

# Metode dobivanja minerala iz gorke morske vode

---

Šaravanja, Katarina

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:167:996169>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-31**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**METODE DOBIVANJA MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE**

**ZAVRŠNI RAD**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Matični broj: 1281**

**Split, srpanj 2022.**

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

**METODE DOBIVANJA MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE**

**ZAVRŠNI RAD**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Matični broj: 1281**

**Split, srpanj 2022.**

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

**METHODS FOR OBTAINING MINERALS FROM SEA BITTERN**

**KATARINA ŠARAVANJA**

**Parent number: 1281**

**Split, July 2022.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu**

**Studij:** Preddiplomski studij kemijskog inženjerstva

**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

### METODE DOBIVANJA MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE

Katarina Šaravanja, 1281

#### Sažetak:

Završni rad predstavlja literaturni pregled metoda dobivanja minerala iz gorke morske vode. Gorka morska voda nastaje kao nusproizvod pri proizvodnji morske soli te predstavlja koncentrirani oblik mnogih soli. Elementi koji sačinjavaju gorku morsku vodu su: Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn, a primjenom inovativnih metoda mogu se dobiti iz gorke morske vode. Metode koje se danas primjenjuju su nanofiltracija, elektrodijaliza, elektroliza, precipitacija, ekstrakcija uz primjenu otapala, ionska izmjena, toplinski procesi i kombinirani procesi. Usavršavanjem metoda omogućava se potpuno ili djelomično zbrinjavanje gorke morske vode te se smanjuje štetni utjecaj na okoliš kao i dobivanje minerala visoke čistoće. Glavni cilj je povećanje učinkovitosti, poboljšanje eksploatacije minerala i što veće iskorištenje gorke morske vode.

**Ključne riječi:** gorka morska voda, metode, minerali

**Rad sadrži:** 33 stranice, 9 slika, 4 tablice, 34 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:** 11. srpnja 2022.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

## BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Study:** Undergraduate Study of Chemical Technology

**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.

### METHODS FOR OBTAINING MINERALS FROM SEA BITTERN

Katarina Šaravanja,  
parent number 1281

#### **Abstract:**

The bachelor thesis presents a literature review of methods for obtaining minerals from sea bittern. Sea bittern is formed as a by-product in the production of sea salt and is a concentrated form of many minerals. Sea bittern contains elements such as: Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn, which by applying innovative methods can be exploited. The methods used today are nanofiltration, electrodialysis, electrolysis, precipitation, solvent extraction, ion exchange, thermal processes and combined processes. The improvement of methods enables complete or partial disposal of sea bittern, the reduction of negative environmental impacts as well as the production of minerals of high purity. The main goal is to increase efficiency, improve mineral exploitation and maximize the use of sea bittern.

**Key words:** sea bittern, methods, minerals

**Thesis contains:** 33 pages, 9 figures, 4 tables and 34 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:** July 11<sup>th</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 travnja do srpnja 2022. godine.*

*Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na stručnoj pomoći, savjetima i velikoj potpori tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Posebno hvala mojim roditeljima, sestri i prijateljima na potpori i razumijevanju tijekom studiranja.*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Pregledom literature proučiti dobivanje gorke morske vode.
- Proučiti potencijalne resurse i metode dobivanja minerala iz gorke morske vode dobivene nakon izdvajanja NaCl.
- Napraviti kratak pregled dosadašnjih metoda dobivanja minerala.

## SAŽETAK

Završni rad predstavlja literaturni pregled metoda dobivanja minerala iz gorke morske vode. Gorka morska voda nastaje kao nusproizvod pri proizvodnji morske soli te predstavlja koncentrirani oblik mnogih soli. Elementi koji sačinjavaju gorcu morsku vodu su: Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn, a primjenom inovativnih metoda mogu se dobiti iz gorke morske vode. Metode koje se danas primjenjuju su nanofiltracija, elektrodijaliza, elektroliza, precipitacija, ekstrakcija uz primjenu otapala, ionska izmjena, toplinski procesi i kombinirani procesi. Usavršavanjem metoda omogućava se potpuno ili djelomično zbrinjavanje gorke morske vode te se smanjuje štetni utjecaj na okoliš kao i dobivanje minerala visoke čistoće. Glavni cilj je povećanje učinkovitosti, poboljšanje eksploatacije minerala i što veće iskorištenje gorke morske vode.

**Ključne riječi: gorka morska voda, metode, minerali**

## **SUMMARY**

The bachelor thesis presents a literature review of methods for obtaining minerals from sea bittern. Sea bittern is formed as a by-product in the production of sea salt and is a concentrated form of many minerals. Sea bittern contains elements such as: Na, Mg, Ca, K, Li, Rb, Pb, U, Zn, which by applying innovative methods can be exploited. The methods used today are nanofiltration, electrodialysis, electrolysis, precipitation, solvent extraction, ion exchange, thermal processes and combined processes. The improvement of methods enables complete or partial disposal of sea bittern, the reduction of negative environmental impacts as well as the production of minerals of high purity. The main goal is to increase efficiency, improve mineral exploitation and maximize the use of sea bittern.

**Key words: sea bittern, methods, minerals**

## SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>1.1. GORKA MORSKA VODA</b> .....	3
1.1.1. Dobivanje gorke morske vode pri proizvodnji NaCl u solanama.....	3
1.1.2. Mineralni sastav gorke morske vode .....	6
1.1.3. Zbrinjavanje i primjena gorke morske vode .....	8
1.1.4. Povijesni razvoj dobivanja minerala iz gorke morske vode.....	9
<b>1.2. METODE DOBIVANJA MINERALA IZ GORKE MORSKE</b> .....	12
<b>VODE</b> .....	12
1.2.1. Nanofiltracija .....	12
1.2.2. Elektroliza.....	14
1.2.3. Elektrodijaliza .....	16
1.2.4. Precipitacija.....	18
1.2.5. Ekstrakcija uz primjenu otapala.....	20
1.2.6. Ionska izmjena .....	22
1.2.7. Toplinski procesi .....	24
1.2.8. Kombinirani procesi .....	24
<b>2. RASPRAVA</b> .....	26
<b>3. ZAKLJUČCI</b> .....	40
<b>4. LITERATURA</b> .....	42

## UVOD

Otopina koja ostaje nakon isparavanja i kristalizacije NaCl (kuhinjska sol) iz morske vode naziva se matična lužina ili gorka morska voda (eng. *Sea Bittern*). Gorka morska voda nastaje u velikim količinama kao nusproizvod ili otpadni proizvod prilikom desalinizacije ili proizvodnje morske soli (na 1 tonu proizvedene morske soli nastaje 1 m<sup>3</sup> gorke morske vode dostupne za daljnju obradu).

Brojna istraživanja ukazuju da odlaganje gorke morske vode natrag u more može biti smrtonosno za morski život i ekosustav, osobito uz dugotrajnu izloženost. Zbrinjavanje kao što su isparavanje, duboko ubrizgavanje i ispuštanje u kanalizaciju ili površinske vode također su ograničene strožim standardima za otpadne vode zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš.

Zbrinjavanje gorke morske vode je potaknulo razvoj inovativnih metoda za dobivanje minerala jer ona predstavlja bogat i perspektivan izvor sirovina, posebno kada je vrlo koncentrirana. Koncentracija soli u gorkoj morskoj vodi može doseći vrijednosti od 30 do 40 kg m<sup>-3</sup> što je 20 – 30 puta više nego u svježoj morskoj vodi.

Primjenom inovativnih metoda kao što su nanofiltracija, elektroliza, elektrodijaliza, precipitacija, toplinska obrada, ekstrakcija s otapalom i ionska izmjena moguće je minimalizirati volumen otpadne vode te povećati dobivanje minerala, čime se smanjuju štetni utjecaji na okoliš.

Korištenjem kombiniranih metoda obnavljanja kao što su elektroliza/kalcinacija, precipitacija/kalcinacija, membranska elektroliza/precipitacija i elektrokemijski proces/odvajanje membrane, poboljšava se učinkovitost dobivanja i čistoća proizvoda.

Potpuno iskorištavanje gorke morske vode moguće je direktnom primjenom kao CO<sub>2</sub> apsorbens, rashladno sredstvo ili koagulant. Obnovljive tehnologije i dalje rade na povećanju učinkovitosti i poboljšanju eksploatacije minerala kao i što većem iskorištenju gorke morske vode.

