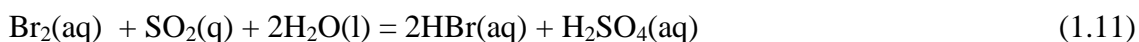
Morska voda nakon redoks reakcije cijevima se dovodi na vrh tornja za propuhivanje (engl. *Blowing Out Tower – BOT*), a u protustruji se velika količina zraka uvodi na dno tornja. Brom je lako isparljiv te se iz reakcijske smjese otpuhuje zrakom velikim ventilatorima. Zbog ravnoteže tlaka para, brzina ispuhivanja broma zrakom raste s porastom temperature morske vode (slika 1.12)¹⁶.



Slika 1.12. Ovisnost brzine ispuhivanja broma iz morske vode i omjera plin-kapljevina pri različitim temperaturama¹⁶

Dakle, brom se ekstrahira upuhivanjem zraka u slanu otopinu niske koncentracije, a pH vrijednost zakiseljavanja morske vode se kontrolira na oko 3,5.

Koncentracija Br₂ plina je vrlo mala da nastane tekući brom. Zrak koji sadrži veliku količinu slobodnog Br₂ uvodi se u apsorpcijski dio tornja u koji se ubrizgava SO₂ i svježa H₂O te dolazi do reakcije redukcije Br₂ u bromovodičnu kiselinu, HBr, prema reakciji:



U ovom procesu, Br₂, SO₂ i dodana voda u apsorpcijskom tornju se temeljito miješaju, a SO₂ se koristi kao redukcijsko sredstvo za pretvorbu Br₂ u HBr. Kemijske reakcije odvijaju se na sljedeći način:



Ako je količina dodanog SO₂ premala, apsorpcija Br₂ se ne postiže u potpunosti i stoga se ne može potpuno reducirati. Ako je dodani SO₂ veći od potrebne količine, SO₂ se ne može u potpunosti iskoristiti, što će dovesti do visokih troškova. Stoga kontrola pravovremenog dodavanja SO₂ treba biti riješena.

Dodavanjem svježje vode nastaje fino raspršena smjesa kiselina u obliku magle. Bromovodična i sumporna kiselina uklanjaju se iz zraka prolaženjem magle kroz sloj staklenih vlakana (*Absorber packing*), uzrokujući da se kiseline kondenziraju (**engl. Primary Acid Liquor - PAL**).

U procesu ispuhivanja¹⁷ i apsorpcijskom procesu, sadržaj broma u morskoj vodi, koji se kreće od 60 do 65 g/m³, se koncentrira za 2000 do 4000 puta.

Nastala bromovodična kiselina izlazi iz tornja te se prebacuje u kolonu za destilaciju vodenom parom (**engl. Steaming Out Tower – SOT**), gdje se obavlja oksidacija HBr u Br₂. Oksidacija se obavlja dodatkom Cl₂ koji se pumpa s dna kolone, prema redoks reakciji:

