

# ODVAJANJE MAGNEZIJA I LITIJA IZ GORKE MORSKE VODE

---

Mišetić, Ines

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:215810>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-27**

*Repository / Repozitorij:*

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



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

**ODVAJANJE MAGNEZIJA I LITIJA IZ GORKE MORSKE VODE**

**ZAVRŠNI RAD**

**INES MIŠETIĆ**  
**Matični broj: 1388**

**Split, rujan 2023.**

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

**ODVAJANJE MAGNEZIJA I LITIJA IZ GORKE MORSKE VODE**

**ZAVRŠNI RAD**

**INES MIŠETIĆ**

**Matični broj:1388**

**Split, rujan 2023.**

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

**SEPARATION OF MAGNESIUM AND LITHIUM FROM SEAWATER**  
**BITTERN**

**BACHELOR THESIS**

**INES MIŠETIĆ**

**Parent number: 1388**

**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:** doc. dr. sc. Jelena Jakić

### ODVAJANJE MAGNEZIJA I LITIJA IZ GORKE MORSKE VODE

Ines Mišetić, 1388

**Sažetak:**

Zbog povećane potrebe za određenim mineralima razvijaju se brojne metode za njihovo dobivanje iz gorke morske vode. Gorka morska voda predstavlja izvor za brojne minerale, a nusprodukt je proizvodnje NaCl solarnim isparavanjem u solanama. U ovom radu istražene su i analizirane dosadašnje metode odvajanja minerala litija i magnezija. Složenost odvajanja magnezija i litija iz gorke morske vode već duže vrijeme predstavlja izazov za mnoge znanstvenike. Kroz pregled literature procijenjena je učinkovitost odvajanja minerala litija i magnezija elektrodijalizom, precipitacijom, ekstrakcijom otapalom, nanofiltracijom, ionskom izmjenom i modernim procesima. Istraživanja prikazuju izazove i mogućnosti koje pruža gorka morska voda te njeno adekvatno zbrinjavanje kroz dobivanje novih minerala.

**Ključne riječi:** gorka morska voda, magnezij, litij, odvajanje

**Rad sadrži:** 36 stranica, 11 slika, 4 tablice, 24 literaturne reference

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:**

1. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor	predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Damir Barbir	član
3. doc. dr. sc. Jelena Jakić	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:** Jelena Jakić, PhD, assistant professor

### SEPARATION OF MAGNESIUM AND LITHIUM FROM SEAWATER BITTERN

Ines Mišetić, 1388

**Abstract:**

Due to the increased demand for certain minerals, numerous methods for their extraction from seawater bittern are being developed. Seawater bittern is a source of numerous minerals and are produced as a by-product in the manufacture of NaCl by solar evaporation in salt pans. In this work, current methods for separating lithium and magnesium minerals were investigated and analyzed. The complexity of separating magnesium and lithium from seawater bitters has long been a challenge for many scientists. A literature review was used to evaluate the efficiency of separating lithium and magnesium minerals by electro dialysis, precipitation, solvent extraction, nanofiltration, ion exchange, and modern techniques. The research highlights the challenges and opportunities presented by seawater bitters and their appropriate disposal through the extraction of new minerals.

**Keywords:** seawater bittern, magnesium, lithium, separation

**Thesis contains:** 36 pages, 11 figures, 4 tables, 24 references

**Original in:** Croatian

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

- |                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| 1. Miroslav Labor, PhD, Assoc. Prof. | chair person |
| 2. Damir Barbir, PhD, Assoc. Prof.   | member       |
| 3. Jelena Jakić, PhD, Assist. 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 pod mentorstvom doc. dr. sc. Jelene Jakić, u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.*

*Duboko se zahvaljujem najprije mentorici doc. dr. sc. Jeleni Jakić na razumijevanju, stručnim savjetima, velikoj pomoći i još većem strpljenju tijekom izrade ovog završnog rada. Zahvaljujem se svim profesorima, asistentima i laborantima Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu na prenesenom znanju i iskustvu.*

*Veliko hvala mojim roditeljima, bratu, ostatku obitelji i prijateljima što su imali razumijevanja i pružili mi ogromnu potporu tijekom dosadašnjeg studiranja.*



## **ZADATAK ZAVRŠNOG RADA**

- Proučiti rad solana i mogućnost proizvodnje kritičnih sirovina iz gorke morske vode.
- Istražiti prirodno odvajanje minerala tijekom isparavanja morske vode u solanama.
- Osvrt na tehnologije, mogućnosti i izazove koje pruža goraka morska voda.
- Proučiti metode odvajanja litija i magnezija.
- Napraviti kratak pregled dosadašnjih istraživanja.