Glavni cilj ovog završnog rada je pregledom literature proučiti dobivanje gorke morske vode, proučiti potencijalne resurse i metode dobivanja minerala iz gorke morske vode. Kroz kratki pregled dosadašnjih ispitivanja upoznati se s prednostima i nedostacima pojedinih metoda pri eksploataciji minerala.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. GORKA MORSKA VODA

### 1.1.1. Dobivanje gorke morske vode pri proizvodnji NaCl u solanama

Mora i oceani predstavljaju najveće zalihe vode, anorganskih soli te organske tvari.<sup>1</sup> Morska voda sadrži 96,7% vode i 3,3% otopljenih soli, tj.  $5 \cdot 10^{16}$  t soli, mnogo više nego mineralne rezerve na kopnu. Zalihe soli u morima stalno se obogaćuju djelovanjem vulkana i dotokom mineralnih tvari putem riječnih tokova, zbog čega more predstavlja neiscrpan izvor soli. Kemijski sastav morske vode star je oko 600 milijuna godina, a u njegovom sastavu dominira šest glavnih elemenata Na, Mg, Ca, K, Cl i S. Vrijeme zadržavanja elemenata u moru mjeri se u milijunima godina, a vrijeme miješanja morske vode u tisućama godina što omogućava dobru izmiješanost i homogenost mora.<sup>1,2</sup>

Ekonomska isplativost eksploatacije minerala iz morske vode ovisi o njihovoj koncentraciji u morskoj vodi, njihovoj cijeni i dostupnoj količini tih minerala na kopnenom području. Najatraktivniji elementi za eksploataciju iz morske vode su Na, Ca, Mg, K, Li, Sr, Br, B, U.<sup>3</sup>

Najzastupljenija je proizvodnja soli, NaCl iz morske vode, a primjenu nalazi u kemijskoj industriji, prehrambenoj industriji, industriji kože, tekstila, papira, sapuna, porculana, stakla, obradi voda itd. Izdvajanje NaCl iz morske vode vrši se procesom isparavanja, tj. umjetnim (vakuumsko isparavanje) ili prirodnim solarnim isparavanjem. Pri umjetnom isparavanju morske vode koriste se vakuumske metode i izmjenjivači topline te se dobiva sol visoke čistoće (> 99%). Ovom metodom može se ispariti velika količina morske vode, ali ovakvo isparavanje smatra se ekološki neprihvatljivom metodom jer se stvara velika količina ugljikovog dioksida i energetski je zahtjevna metoda.

Prirodno solarno isparavanje je najekonomičnija metoda. Isparavanje morske vode odvija se pomoću sunčeve energije i vjetra pri čemu dolazi do kristalizacije soli NaCl. Solarno isparavanje morske vode i dobivanje NaCl odvija se u solanama. Isparavanje morske vode do koncentracije od 25 °Be', i dalje uz kristalizaciju soli do 30 °Be' vrši se u širokim plitkim bazenima na suncu. Skup bazena i pomoćnih uređaja naziva se "morska solana". Osnovni elementi jedne morske solane (slika 1.1.) su:

- bazeni za ugušćivanje morske vode do 25 °Be'

- bazeni za kristalizaciju
- rezervoari ugušćene vode
- pomoćni uređaji.<sup>4</sup>



**Slika 1.1.** Solana u Stonu.<sup>5</sup>

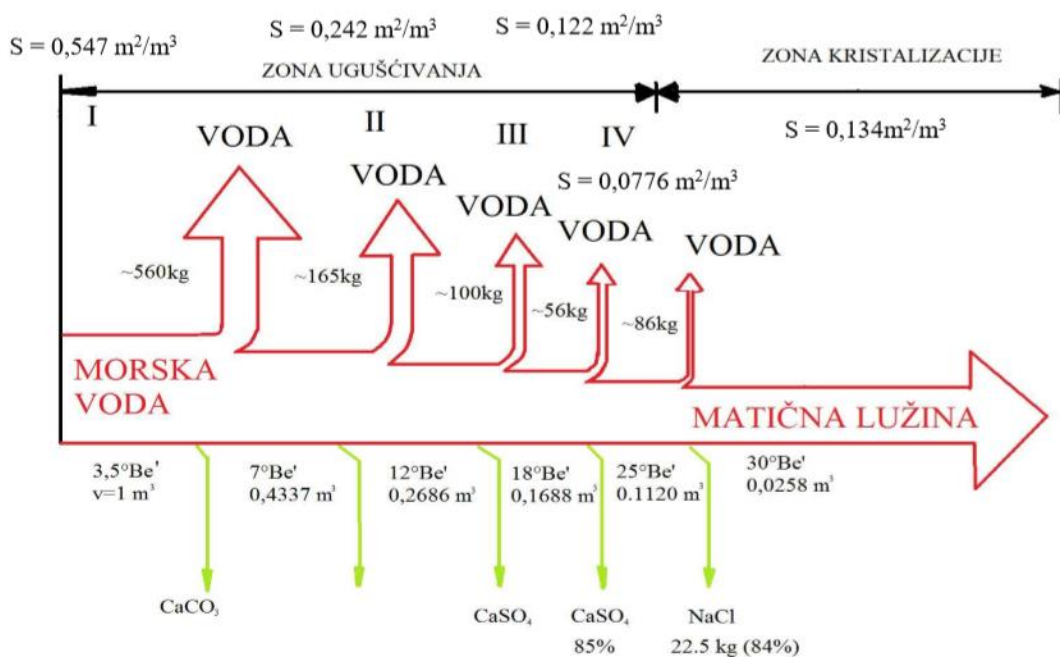
Tijekom isparavanja morske vode stvaraju se topljive soli koje se talože ovisno o produktu topljivosti pri različitim koncentracijama. Postupnim isparavanjem morska voda se koncentrira i talože se najprije najmanje topljive soli. Prvi se taloži kalcijev karbonat s malim udjelom soli, zatim kalcijev sulfat koji se taloži kao anhidrat ili gips i na kraju natrijev klorid koji je najviše zastupljen po količini.<sup>2</sup>

Isparavanje se vrši u 4 faze. U prvoj fazi isparivanja morska voda se ugusti s 3,5 °Be' na 7 °Be' tijekom čega ispari oko 1/2 vode koja ulazi s morskom vodom i izdvoji se sav kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Uz izdvajanje  $\text{CaCO}_3$  izdvajaju se i mikroprimjese željezovih soli. Prisutnost algi morsku vodu čini tamnijom što pospješuje isparavanje vode tj. povećava se apsorpcija sunčeve energije. Negativna strana prisutnosti algi je smanjenje kapaciteta cjevovoda pa se alge s vremenom trebaju ukloniti.

U drugoj fazi isparavanja izdvajaju se alge i morska fauna, gustoća vode poraste na 12 °Be'. Volumen morske vode smanji se za 1/4 od volumena na početku isparavanja. Počinje se taložiti gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kao i organske tvari koje potječu od mikroorganizama uginulih u slanoj vodi. Tijekom treće faze isparavanja izdvaja se više od 2/3 ukupnog sadržaja  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a koncentracija otopine poraste do 18 °Be'.



U četvrtoj fazi isparavanja ugušćuje se slana voda do zasićenja s NaCl ili do 25 °Be'. Na kraju ove faze otopina postaje zasićena s NaCl. Ove četiri faze nazivaju se primarno isparavanje. Slana voda, ugušćena na 25 °Be' uvodi se u posebne bazene za kristalizaciju, gdje se vrši tzv. taložno isparavanje, tj. taloži se NaCl. Kristalizacija se prekida kada se na dnu bazena stvori sloj istaloženog NaCl debljine 6 – 12 cm. Shematski prikaz promjene morske vode pri isparavanju prikazan je na slici 1.2.



**Slika 1.2.** Shematski prikaz promjena u morskoj vodi prilikom isparavanja.<sup>4</sup>

Nakon izdvajanja NaCl iz morske vode u bazenima za kristalizaciju zaostaje matična lužina ili koncentrirana gorka slana otopina (*eng.* Sea Bittern) kao nusprizvod.<sup>6</sup> Teoretski se smatra da za svaku tonu proizvedene morske soli zaostane oko 1 m<sup>3</sup> gorske morske vode.<sup>6</sup> Izraz „gorka morska voda“ odnosi se na vrlo gorak okus otopine koja je zaostala nakon isparavanja NaCl iz morske vode.<sup>7</sup>

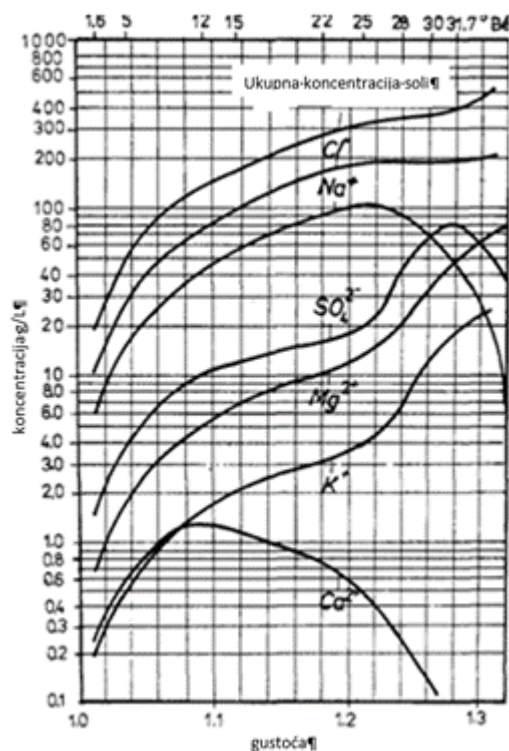
U posljednje vrijeme interes za gorkom morskom vodom se povećao. Potencijalni je izvor soli, sirovina i energije. Koncentracije određenih soli u gorkoj morskoj vodi čak

su 20-30 puta veće nego u svježoj morskoj vodi. Zbog toga gorka morska voda predstavlja alternativu za proizvodnju raznih soli.<sup>6,7</sup>

### 1.1.2. Mineralni sastav gorke morske vode

Gorka morska voda ima gustoću 29-30 °Be' (saliniteta 299,8–310,4 g L<sup>-1</sup> pri 25 °C).<sup>8</sup> Kemijski sastav ovisi od izvora (morska voda, slano jezero ili izvor slane vode), metodama isparavanja i taloženja soli i klimatskim uvjetima. Također utjecaj ima i biološka aktivnost jer može uzrokovati elemente u tragovima adsorbirane tijekom procesa isparavanja.

