

# Mora/oceani održivi mineralni resurs

---

Zelenika, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:793243>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-26**

Repository / Repozitorij:

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



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

**MORA/OCEANI ODRŽIVI MINERALNI RESURS**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA ZELENKA**

**Mat. br.: 1426**

**Split, rujan 2023.**

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

**MORA/OCEANI ODRŽIVI MINERALNI RESURS**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA ZELENKA**

**Mat. br.: 1426**

**Split, rujan 2023.**

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

**SEAS/OCEANS AS A SUSTAINABLE MINERAL RESOURCE**

**BACHELOR THESIS**

**KLARA ZELENKA**

**Parent number: 1426**

**Split, September 2023.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Studij: Prijediplomski studij kemijske tehnologije; smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: Prof. dr. sc. Vanja Martinac

### MORA/OCEANI ODRŽIVI MINERALNI RESURS

Klara Zelenika, matični broj:1426

**Sažetak:** Morska/oceanska voda posljednjih desetljeća sve više zauzima vrlo bitno mjesto kao depozit i izvor mineralnih sirovina. Također sve veća potražnja za pitkom vodom i gradnja desalinizacijskih postrojenja, koji koriste tehnologiju reverzne osmoze (RO), stvaraju velike količine koncentrirane slane vode (**engl. brine**). Koncentrirana ugušćena morska voda sadrži različite ione i soli koje se mogu obnoviti, što potencijalno dovodi do ekonomske koristi i smanjenog odlaganja otpada. Pregledom literaturnih izvora u radu su prikazane metode izdvajanja iz mineralnih depozita ugušćene slane morske/oceanske vode nakon procesa desalinizacije, s posebnim osvrtom na izdvajanje magnezija.

**Ključne riječi:** morska voda, koncentrirana morska voda, desalinizacija, izdvajanje magnezija

**Rad sadrži:** 38 stranica, 16 slika, 6 tablica, 27 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Nenad Kuzmanić – predsjednik
2. doc. dr. sc. Jelena Jakić – član
3. prof. dr. sc. Vanja Martinac – mentor

**Datum obrane:**

**Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen** u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology**

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

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Supervisor:** Vanja Martinac, PhD, full Prof.

### SEAS/OCEANS AS A SUSTAINABLE MINERAL RESOURCE

Klara Zelenika, parent number: 1426

**Abstract:** In recent decades, sea/ocean water has become increasingly important as a deposit and source of mineral resources. Also, the growing demand for drinking water and the construction of desalination plants using reverse osmosis (RO) technology have generated large quantities of concentrated brine. Concentrated seawater brine contains various ions and salts that can be recovered, resulting in economic benefits and reduced waste disposal.

Using literature sources, this paper presents extraction methods from seawater brine produced in desalination plants, with particular emphasis on the extraction of magnesium.

**Keywords:** seawater, brine, desalination, extraction of magnesium

**Thesis contains:** 38 pages, 16 figures, 6 tables, 27 references

**Original in:** Croatian

#### **Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:**

1. Nenad Kuzmanić, PhD, full Prof. – chair person
2. Jelena Jakić, PhD, Asst. Prof. – member
3. Vanja Martinac, PhD, full Prof. – supervisor

**Defence date:**

**Printed and electronic (PDF) form of thesis is deposited in** Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library database of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Vanje Martinac u razdoblju od svibnja do rujna 2023.*

*Veliko hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Vanji Martinac na brojnim savjetima i velikoj pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.*

*Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje željenog fakulteta u najljepšem gradu, i cijeloj svojoj obitelji na podršci, posebice mojoj sestri Marti.*

*Hvala mojim prijateljima što su studiranje učinili najzabavnijim dijelom mog života, što su mi dali toliko dobrih uspomena i što su uvijek bili tu kad je teško.*

*Klara Zelenika*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Pretražiti baze podataka te na temelju pregleda literaturnih navoda prikazati alternativne izvore mineralnih sirovina.
- Naglasak staviti na dobivanje magnezija.

## SAŽETAK

Morska/oceanska voda posljednjih desetljeća sve više zauzima vrlo bitno mjesto kao depozit i izvor mineralnih sirovina. Također sve veća potražnja za pitkom vodom i gradnja desalinizacijskih postrojenja koji koriste tehnologiju reverzne osmoze (RO), stvaraju velike količine koncentrirane slane vode (**engl. brine**). Koncentrirana ugušćena morska voda sadrži različite ione i soli koje se mogu obnoviti, što potencijalno dovodi do ekonomske koristi i smanjenog odlaganja otpada. Pregledom literaturnih izvora u radu su prikazane metode izdvajanja iz mineralnih depozita ugušćene slane morske/oceanske vode nakon procesa desalinizacije, s posebnim osvrtom na izdvajanje magnezija.

**Ključne riječi:** morska voda, koncentrirana morska voda, desalinizacija, izdvajanje magnezija

## **ABSTRACT**

In recent decades, sea/ocean water has become increasingly important as a deposit and source of mineral resources. Also, the growing demand for drinking water and the construction of desalination plants using reverse osmosis (RO) technology have generated large quantities of concentrated brine.

Concentrated seawater brine contains various ions and salts that can be recovered, resulting in economic benefits and reduced waste disposal.

Using literature sources, this paper presents extraction methods from seawater brine produced in desalination plants, with particular emphasis on the extraction of magnesium.

**Keywords:** seawater, brine, desalination, extraction of magnesium

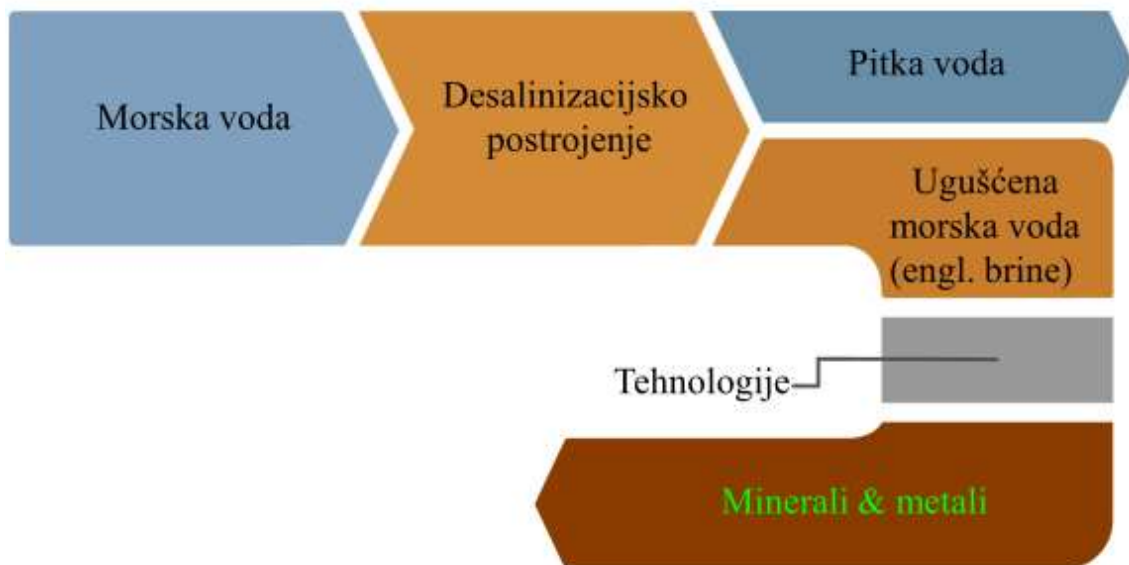
# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	3
1.1. MORSKA/OCEANSKA VODA KAO IZVOR MINERALNIH SIROVINA .....	4
1.2. KEMIJSKI SASTAV MORSKE VODE I UGUŠĆENOG RASOLA .....	8
1.3. MAGNEZIJ .....	17
<b>2. RASPRAVA</b> .....	26
<b>3. ZAKLJUČCI</b> .....	30
<b>4. POPIS KRATICA I SIMBOLA</b> .....	32
<b>5. LITERATURA</b> .....	34

## UVOD

Mora/oceani su često navođeni kao vrlo važan izvor bitnih materijala za čovječanstvo u cjelini. Zalihe rudnih nalazišta sve se više smanjuju i potreba za alternativnim izvorima sve više raste. Zalihe većine minerala iz kopnenih depozita procjenjuju se na 100 do 150 godina. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća rudarske aktivnosti postale su sve skuplje zbog sve veće dubine te smanjenja količine i kvalitete ruda koje su ostale dostupne za rudarenje. Također, kopneno rudarenje rezultira ekološkim problemima koji su posljedica generiranja nastalog otpada i s njim povezanih zdravstvenih rizika. Primjena još strožih propisa o zaštiti okoliša koja će se primjenjivati u budućnosti dodatno će učiniti kopneno rudarenje izazovnijim i skupljim.

Morska voda, a pogotovo slane ugušćene vode povećanog saliniteta i temperature zaostale nakon desalinizacije morske vode (**engl. brine**) ili dobivanja NaCl (**engl. bittern**) pružaju potencijalnu bazu za dobivanje mnogih minerala i metala<sup>1</sup>, kako je prikazano na slici 1.



Slika 1. Potencijalna baza za dobivanje mnogih minerala i metala<sup>1</sup>

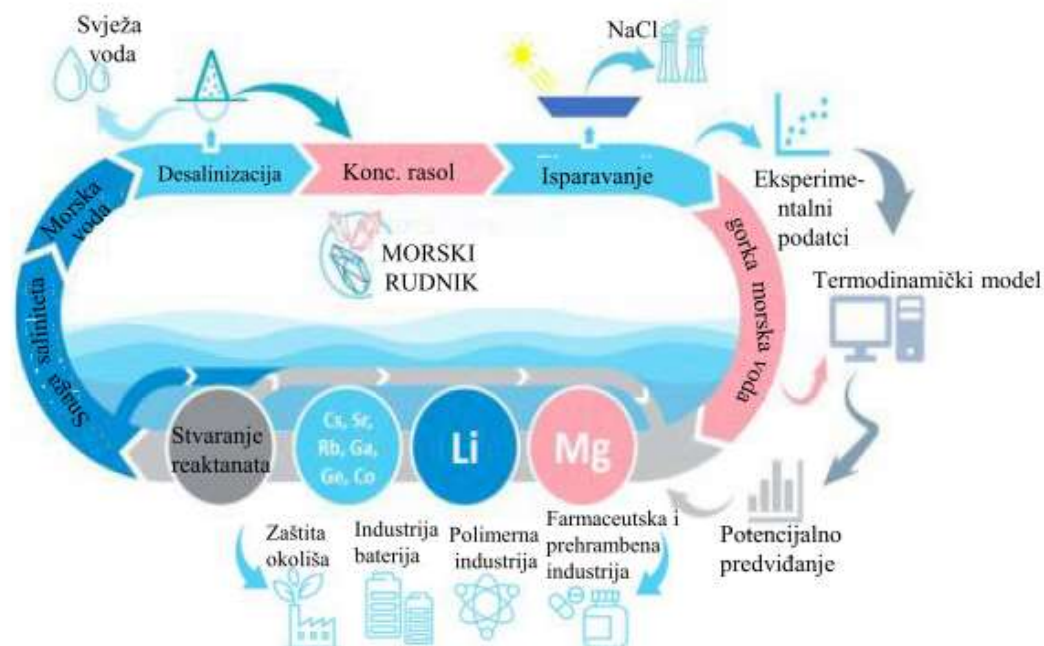
Oko 41 % ukupnog volumena ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije vraća se natrag u more bez prethodne obrade.