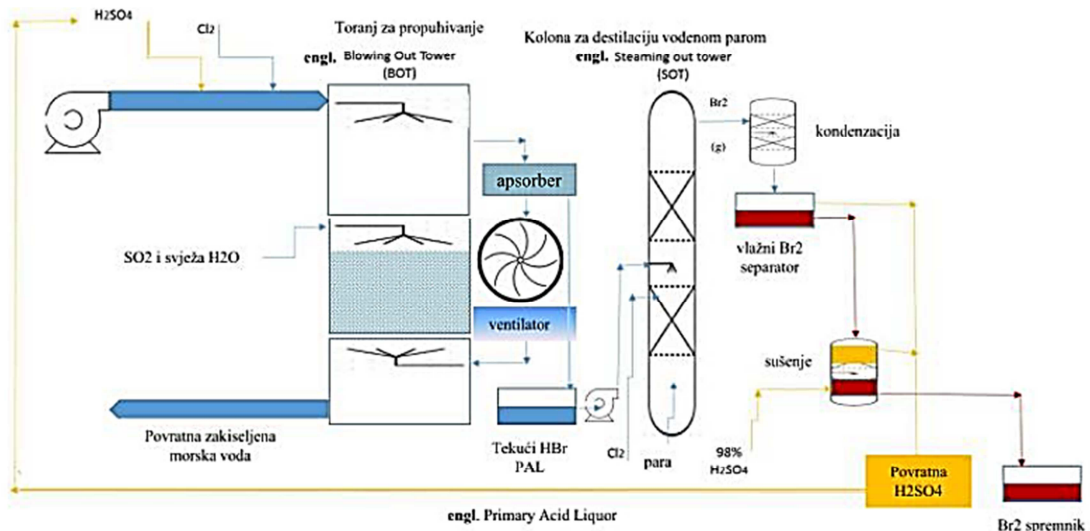


Nastali Br₂ plin s vrha kolone se odvodi na daljnju obradu. Pri temperaturnim uvjetima u kondenzatoru bromne pare se kondenziraju. Tekuća faza koja sadrži klor i vodu s tekućim bromom odvodi se u separator. Brom koji se dobije nakon odvajanja u separatoru nije potpuno čist (sadrži klor i vodu). Preostala voda uklanja se postupkom sušenja, kao što je obrada mokrog broma s koncentriranom sumpornom kiselinom.

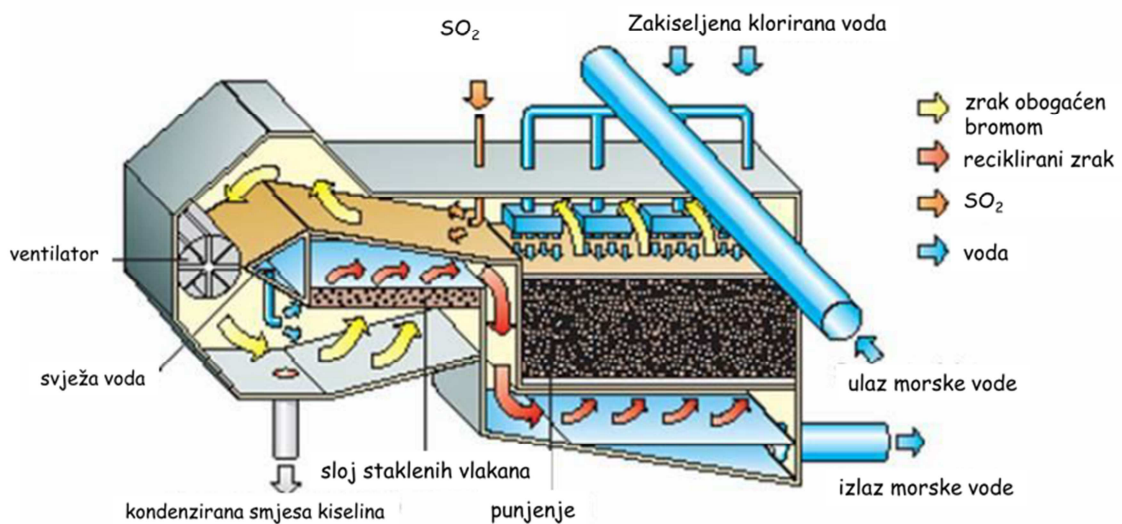
U cijelom procesu ekstrakcije broma iz morske vode, dodana količina H₂SO₄ u zakiseljavanju slane vode, dodana količina Cl₂ tijekom oksidacije slane vode i dodana

količina SO_2 tijekom faze apsorpcije ključni su parametri za određivanje produktivnosti nastanka broma.

Shematski prikaz¹⁸ tehnološkog procesa dobivanja broma iz morske vode prikazan je na slici 1.13, a unutrašnji izgled tornja za propuhivanje¹⁸ prikazan je na slici 1.14.