Gorka morska voda predstavlja koncentrirani oblik mnogih korisnih soli. Sadrži glavne elemente poput klorida, magnezija, sulfata, natrija, kalija i kalcijevih iona, te ostale manje zastupljene elemente brom, bor, kobalt, krom, željezo, mangan, nikel i antimon.<sup>6,7,9</sup> Glavni sastojci prisutni u morskoj vodi pokazuju stalne relativne odnose što znači da varijacije u sastavu raznih mora je samo u količini prisutne vode. Na slici 1.3. prikazana je promjena gustoće morske vode tijekom isparavanja pri 25 °C.<sup>10</sup>



Slika 1.3. Promjena gustoće morske vode tijekom isparavanja pri 25 °C.<sup>10</sup>

Koncentracija glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi prikazana je u tablici 1.1.

**Tablica 1.1.** Analiza glavnih elemenata u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja NaCl (solana Ramova, Krvavica, Makarska)<sup>11</sup>

<b>GLAVNI ELEMENTI</b>				
Sastav	Na	Mg	Ca	K
Konc. /mg L <sup>-1</sup>	10027	73454	37	16693

Iz tablice je vidljivo da je najveća koncentracija kalijevih i magnezijevih elemenata u gorkoj morskoj vodi i predstavlja dobar rezervoar navedenih elemenata. Koncentracije manje zastupljenih elementa dane su u tablici 1.2.

**Tablica 1.2.** Analiza elemenata u tragovima u gorkoj morskoj vodi nakon izdvajanja NaCl (solana Ramova, Krvavica, Makarska)<sup>11</sup>

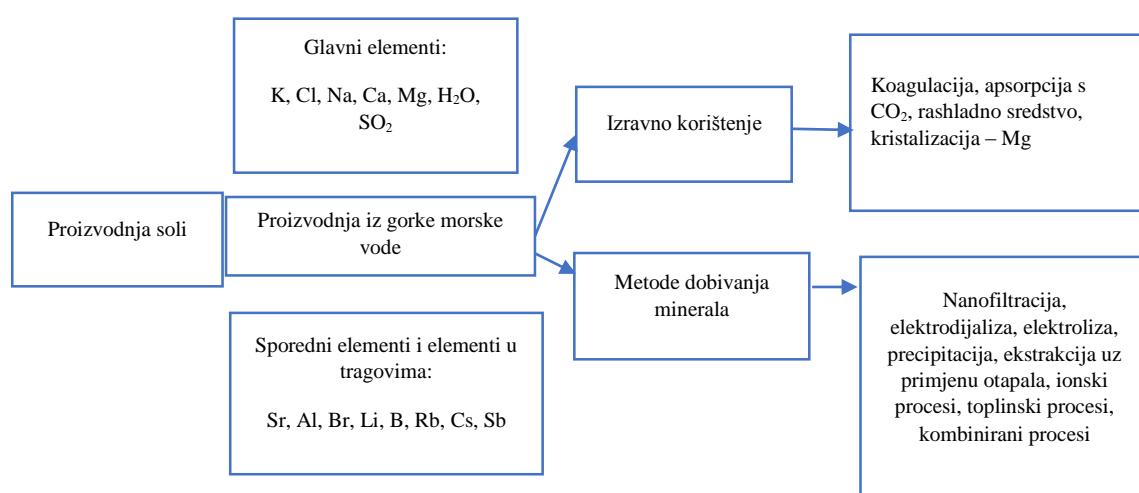
<b>SPOREDNI ELEMENTI</b>					
Sastav	Li	Rb	Pb	U	Zn
Konc. /mg L <sup>-1</sup>	37,569	16,970	0,00083	0,407	4,695
Sastav	B	V	Cr	Mn	As
Konc. /mg L <sup>-1</sup>	504,920	0,070	0,015	0,015	0,074
Sastav	Fe	Co	Ni	Cu	
Konc. /mg L <sup>-1</sup>	0,015	0,012	0,024	2,331	

### 1.1.3. Zbrinjavanje i primjena gorke morske vode

Solane stvaraju veliku količinu gorke morske vode visoke koncentracije soli. Direktno vraćanje gorke morske vode u more uobičajena je strategija upravljanja koja se primjenjivala u cijelom svijetu. Međutim, brojna istraživanja ukazuju da odlaganje gorke morske vode natrag u more može biti smrtonosno za morski život i ekosustav, osobito uz dugotrajnu izloženost. Zbrinjavanja kao što su isparavanje, duboko ubrizgavanje i ispuštanje u kanalizaciju ili površinske vode također su ograničene strožim standardima za otpadne vode zbog njihovog negativnog utjecaja na okoliš.<sup>12</sup>

Briga o okolišu i strogi propisi potaknuli su razvoj inovativnih metoda upravljanja gorkom morskom vodom, a cilj je bio postići održivo korištenje resursa i dobivanje minerala. Primjenom inovativnih metoda upravljanja gorkom morskom vodom može se minimalizirati volumen otpadne vode i povećati dobivanje minerala, čime se smanjuju štetni utjecaji na okoliš, (slika 1.4).<sup>6</sup>

Također, gorka morska voda može se direktno primjenjivati kao CO<sub>2</sub> apsorbens, rashladno sredstvo ili koagulant. Obnovljive tehnologije i dalje rade na povećanju učinkovitosti i poboljšanju eksploatacije minerala kao i što većem iskorištenju gorke morske vode.<sup>6</sup>

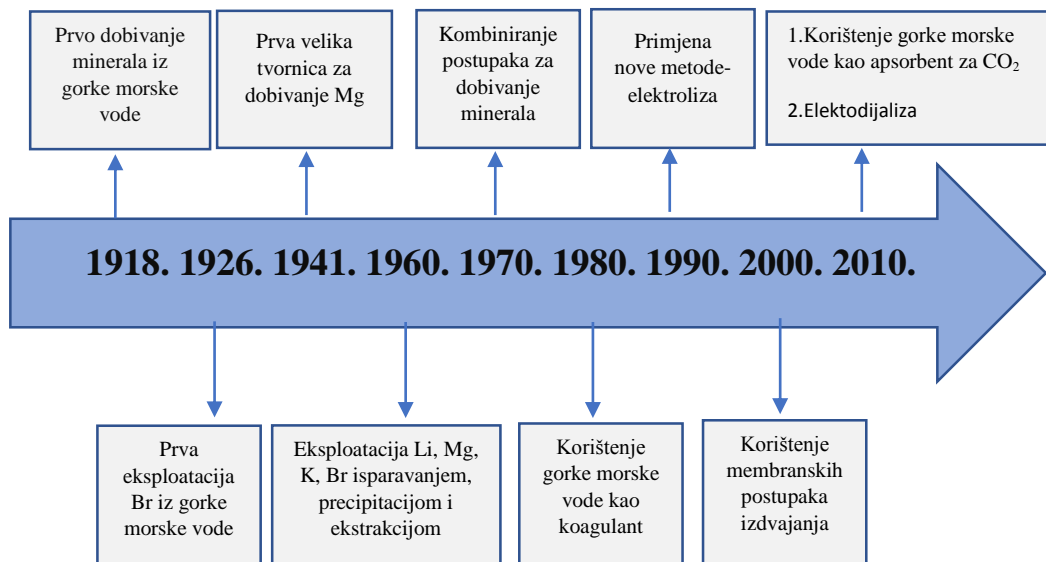


Slika 1.4. Primjena gorke morske vode.<sup>6</sup>

Najbolji način zbrinjavanja gorke morske vode je kroz eksploataciju minerala jer se dobivaju produkti s dodatnom vrijednošću, a ujedno se postiže minimalno ili nikakvo zbrinjavanje njihovih nusproizvoda.

#### 1.1.4. Povijesni razvoj dobivanja minerala iz gorke morske vode

Proces eksploatacije minerala iz gorke morske vode razvijao se od 1918. g. pa sve do danas (slika 1.5.).<sup>6</sup>



**Slika 1.5.** Istraživanje gorke morske vode kroz povijest.<sup>6</sup>

Prvi eksperiment dobivanja minerala iz gorke morske vode proveden je 1918. g., a dobili su se magnezijev (II) sulfat heptahidrat ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), kalcijev klorid (KCl) i magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ). Metode za dobivanje broma iz gorke morske vode razvile su se 1926. g. Prva tvornica za dobivanje magnezija iz gorke morske vode napravljena je u Teksasu 1941.g.<sup>6</sup>

Intenzivna istraživanja na gorkoj morskoj vodi počela su 1960-ih godina.<sup>6</sup> Metode koje su se tada koristile za dobivanje minerala su isparavanje, taloženje, kristalizacija i ekstrakcija uz odgovarajuće otapalo. Najbolje metode za dobivanje kalija, magnezija,

litija i ostalih minerala iz gorke morske vode su kombinirane metode (npr. isparavanje i ionska izmjena).