Navedeno uzrokuje vrlo štetne posljedice u zaštiti okoliša, tj. negativno utječe na vodeni ekosustav i povećava razinu saliniteta morske/oceanske vode. Iznalaženje adekvatnih metoda i tehnologija, koje su ekološki i ekonomski opravdane, za izdvajanje važnih minerala (Na, Mg, Li, U, Ca, K, Sr, Br, B Rb, Cs) iz morske vode i slane vode nastale u postrojenjima za desalinizaciju, postaje atraktivna opcija i privlači sve veću pozornost znanstvene zajednice jer se time povezuju smanjenje opasnosti za okoliš i oporavak resursa. Izdvajanje mineralnih proizvoda iz slane ugušćene vode (rasola) postrojenja za desalinizaciju ima potencijalne prednosti u usporedbi s kopnenim rudarenjem istih spojeva. To prvenstveno uključuje bitne značajke mora/oceana koji su praktički neiscrpni depozit i izvor mineralnih sirovina, konstantnost sastava morske/oceanske vode kao i ogroman kapacitet mora/oceana za razrjeđenje tokova prerađenog otpada.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. MORSKA/OCEANSKA VODA IZVOR MINERALNIH SIROVINA

Morska voda je potencijalni resurs<sup>2,3</sup> za izdvajanje različitih minerala (slika 2). Iako je NaCl najreprezentativniji izdvojeni mineral, ostali značajni spojevi kao Mg, Li, Sr, Rb i B te elementi u tragovima, kao što su Cs, Co, In, Sc, Ga i Ge, također se nalaze u ovom „tekućem rudniku“.



Slika 2. Jednostavna shema korištenja mora/oceana kao mineralnog resursa<sup>2,3</sup>

Većina od njih, kao što je Mg(II), B(III), zatim ostali alkalijski i zemnoalkalijski metali: Rb(I), Cs(I), Sr(II) te prijelazni elementi: Co (II), Ga(III), Ge(IV), razmatraju se kao kritične sirovine (**engl. *Critical Row Materials*, CRMs**) u Europskoj Uniji.<sup>4</sup> Osiguravanje dostupnosti mineralnih sirovina koje sadrže ove elemente uključene u popis kritičnih sirovina postaje sve veća zabrinutost u Europskoj Uniji i motivira pronalaženje novih sekundarnih izvora kako bi se nadvladala trenutačna ograničenja iz kopnenih izvora.

Korištenje morske/oceanske vode je obećavajuća opcija budući da ista sadrži gotovo sve elemente periodnog sustava. Solarno isparavanje daje koncentrirane otopine 20 do 40 puta veće u odnosu na morsku/oceansku vodu, što predstavlja izvrsnu platformu za



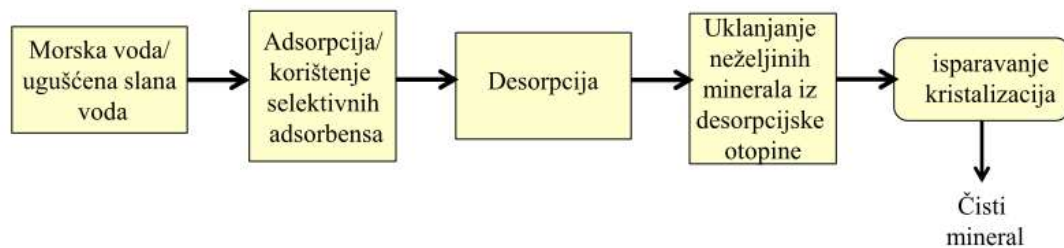
razvoj izdvajanja minerala i metala te povezivanje ovih postupaka. Mora/oceani su često navođeni kao održivi izvor važnih minerala za čovječanstvo. Primjena istih postupaka za izdvajanje minerala iz koncentrata morske vode nakon desalinizacije, umjesto na nekoncentriranu morsku/oceansku vodu, nužno je energetski povoljnija, tako da porast desalinizacijskih procesa u posljednjih desetak godina ovaj san čini stvarnošću. Stvarnost je ta da se zbog eksploatacije mineralnih resursa na kopnu isti sve više smanjuju i da je nužna orijentacija prema alternativnim izvorima. Najvažnije tehnologije za ekonomsko korištenje koncentriranih otopina u desalinizacijskim postrojenjima su one koje omogućavaju separaciju uz minimalan utrošak energije i reagensa te koje su ekonomski isplative, kao što je npr. nanofiltracija. Isto tako, dostupna tržišta za NaCl uvelike utječu na komercijalno izdvajanje drugih mineralnih komponenti iz zaostale gorke vode (**engl. bittern**). Metode izdvajanja koje se razmatraju su<sup>5</sup>:

1. solarno isparavanje ili isparavanje pod vakuumom,
2. elektrodijaliza (**engl. *electrodialysis***, ED),
3. kristalizacija membranskom destilacijom (**engl. *membrane distillation crystallisation***, MDC) i
4. adsorpcija/desorpcija/kristalizacija.

U svim ovim metodama koncentracije minerala se povećavaju do razine prezasićenosti kako bi se omogućila njihova kristalizacija.

Prve tri metode pokazale su se prikladnima samo za dobivanje minerala koji imaju visoke koncentracije u morskoj vodi gdje ionski produkt sastavnih iona soli nadilazi produkt topljivosti soli. Soli se mogu kristalizirati integriranim MDC procesom kada koncentracije minerala dosegnu točku zasićenja kristalizacije. Minerali koji se dobivaju ovim metodama su NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> i Br<sub>2</sub>. Solarno isparavanje je najviše korištena metoda za početno izdvajanje magnezija iz morske vode i/ili ugušćene morske vode koje uključuje i kemijsku precipitaciju. Solarno isparavanje se obično koristi za visoko koncentrirane slane otopine kao što je Mrtvo more i Veliko slano jezero (SAD; sjeverni dio američke savezne države Utah). Metoda se zasniva na činjenici da je MgCl<sub>2</sub> topljiviji od NaCl. Kemijska precipitacija se obično koristi za niže koncentrirane slane vode te direktno za morsku vodu.

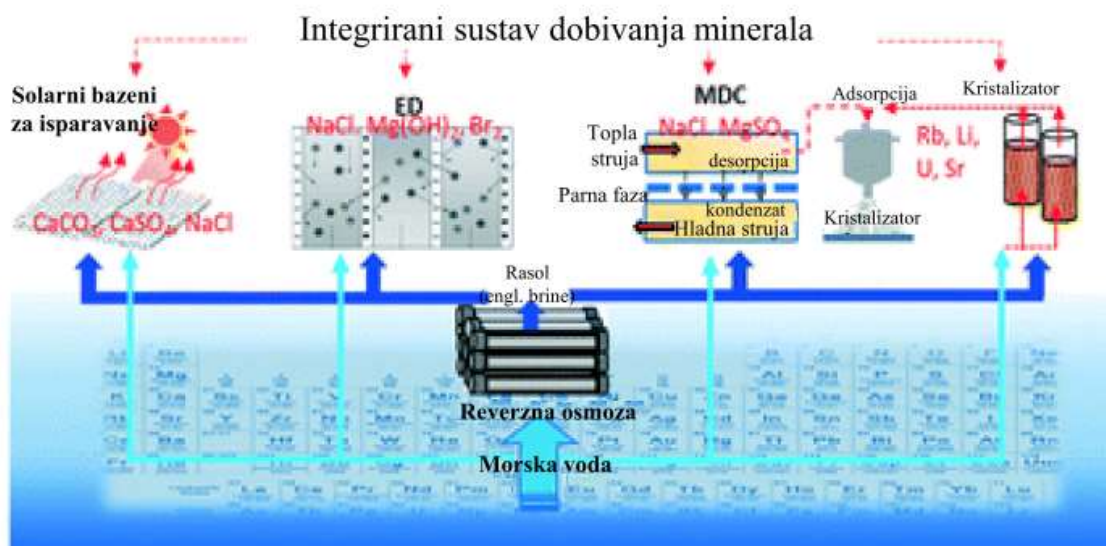
Četvrta metoda koristi se za minerale koji se mogu selektivno adsorbirati određenim adsorbensima u prisutnosti drugih minerala, a adsorbirani minerali se kvantitativno desorbiraju i kristaliziraju (slika 3). Međutim, prisustvo drugih minerala u slanoj vodi za adsorpciju izazvat će smetnje i smanjenje adsorpcije. Primjeri minerala koji se mogu eksploatirati ovom metodom su Li, Sr, Rb i U. Adsorbenti koji se koriste za uklanjanje minerala mogu biti anorganski spojevi, organske polimerne smole za ionsku izmjenu ili kelirajuće smole i nanomaterijali. Ovaj proces dobivanja minerala uglavnom je postignut samo u laboratorijskim studijama.



Slika 3. Shematski prikaz adsorpcija/desorpcija procesa za dobivanja minerala iz morske vode i/ili ugušćene morske vode nakon desalinizacije (rasola)<sup>5</sup>

Koncentracije minerala u slanoj vodi su 2,5 puta veće od onih u morskoj vodi što pogoduje njihovoj kristalizaciji prije ili nakon adsorpcije za daljnju koncentraciju.

Shematski prikaz<sup>5</sup> integriranog sustava dobivanja minerala izravno iz morske vode i/ili iz koncentriranog rasola dobivenog kao nusproizvod u procesu desalinizacije postupkom reverzne osmoze (RO) prikazan je na slici 4.



Slika 4. Integrirani sustav dobivanja minerala izravno iz morske vode ili iz koncentriranog rasola dobivenog kao nusproizvod u procesu desalinizacije<sup>5</sup>

Napredak u tehnologiji uporabe resursa tijekom posljednjih 10 godina učinio je tehnologije izdvajanja minerala i metala iz zaostale ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije morske vode<sup>5-9</sup> i/ili nakon dobivanja natrijeva klorida iz morske vode<sup>10</sup> konkurentnijim u odnosu na kopneno rudarenje. Teoretski, na svaku tonu proizvedene morske soli dolazi oko jedan kubni metar „gorke soli“ proizveden i dostupan za daljnju preradu.

Svjetsko gospodarstvo se također u velikoj mjeri oslanja na održivu opskrbu rijetkim mineralima, a razvoj i uvođenje održivih proizvoda u napredne proizvodne industrije 21. stoljeća zahtijevat će povećane količine ovih minerala.