## SAŽETAK

Zbog povećane potrebe za određenim mineralima razvijaju se brojne metode za njihovo dobivanje iz gorke morske vode. Gorka morska voda predstavlja izvor za brojne minerale, a nusprodukt je proizvodnje NaCl solarnim isparavanjem u solanama. U ovom radu istražene su i analizirane dosadašnje metode odvajanja minerala litija i magnezija. Složenost odvajanja magnezija i litija iz gorke morske vode već duže vrijeme predstavlja izazov za mnoge znanstvenike. Kroz pregled literature procijenjena je učinkovitost odvajanja minerala litija i magnezija elektrodijalizom, precipitacijom, ekstrakcijom otapalom, nanofiltracijom, ionskom izmjenom i modernim procesima. Istraživanja prikazuju izazove i mogućnosti koje pruža gorka morska voda te njeno adekvatno zbrinjavanje kroz dobivanje novih minerala.

**Ključne riječi:** gorka morska voda, magnezij, litij, odvajanje

## **ABSTRACT**

Due to the increased demand for certain minerals, numerous methods for their extraction from seawater bittern are being developed. Seawater bittern is a source of numerous minerals and are produced as a by-product in the manufacture of NaCl by solar evaporation in salt pans. In this work, current methods for separating lithium and magnesium minerals were investigated and analyzed. The complexity of separating magnesium and lithium from seawater bitterns has long been a challenge for many scientists. A literature review was used to evaluate the efficiency of separating lithium and magnesium minerals by electro dialysis, precipitation, solvent extraction, nanofiltration, ion exchange, and modern techniques. The research highlights the challenges and opportunities presented by seawater bitterns and their appropriate disposal through the extraction of new minerals.

**Keywords:** seawater bittern, magnesium, lithium, separation

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. GORKA MORSKA VODA .....	4
1.1.1. Izdvajanje minerala tijekom isparavanja morske vode u solani .....	4
1.1.2. Primjena gorke morske vode i njen negativan utjecaj na okoliš.....	9
1.1.3. Svojstva i sastav gorke morske vode .....	10
1.2. METODE ODVAJANJA MAGNEZIJA OD LITIJA .....	13
1.2.1. Elektrodijaliza .....	14
1.2.2. Ekstrakcija otapalom.....	15
1.2.3. Precipitacija .....	17
1.2.3.1. Taloženje s natrijevim silikatom, $\text{NaSiO}_3$ .....	18
1.2.4. Nanofiltracija .....	20
1.2.5. Adsorpcija i ionska izmjena.....	22
1.2.6. Kombinirane metode.....	25
1.2.6.1. ELIP metoda .....	26
2. RASPRAVA .....	28
3. ZAKLJUČCI.....	31
4. LITERATURA .....	33



Gorka morska voda ili matična lužina (engl. *Seawater Bittern*), nusprodukt proizvodnje kuhinjske soli, nastaje nakon isparavanja morske vode te u njoj zaostaju brojni minerali. Za svaku proizvedenu tonu natrijeva klorida, nastane 1 m<sup>3</sup> gorke morske vode. Visoke koncentracije minerala otopljenih u gorkoj morskoj vodi čine ju vrijednim resursom za njihovu ekstrakciju.

S obzirom da je odlaganje gorke morske vode natrag u more nakon desalinizacije vrlo štetno te ima toksične i nepoželjne posljedice na morski ekosustav, svijet je u potrazi za procesima kojima će se iskoristiti potencijal ovih otopina i tako umanjiti negativan utjecaj gorke morske vode na okolinu.

Dok se gorka morska voda može iskoristiti kao koagulant, sredstvo za hlađenje ili CO<sub>2</sub> adsorbent, također je izvor vrlo vrijednih minerala kao što su magnezij i litij, koji se danas često koriste u raznim industrijama. Međutim, njihovo korištenje kao zasebne komponente predstavlja problem zbog njihovog otežanog razdvajanja. Omjer Mg/Li u različitim otopinama je drugačiji. U otopinama niskog omjera Mg/Li odvajanje je lakše dok je otežano u onim koje posjeduju visok omjer.