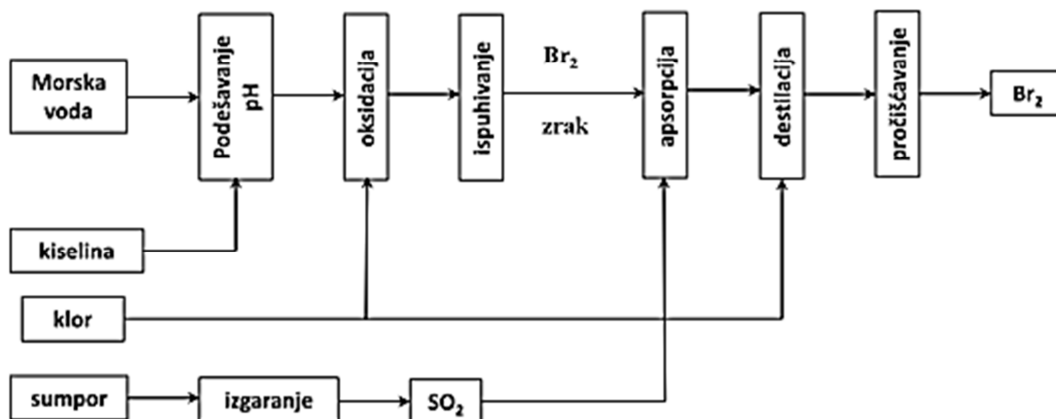


Slika 1.13. Shematski prikaz tehnološkog procesa dobivanje broma iz morske vode¹⁸



Slika 1.14. Unutrašnji izgled tornja za propuhivanje¹⁸

Jednostavna blok shema procesa¹⁷ uz apsorpciju SO_2 može se prikazati na slici 1.15.



Slika 1.15. Blok shema procesa uz apsorpciju SO_2



Slika 1.16. Spremnici za skladištenje broma u postrojenju²⁰

Dobiveni tekući Br_2 skladišti se u postrojenju u odgovarajuće zatvorene tankove (slika 1.16)²⁰ sa staklenom oblogom koji su zaštićeni apsorpcijskim sustavom za neutralizaciju viška broma ukoliko se pojavi. Da bi se spriječio eventualni preljev tekućeg broma u okoliš oko tankova su izgrađeni niski betonski zidovi.

Transport tekućeg broma²⁰ odvija se na siguran način u čeličnim tankovima, volumena od 8000 L sa staklenom oblogom, prema međunarodnoj UN regulativi za prijevoz opasnih tvari (slika 1.17).



Slika 1.17. Tank za prijevoz tekućeg broma²⁰

1.4. UGUŠĆENA MORSKA VODA KAO IZVOR DOBIVANJA BROMA

Uz prekomjerno iskorištavanje podzemnih slanih voda, iscrpljivanjem resursa i rastućom cijenom ponude i potražnje na tržištu broma, pojedine zemlje, među kojima prednjači Kina, počele su koristiti alternativne izvore za dobivanje broma, kao što su gorke slane vode dobivene nakon izdvajanja soli i/ili nakon desalinizacije morske vode u svrhu dobivanja pitke vode. Slanu vodu potrebno je zagrijati na oko 90 °C.

Nakon izdvajanja soli²¹ zaostala gorka voda sadrži povećanu koncentraciju bromida u granicama od 2,5 do 4 g/L, dok nakon desalinizacije morske vode¹⁴ zaostala ugušćena morska voda sadrži više od 3,84 g/L.

Obrada ovih slanih voda (**engl. brine**) dijeli se u dva pravca:

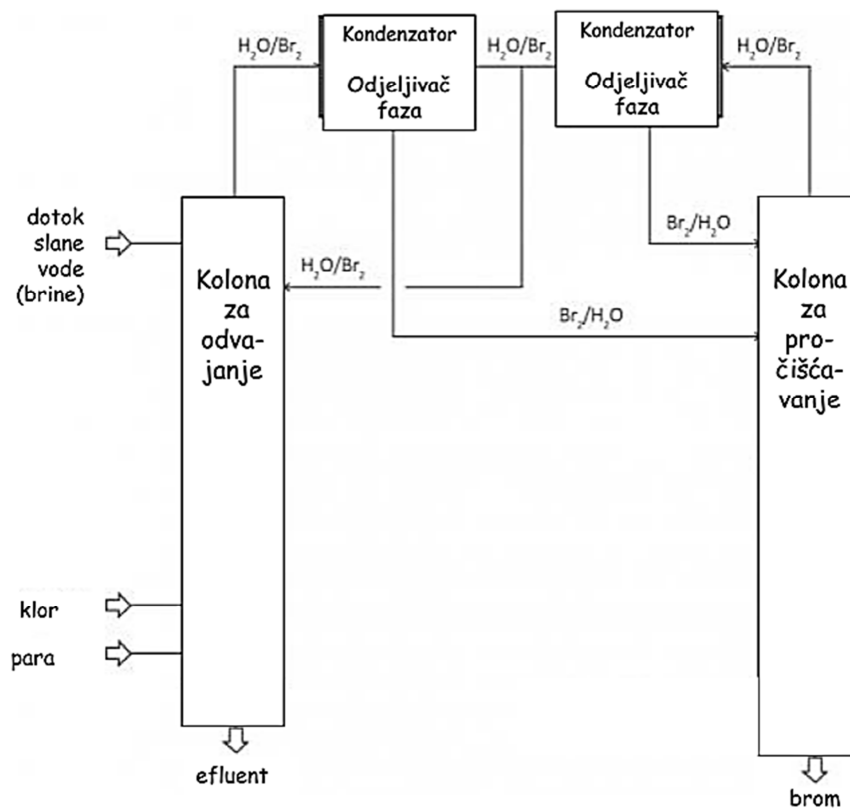
- Proizvodnja broma
- Debromiranje slanih otopina u svrhu uklanjanja bromida kako bi se dobile kloridne slane vode sa sadržajem bromida manjim od 10 ppm.

U oba slučaja treba obaviti oksidaciju bromida, Br⁻ u brom, Br₂. Dobivanje broma je ekonomično ako je koncentracija bromida u polaznoj sirovini veća od 2,5 g/L. Kao oksidirajuće sredstvo koristi se klor.

Tehnološki proces²² proizvodnje broma ide u dva stupnja:

- U prvom stupnju se bromidi oksidiraju s klorom prema redoks reakciji:
$$2\text{Br}^- + \text{Cl}_2 = 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2 \quad (1.15)$$
te se izdvojeni brom odvodi vodenom parom u istoj koloni (**engl. Stripping column**)
- Drugi stupanj uključuje pročišćavanje broma od vode i klora rektifikacijom u koloni za pročišćavanje (**engl. Purification column**). Brom je slabo topljiv u vodi (oko 28 g Br₂ / 1000 g vode), te se učinkovito mogu koristiti odjeljivači (separatori) faza. Pročišćavanjem u rektifikacijskoj koloni dobiva se brom 99,9%-tne čistoće.

Blok shema procesa prikazana je na slici 1.18.



Slika 1.18. Blok shema procesa dobivanja broma iz slanih voda²²

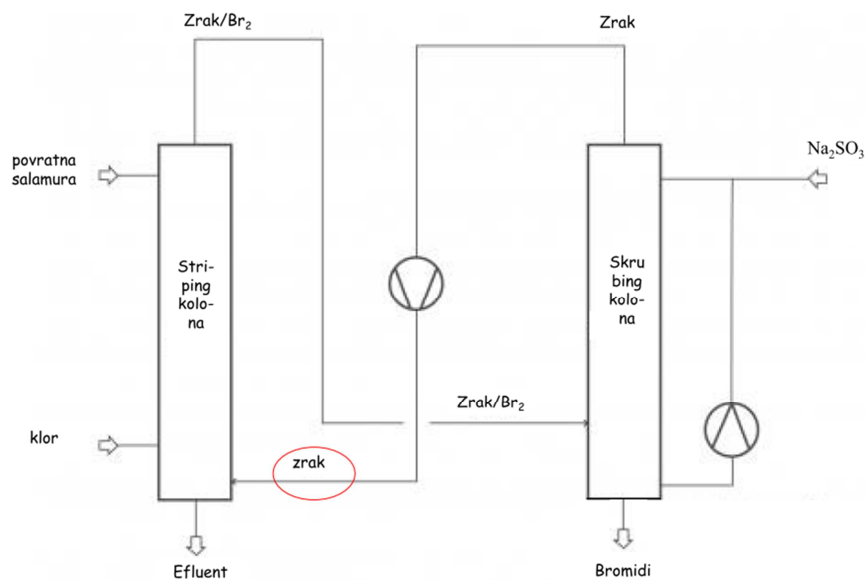
Izgled kolona za odvajanje i kolona za pročišćavanje u postrojenju za proizvodnju broma, Gujarat, Indija prikazan je na slici 1.19.