Brzi rast stanovništva i industrijalizacija drastično su povećali potražnju za pitkom vodom. Kako potrebe za pitkom vodom rastu, toplinske i membranske tehnologije pojavljuju se kao dva najučinkovitija rješenja. Oba navedena procesa ostavljaju znatnu količinu ugušćene morske vode koja se vraća natrag u more. Stalnim vraćanjem ove ugušćene morske vode (rasola) uništava se morski ekosustav i povećava salinitet morske vode. Iako je morska/oceanska voda dostupna u izobilju, koncentracija otopljenih soli od 33-37 g/L u morskoj vodi je previsoka za piće, industriju ili poljoprivredu i zbog toga morsku/oceansku vodu treba desalinizirati. To je rezultiralo pojavom postrojenja za desalinizaciju u mnogim dijelovima svijeta uglavnom

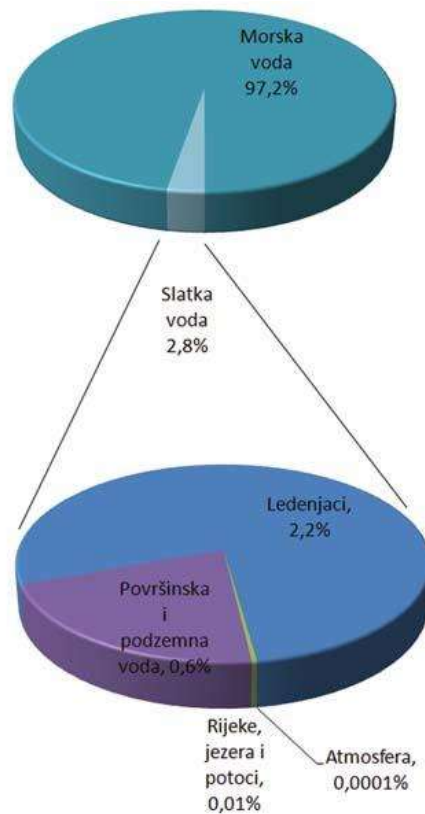
korištenjem tehnologije reverzne osmoze (RO) morske vode. Na temelju globalnih podataka, postoji oko 15 906 operativnih postrojenja za desalinizaciju koja proizvode oko 95 milijuna m<sup>3</sup>/dan desalinizirane vode.<sup>11</sup> Pretpostavlja se da će ukupna proizvodnja desalinizirane vode do 2050. godine porasti na 1,7·10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/dan.<sup>6</sup>

Od tehnologija desalinizacije, dominantan proces je reverzna osmoza (RO) koji čini 84 % od ukupnog broja operativnih postrojenja za desalinizaciju. Također, rezultira ugušćenom morskom/oceanskom vodom povećanog saliniteta i temperature u odnosu na morsku/oceansku vodu. Oko 41 % ukupnog volumena ugušćene morske/oceanske vode završava natrag u morskoj/oceanskoj vodi bez ikakve obrade, uzrokujući velike ekološke probleme u vodenom sustavu. Tijekom procesa desalinizacije morske vode, mnogi minerali (Ca, Mg, K, Li, Rb, Sr i U) pojavljuju se kao nusproizvodi u otpadnoj ugušćenoj morskoj/oceanskoj vodi. Procjenjuje se da postrojenja za desalinizaciju morske vode mogu proizvesti 124,5 milijuna m<sup>3</sup>/dan ugušćene slane vode, koja se tretira kao otpad i često vraća natrag u obalni ocean.<sup>11-13</sup> Ako se ovi minerali ekonomski oporabe, ne samo da bi se smanjili troškovi proizvodnje pitke vode, nego bi se i problemi onečišćenja povezani s odlaganjem otpadne ugušćene slane vode u velikoj mjeri smanjili.

## **1.2. KEMIJSKI SASTAV MORSKE VODE I UGUŠĆENOG RASOLA**

Mora/oceani prekrivaju 3/4 Zemljine površine i sadrže oko 1,3·10<sup>18</sup> tona vode.<sup>14</sup> Grafički prikaz raspodjele vode na Zemlji prikazan je na slici 5.<sup>15</sup> Od ukupne površine svjetskih mora, oceani obuhvaćaju 88,5 % dok na mora otpada preostalih 11,5 %. Sastoje se od 96,5 % vode i 3,5 % otopljenih soli (slika 6).<sup>5,10-14,16-18</sup>

Uzimajući u obzir navedene odnose ukupna količina čvrste tvari u morima/oceanima iznosi oko 5·10<sup>16</sup> tona soli. To je znatno veća količina u odnosu na većinu minerala koji su dostupni u rudnim nalazištima na kopnu i koji se ekonomski eksploatiraju. Gotovo svi elementi koji se nalaze u periodnom sustavu mogu se pronaći u morskoj/oceanskoj vodi, iako su mnogi u vrlo niskim koncentracijama.<sup>14,16</sup>



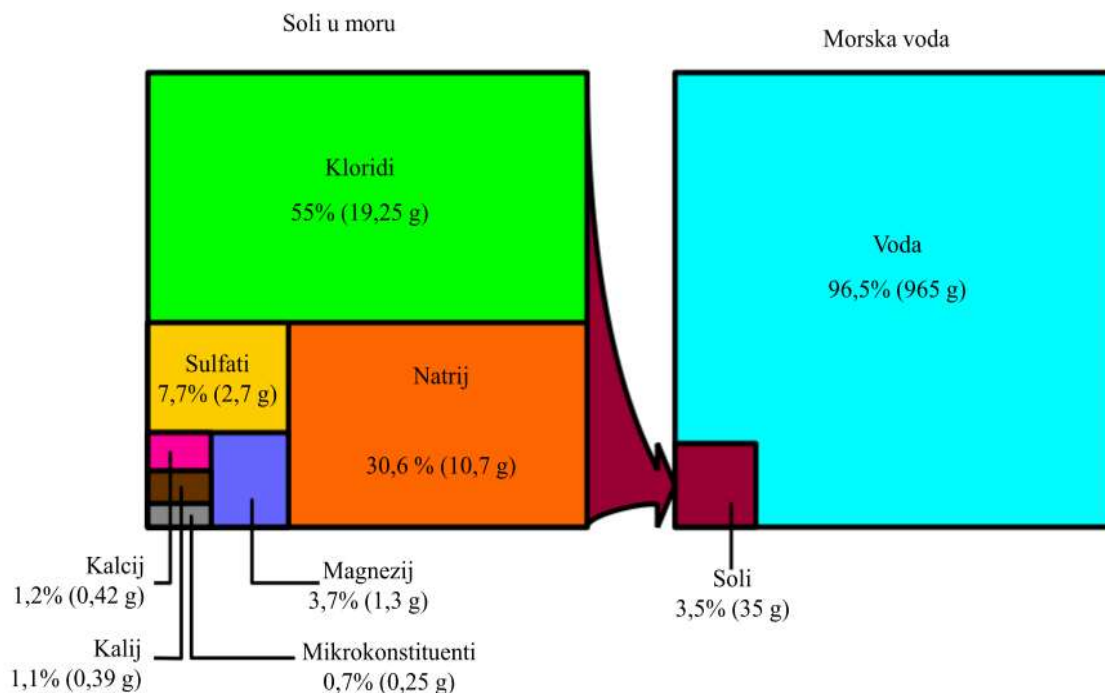
Slika 5. Grafički prikaz raspodjele vode na Zemlji<sup>15</sup>

Glavni ioni koji čine 99,7 % soli u morskoj vodi u padajućem redoslijedu su:<sup>5,14</sup>

- za katione:  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+ > \text{Sr}^{2+}$  i
- za anione:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{BO}_3^{2-} > \text{F}^-$ .

Općenito, svi konstituenti morske/oceanske vode<sup>14,16</sup> mogu se podijeliti na:

- makrokonstituente čija je koncentracija  $> 100$  ppm (mg/L), kao npr.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , B ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  te
- mikrokonstituente koji se nalaze u koncentraciji  $< 1-100$  ppm, kao npr.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , Ni ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiCl}^+$ ), U ( $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{4-}$ ),  $\text{Cs}^+$  i Ge ( $\text{H}_3\text{GeO}^{4-}$ ) i
- elemente u tragovima koji se nalaze u koncentraciji  $< 1$  ppm, kao npr. In ( $\text{In}(\text{OH})_2^{2+}$ ), Au ( $\text{AuCl}_2^-$ ),  $\text{La}^{3+}$ , Ta ( $\text{Ta}(\text{OH})_5$ ).

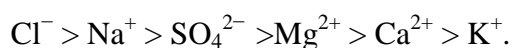


Slika 6. Odnos otopljenih soli i vode u morskoj/oceanskoj vodi (količine u odnosu na 1 kg odnosno 1 L morske/oceanske vode)<sup>10</sup>

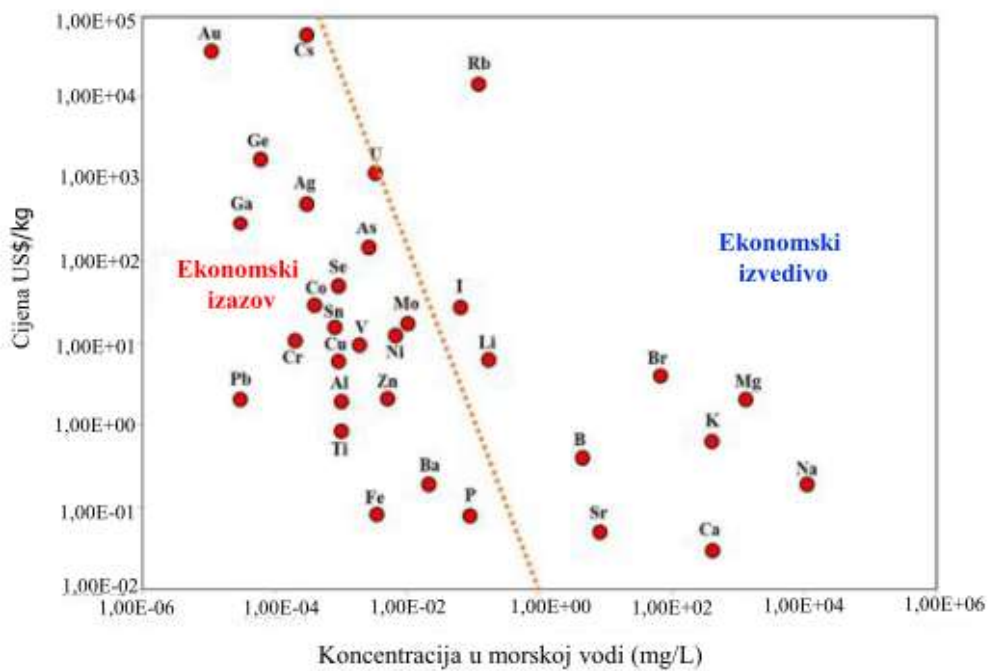
Glavni ioni prisutni u morskoj/oceanskoj vodi pokazuju konstantnost relativnih omjera, unatoč činjenici što se ukupna količina soli može mijenjati (33-37,5 ‰) od mjesta do mjesta. Oni se pokoravaju Marquetovu principu konstantnosti proporcija.<sup>14</sup>

Sastojci čije relativne koncentracije ostaju konstantne u morskoj vodi, nazivaju se konzervativnim. Promjene u njihovim apsolutnim količinama mogu se pripisati isključivo dodavanju i/ili oduzimanju slatke vode u mora/oceane.<sup>14,16</sup>

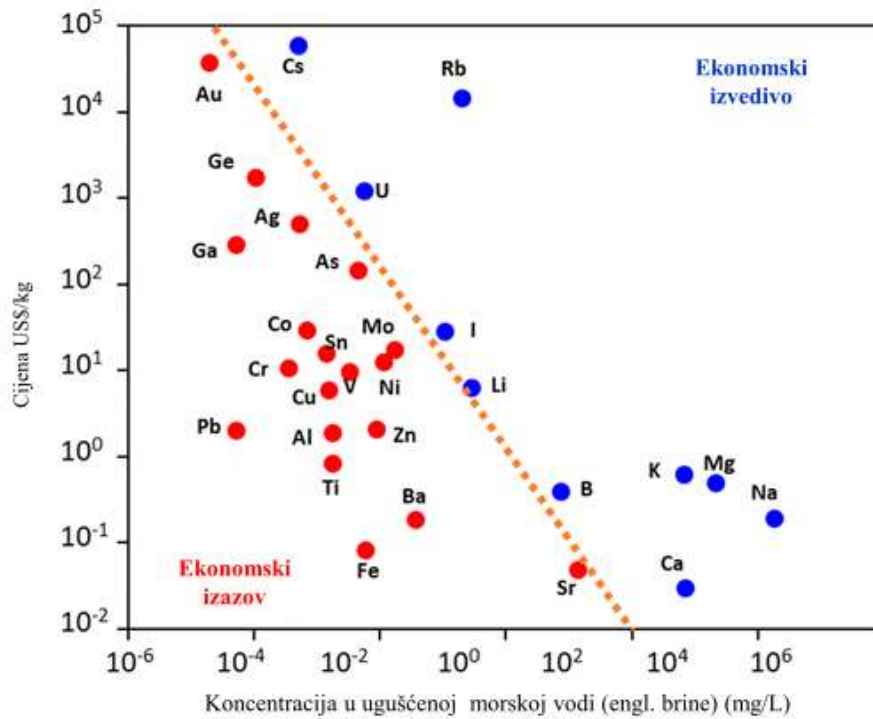
Redosljed smanjenja koncentracije šest glavnih iona u morskoj/oceanskoj vodi je:<sup>17</sup>



Potencijalno isplativi minerali za izdvajanje iz morske vode<sup>5</sup> prikazani su na slici 7, dok su na slici 8 prikazani potencijalno isplativi minerali za izdvajanje iz ugušćene morske vode.<sup>18</sup>



Slika 7. Potencijalno isplativi minerali iz morske vode<sup>5</sup>



Slika 8. Potencijalno isplativi minerali iz ugušene morske vode<sup>18</sup>

Ekonomska dobit ostvarena izdvajanjem minerala uglavnom ovisi o njihovoj koncentraciji u morskoj vodi kao i o tržišnoj cijeni tih minerala.