Metode kao što su elektrodijaliza, precipitacija, ekstrakcija otapalom, nanofiltracija i ionska izmjena proučavane su dugi niz godina kao mogući procesi za odvajanje magnezija i litija, ali svaka ima svoje prednosti i nedostatke. Osim njih istražene su nove metode koje bi u skoroj budućnosti mogle biti odgovor na problem odvajanja magnezija i litija iz gorke morske vode.

Cilj ovog završnog rada je kroz literaturni pregled proučiti nastanak gorke morske vode, mogućnost dobivanja minerala iz gorke morske vode i dosadašnja istraživanja o odvajanju magnezija i litija iz gorke morske vode.

## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. GORKA MORSKA VODA

### 1.1.1. Izdvajanje minerala tijekom isparavanja morske vode u solani

U suvremenom svijetu čovječanstvo pronalazi brojne načine kako iskoristiti potencijal svakog kutka planete Zemlje, pa tako uostalom i mora i oceana, koji pokrivaju površinu od oko  $360 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ .<sup>1</sup> Osim svoje ljepote more je bogato energijom, sirovinama i solima koji oblikuju svakodnevni život ljudi iz dana u dan. Sve veće iscrpljivanje kopnenih resursa uzrokovalo je povećanje količine otpada, porast cijene dobivenih minerala, kao i samih pothvata rudarenja, ali i smanjenje njihove kvalitete. Prelazak rudarenja iz ekonomičnog u problematično dovodi do potrebe za promjenom, a ta promjena uključuje istraživanje morske vode kao jedinstvene solucije za rješavanje kompleksnih problema pronalaska minerala i sirovina.

Ukupna masa od  $5 \cdot 10^6$  tona otopljenih soli prema ukupnoj masi vode od  $1 \cdot 10^{18}$  tona prikazuje morsku vodu kao izuzetan izvor poznatih minerala.<sup>2</sup> Danas se komercijalno koristi šest glavnih elemenata Na, Mg, Ca, K, Cl i S koji čine kemijskom sastavu morske vode. Glavni elementi koji čine do 99,9 % sadržaja soli u moru su kationi  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Sr}^{2+}$  nastali ulijevanjem rijeka u mora i otapanjem sedimentnih stijena, te anioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BO}_2^-$  i  $\text{F}^-$  nastali vulkanskim erupcijama (sastav morske vode iz solane Trapani, Italija).<sup>3</sup>

Upravo zbog velike količine minerala u morskoj vodi velika pozornost se posvećuje razvijanju novih metoda za njihovu eksploataciju. Mnogi se smatraju kritičnim sirovinama u europskoj Uniji (engl. *Critical Raw Materials*, CRMs) te se iz tog razloga pronalaze sekundarni izvori za njihovo dobivanje.<sup>3</sup> Morska voda bogata je nekim spojevima koji su vrlo rijetki i skupi u svom kopnenom obliku, kao što su alkalni/zemnoalkalni metali (npr. Li, Rb, Cs, Sr) i prijelazni metali (npr. U, In, Sc, V, Co, Ga, Ge).

Kako NaCl, tj. halit, ima visoku koncentraciju u morskoj vodi, najčešće se eksploatira.<sup>1,3</sup> Za minerale koji se u morskoj vodi nalaze u puno nižim koncentracijama, eksploatacija je još uvijek dosta kompleksna. Iz tog se razloga pokušava iskoristiti već poznat proces solarnog isparavanja koji se koristi za dobivanje kuhinjske soli, objedinjujući niske troškove i korištenje obnovljivih izvora.



Tijekom proizvodnje poznate kuhinjske soli, tj. natrijeva klorida, morska voda prolazi kroz serijski povezane bazene nazvane morske solane.<sup>4</sup> Jedan od načina dobivanja kuhinjske soli koju koristi skoro jedna trećina globalne proizvodnje je prirodno solarno isparavanje, koje se odvija u solarnim solanama (slika 1.1.).<sup>3</sup> Ova metoda omogućuje da se na jednostavan i ekonomičan način obnovljivi izvori energije iskoriste za dobivanje NaCl-a, ali i ostalih minerala. Za proizvodnju veće količine soli može se koristiti i metoda vakuumskog isparavanja.