Tijekom 1980-ih goraka morska voda počela se koristiti kao koagulant za industrijske otpadne vode tijekom proizvodnje obojenih tkanina. pH otpadne vode je bazičan, što je pogodno za korištenje gorke morske vode jer nakon njenog dodavanja istaloženi magnezijev hidroksid djeluje kao koagulant. On prikuplja boju, krute tvari, organske tvari i teške metale iz otpadne vode prije nego što se istaloži iz otopine. Mulj koji nastaje ovim procesom koristi se kao gnojivo.<sup>6</sup>

Najnovija istraživanja<sup>6,7,11,13-16</sup> za dobivanje magnezijevih spojeva iz gorke morske vode usmjerena su na poboljšanje procesa precipitacije uz primjenu različitih taložnih reagensa (kalcinirani dolomit i/ili vapno, amonijak i NaOH/NH<sub>4</sub>OH) i elektrokemijskih procesa, a u cilju uklanjanja nedostataka i optimiziranja istih. Također, ispitivali su se uvjeti dobivanja magnezijeva hidroksida iz umjetnih slanih voda primjenom alkalnih vodenih otopina, utjecaj na veličinu, oblik i stupanj aglomeracije dobivenih kristala. Posebna pažnja usmjerena je analizi raspodjele veličine kristala magnezijeva hidroksida, njihovom odvajanju iz vodene suspenzije kao i izboru reaktora za taloženje.<sup>17</sup>

Litijevi ioni dobiveni su 1993. g. kombinacijom precipitacije i ekstrakcije uz odgovarajuće otapalo. Proces precipitacije uključivao je dodavanje ekstrakta i natrijevog aluminata.<sup>13</sup> U 2000-ima koristi se membransko odvajanje tj. glavnu ulogu imaju nanofiltracija i reverzna osmoza. Posljednjih godina najznačajnija metoda je elektrodijaliza, propuštanje iona kroz polupropusnu membranu zbog razlike u električnom potencijalu. Korištenjem elektrodijalize dobiva se proizvod velike selektivnosti i čistoće.<sup>18</sup> Uporaba gorke morske vode kao upijajućeg sredstva razvija se tijekom 2010. g.<sup>14</sup>

Primjenom kemijske precipitacije, adsorpcije, ionske izmjene, ekstrakcije otapalom, reverznom osmozom i elektrodijalizom iz gorke morske vode mogu se još dobiti spojevi bora, broma, rubidija i cezija.<sup>6</sup>

U tablici 1.3. prikazani su minerali koji se mogu obnoviti iz gorke morske vode.

**Tablica 1.3.** Dobiveni minerali iz gorke morske vode <sup>6</sup>

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

Gorka morska voda predstavlja dobru sirovinu za crpljenje raznih minerala. Razvijanjem novih metoda, za dobivanje minerala iz gorke morske vode, dobiva se mogućnost proizvodnje velikog broja proizvoda visoke kvalitete.

## 1.2. METODE DOBIVANJA MINERALA IZ GORKE MORSKE VODE

### 1.2.1. Nanofiltracija

Nanofiltracija je membranski proces odvajanja pod tlakom, te je slična mikrofiltraciji, ultrafiltraciji i reverznoj osmozi. Nanofiltracija je relativno noviji postupak obrade vode putem membranske filtracije. Sadržava veličine pora u rasponu od 0,5 do 2 nm, a djeluje pri niskom tlaku (5-40 bar). Budući da djeluje pri nižem tlaku smatra se ekološki prihvatljivijom metodama obrade od reverzne osmoze. U odnosu na reverznu osmozu, nanofiltracijske membrane imaju 2 do 5 puta veću permeabilnost.<sup>19</sup>

Nanofiltracijske membrane imaju visoku sposobnost zadržavanja viševalentnih iona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) dok su djelomično propusne za jednovalentne ione ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ).<sup>19</sup> Pri nanofiltraciji otopljene tvari u vodi zadržavaju se na membrani iz dva razloga:

1. električki nenabijene organske čestice zadržane su zbog većih dimenzija molekula od veličine pora membrane
2. električki nabijeni ioni većeg naboja zadržani zbog elektrostatskih interakcija membrane i iona

Membrane se sastoje od dva sloja. Gornji i potporni sloj izgrađen je od različitih polimernih materijala, propušta velik udio monovalentnih iona, a zadržava dvovalentne i trovalentne ione te nenabijene organske čestice. Od svih membranskih postupaka nanofiltracija se najviše koristi za iskorištavanje gorke morske vode, a posebno pri izdvajanju litija koja sadrži visok udio magnezija.

DL-2540 C prva je membrana koja se koristila za eksploataciju litijeva klorida iz gorke morske vode koja sadrži visoke koncentracije magnezija i bora. Ona izvrsno odbacuju sulfate (>96%), ali slabo odbacuju bor i magnezij. Dobivanje litija iznosi oko 55%. Korištenje DL-2540 C membrane za eksploataciju litijevih iona iz slanog jezera rezultirao je dobrim odbacivanjem magnezija (>65%), ali slabim odbacivanjem bora.

Odvajanje litija iz gorke morske vode može se obaviti pomoću spiralno namotane DK-1812 membrane. Takav oblik membrane dobro odbacuje magnezijeve ione, dok se dobije oko 85% litija. NF-90 nanofiltracijska membrana smatra se najučinkovitijom

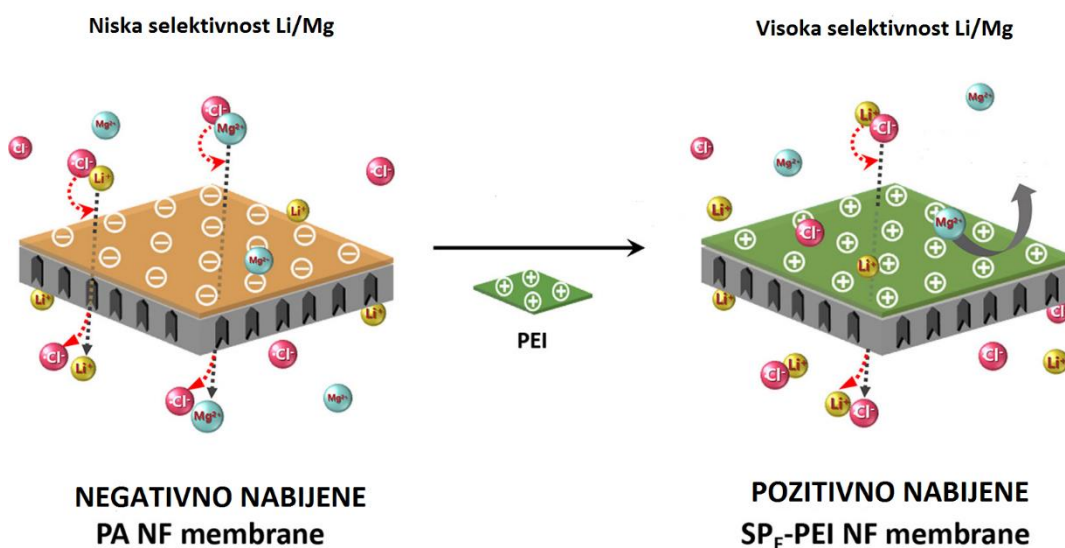


membranom za izdvajanje litija iz gorke morske vode. Odbacivanje litija iznosi samo 15%, a magnezija 100%.<sup>6,20</sup>

Prolaz tvari kroz nanofiltracijsku membranu jako ovisi o steričkoj smetnji elemenata. Ionski radijusi različitih iona ekvivalentni su srednjem polumjeru pora membrana. Sterička smetnja pojedinih iona može se prikazati sljedećim redoslijedom:  $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > SO_4^{2-} > Cl^{-}$ . Proizlazi da se litijevi ioni mogu učinkovito odvojiti od dvovalentnih iona koje sadrži goraka morska voda.

Čimbenici koji utječu na proces odvajanja nanofiltracijom su radni protok, tlak, temperatura, maseni omjer  $Mg^{2+}/Li^{+}$ , pH vodene otopine i fizikalno-kemijska svojstva samih membrana. Visok radni tlak i nizak pH otopine može poboljšati odbijanje magnezijevih iona, ali ako je omjer  $Mg^{2+}$  i  $Li^{+}$  veći od uobičajenog rezultat može bit povećanje odbacivanja litijevih iona i smanjenje odbacivanja magnezijevih iona.<sup>6,20</sup>

Komercijalne membrane za nanofiltraciju pripremljene su međupovršinskom polimerizacijom, a zbog prisustva karboksilne skupine posjeduju negativno nabijenu površinu. Takva površina sklonija je sedimentaciji  $Ca^{2+}$  iona što štetno utječe na održavanje propusnosti i faktor razdvajanja membrane. Negativno nabijene membrane pri nanofiltraciji pokazuju dobre performanse za odbacivanje viševalentnih iona, ali pokazuju nezadovoljavajuće rezultate u smislu odbacivanja otopljenih štetnih tvari.



Slika 1.6. Modificirana membrana s PEI za nanofiltraciju.<sup>21</sup>

Novija istraživanja<sup>20,21</sup> usmjerena su na razvijanje membrana s pozitivno nabijenom površinom. Pozitivno nabijene membrane dobivaju se modificiranjem membrana s niskomolekularnim polietileniminom (PEI) (slika 1.6.) te predstavljaju nove membrane visokih karakteristika za ekstrakciju ionskih soli.