Kao što je vidljivo iz slike 7 i slike 8 ekonomska dobit raste s porastom koncentracije i tržišne cijene minerala. U tom smislu, Na, Ca, Mg, K, Li, Sr, Br, B, Rb i U potencijalno su atraktivni za izdvajanje, pod uvjetom da se pronađu odgovarajuće metode ekstrakcije koje su ekonomičnije u odnosu na kopneno rudarenje.<sup>8,9,13</sup> Procjenjuje se vjerojatnost komercijalne održivosti za brojne proizvode, uključujući Br, Cl, NaOH, Mg, K i U, od kojih se mnogi trenutno proizvode ili su se u prošlosti ekonomski proizvodili iz morske vode.

Metalni elementi pronađeni u morskoj vodi saliniteta 3,5 % u najvećoj koncentraciji su Na (10 800 ppm), Ca (411 ppm) Mg (1290 ppm) i K (392 ppm), koji su komercijalno izdvajani kao kloridi, sulfati i karbonati, dok je magnezij izdvajan i kao hidroksid.

Ostali elementi pronađeni su u znatno manjim koncentracijama: stroncij (8,1 ppm), bor (4,5 ppm), silicij (2,9 ppm), litij (0,17 ppm).<sup>6</sup>

Koncentracija ovih elemenata u ugušćenoj slanoj vodi nakon procesa desalinizacije reverznom osmozom (RO) je u granicama 1860-2880 mg/L za Mg, 15 300-25 240 mg/L za Na, 520-960 mg/L za Ca te 740-890 mg/L za K.<sup>6</sup>

Magnezij (Mg) je najzanimljiviji kation u smislu industrijske važnosti i sadržaja u otpadnim slanim otopinama nakon procesa desalinizacije. Od europske komisije<sup>4</sup> je klasificiran kao „kritična sirovina” između 30 najkritičnijih sirovina (tablica 1) koje su izložene velikom riziku od prestanka proizvodnje i opskrbe tržišta.

Tablica 1. Popis kritičnih sirovina klasificiranih od Europske unije (2020.)<sup>4</sup>

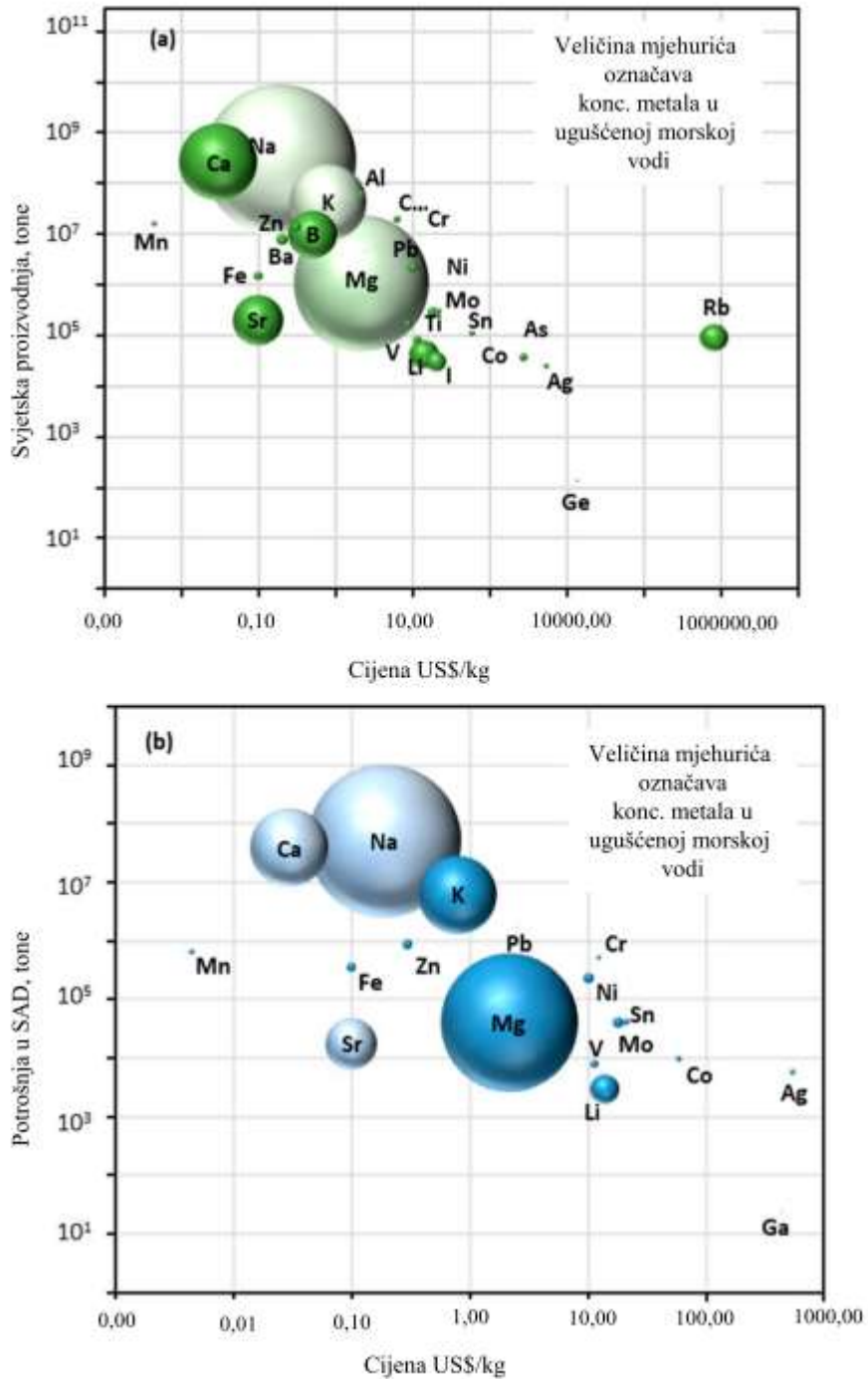
Antimon	Hafnij	Fosfor
Barit (BaSO <sub>4</sub> )	Teški elementi rijetke zemlje	Skandij
Berilij	Lagani elementi rijetke zemlje	Metalni silicij
Bizmut	Indij	Tantal
Borati (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>Magnezij</b>	Volfram
Kobalt	Prirodni grafit	Vanadij
Koksni ugljen	Prirodna guma	Boksit (Al <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Fluorspat (CaF <sub>2</sub> ),	Niobij	Litij
Galij	Metali platinske skupine	Titanij
Germanij	Fosforit (Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (X) <sub>2</sub> , gdje je X = F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> ili Cl <sup>-</sup> ).	Stroncij



Visoki ekonomski značaj magnezija dobivenog iz morske i/ili ugušćene slane vode (rasola) čini da se morska/oceanska voda i/ili ugušćena slana voda nakon procesa desalinizacije prepoznata kao važna sirovina u traženju alternativnog načina za njegovu opskrbu.

Tijekom desalinizacijskog procesa morska voda koja ulazi u proces obrade dijeli se u dva toka: svježa (pitka) voda i ugušćena slana voda (rasol, **engl.** *brine*). Salinitet ove ugušćene vode je više od tri puta veći od saliniteta ulazne morske vode. Ovaj ugušćeni tok potrebno je razmatrati kao vrlo bitni alternativni izvor mineralnih sirovina, a ne kao otpadni tok. Iz toga proizlazi važnost razvoja procesa za opskrbu gospodarstva strateškim mineralima kako bi se uz razumne troškove, zatvorili industrijski ciklusi i postigla njihova održivost.

Održivost uporabe elementa iz slanih otopina (rasola) treba se razmotriti na temelju koncentracije elemenata (slika 9).<sup>13</sup>



Slika 9. Potrošnja elemenata, cijena i koncentracija. Rangiranje izvedivosti izdvajanja elemenata na temelju ekonomske vrijednosti elementa (cijena u US\$) u funkciji: (a) proizvodnja/svjetska potražnja i (b) potrošnja u SAD-u. Različita veličina mjehurića predstavlja koncentraciju elementa u ugušćenoj morskoj vodi (logaritamska skala)<sup>13</sup>

Pri određivanju ekonomskog potencijala oporavka resursa, uz čimbenike koji se odnose na troškove i prihode, mora se uzeti u obzir tržišna potrošnja/potražnja određenih

elemenata koji su dostupni iz ugušćene slane vode (rasola). Na primjer, iako se Rb ističe svojom visokom tržišnom cijenom, potražnja za njegovom primjenom je prilično niska (na temelju faktora svjetske proizvodnje i potrošnje). Suprotno tome, resursi kao što je Li imaju veliku tržišnu potražnju i stoga su održiviji za eksploataciju.

U tablici 2 prikazani su glavni minerali koji se mogu izdvojiti iz morske vode i zaostalog rasola nakon desalinizacije morske vode i njihova upotreba.