**Slika 1.1.** Solana Ramova, Krvavica, Makarska<sup>4</sup>

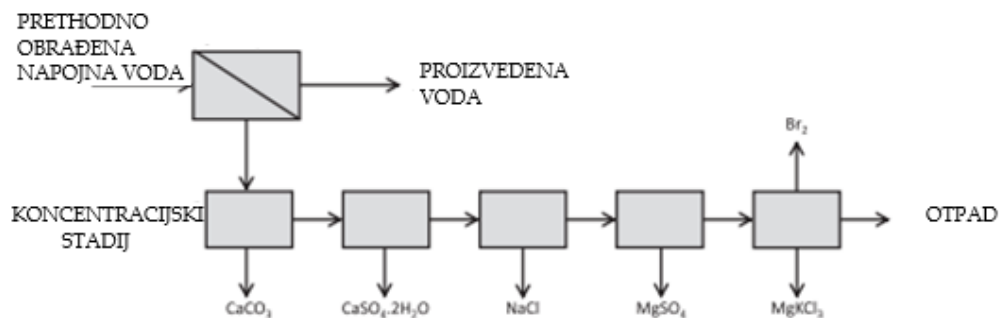
Modernizirane i tradicionalne solane bitne su infrastrukture koje će se koristiti još dugi niz godina, a sastoje se od serije plitkih bazena što zahtijeva veliku površinu za njihovu izgradnju. Do njih morska voda dovodi se kanalima za dovođenje i odvođenje

vode, a u svrhu očuvanja podzemnih voda bazeni su obloženi glinom, poli(vinil-klorid)om i materijalom od polietilena.<sup>5</sup>

Bazeni (npr. solana Trapani, Italija) su postavljeni tako da morska voda prvo prolazi kroz primarno isparavanje, gdje se odvija koncentriranje morske vode kroz četiri različite faze isparavanja. Morska voda najprije prolazi kroz prvu fazu isparavanja gdje dolazi do povećanja gustoće vode s 3,5 °Bè na 6 °Bè u „hladnim bazenima“. Početna dubina ovakvih bazena je oko 100 cm, a u njima se prvo taloži  $\text{CaCO}_3$ . U obliku karbonata dolaze kalcijeve soli, a kasnije se identificiraju kao kalcijev sulfat prisutan u gipsu. Već u hladnim bazenima dolazi do taloženja kalcita i aragonita, koji pripadaju skupini minerala građenih od kalcijeva karbonata. U bazenima prve faze uočeni su u velikoj količini i silikati.<sup>3</sup>

Tijekom druge faze isparavanja dolazi do taloženja prijelaznih elemenata, onih u tragovima. Gustoća morske vode se poveća s 6 °Bè na 11 °Bè dok je dubina bazena prepolovljena na 50 cm. Treća faza isparavanja, koja se odvija u „vrućim bazenima“, obuhvaća taloženje i karbonata i sulfata. Dolazi do njihove točke zasićenja, što je izrazito bitno kako bi se očuvala čistoća soli (98%). Ovi se bazeni nazivaju i bazeni za isparivanje zbog naglog isparavanja i zasićenja morske vode uz istovremeno taloženje gipsa.

U posljednjoj, četvrtoj fazi isparavanja, gustoća vode doseže 25,7 °Bè, te se pojavljuje celestit i kao takav prelazi u bazene za kristalizaciju.<sup>3</sup> Bazeni za kristalizaciju su vrlo plitki i oni primaju vodu koja je potpuno zasićena sa soli. Dolazi do taloženja  $\text{NaCl}$ -a s tim da se gustoća vode održava ispod 30 °Bè kako bi se kontroliralo taloženje i kvaliteta soli.<sup>3,6</sup>