Slika 1.19. Kolona za odvajanje i kolona za pročišćavanje, Gujarat, Indija²¹

Kod procesa debromiranja postupak se također zasniva na selektivnoj oksidaciji bromida s klorom, a blok shema procesa prikazana je na slici 1.20. Uklanjanje broma

obavlja se recikliranim zrakom umjesto parom, a proces se također naziva i "hladna debrominacija".



Slika 1.20. Blok shema procesa debromiranja²²

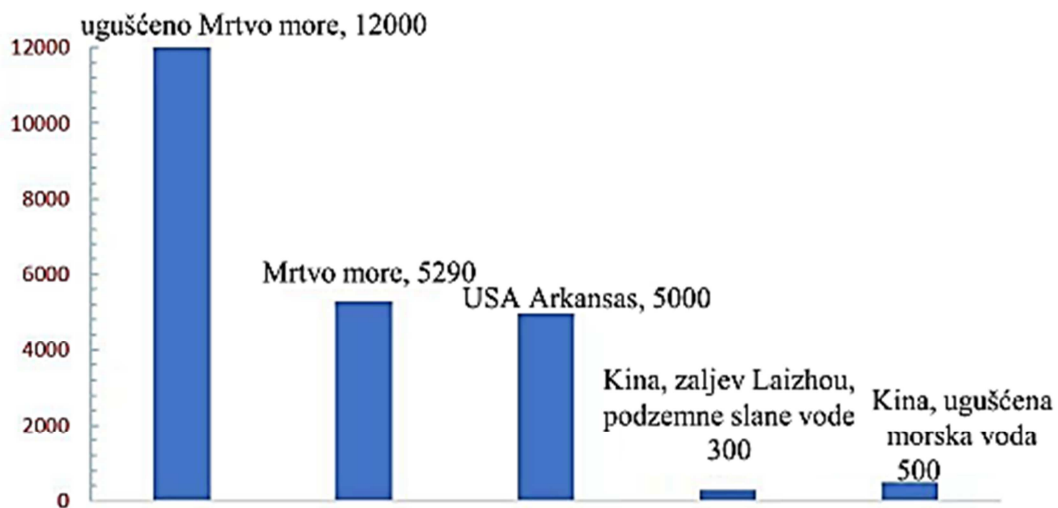
Ako se ne želi dobiti elementarni brom, isti se u skruberu reducira dodatkom npr. natrijeva sulfita (Na_2SO_3) ponovo u bromid (slika 1.21) prema reakciji:



Slika 1.21. Izgled skrubera (engl. *bromine scrubber*)²³

2. RASPRAVA

Zbog široke primjene u raznim granama kemijske i farmaceutske industrije (slika 1.8.) brom je vrlo važna osnovna mineralna sirovina. Budući da je vrlo reaktivan brom se ne može naći u prirodi u elementarnom stanju, već se 99% nalazi u obliku topljivih soli (prvenstveno u obliku bromid, Br^- iona) u prirodnim otopinama kao što su morska/oceanska voda, slana jezera, površinske i podzemne slane vode. Stoga je brom klasificiran kao morski element čija je koncentracija u morskoj/oceanskoj vodi oko 65 mg/L (ppm). Koncentracija broma u prirodnim slanim vodama (**engl. brine**) je znatno veća te doseže i do 10-12 g/L (Mrtvo more, Izrael), što osigurava učinkovitu proizvodnju. Na slici 2.1. prikazan je sadržaj bromida (ppm) u slanim otopinama različitih regija.