Tablica 2. Glavne upotrebe vrijednih minerala koji se mogu ekonomično eksploatirati iz morske vode i zaostalog rasola nakon desalinizacije morske vode<sup>9</sup>

Mineral	Glavna upotreba
Na (NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Industrija hrane, stakla, sapuna, deterdženata, tekstila, industrije celuloze i papira, odleđivanje cesta
Mg (Mg, MgSO <sub>4</sub> , MgCO <sub>3</sub> )	Al, čelik, kemijska i građevinska industrija, industrija gnojiva
Ca (CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> )	Dopuna tla, građevinska industrija, industrija gnojiva
K (KCl, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Industrija gnojiva
Br	Usporivači plamena, poljoprivreda, tekućine za bušenje, aditivi za naftu
B	Proizvodi od stakla, sapun i deterdženti, usporivači plamena, industrija gnojiva
Sr	Industrija keramike, stakla i pirotehnike, keramički feritni magneti, vatrometi, fosforescentni pigmenti, fluorescentna svjetla, industrija nafte i plina kao isplaka za bušenje
Li	Baterije, proizvodnja stakla, maziva i masti, farmaceutski proizvodi
Rb	Optička vlakna, svjetiljke, uređaji za noćno gledanje, laserska tehnika
U	Nuklearno gorivo u nuklearnom reaktoru

U tablici 3 prikazan je kemijski sastav morske vode izražen u g/1000 g morske vode.<sup>10</sup>

Tablica 3. Sastav morske vode izražen u g/1000 g morske vode<sup>10</sup>

prisutna količina komponente (g/1000 g morske vode)	
Ca	0,408
SO <sub>4</sub>	2,643
Mg	1,265
Cl	18,95
K	0,38
Na	10,48
Br	0,065
ukupno	34,19

Prema koncentraciji soli koju sadrže vode dobivaju svoje karakteristične nazive. U tablici 4 prikazane su granice koncentracije soli u različitim vodama.<sup>10</sup>

Tablica 4. Granice koncentracije soli u različitim vodama<sup>10</sup>

Pitka voda	Boćata voda	Mora/oceani	Ugušćena morska voda ( <i>engl. brine</i> )
< 0,05 %	0,05-3 %	3-5 %	> 5 %

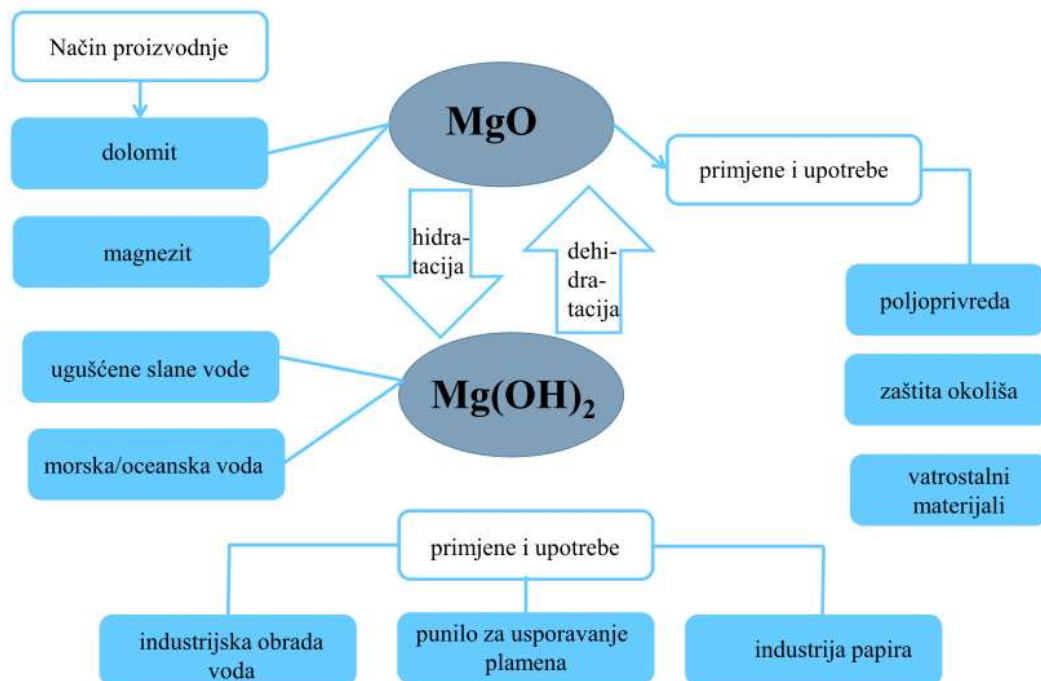
Konstituenti ugušćene morske vode (Atlantski ocean) nakon procesa desalinizacije postupkom reverzne osmoze (RO) prikazani su u tablici 5.<sup>17</sup>

Tablica 5. Konstituenti ugušćene morske vode (Atlantski ocean) nakon procesa desalinizacije postupkom reverzne osmoze (RO)<sup>17</sup>

Prisutne komponente		Ugušćena morska voda nakon procesa RO, mg/L
Makro konstituenti	Cl <sup>-</sup>	41 829
	Na <sup>+</sup>	25 237
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6050
	Mg <sup>2+</sup>	2867
	Ca <sup>2+</sup>	960
	K <sup>+</sup>	781
	Li <sup>+</sup>	≈ 0,27
	Sr	≈ 14,5
Mikro konstituenti	Rb	≈ 0,19
	Cs	≈ 0,0008
	Br	≈ 120
	B	≈ 4,45

### 1.3. MAGNEZIJ

Magnezij (atomski broj 12) je zemnoalkalijski metal koji se u prirodi ne nalazi u elementarnom stanju i po svojem sadržaju u Zemljinoj kori je osmi element (srednji sadržaj Mg = 2 %). Glavni izvor magnezija su rude magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) – sadrži 29 % magnezija, dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) – sadrži 13 % magnezija, brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) – sadrži 42 % magnezija, zatim hidro-magnezit ( $\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), serpentin ( $\text{MgSiO}_{10}(\text{OH})_8$ ) te karnalit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ). Magnezij je treći element po količini otopljen u morskoj/oceanskoj vodi sa sadržajem 0,13 % te je morska/oceanska voda također izvor magnezija i njegovih spojeva. Kubični kilometar morske vode sadrži najmanje jedan milijun tona magnezija, što čini morsku/oceansku vodu depositom od oko  $1,7 \cdot 10^{24}$  tona.<sup>10</sup> Magnezij se nalazi u morskoj vodi otopljen u obliku magnezijeva klorida i magnezijeva sulfata, tj. nalazi se u ionskom obliku. Koncentracija magnezija u ugušćenoj slanoj vodi (rasolu) raste na  $30\text{-}40 \text{ kg/m}^3$  rasola. Shematski prikaz<sup>19</sup> načina proizvodnje te primjene i upotrebe magnezijeva oksida i magnezijeva hidroksida dan je na slici 10.



Slika 10. Shematski prikaz načina proizvodnje i upotreba  $\text{MgO}$  i  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>19</sup>

Magnezijev oksid (MgO) može se opisati kao bijeli praškasti materijal molarne mase 40,31 g/mol i gustoće 3,58 g/mL. Magnezij ima kubičnu kristalnu strukturu i tali se na visokoj temperaturi od  $2827 \pm 30^\circ\text{C}$ . Magnezijev hidroksid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) također je bijela krutina molarne mase 58,30 g/mol i gustoće 2,40 g/mL. Zbog svojih izvrsnih svojstava  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i MgO nailaze na praktičnu industrijsku primjenu u kemijskim tehnologijama i biotehnologijama, posebice u zaštiti okoliša, građevinarstvu, elektrokemiji, farmaciji, medicini, kemiji (organski, anorganski i hibridni materijali) i biokemiji (slika 10).

Najveći proizvođač metalnog magnezija je Kina, koja čini oko 90 % svjetske proizvodnje. Ostali proizvođači su Rusija (6 %), Kazahstan (2 %), Izrael (2 %) i Brazil (2 %). Za pretpostaviti je da su rudni depoziti dolomita i drugih minerala koji sadrže magnezij značajno visoki. Resursi ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije (rasol, **engl. brine**) koji sadrže magnezij procjenjuju se na milijarde tona. Kina je veliki proizvođač i magnezijeva oksida. Cijena i dostupnost magnezijeva oksida uvelike ovise o kineskoj politici. Magnezijev oksid je anorganski spoj koji se nalazi u obliku minerala periklasa.

Magnezijev oksid se dobiva žarenjem različitih oblika magnezijeva karbonata. Procesom kalcinacije magnezit (magnezijev karbonat) razlaže se u temperaturnom intervalu 650 do  $700^\circ\text{C}$  na magnezijev oksid i ugljikov dioksid prema reakciji:

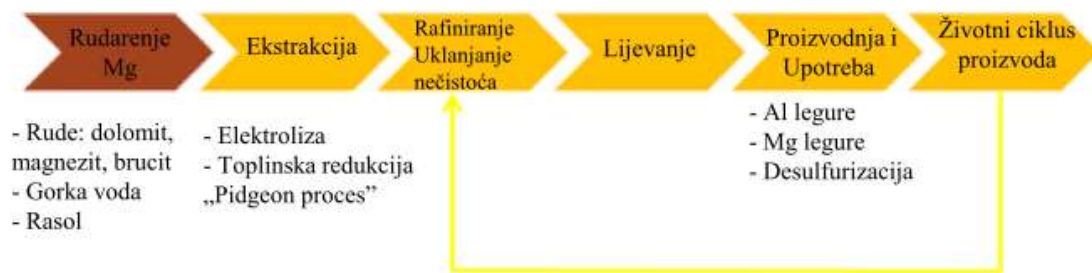


Ovisno o temperaturi i vremenu zagrijavanja dobivaju se različite vrste magnezijeva oksida<sup>19,20</sup> kako je prikazano u tablici 6.

Tablica 6. Različite vrste magnezijeva oksida<sup>19,20</sup>

	Lagano pečeni (kaustični ili kalcinirani) MgO	Teško pečeni MgO	Mrtvo pečeni MgO
Temperaturni interval	700-1000 °C	1000-1500 °C	1500-2000 °C
Reaktivnost	visoko reaktivan	uski interval reaktivnosti	nereaktivan
Primjena	prerada plastike, gume, papira i celuloze te ljepila	stočna hrana i gnojivo	proizvodnja čelika i vatrostalna obloga

Shema redosljeda postupaka<sup>6</sup> pri komercijalnoj proizvodnji metalnog magnezija prikazana je na slici 11.



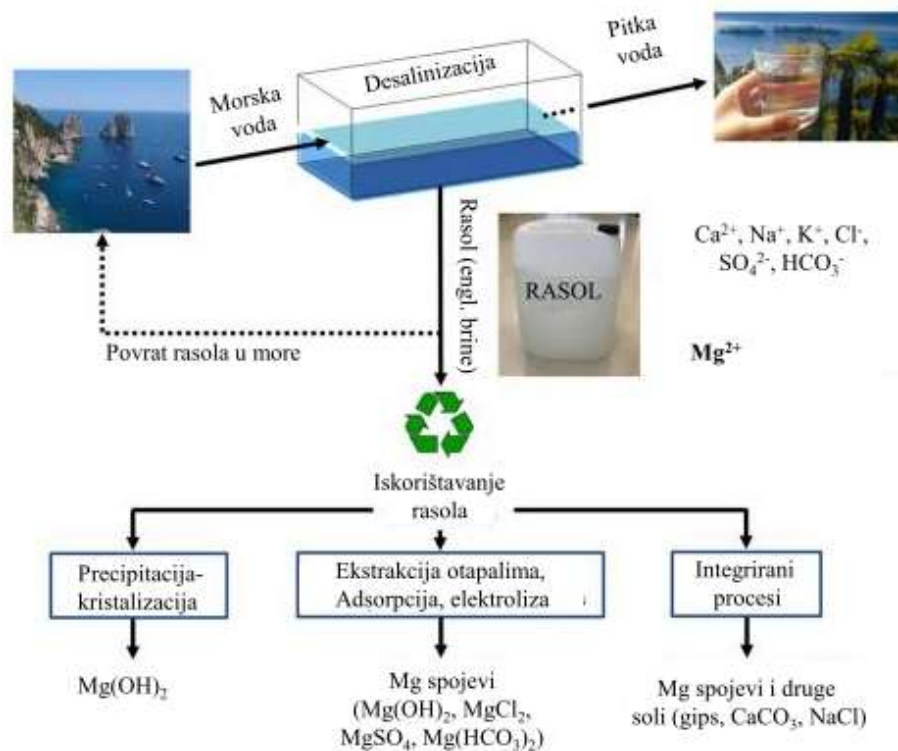
Slika 11. Shema redosljeda postupaka pri komercijalnoj proizvodnji metalnog magnezija. Narančastom bojom prikazan je redosljed postupaka koji se odvijaju u EU<sup>6</sup>

Metalni magnezij se komercijalno proizvodi na dva načina: elektrolizom taline bezvodnog magnezijeva klorida ( $MgCl_2$ ) i metalotermičkom redukcijom magnezijeva oksida silicijem i/ili aluminijem. Prvi način uključuje procese temeljene na kloriranju magnezijeva oksida i magnezita i procese koji se temelje na dehidraciji vodene otopine  $MgCl_2$  (kao što su npr. Norsk Hydro proces, Dow Chemical proces). Drugi način uključuje npr. Pidgeon proces, tj. redukciju rastopljene troske magnezijeva oksida pomoću ferosilicija pod niskim tlakom i pri temperaturi od oko 1400 °C. Nakon ekstrakcije obično slijedi pročišćavanje i lijevanje. Proces rafiniranja magnezija uključuje taljenje izvornog minerala gdje se nečistoće zbog svoje veće gustoće izdvajaju kao mulj na dnu peći za taljenje. Vrsta metalnih nečistoća ovisi i o primarnom izvoru odabranom kao ulaz i procesu izdvajanja. Aluminijske legure i magnezijevi odljevci su glavne primjene magnezija, s udjelom od oko 40 % ukupne potrošnje, respektivno. Općenito, u svakoj Al-leguri nalazi se određena količina magnezija, uglavnom < od 1 %. Određene skupine legura mogu imati i veći sadržaj magnezija, u rasponu od 1 do 11 %.