Nabijena površina proizlazi uglavnom iz uvedenih aaminskih skupina i može se optimizirati reakcijskim medijem i molekularnom masom PEI. Visoka gustoća aaminskih dijelova na površini membrane osigurava visoku kationsku selektivnost. Ovakom modificirana membrana može se primjenjivati za dobivanje Li<sup>+</sup> iona jer pokazuju najviši stupanj selektivnosti Li<sup>+</sup> u odnosu na Mg<sup>2+</sup> (omjer masa Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> od 150).<sup>21</sup>

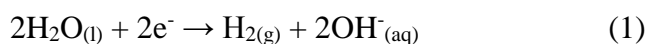
Nanofiltracijska membrana modificirana s EDTA predstavlja pozitivno nabijenu membranu te ima povećanu stopu odbacivanja magnezijevih iona do 92,3%, a smanjenu stopu odbacivanja litijevih iona na 30%. Kut kontakta s vodom smanjen je na 40°, a veličina pore na 0,2 nm.<sup>22</sup> Otkriće ove membrane dovelo je do poboljšanog odvajanja litijevih iona iz gorke morske vode.

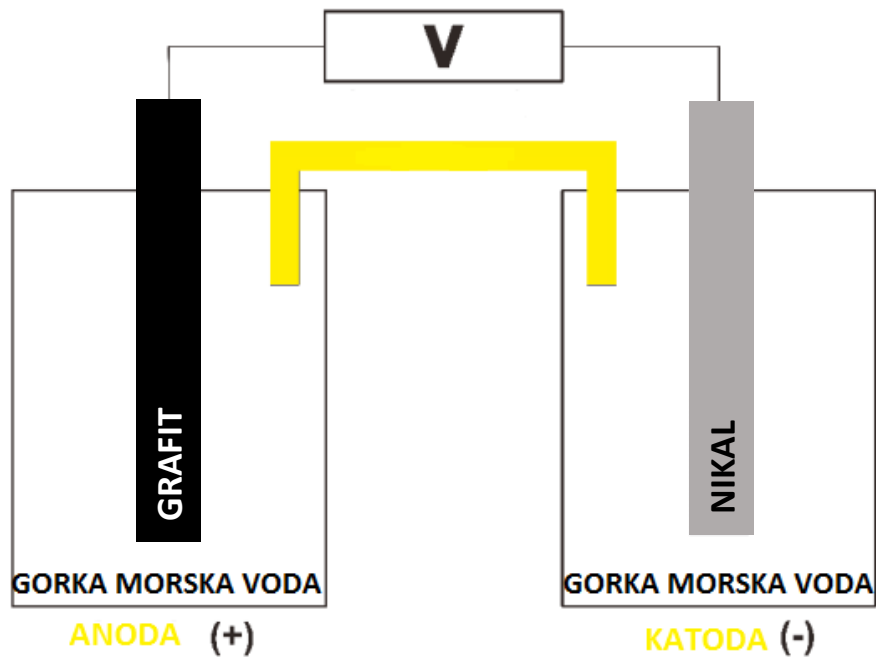
### 1.2.2. Elektroliza

Elektroliza je elektrokemijska reakcija razlaganja elektrolita djelovanjem električne struje. Ako se u otopinu elektrolita urone elektrode spojene s izvorom istosmjerne električne struje, nastali ioni bit će privučeni elektrodom suprotna naboja. Negativno nabijene ione (anione) privlačit će pozitivna elektroda (anoda), a pozitivno nabijene ione (kation) privlačit će negativna elektroda (katoda).

Korištenje elektrolize za dobivanje minerala iz gorke morske vode vrlo je rijetko. Provedena su istraživanja za dobivanje bromida i magnezija iz gorke morske vode korištenjem grafita i platine kao elektroda. Bromid je moguće izdvojiti u obliku broma iz gorke morske vode elektrolizom uz povećanu gustoću struje i molarni omjer.<sup>6</sup>

Magnezij se procesom elektrolize iz gorke morske vode izdvaja u obliku taloga magnezijeva hidroksida prema reakcijama<sup>6</sup>:





Slika 1.7. Shematski prikaz elektrokemijskog dobivanja  $Mg(OH)_2$ .<sup>23</sup>

Elektrokemijski proces provodi se pomoću elektrokemijske ćelije s dva odjeljka, kao što je prikazano na slici 1.7., povezano slanim mostom pripremljenim od natrijevog klorida. Koriste se elektrode od nikla kao katoda i ugljika kao anoda. Katode ne zahtijevaju posebne uvjete u usporedbi s anodama koje zahtijevaju korištenje inertnih elektroda od grafit, zlata ili platine kako se anoda ne bi oksidirala. Niklove elektrode su stabilne i predstavljaju elektro katalizator u alkalnim elektrolitima, te se široko koriste u industriji proizvodnje plina vodika.

Elektrokemijskim procesom moguće je dobiti magnezijev hidroksid visoke čistoće (91,21%) i maksimalne konverzije (85,59%) iz razrijeđene gorke morske vode nakon 10 h rada elektrolitne ćelije pri stalnom naponu napajanja od 18 V, sobnoj temperaturi i bez podešavanja pH.<sup>23</sup>

Dobiveni magnezijev hidroksid, unatoč obećavajućim rezultatima ovog pristupa, sadržava nečistoće: NaCl i  $CaCO_3$ . Elektrolizom gorke morske vode u odnosu na elektrolizu morske vode nakuplja se manje taloga na katodi i manja je potrošnja energije zbog visoke vodljivosti.

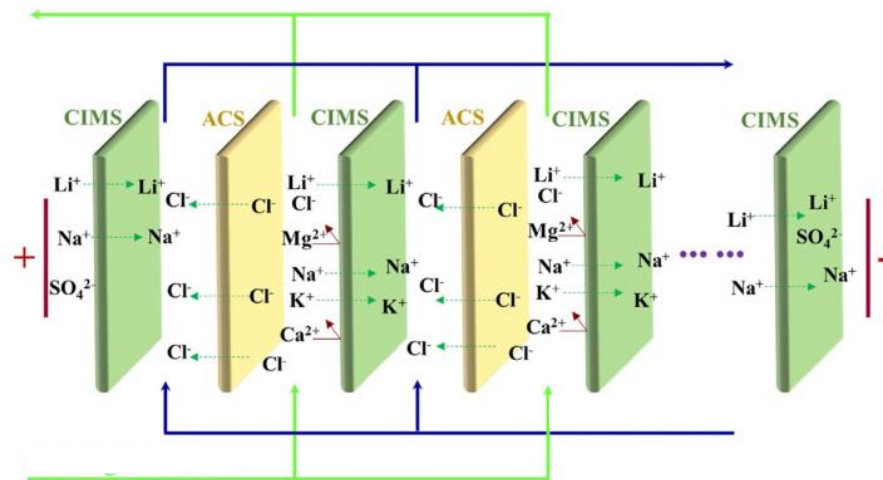
### 1.2.3. Elektrodijaliza

Elektrodijaliza<sup>20</sup> je membranski postupak pripreme vode uz primjenu selektivnih ionskih membrana u prisutnosti električne struje kao pokretačke sile. Osnovna jedinica za elektrodijalizu sastoji se od komore s dvije elektrode (anoda i katoda) te od najmanje dvije aktivne membrane (kationske i anionske). Kationska membrana propušta katione, a zaustavlja anione, dok anionska membrana propušta anione i zaustavlja katione. Efekt propuštanja iona kroz membranu ovisi o:

- veličini pora i strukturi membrane
- veličini naboja protuiona koji prolaze kroz membrane.

Tipično iskorištenje struje je >80% što osigurava ekonomičan rad postrojenja. Elektrodijaliza se koristi za dobivanje ionskih materijala iz industrijskih otpadnih voda, desalinizaciju, procese frakcioniranja, prvi stupanj u pripremi voda za parna postrojenja, uklanjanje pepela, šećera, desalinizaciju sirutke, a sve više se upotrebljava i za dobivanje minerala iz gorke morske vode.<sup>6,20</sup>

Minerali koji se uspješno mogu oporaviti iz gorke morske vode i slanih otopina procesom elektrodijalize uključuju  $Mg^{2+}$  i  $Li^+$ . Za dobivanje litija elektrodijaliza se odvija u reaktoru koji sadrži naizmjenično postavljene kationske i anionske izmjenjivačke membrane, anodnu (titan obložen iridijem) i katodnu (nehrđajući čelik) elektrodu (slika 1.8.).<sup>20</sup> S obe strane membrana nalazi se prostor s razrijeđenom (izvornom otopinom) i koncentriranom (pročišćenom) otopinom litija.