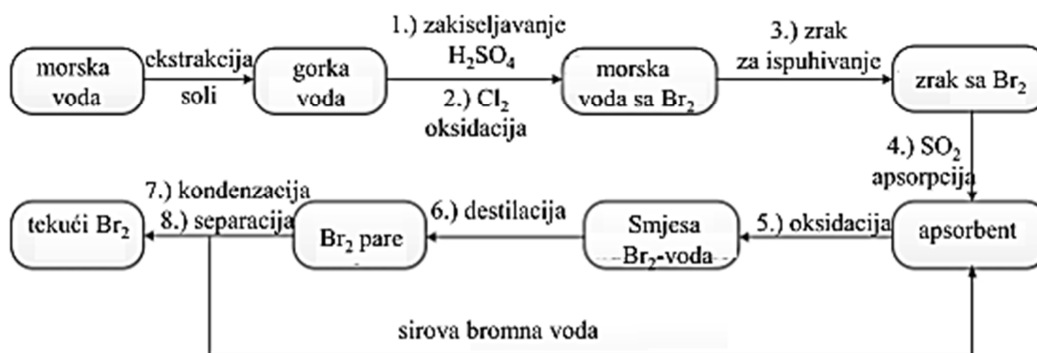


Slika 2.1. Sadržaj bromida (ppm) u slanim otopinama različitih regija²¹

Svjetska proizvodnja broma 2021. godine iznosila je 800000 tona/god. Od toga USA i Izrael proizveli su više od 550000 tona što ih stavlja na prvo i drugo mjesto na svijetu. Kina s proizvodnjom 160000 tona zauzima treće mjesto. Jordan i Japan su četvrti i peti najveći proizvođači broma na svijetu. Manji proizvođači su Ukrajina, Azerbejdžan, Indija, Njemačka, Španjolska i Turska.²⁴

Brom je prvi element koji se ekstrahirao iz morske vode. Pregledom literaturnih referenci može se uočiti da industrijski proces dobivanja broma iz morske/oceanske vode odnosno slanih izvora uključuje dvije tehnike i to ispuhivanje nastalog broma s zrakom u tornju za propuhivanje (**engl. Blow Out Tower – BOT**), apsorpciju sa SO_2 i nastajanje bromovodične kiseline (**engl. Primary Acid Liquor – PAL**) te destilaciju s vodenom parom uz dodatak klora (**engl. Steaming Out Tower – SOT**).

Pojednostavljeni tok procesa^{9,16} prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Tok procesa dobivanja broma^{9,16}

Pri procesu dobivanja broma koncentrirana morska voda zakiseljena s H_2SO_4 i uz dodatak Cl_2 plina reagiraju u oksidacijskom tornju, a zatim se odvede na vrh tornja za propuhivanje, a protustrujno s dna tornja upuhuje se zrak kako bi se izvršila izmjena faza plin-kapljevina na površini pakovanja u tornju. Dobar kontakt između plinske i kapljevite faze doprinosi boljem prijenosu mase tijekom procesa, a time i iskoristivosti procesa. Brom iz gorke vode se desorbira i ispuhuje, a otpadna tekućina se ispušta s dna tornja. Zrak koji sadrži brom ispušta se s vrha tornja, miješa sa SO_2 plinom i svježom vodom i apsorbira se nizvodno i stvara male kapljice bromovodične kiseline, koje se skupljaju za daljnji proces. Dobivena HBr oksidira se u struji klora u koloni za destilaciju vodenom parom, kondenzira, ispire, separira da se dobije tekući brom.

Potrebno je unaprijediti industrijsku tehnologiju i opremu kako bi se postiglo učinkovitije iskorištenje mineralnih resursa broma te smanjila potrošnja energije u proizvodnom procesu.

3. ZAKLJUČCI

Pregledom literaturnih referenci može se zaključiti:

- Najviše korištena tehnika komercijalne ekstrakcije broma iz morske vode uključuje primjenu metode ispuhivanja zrakom i metodu destilacije vodenom parom.
- Na temelju sve većeg nedostatka resursa u industriji broma, pronalazak nove alternative resursa trend je današnjeg istraživanja.