Najvažnije primjene koje koriste Al-legure sa sadržajem magnezija su pakiranje (35 %), transport (25 %) i građevinarstvo (21 %). Nadalje, magnezij nalazi primjenu kao sirovina za baterije jer ima malu težinu i dvovalentan je kation koji nudi prednost dvoelektronskih prijenosa po atomu te se smatra zanimljivom alternativom za Li-baterije. Što se tiče recikliranja magnezija, stopa recikliranja na kraju životnog

ciklusa proizvoda, tj. postotak materijala u tokovima otpada nakon potrošnje koji se zapravo reciklira, iznosi 15 % u EU, dok je stopa inputa recikliranja na kraju životnog ciklusa proizvoda, tj. uloženi materijal u proizvodni sustav koji dolazi od recikliranja otpada nakon potrošnje, 13 %.<sup>6</sup>

Na slici 12 prikazan je shematski dobivanja magnezijevih spojeva iz zaostale ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije.<sup>6</sup>



Slika 12. Shematski prikaz dobivanja magnezijevih spojeva iz zaostale ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije<sup>6</sup>

Struja ugušćene morske vode (rasol, **engl. brine**) nakon procesa desalinizacije sadrži visoku koncentraciju magnezija koja je  $> 2,51 \text{ kg/m}^3$  i predstavlja značajni izvor magnezijevih spojeva.

Procesi dobivanja magnezija (slika 12) podijeljeni su u tri glavne kategorije:

- Taloženje (precipitacija)-kristalizacija

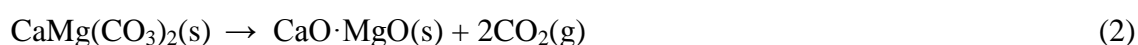


- Ekstrakcija otapalima, adsorpcija, elektroliza
- Integrirani procesi

Taloženje (precipitacija) je trenutačno najviše primjenjivana tehnika u svrhu dobivanja magnezija iz otpadne slane vode.<sup>17</sup> Pri tome se koriste različita sredstva za taloženje, kao što su NaOH, NH<sub>4</sub>OH, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i Ca(OH)<sub>2</sub>. Industrijski procesi obično koriste dolomitno vapno (CaO·MgO), vapno iz vapnenca (CaO) ili amonijak za taloženje magnezijeva hidroksida (Mg(OH)<sub>2</sub>).

Reakcije za proizvodnju magnezijevog hidroksida mogu se napisati na sljedeći način<sup>19</sup>:

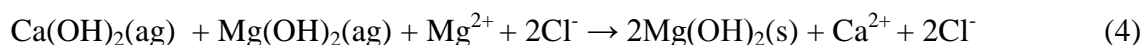
- Proces kalcinacije:



- Proces gašenja:

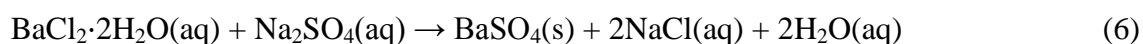
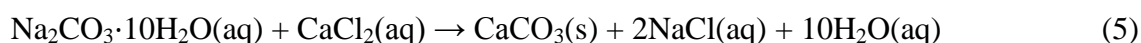


- Taloženje magnezijeva hidroksida:

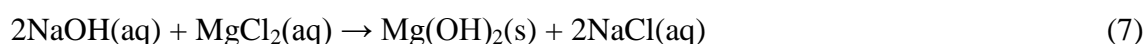


Ukoliko se rasol koristi za dobivanje klora, ne mogu se koristiti navedena taložna sredstva. Taloženje kalcijevih iona u daljnjem procesu zahtjeva povećanu količinu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> što utječe na povećano stvaranje mulja. Također, povećana koncentracija kalcijevih iona rezultira taloženjem kalcijeva sulfata ili kalcijeva karbonata, što onečišćuje talog Mg(OH)<sub>2</sub> koji bi se dalje koristio u dobivanju vatrostalnog MgO. Kada se koristi amonijak kao sredstvo za taloženje, u procesu elektrolize bezvodnog MgCl<sub>2</sub> dolazi do stvaranja eksplozivnog dušikova triklorida.

Većina kalcija je u obliku CaCl<sub>2</sub> i sulfata u obliku Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> te se mogu ukloniti taloženjem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i BaCl<sub>2</sub>, prema jednadžbama:



Pri korištenju rasola za dobivanje klora korištenjem membranskih tehnologija potrebno je ukloniti Mg<sup>2+</sup> ione iz otopine. U tu svrhu koristi se NaOH, pri čemu se odvija sljedeća reakcija:



Korištenje NaOH kao baznog reagensa pri ekstrakciji  $Mg^{2+}$  u stehiometrijskoj količini omogućava potpuno izdvajanje magnezija kao  $Mg(OH)_2$ . Čistoća dobivenog taloga bila je  $> 98 \%$ .<sup>21</sup> Poteškoća je što talog na sebe veže molekule vode što otežava odvajanje taloga i njegovu sedimentaciju. U svakom slučaju NaOH je bolje taložno sredstvo u usporedbi s  $Ca(OH)_2$  i  $NH_4OH$ . Korištenje NaOH kao taložnog sredstva pri različitim temperaturama i pH ukazuje da se  $> 78 \%$  magnezija izdvaja taloženjem pri  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  i pH otopine 10.<sup>22</sup>

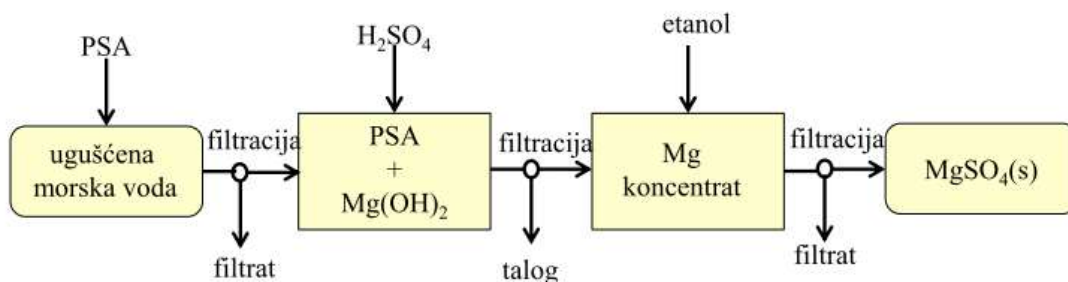
Dodatkom  $NH_4OH$  kao taložnog sredstva u zaostalu ugušćenu vodu nakon desalinizacije koja sadrži glavninu magnezija u obliku  $MgCO_3$  odvija se sljedeća reakcija:



Maksimalno izdvajanje magnezija u obliku  $Mg(OH)_2$  iznosilo je  $99 \%$  i postignuto je pri temperaturi  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , salinitetu ugušćene vode  $85 \text{ g/L}$  i molarnom omjeru  $NH_3/Mg = 4,4$ .<sup>23</sup>

Ispitivanja<sup>24</sup> korejskih znanstvenika H.-R. Na i M.-J. Kim pokazala su da se ekstrakcija magnezija iz ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije umjesto dodatkom skupih taložnih sredstava (NaOH ili  $NH_4OH$ ) može provesti dodatkom pepela papirnog mulja (**engl. paper sludge ash**, PSA) koji je alkalijski industrijski nusproizvod. Proces se provodi u tri stupnja (slika 13):

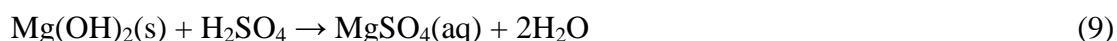
- predtaloženje Mg korištenjem alkalnih industrijskih nuz-produkti,
- otapanje Mg dodatkom  $H_2SO_4$  i nastajanje Mg koncentrata te
- taloženje  $MgSO_4$  uz dodatak etanola.



Slika 13. Tri stupnja izdvajanja magnezija iz ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije<sup>24</sup>

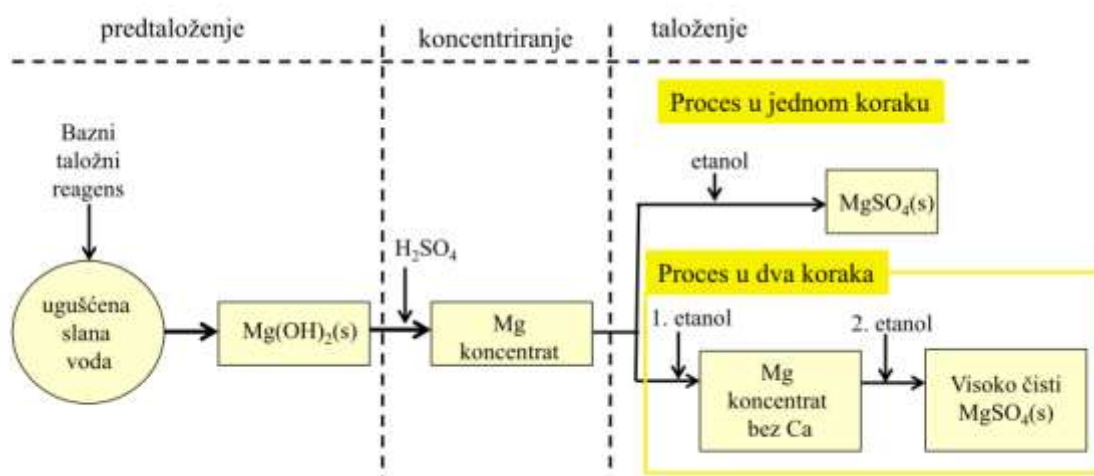
U prvom stupnju pripravlja se smjesa ugušćene morske vode i PSA (u optimalnom omjeru PSA : ugušćena morska voda = 1 : 40; g : mL) u svrhu taloženja Mg u obliku

Mg(OH)<sub>2</sub>. Reakcijom PSA i ugušćene morske vode CaO koji je prisutan u PSA hidratizira se u Ca(OH)<sub>2</sub> koji se razlaže na Ca<sup>2+</sup> i OH<sup>-</sup>. Ovaj OH<sup>-</sup> reagira s Mg<sup>2+</sup> iz ugušćene morske vode i nastaje Mg(OH)<sub>2</sub>. Ovi mehanizmi reakcije su prisutni u uobičajenim metodama dobivanja magnezija reakcijskim taloženjem. Suspenzija se zatim filtrira. Drugi stupanj je otapanje magnezija iz smjese PSA i Mg(OH)<sub>2</sub> dodatkom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odnos smjese PSA i Mg(OH)<sub>2</sub> i dodane sumporne kiseline je 1/5 volumena ugušćene morske vode. Dodatkom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dolazi do reakcije:



Optimalna koncentracija H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> je 1,0 M i postiže se izdvajanje magnezija > 70 %, a prisutna su samo onečišćenja kalcija. Treći stupanj je taloženje MgSO<sub>4</sub> dodavanjem etanola u volumnom omjeru 1:1. Navedeno je bazirano na činjenici da je MgSO<sub>4</sub> slabo topljiv u organskim otapalima. Etanol je dodan kao sredstvo za ispiranje. Čistoća dobivenog MgSO<sub>4</sub> bila je u granicama 84,9-89,6 %.