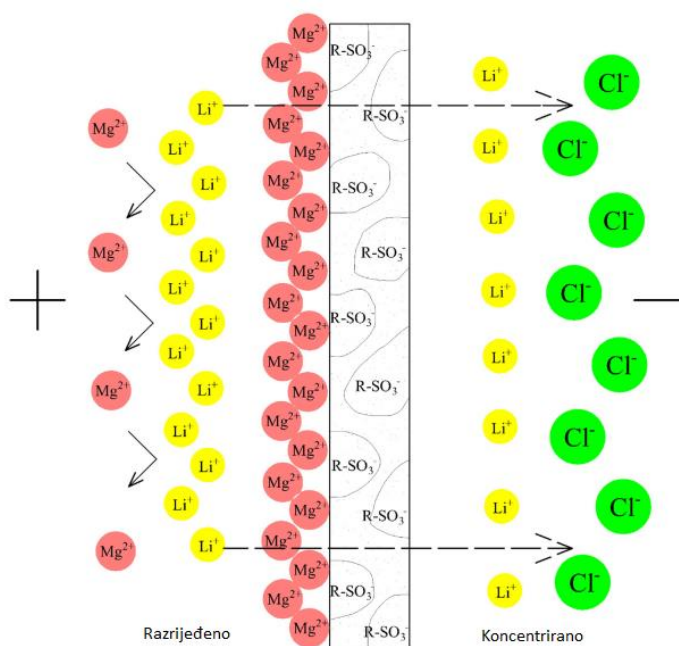


Slika 1.8. Shematski prikaz elektrodijalize pri obnavljanju litija s jednovalentnim ion izmjenjivim membranama.<sup>20,24</sup>

Tijekom elektrodijalize ioni litija prolaze kroz jednovalentnu ion izmjenjivu membranu u pročišćenu otopinu dok ioni magnezija i kalcija zaostaju. Primjena i razvoj ovakvih membrana i dalje se ispituje u svrhu oporavka litija iz slanih otopina i gorke morske vode te se ispituje utjecaj i drugih faktora na sam proces elektrodijalize kao što su temperatura, brzina protoka, gustoća, napon i utjecaj drugih iona ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ).<sup>20</sup>

Prisutnost jednovalentnih kationa (npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) u gorkoj morskoj vodi potiče migraciju drugih kationa u odnosu na litij čime se smanjuje odvajanje litija od magnezija, dok prisutnost  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^{2-}$  poboljšava migraciju litijevih iona jer ometa migraciju  $\text{Mg}^{2+}$  te se povećava odvajanje litija od magnezija.<sup>6</sup>

U procesu razdvajanja litija od magnezija elektrodijalizom iz gorke morske vode koristile su se jednovalentne ion izmjenjive membrane (Selemion CSO i Selemion ASA membrane) pri visokom masenom omjeru  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+ = 150$  te je postignuto dobivanje Li od 90%.<sup>24</sup> Na ovim membranama stvara se pozitivni električni sloj na granici membrana-otopina kao posljedica nagomilavanja iona  $\text{Mg}^{2+}$ . Povećanjem omjera Mg/Li na granici membrana-otopina sve više se nagomilava  $\text{Mg}^{2+}$ , povećava se pozitivna gustoća naboja i poboljšava učinak steričke smetnje što utječe na smanjeni oporavka litija iz otopina (slika 1.9.).<sup>24</sup>



Slika 1.9. Shematski prikaz električnog dvosloja na granici membrana – otopina.<sup>24</sup>

Također za dobivanje litija iz umjetnih slanih voda korištena je ASTOM membrana. Postignut je visok postotak obnavljanja litija od 72,46% uz pomoć napona od 5 V i omjera  $Mg^{2+}/Li^+$  od 60:1. ASTOM membrane imaju veću tendenciju trošenja energije od drugih vrsta membrana, ali dobre su za dobivanje minerala iz gorke morske vode ili slane vode koja sadrži veće koncentracije iona.<sup>6,20</sup>

Elektrodijaliza nudi bolju učinkovitost odvajanja i potrošnju energije u usporedbi s nanofiltracijskom metodom. Elektrodijaliza je selektivnija od nanofiltracije gledano s obzirom na oporavljene minerale. Kako bi se optimizirala potrošnja energije kod elektrodijalize, potrebno je pravilno odabrati vrstu membrane.

#### **1.2.4. Precipitacija**

Precipitacija ili taloženje podrazumijeva nastajanje čvrste faze iz vodenih, najčešće elektrolitnih otopina u uvjetima daleko od ravnotežnih. U sustavima visokih početnih prezasićenosti prevladavaju kinetički čimbenici nad termodinamičkim, pa se inicijalno talože metastabilne faze koje postupno prelaze u stabilne oblike. Taloženje se odvija miješanjem otopina reaktanata, mijenjanjem pH, promjenom temperature sustava odnosno promjenom sastava otopine.<sup>25</sup>

Uslijed prezasićenja dodatkom kemijskih reagensa stvara se relativno netopljivi talog (precipitat). Taloženje se još naziva i reaktivna kristalizacija jer potrebno prezasićenje za taloženje brzo nastaje kemijskom reakcijom.

Visoko prezasićenje osigurava veliku brzinu primarne nukleacije stoga ona ima glavnu ulogu u procesu taloženja. Velika brzina nukleacije rezultira nastajanjem velikog broja kristala što ograničava srednju veličinu do koje kristal može rasti. Koncentracija čestica je relativno velika ( $10^{11}$  do  $10^{16}$  čestica/cm<sup>3</sup>), a veličina kristala relativno mala (0,1 do 100  $\mu$ m).<sup>25</sup> Ako su istaloženi kristali dovoljno mali dolazi do pojave sekundarnih procesa kao što su sazrijevanje, starenje, aglomeracija i koagulacija.

Primjenom precipitacije iz gorke morske vode mogu se uspješno obnoviti minerali na bazi magnezija. Precipitacija se odvija uz dodatak određene količine kemijskog reagensa ( $Na_2CO_3$ , NaOH,  $NH_4Cl$ ) i kontrolu pH otopine (9,5-10, 13-14) te temperature jer one igraju važnu ulogu u dobivanju magnezija visoke čistoće.<sup>6</sup>

Ispitivanja<sup>6</sup> su pokazala da dodatkom natrijevog karbonata ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) gorkoj morskoj vodi (koncentracija magnezija  $0,5\text{-}3\text{ gL}^{-1}$ ) nastaje talog magnezijevog karbonata pri pH 10. Miješanjem gorke morske vode s NaOH uz pH 9,5-10 taloži se magnezijev hidroksid pri molarnom omjeru NaOH/Mg od 0,7-2,8. Najbolji rezultati postignuti su pri molarnom omjeru NaOH/Mg = 2,53.

Također za dobivanje  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mogu se koristiti  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i gorka morska voda. Pokusi su izvedeni pri pH 7-11 s koncentracijama  $\text{Mg}^{2+}$  od  $0,5\text{-}4,0\text{ mgL}^{-1}$ . Gorka morska voda i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se miješaju na određenoj temperaturi određeno vrijeme dok se  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ne istaloži. Rezultati su pokazali da se srednja veličina čestica  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  smanjila s 2000 na 35 nm, stvarajući superfine precipitate, kada se pH povećao s 7 na 11. Osim toga, zabilježena je potpuna precipitacija magnezija pri pH 9-10. Brzi porast pH na 13-14 tijekom eksperimenta ukazuje na kraj reakcije. Dobiveni  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ima čistoću od 98-100%.<sup>26</sup>

Metoda precipitacije primjenjuje se za dobivanje litija uz uvjet da gorka morska voda ima maseni omjer Mg/Li manji od 6. Kad slana otopina ima veći maseni omjer Mg/Li, obično se provodi proces precipitacije. Aluminijski se često koristi kao kemijski reagens za dobivanje  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{MgAlCO}_3$ ,  $\text{LiCl}$  itd.<sup>6</sup>

Dobivanje rubidija i cezija iz gorke morske vode vrši se uz kemijske reagense kao što su kositar (IV) klorid, antimon (III) klorid, aluminijski sulfat, jodov klorid, bizmut kalijev jodid i oksalna kiselina. Iako se procesom precipitacije mogu dobiti visoke stope obnavljanja rubidija i cezija, primjena ove metode je rijetka zbog složenog mehanizma, relativno visokih troškova i male čistoće proizvoda.

Kao alternativa, taloženje se primjenjuje zajedno s drugim procesima odvajanja kako bi se poboljšala čistoća proizvoda smanjenjem količine dodatnih kemijskih precipitanata.<sup>6</sup>

### 1.2.5. Ekstrakcija uz primjenu otapala

Ekstakcija<sup>27</sup> je metoda razdvajanja koja se koristi u kemijskoj analizi. Temelji se na razdiobi tvari uz pomoć otapala koje se ne miješa s uzorkom. Kod odabira otapala uzimaju se u obzir slijedeće karakteristike:

- dobra topljivost ključne komponente
- velika selektivnost
- nemiješljivost primarnog i sekundarnog otapala
- jednostavna regeneracija
- velika razlika gustoća
- odgovarajuća površinska napetost
- mala viskoznost
- niski tlak para
- toplinska i kemijska stabilnost
- dostupno, jeftino, siguran rad

Uzorku se dodaje otapalo da se dobije dvofazni sustav. Miješanjem dolazi do razdvajanja faza. Dvofazni sustav sastoji se od dviju faza, jedna je vodena, a druga je organska. Ekstrakt sadrži selektivno otapalo i određenu količinu otopljene komponente, na ulazu sadrži malu količinu komponente koja se uklanja iz primarnog otapala (ili je potpuno čisto), a na izlazu sadrži veću količinu otopljene komponente.

Rafinat se sastoji od primarnog otapala i komponente koju je potrebno ukloniti, na ulazu sadrži veću količinu, a na izlazu sadrži manju količinu otopljene komponente. Višestruka ekstrakcija je učinkovitija od jednostruke ekstrakcije.

Ekstrakcija otapalom prepoznata je kao jedna od učinkovitijih tehnika odvajanja i naširoko se primjenjuje za dobivanje visokovrijednih mineralnih proizvoda dodavanjem određenih kemijskih ekstrakata.