4. LITERATURA

1. URL: <https://gotbooks.miracosta.edu/oceans/chapter7.html>
(pristupljeno 13.07.2022.)
2. K. A. Sverdrup, A. B. Duxbury, A. C. Duxbury, Fundamentals of Oceanography, 5th Ed., Mc. Graw Hill, NY, 2006., p.109-114
3. K. Stowe, Exploring Ocean Science, 2nd Ed., Wiley, 1996., p.119-134.
4. E. Brown, A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery, J. Wright, SEawater:Its Composition, Properties and Behaviour, Butterworth Heinemann in association with The Open Univerity ; Walton Hall, Milton Keynes, 1989., p. 85-90.
5. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 34-45.
6. H. T. El-Dessouky, H. M. Ettouney, Fundamentals of Salt Water Desalination, Elsevier, Netherlands, 2002, p.7.
7. URL: https://www.researchgate.net/figure/Proportional-concentrations-of-total-major-seawater-ions_fig3_264895551 (pristupljeno 13.07.2022.)
8. URL: <http://www.oceanchem-group.com/content.aspx?id=62> (pristupljeno 13.07.2022.)
9. Y. Zhang, S. Chai, D. Song, Y. Yao, W. Liu, Y. Wang, Q. Zhang, Development status and future development trend of bromine, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, **300** (2019) 032018, 1-6.
doi:10.1088/1755-1315/300/3/032018
10. Bromine, URL: <https://ihsmarkit.com/products/bromine-chemical-economics-handbook.html> (pristupljeno 20.07.2022.)
11. Bromine market, URL: <https://www.datamintelligence.com/research-report/bromine-market> (pristupljeno 20.07.2022.)
12. Lanxess Takes Lead in Production of elemental Bromine and Bromide-Based Flame Retardants, URL: <https://mcgroup.co.uk/news/20190606/lanxess-takes-lead-in-production-of-elemental-bromine-and-bromine-based-flame-retardants.html> (pristupljeno 20.07.2022.)
13. Bromine market, URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/bromine-market> (pristupljeno 29.10.2021.)
14. A. Moemi, S. Mohammadnejad, Effect of operating parameters on bromine extraction from desalination plant discharge, Journal of Mining and Environmental, **13** (2022) 1, 165-174, doi:10.22044/jme.2022.11416.2122

15. Q. Wang, J. Wu, Z. Guochen, H. Yuanfeng, Z. Wang, H. Zheng, Y. Zhou, Y. Ying, R. Ghomashchi, Monitor application of multi-electrochemical sensor in extracting bromine from seawater, *R Soc Open Sci*, 6 (12) (2019): 191138.
doi: 10.1098/rsos.191138
16. Y. Zhang, D. Song, Y. Yao, X. Hao, W. Liu, T. Li, Q. Zhang, Study on Process Technology of Raw Material Water Pretreatment for Extracting Bromine, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, **384** (2019) 012114, 1-6.
17. By-Products Recovery Techniques – 6.1. Seawater Resources, URL:
https://openjicareport.jica.go.jp/pdf/10479236_02.pdf (pristupljeno 13.07.2022.)
18. Octel Bromine works, URL: <https://www.octelamlwch.co.uk/operations/>
(pristupljeno 13.07.2022.)
19. F. Ge, Y. Li, Y. Xiushen, L. Haining, Progress on the extraction techniques of bromine, *International Symposium on Energy Science and Chemical Engineering*, 1 (2015) 23-27.
20. How is the bromine produced? Chapter 3, URL: <http://www.weizmann.ac.il/sci-tea/Brombook/pdf/chapter3.pdf> (pristupljeno 14.07.2022.)
21. Bromine production plant from sea bittern, URL:
<https://udtechnologies.com/bromine-recovery-and-production-plant-unit-system-manufacturers/#1529802049644-9694e6d5-f903> (pristupljeno 14.07.2022.)
22. Bromine process, URL: <https://www.dedietrich.com/en/solutions-and-products/halide-treatment/qvfr-bromine-processes> (pristupljeno 22.07.2022.)
23. Bromine process, URL: <https://www.ddpsinc.com/bromine-processes>
(pristupljeno 22.07.2022.)
24. World Bromine Resources Distribution and Flame retardant
URL: <http://www.oceanchem-group.com/content.aspx?id=62> (pristupljeno 14.07.2022.)