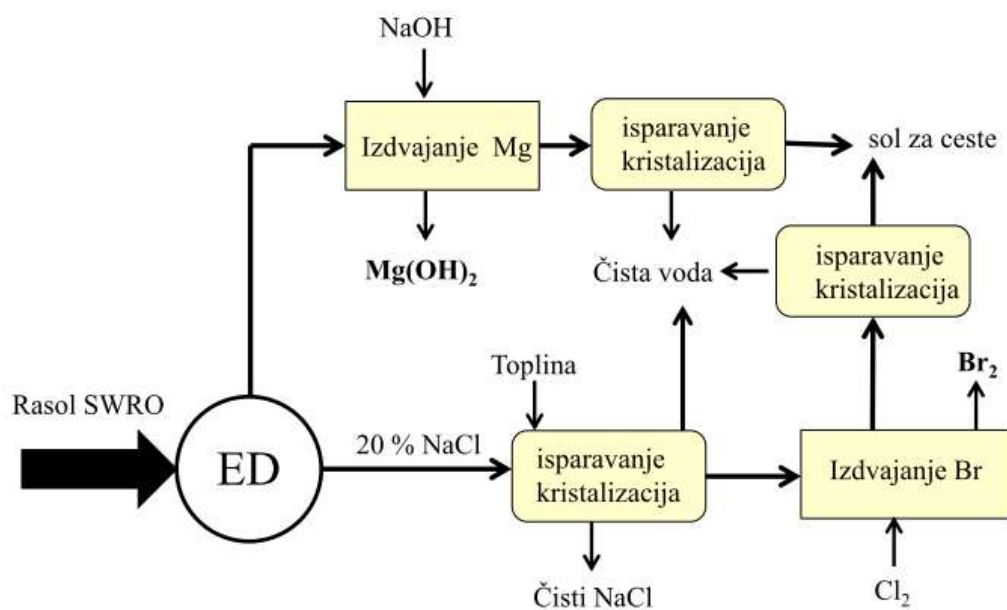
U svrhu dobivanja visoko čistog magnezijeva sulfata (> 99,8 %) bez onečišćenja s kalcijem, ispitivanja<sup>25</sup> korejskih znanstvenika M.-J. Kim i sur. su pokazala da proces ispiranja s etanolom treba provoditi u dva stupnja. Upotrijebljeni etanol nakon procesa frakcije destilacije može se ponovno koristiti. Dijagram toka prikazan je na slici 14.



Slika 14. Dijagram toka za izdvajanje magnezija iz ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije<sup>25</sup> u obliku MgSO<sub>4</sub>

Prva doza etanola dodana je Mg koncentratu podešavanjem količine na način da se samo Ca (bez Mg) istaloži u obliku  $\text{CaSO}_4$ . Zatim je etanol dalje dodan Mg koncentratu bez Ca da se istaloži  $\text{MgSO}_4$  visoke čistoće. Ovo dodavanje etanola u dva koraka osigurava učinkovito uklanjanje Ca nečistoća bez gubitka Mg koristeći razliku u topljivosti  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{MgSO}_4$  u etanolu.

Integrirani procesi pri ekstrakciji minerala iz ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije reverznom osmozom (**engl. SeaWater Reverse Osmose brine, SWRO**) i dobivanja NaCl procesom elektrodijalize (**engl. ElectroDialysis, ED**) prikazani su dijagramom toka na slici 15. Dakle, izdvajanje magnezija je povezano uz dobivanje pitke vode i drugih soli kao što su gips,  $\text{CaCO}_3$  i NaCl.



Slika 15. Dijagram toka obrade rasola SWRO s ED i izdvajanje NaCl,  $\text{Br}_2$  i  $\text{Mg(OH)}_2$ <sup>5</sup>

Posebne ion-izmjenjivačke membrane u postupku elektrodijalize (ED) selektivne su na  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  ione. NaCl u ED-slanoj otopini dobiven je kristalizacijom nakon koncentriranja otopine isparavanjem. Rasol bogat bromidom koji je ostao nakon izdvajanja NaCl tretiran je s  $\text{Cl}_2$  plinom kako bi se bromid oksidirao u  $\text{Br}_2$  plin. NaBr je topljiviji od NaCl i stoga se NaCl prvi taloži ostavljajući bromid u otopini za kasniju

konverziju u  $\text{Br}_2$ . ED-slana otopina osiromašena na  $\text{NaCl}$  ima koncentraciju  $\text{Mg}^{2+}$  pet puta većom od koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  u morskoj vodi. Stoga se dodatkom  $\text{NaOH}$  može istaložiti  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Da bi se spriječio utjecaj kalcija na taloženje magnezija isti se uklonio obradom rasola dodatkom  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Čistoća dobivenog  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  je veća od 99 %. Uklanjanje kalcija prethodnom obradom također je doprinjelo sprječavanju taloženja  $\text{CaSO}_4$  koji obično stvara kamenac na membrani i ugrožava učinak ED.

Potrebne su daljnje studije kako bi se procijenili troškovi predloženih tehnologija, s ciljem provjere mogućnosti komercijalnog iskorištavanja obnovljenog magnezija.

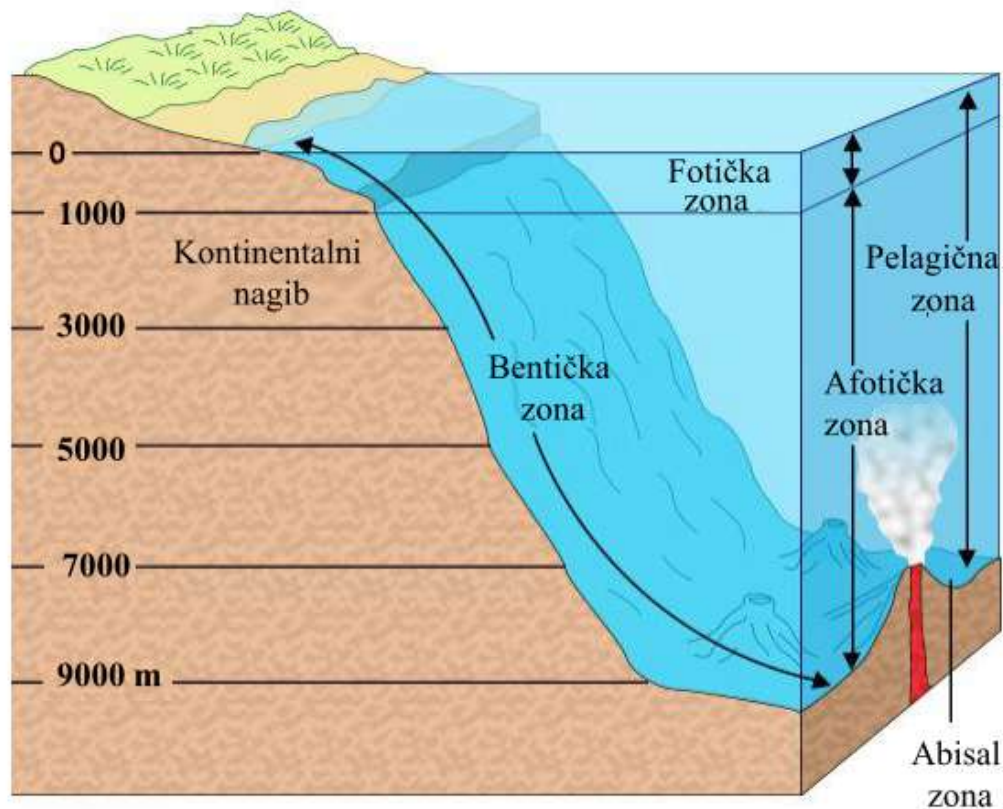
## **2. RASPRAVA**

U svjetskim scenarijima alternativnog rudarenja sirovina, dobivanje minerala iz otpadne morske vode ima iznimnu važnost, posebno u mediteranskom području, gdje prisutnost tradicionalnih solana i sve veći broj instaliranih postrojenja za desalinizaciju u svrhu dobivanja svježe vode, jamči dostupnost velikih količina ugušćene slane vode (rasola), više ili manje koncentrirane, koju treba ili zbrinuti ili ponovno upotrijebiti.

Zbrinjavanje ugušćene slane vode (rasola, **engl.** *brine*) koja zaostaje nakon procesa desalinizacije morske vode procesom reverzne osmoze (RO) vode predstavlja ne samo značajan financijski problem već i vrlo značajan ekološki problem jer negativno utječe na morski okoliš. Zbog razlike u slanosti i rezultirajuće velike ionske neravnoteže u sastavu između ugušćene slane vode i morske vode u koju se vraća ista veoma štetno djeluje na vodeni ekosustav.

Ovaj rasol sadrži i do dvostruko više soli nego morska voda, a također sadrži i kemikalije dodane u prethodnoj obradi što može biti vrlo toksično za morske organizme. Zbog veće gustoće u usporedbi s morskom vodom, na izlazu iz bentičke zone slana voda se raslojava, a zatim klizi prema morskom dnu.<sup>26</sup> Kao rezultat toga, morski organizmi su izloženi slanoj vodi povećanog pH od mjesta ispuštanja pa sve do morskog dna što negativno utječe na fiziološke procese biotopa kao što su enzimska aktivnost, prehrana, fotosinteza, disanje i reprodukcija te uništavanje staništa na morskom dnu. Bentička zona<sup>27</sup> (slika 16) najniža je ekološka zona u vodenom tijelu i obično uključuje sedimente na morskom dnu.

Ovi sedimenti igraju važnu ulogu u opskrbi hranjivim tvarima za organizme koji žive u bentičkoj zoni. Stoga strategija gospodarenja otpadom ukazuje da treba minimalizirati količinu ispuštene otpadne slane vode povezujući je s tehnologijama kojima će se postići nulta stopa otpadne vode (**engl.** *zero liquid discharge*, ZLD), kako bi se smanjio negativni utjecaj na okoliš.



Slika 16. Podjela morskog prostora<sup>27</sup>

Magnezij je industrijski najvažniji kation sadržan u otpadnim slanim vodama nakon procesa desalinizacije morske/oceanske vode postupkom reverzne osmoze (RO) i ima visok ekonomski značaj te je u EU prepoznata važnost traženja alternativnog načina za njegovo dobivanje. Magnezij je komercijalno vrijedan element koji je po svojoj količini u morskoj vodi odmah iza natrija. Stoga privlači sve veću pozornost znanstvene zajednice kako bi se pouzdano i nesmetano smanjile opasnosti za okoliš i pronašli novi izvori ekonomski važnih materijala.

U tom pogledu, magnezij predstavlja najzanimljiviji element koji se može dobiti iz ugušćene slane morske vode iz dva razloga:

- velike količine iona  $Mg^{2+}$  u rasolu te
- iznimne važnosti identificiranja novih izvora takvog materijala, koje je EU<sup>4</sup> klasificirala kao „kritične sirovine”.