Ekstrakcija litija iz gorke morske vode (bogata magnezijem) moguća je uz 40% tributil fosfat/metil izobutil keton. Navedeno otapalo koristi se za izbjegavanje prekomjerne potrošnje kiselina i baza tijekom uklanjanja magnezija iz slane vode. Četverofaznim postupkom uklanjanja, 97% magnezija odvojilo se u obliku rafinata, a oko 13% litija je dobiveno u ekstraktu.<sup>6</sup>



Dobivanje bora ekstrakcijom odvija se s trostupanjskim kontinuiranim protustrujnim procesom. U početku se gorka morska voda, otapalo (2-etilheksanol) i razrjeđivač (sulfonirani kerozin) dodaju u lijevak za odjeljivanje i miješaju, a potom se formiraju odvojene faze. Bor se izdvaja iz organske faze i prelazi u vodenu fazu. Ekstraktanti se zatim recikliraju natrag u sirovinu kako bi se podvrgli daljnjem procesu ekstrakcije. Približno 99,5% bora je ekstrahirano s čistoćom od 95,5%. Nakon ponovnog ispiranja, stope uklanjanja i drugih spojeva kao što su Li, Mg, Fe i Cl bile su visoke.<sup>28</sup>

Metodu ekstrakcije potrebno je optimizirati kako bi se dobila veća brzina ekstrakcije uz veću čistoću minerala. Uporabom 1-oktanola, 2,2,4-trimetil-1,3-pentadiola i 2-etil heksanola postignuta je također učinkovitost odstranjivanja od 90-99%. Monoalkoholi koriste se kao otapala, a kerozin kao razrjeđivač zbog niske hlapljivosti i niske toksičnosti za okoliš. Parametri koji utječu na prisutnost bora u gorkoj morskoj vodi su pH, koncentracija i temperatura. Bor stvara bornu kiselinu pri nižem pH i temperaturi ispod 55 °C. Učinkovitost ekstrakcije pri pH 5 bila je samo 53,14%, ali se značajno povećala na 92,80% pri pH 1,55.<sup>29</sup>

Ekstrakcija otapalom široko je korištena tehnologija za ekstrakciju rubidija i cezija. Fenolni alkoholi pokazali su najveću učinkovitost u odvajanju i ekstrakciji navedenih minerala, s visokim postotkom čistoće od 98%. Korištenje t-BAMBP može dati izvrsnu stabilnost i selektivnost, brzu reakciju i visoko učinkovit proces u usporedbi s drugim ekstrakcijskim agensima. Međutim, spada u organska otapala koja se smatraju zagađivačima okoliša.<sup>30</sup>

### 1.2.6. Ionska izmjena

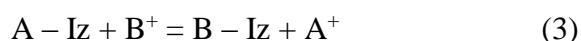
Ionska izmjena<sup>31</sup> je postupak koji uključuje upotrebu ionskih izmjenjivača koji imaju sposobnost vezanja iona iz otopine, a otpuštaju ekvivalentnu količinu vlastitih iona. Ionski izmjenjivači mogu biti prirodni (zeoliti ili permutiti) ili umjetni (organski dobiveni procesima polimerizacije ili polikondezacije). S obzirom na svoje karakteristike dijele se na kationske i anionske izmjenjivače.

Ovisno o stupnju disociranosti aktivne grupe, kationski izmjenjivači mogu biti neutralni (Na – izmjenjivač), slabo kiseli (– COOH) i jako kiseli (– SO<sub>3</sub>H). Anionski mogu biti slabo bazni (– NH<sub>3</sub>OH) i jako bazni (– NR<sub>3</sub>OH).

Bez obzira na vrstu svi ionski izmjenjivači imaju ista osnovna svojstva<sup>31</sup>:

- veličina zrna ( kreće se u praksi od 0,3 – 0,5 mm promjera)
- stupanj umrežanja (ovisi o postupku dobivanja, a o njemu ovisi gustoća ionskog izmjenjivača i selektivnost)
- adsorpcija neutralnih soli (svojstvo da ionski izmjenjivač na sebe veže neutralne soli)
- sposobnost bubrenja (jedno od najvažnijih svojstava, a predstavlja promjenu volumena prijelazom iz jednog medija u drugi)
- kapacitet izmjene (daje kvantitativni podatak o iznosu iona koje je ionski izmjenjivač sposoban izmijeniti po jedinici svoje mase ili volumena)
- selektivnost (predstavlja svojstvo ili odabir pojedinih ionskih vrsta pri njihovoj zamjeni)
- brzina izmjene iona (ovisi o koncentraciji izmjenjivih iona u vodi, njihovom ionskom radijusu i obliku zrna izmjenjivača)

Ionske izmjene se odvijaju prema zakonu o djelovanju masa, i proces se može prikazati jednadžbom:



gdje su: A i B ioni koji će se izmjenjivati,

Iz je osnova ionskog izmjenjivača s aktivnom grupom koja disocira.

Procesom ionske izmjene moguće je dobivanje litija iz gorke morske vode uz primjenu novorazvijenog oblika adsorbensa tj. litij-ionskog sita.

Ovaj adsorbens se može podijeliti na dvije vrste:

1. spinel litij mangan oksid ( ima visoku brzinu adsorpcije i visoku selektivnost za litij) i
2. litij titanov oksid ( ima nizak gubitak otapanja, ali visoku selektivnost i mogućnost recikliranja).

Također primjena adsorbensa kao što su  $\text{LiSbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiMg}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiAlMnO}_4$  i  $\text{LiFeMnO}_4$  može se eksploatirati litij iz gorke morske vode. Najveći adsorbirajući kapacitet, s vrijednostima od približno 76, 56 i 48  $\text{mgg}^{-1}$  pokazuju litij-titan oksidi kao što su  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , nano  $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  i  $\text{H}_4\text{Mn}_5\text{O}_2$ .<sup>32</sup>

Ionska izmjena smatra se najprikladnijom metodom za dobivanje rubidija i cezija, osobito iz otopina niske koncentracije. Uobičajena je uporaba anorganskih sredstava za ionsku izmjenu zbog njihovog visokog kapaciteta izmjene, dobre selektivnosti, dobre toplinske stabilnosti i otpornosti na zračenje.

U usporedbi s drugim adsorbentima (zeolit, polioksometalati metalni ferocijanid i fericijanid, hidrat oksid i polivalentni metali, itd.), kompozitni adsorbenti polioksometalata, metalnog ferocijanida i fericijanida pokazuju sve veću učinkovitost obnavljanja minerala, više od 99%.<sup>32</sup>

Kod ove vrste kompozitnog adsorbenta kombinira se dva ili više adsorbenta kako bi se poboljšala njegova selektivnu sposobnost, kapacitet i stabilnost. Međutim, iako je ionska izmjena istaknuta kao tehnologija koja više obećava od precipitacije i ekstrakcije otapalom, za dobivanje litija, rubidija i cezija potrebna su dodatna istraživanja prije nego što se primijeni u većim razmjerima.

### 1.2.7. Toplinski procesi

Toplinska metoda obrade gorke morske vode je alternativni proces koji se koristi za dobivanje minerala. U ovoj metodi, temperatura se kontrolira kako bi se odvojio određeni mineral od njegove čvrste smjese. Ova tehnika je prvi put primijenjena za dobivanje magnezijeva sulfata, magnezijeva klorida, natrijeva sulfata, kalijeve soli, kalijeva klorida i broma iz gorke morske vode.

Ispitivanja su pokazala da nakon odvajanja sirovog natrijevog klorida pri 343 K, mogućnost dobivanja magnezij sulfat pri 283 K i bezvodnog natrijevog sulfata pri 273 K, dok se brom dobiva pri 298 K i pH=3.<sup>6</sup>

Podšavanjem otopine na pH=7 otopinom kalijevog hidroksida moguće je dobivanje broma pri 398 K. Prirodnim hlađenjem otopine na 373 i 293 K postiže se razdvajanje kalijeve soli i kalijevog klorida. Magnezijev klorid moguće je odvojiti solarnim isparavanjem. Sličan proces primjenjuje se pri dobivanju KCl i MgCl<sub>2</sub> iz gorke morske vode. Ovaj proces zahtijeva veliku potrošnju energije, što zauzvrat povećava troškove proizvodnje. Modifikacijom metode isparavanja koja uključuje korištenje toplinske pumpe smanjuje se potrošnja energije. Također, simulacijom tehnologije rekompresije pare pokazuje se smanjenje potrošnje energije i ukupnih godišnjih troškova za 80,52%, odnosno 15,32%.<sup>6</sup>

### 1.2.8. Kombinirani procesi

Kombinirani procesi dobivanja minerala iz gorke morske vode sve više se razvijaju kako bi se poboljšala učinkovitost obnavljanja i čistoća proizvoda. Proces koji se mogu kombinirati uključuju elektrolizu/kalcinaciju, precipitaciju/kalcinaciju, membransku elektrolizu/precipitaciju i elektrokemijski proces/odvajanje membrane.

Proces kalcinacije pri dobivanju minerala iz gorke morske vode obično se primjenjuje visokotemperaturnim postupkom u svrhu poboljšanja čistoće dobivenog krutog proizvoda. 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>32</sup>

Proces elektrolize uz primjenu membrani također se može kombinirati s procesom taloženja kako bi se obnovili minerali iz gorke morske vode. Proces se sastoji od elektrodne reakcije (anodna oksidacija i katodna redukcija), migracije metala i taloženja. Ovakvim kombiniranim procesom dobiva se magnezijev hidroksid iz elektrolitne otopine magnezijeva klorida.

Kombiniranjem nekoliko metoda kao što su elektrokemijska interkalacija/deinterkalacija (EID), nanofiltracija, reverzna osmoza, isparavanje i precipitacija primjenjuje se za odvajanje magnezija i litija u svrhu dobivanja  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  iz slanih voda. EID i nanofiltracija uglavnom se koriste za povećanje stope odvajanja magnezija i litij. Pomoću membrana reverzne osmoze postiže se stopa obnavljanja litija više od 85%.<sup>33</sup> Dobivanje bromida iz gorke morske vode moguće je s nekoliko metoda recikliranja, a najznačajnija je desulfatacija jer povećava ekstrakciju bromida. Postiže se izdvajanje bromida u rasponu od 90–92%, a kalija između 92% i 93%.<sup>34</sup>

## **2. RASPRAVA**

Gorka morska voda dobiva se kao nusproizvod pri proizvodnji morske soli u solanama. Ona predstavlja koncentrirani oblik mnogih korisnih soli, a sadrži glavne elemente poput klorida, magnezija, sulfata, natrija, kalija i kalcijevih iona, te ostale manje zastupljene elemente kao što su brom, bor, kobalt, krom, željezo, mangan, nikel i antimoni.<sup>6,7,9</sup> Koncentracije određenih soli u gorkoj morskoj vodi čak su 20-30 puta veće nego u svježoj morskoj vodi te predstavlja alternativu za proizvodnju raznih soli.<sup>6,7</sup>

Smatra se da za svaku tonu proizvedene morske soli iz solana zaostane oko jedan 1 m<sup>3</sup> gorske morske vode.<sup>6</sup> Velike količine gorke morske vode visoke koncentracije soli nastale u solanama i briga o okolišu potakla je razvoj inovativnih metoda za dobivanje minerala. Primjenom inovativnih metoda upravljanja gorkom morskom vodom može se minimalizirati volumen otpadne vode i povećati dobivanje minerala koji predstavljaju produkte s dodatnom vrijednosti (tablica 2.1.). Na ovakav način postiže se minimalno ili nikakvo zbrinjavanje nusproizvoda nastalog u solanama.

Tablica 2.1. Inovativne metode eksploatacije minerala i dobiveni minerali.

Metoda	Dobiveni minerali
<b>Nanofiltracija</b> <sup>19-22</sup>	LiCl, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +LiOH
<b>Elektroliza</b> <sup>23</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> , Br
<b>Elektrodijaliza</b> <sup>24</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Mg <sup>2+</sup> i Li <sup>+</sup>
<b>Precipitacija</b> <sup>25,26</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiCl, Rb, Cs
<b>Ekstrakcija</b> <sup>28-30</sup> <b>uz primjenu otapala</b>	RbCl, Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CsCl, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
<b>Ionska izmjena</b> <sup>32</sup>	Li <sup>+</sup> , Rb, Cs
<b>Toplinski procesi</b> <sup>6</sup>	KCl, MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Br
<b>Kombinirani procesi</b> <sup>32-34</sup>	MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> , Br, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Metode prikazane u tablici 2.1. pokazuju obećavajući učinak u smislu dobivanja minerala bilo da se koriste zasebno ili se kombiniraju. Također, i dalje se radi na povećanju učinkovitosti i poboljšanju eksploatacije minerala kao i što većem iskorištenju gorke morske vode.

### **3. ZAKLJUČCI**



Temeljem pregleda literature može se zaključiti:

- Gorka morska voda (*eng.* Sea Bittern) predstavlja koncentrirani oblik mnogih korisnih minerala te predstavlja alternativu za proizvodnju raznih soli.
- Primjenom inovativnih metoda minimalizira se volumen otpadne gorke morske vode i dobivaju se minerali koji predstavljaju produkte s dodatnom vrijednosti.
- Inovativne metode se i dalje unapređuju i razvijaju u svrhu povećanja učinkovitosti i poboljšanja eksploatacije minerala.

## **4. LITERATURA**

1. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. E. Brown, A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery, J. Wright, Seawater: Its compositions, properties and behaviour, 2nd Ed Butterworth Heinemann in association with The Open University, Walton Hall, Milton Keynes,., 1997.
3. P. Loganathan, G. Naidu, S. Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, **3** (2017) 37–53.
4. S. Pribičević, LJ. Milosavljević, Natrijum hlorid I, OSNOVI TEHNOLOGIJE, Sodaso, Tuzla, 1975.
5. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Solana#/media/Datoteka:Ston\\_10.jpg](https://hr.wikipedia.org/wiki/Solana#/media/Datoteka:Ston_10.jpg) (02.02.2022.)
6. 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, *Environmental Tehnology Reviews*, **10:1** (2021) 295–322.
7. H. Abdel - Aal, K. Zohdy, M. Abdelkreem, Seawater bittern a precursor for magnesium chloride separation: discussion and assessment of case studies, *Int J Waste Resour*, **7** (2017) 1–6.
8. 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.
9. P. A. Davies, PR Knowles, Seawater bitterns as a source of liquid desiccant for use in solar-cooled greenhouses, *Desalination*, **196** (2006) 266–279.
10. C. Balarew, Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental friendly applications, *Pure and Appl Chem*, **65** (1993) 213–218.
11. M. Grgičević, Precipitacija Mg(OH)<sub>2</sub> iz gorke morske vode nakon izdvajanja NaCl, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
12. A. Panagopoulos, K. J. Haralambous, M. Loizidou, Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Sci Total Environ*, **193** (2019) 133545.
13. H. Bukowsky, E. Uhlemann. Selective extraction of lithium chloride from brines, *Sep Sci Technol*, **28** (1993) 1357–1360
14. C. K. Na, H. Park, E. H. Jho, Utilization of waste bittern from saltern as a source for magnesium and an absorbent for carbon dioxide capture, *Environ Sci Pollut Res*, **24** (2017) 22980–22989.

15. 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
16. H. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. Mangapul Situmeang, S. L. Sagala, R. Bramawanto, A. Fatiqin, R. Nahrowi, M. Zuniati, Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, **50** (2020) 693–698
17. C. Henrist, J.-P. Mathieu, C. Vogles, A. Rulmont, R. Cloots, Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitate in dilute aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, **249** (2003) 321–330
18. S. Zavahir, T. Elmakki, M. Gulied, Z. Ahmad, L. Al-Sulaiti, H. Kyong Shon, Y. Chen, H. Park, B. Batchelor, D. Suk Han, A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems, *Desalination*, **500** (2021) 114883
19. J. M. K. Timmer, *Properties of nano filtration membranes: model development and industrial application*. 2001.
20. Y Zhang, L. Wang, W. Sun, et al. Membrane technologies for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation from salt-lake brines and sea-water: a comprehensive review. *J Ind Eng Chem*. **81** (2020) 7 – 23.
21. L. Dan, M. Tao, L. Saisai, Z. Zhijun, L. Ge, A. Quanfu, Y. Zhikan, S. Qi, S. Zhilin, Z. Lin. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li<sup>+</sup> permselectivity over Mg<sup>2+</sup>, *Journal of Membrane Science* **635** (2021) 119504.
22. C. Shi, A. Zhou, et al. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for LiCl/MgCl<sub>2</sub> separation, *Sep Purif Technol*, **186** (2017) 233–242
23. H. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. M. Situmeang, et al. Effect of dilution and electrolysis time on recovery of Mg<sup>2+</sup> as Mg(OH)<sub>2</sub> from bittern by electrochemical method, *J Pure Appl Chem Res*, **8** (2019) 87–95.
24. X.Y.Nie, S. Y. Sun, Z. Sun, X. Song, J. G. Yu, Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes, *Desalination*, **403** (2017), 128 – 135.
25. P. Karpiński, and J. Bałdyga, J., *Precipitation Processes*. In A. Myerson, D. Erdemir, & A. Lee (Eds.), *Handbook of Industrial Crystallization*, Cambridge: Cambridge University Press, (2019), 216-265.

26. A. Cipollina, M. Bevacqua, P. Dolcimascolo, et al. Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines, *Desalin Water Treat.* **55** (2015) 2377–2388
27. Encyclopedia of separation technology, vol I-II., Ed., D. M. Rurhven, A. Kirk-Othmer Encyclopedia, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997
28. R. Zhang, Y. Xie, J. Song, et al. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol, *Hydrometallurgy*, **160** (2016) 129–136
29. J. Guo , Y. Yang, X. Gao, et al. Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols, *Hydrometallurgy*. **197** (2020), 105477.
30. S. M. Liu, H. H. Liu, Y. J. Huang, et al. Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t-BAMBP-kerosene solution. *Trans Nonferrous Met SocChina*. **25** (2015), 329 – 334.
31. G. Liu, Z. Zhao, A. Ghahreman, Novel approaches for lithium extraction from salt lake brines: a review. *Hydrometallurgy*, **187** (2019) 81–100
32. H.C. Amrulloh, W. Simanjuntak, R. T. M. Situmeang, et al. Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method, *Inorg Nano-Metal Chem*, **50** (2020) 693–698
33. W. Xu, D. Liu, L. He, et al. A comprehensive membrane process for preparing lithium carbonate from high Mg/Li brine, *Membranes (Basel)*, **10** (2020), 1 – 14
34. 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.