Istraživanja se izvode u laboratorijskim uvjetima. Potrebno je procijeniti tehničke, ekonomske i ekološke izvedivosti tehnologija ekstrakcije i pročišćavanja, usporedbu energetske potrebe, potrošnju kemikalija, troškove i opterećenje okoliša kako bi se isti mogli primijeniti i u industrijskom mjerilu.



Trenutno je još uvijek komercijalna metoda za dobivanje magnezija, iz morske vode i/ili ugušćene morske vode nakon desalinizacije, kemijska precipitacija uz dodatak vapna iz vapnenca ili dolomitnog vapna, kao taložnog sredstva. U tu svrhu mogu se koristiti i ostala lužnata taložna sredstva kao NaOH, NH<sub>4</sub>OH ili Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Čistoća dobivenog produkta ovisi ne samo o čistoći taložnog sredstva nego i o sadržaju nečistoća u otopini (Ca ili B) iz koje se izdvaja magnezij.

Ispitivanja<sup>25,26</sup> korejskih znanstvenika M.-J. Kim i suradnika pokazala su da se izdvajanje magnezija iz ugušćene morske vode nakon procesa desalinizacije umjesto dodatkom skupih taložnih sredstava (NaOH ili NH<sub>4</sub>OH) može provesti dodatkom pepela papirnog mulja (**engl. paper sludge ash, PSA**) koji je alkalijski industrijski nusproizvod. Oni su razvili tehnologiju za dobivanje magnezija iz zaostale ugušćene slane otopine nakon procesa desalinizacije morske vode u obliku MgSO<sub>4</sub> visoke čistoće koji ne sadrži nečistoće kalcija. Oporaba MgSO<sub>4</sub> sastojala se od predtaloženja Mg(OH)<sub>2</sub> pomoću baznog taložnog sredstva (pepeo papirnog mulja, PSA), koncentriranja Mg pomoću sumporne kiseline i taloženja MgSO<sub>4</sub> pomoću etanola. Uklanjanje nečistoća Ca dvostrukim dodavanjem etanola u Mg koncentrat u procesu taloženja rezultiralo je dobivanjem visoko čistog MgSO<sub>4</sub> (99,8 %). Prema procjeni troškova, očekuje se da će MgSO<sub>4</sub> visoke čistoće dobiven na ovaj način imati prednost u odnosu na druge proizvode na farmaceutskim i prehrambenim tržištima koji zahtijevaju visoku čistoću i ekonomsku izvedivost.

### **3. ZAKLJUČCI**

Pregledom literaturnih referenci može se zaključiti:

- Posljednjih se godina rudarska industrija suočava s poteškoćama uzrokovanim smanjenjem količine visokokvalitetnih ruda, povećanjem potražnje za energijom i ekološkim problemima, pa su stoga mnoge zemlje zainteresirane za obnavljanje resursa iz morske vode. Među komercijalno vrijednim elementima koji bi se ekonomski ekstrahirali iz morske vode i/ili ugušćene slane vode nakon procesa desalinizacije morske vode prednjači magnezij.
- Metoda koja se obično koristi za dobivanje Mg iz morske vode je dodavanje alkalnih sredstava kao što su vapno iz vapnenca i/ili dolomitno vapno za taloženje magnezija u obliku  $Mg(OH)_2$ . Mogu se koristiti i ostala alkalna taložna sredstva kao što su NaOH,  $NH_4OH$ ,  $Na_3PO_4$  i  $Ca(OH)_2$ .
- Umjesto dodatkom skupih taložnih sredstava (NaOH ili  $NH_4OH$ ) izdvajanje magnezija može se provesti dodatkom pepela papirnog mulja (**engl. *paper sludge ash***, PSA) koji je alkalijski industrijski nusproizvod.
- Iznese postavke temelje se na istraživanjima provedenim u laboratorijskim uvjetima. Potrebno je procijeniti tehničke, ekonomske i ekološke izvedivosti tehnologija ekstrakcije i pročišćavanja, usporedbu energetske potrebe, potrošnju kemikalija, troškove i opterećenje okoliša kako bi se isti mogli primijeniti i u industrijskom mjerilu.

#### **4. POPIS KRATICA I SIMBOLA**

CRMs – kritične sirovine

– **Critical Row Materials**

ED – elektrodijaliza

– **electrodialysis**

MDC – kristalizacija membranskom destilacijom

– **Membrane Distillation Crystallisation**

PSA – pepeo papirnog mulja

– **Paper Sludge Ash**

RO – reverzna osmoza

– **Reverse Osmose**

SWRO – reverzna osmoza morske vode

– **SeaWater Reverse Osmose**

ZLD – nulta stopa otpadne vode

– **Zero Liquid Discharge**

## **5. LITERATURA**

1. Potencijalna baza za ekstrakciju mnogih minerala i metala, URL: <https://sea4value.eu/the-project/> (9. 6. 2023.)
2. F. Vicari, S. Randazzo, J. López, M. Fernández de Labastida, V. Vallès, G. Micale, A. Tamburini, G. D'Alì Staiti, J. L. Cortina, A. Cipollina, Mining minerals and critical raw materials from bittern: Understanding metal ions fate in saltwork ponds, *Science of the Total Environment* **847** (2022) 157544, 1-11, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157544>
3. V. Vallès, M. Fernández de Labastida, J. López, G. Battaglia, D. Winter, S. Randazzo, A. Cipollina, J.L. Cortina, Sustainable recovery of critical elements from seawater saltworks bitterns by integration of high selective sorbents and reactive precipitation and crystallisation: Developing the probe of concept with on-site produced chemicals and energy, *Separation and Purification Technology* **306** (2023) 122622, 1-11, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122622>
4. 474 Final communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, COM, 2020., URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474> (19. 6. 2023.)]
5. P. Loganathan, G. Naidu, S. Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review, *Environ. Sci Water Res Technol.* **3** (2017) 1-44, doi: <https://doi.org/10.1039/c6ew00268d>
6. D. Fontana, F. Forte, M. Pietrantonio, S. Pucciarmati, C. Marcoaldi, Magnesium recovery from seawater desalination brines: a technical review, *Environmental, Development and Sustainability*, Springer, 2022, Open Access, 2454, 1-22, doi: <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02663-2>

7. O. Gibert, C. Valderrama, M. Peterková, J.L. Cortina, Evaluation of selective sorbents for the extraction of valuable metal ions (Cs, Rb, Li, U) from reverse osmosis rejected brine, *Solvent Extract. Ion Exchange* **28** (2010) 543–562, doi: <https://doi.org/10.1080/07366299.2010.480931>
8. M. S. Diallo, M. R. Kotte, M. Cho, Mining critical metals and elements from seawater: opportunities and challenges, *Environ. Sci. Technol.* **49** (2015) 9390–9399, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00463>
9. B. Abu Sharkh, A. S. Basel, A. A. Al-Amoudi, M. Farooque, C. M. Fellows, S. Ihm, S. Lee, S. Li, N. Voutchkov, Seawater desalination concentrate-a new frontier for sustainable mining of valuable minerals, *Nature partner journal Clean Water* **5** (2022) 9 1-15, doi: <https://doi.org/10.101038/s41545-022-00153-6>
10. H. Abdel-Aal, K. Zohdy, M. Abdelkreem, Seawater bittern a precursor for magnesium chloride separation: discussion and assessment of case studies, *Int. J Waste Resources, an open access journal* **7** (2017) 1 1000267 1-6, doi: <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000267>
11. L. Gao, S. Yoshikawa, Y. Iseri, S. Fujimori, S. Kanae, An Economic Assessment of the Global Potential for Seawater Desalination to 2050., *Water* **9** (2017) 10 763 1-19, doi: <https://doi.org/10.3390/w9100763>.
12. E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, S. Kang, The State of Desalination and Brine Production: A Global Outlook, *Sci. Total Environ.* **657** (2019) 1343–1356, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
13. N. Ghaffour, T. M. Missimer, G. L. Amy, Technical Review and Evaluation of the Economics of Water Desalination: Current and Future Challenges for Better Water Supply Sustainability, *Desalination*, **309** (2013) 197–207, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.015>.
14. V. Martinac, Magnezijev oksid iz morske vode, *Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, Redak*, 2010., str. 23-52.



15. Grafički prikaz raspodjele vode na Zemlji, URL:  
[https://www.alfaportal.hr/phocadownload/osnovna\\_skola/7\\_razred/kemija/galerija\\_slika/15.%20Voda%20u%20prirodi%20i%20%20%20C5%BEivotu%20judi/slides/15.2%20raspodjela%20vode%20u%20prirodi.html](https://www.alfaportal.hr/phocadownload/osnovna_skola/7_razred/kemija/galerija_slika/15.%20Voda%20u%20prirodi%20i%20%20%20C5%BEivotu%20judi/slides/15.2%20raspodjela%20vode%20u%20prirodi.html) (26.6.2023.)
16. J. L. Mero, The mineral resources of the sea, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965., 23-30.
17. X. Zhang, W. Zhao, Y. Zhang, V. Jegatheesan, A review of resource recovery from seawater desalination brine, Reviews in Environmental Science & Biotechnology **20** (2021) 333–361,  
doi: <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09570-4>
18. A. Kumar, G. Naidu, H. Fukuda, F. Du, S. Vigneswaran, E. Drioli, J. H. Lienhard V, Metals recovery from seawater desalination brines: technologies, opportunities and challenges, ACS Sustainable Chemistry & Engineering **9** (2021) 9 7704-7712, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00785>
19. G. Bassioni, R. Farid, M. Mohamed, R. M. Hammouda, F. E. Kühn, Effect of different parameters on caustic magnesia hydration and magnesium hydroxide rheology: A review, Mater. Adv. **2** (2021) 6519-6531,  
doi: <https://doi.org/10.1039/d0ma00887g>
20. A. A. Pilarska, L. Klapiszewski, T. Jesionowski, Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> i MgO: A review, Powder Technol. **319** (2017) 373-407,  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.009>
21. M. Ahmad, B. Gaudachari, Y. Al-Wazzan, R. Kumar, J. P. Thomas, Mineral extraction from seawater reverse osmosis brine mof Gulf seawater, Desalination and Water Treatment **144** (2019) 45-56,  
doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23679>

22. A. Cipollina, M. Bevacqua, P. Dolcimascolo, A. Tamburini, A. Brucato, H. Glade, G. Micale, Reactive crystallisation process for magnesium recovery from concentrated brines, *Desalination and Water Treatment* **55** (2015) 9 2377-2388, doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.947771>
23. A. F. Mohammad, M. H. El-Naasb, A. H. Al-Marzouquia, M. I. Suleimanc, M. al Musharfy, Optimization of magnesium recovery from reject brine for reuse in desalination post-treatment, *Journal of Water Process Engineering* **31** (2019) 10810 1-8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100810>
24. H.-R. Na, M.-J. Kim, Determination of optimal conditions for magnesium recovery process from seawater desalination brine using paper sludge ash, sulfuric acid, and ethanol, *Desalination and Water Treatment* **157** (2019) 324–331, doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23791>
25. M.-J. Kim, S. Kim, S. Shin, G. Kim, Production of high-purity MgSO<sub>4</sub> from seawater desalination brine, *Desalination*, **518** (2021) 115288 1-8, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115288>
26. Y. Fernández-Torquemada, J. M. González-Correa, A. Loya, L. M. Ferrero, M. Díaz-Valdés, J. L. Sánchez-Lizaso, Dispersion of brine discharge from seawater reverse osmosis desalination plants, *Desalination and Water Treatment*, **5** (2009) (1–3) 137–145, doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.576>
27. Deep ocean/Benthic zone, URL: <http://angelenamangieri.weebly.com/deep-oceanbenthic-zone.html> (26. 6. 2023.)]