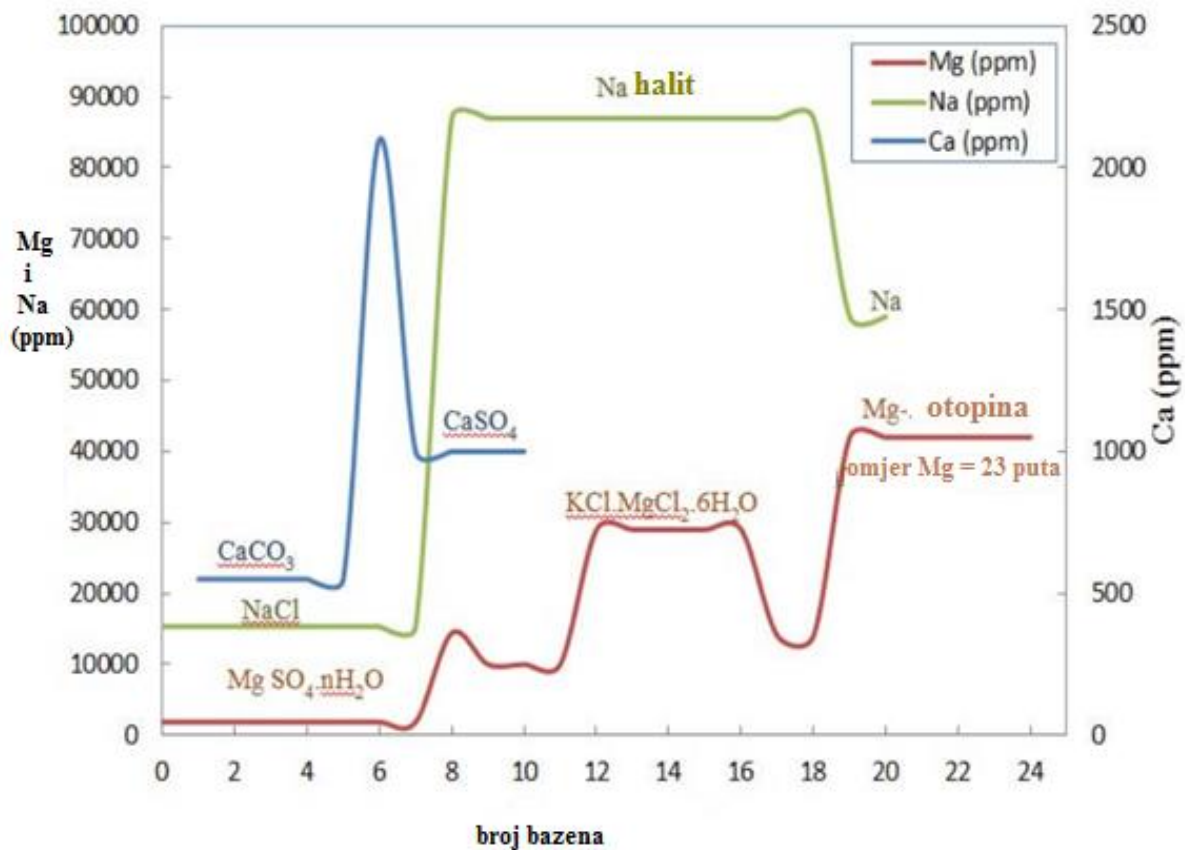
**Slika 1.2.** Shematski prikaz izdvajanja soli tijekom procesa isparavanja u solani.<sup>5</sup>

Tijekom isparavanja morske vode redosljed taloženja povezan je s povećanjem topljivosti tj. zasićenje postižu prvo slabo topljive soli. Stoga postupkom solarnog isparavanja morske vode prvi se i najlakše taloži kalcijev karbonat i kalcijev sulfat (gips), a nakon njih natrijev klorid, kako je i prikazano na slici 1.2. Tijekom procesa isparavanja moguće je izdvojiti minerale pozornim praćenjem i kontroliranjem njihovog taloženja. Ostali minerali puno nižih koncentracija nalaze se u ostatku (gorkoj morskoj vodi) te se podvrgavaju metodama separacije.

Elementi kao Li, Rb, B i Sr imaju skoro neprimjetnu promjenu koncentracije tijekom isparavanja dok najmanju koncentraciju imaju Cs, Co, Ge i Ga.

Kroz prvu, drugu i treću fazu isparavanja stalno se pojavljuju kalcit i aragonit, gips kroz treću i četvrtu, a halit u svim fazama s najvećom koncentracijom u posljednjoj fazi. Sol koja je proizvedena sadrži čak 98,27% halita. U trenutku kada dođe do kristalizacije halita dolazi do prestanka kristalizacije celestita (solana Trapani, Italija).<sup>3</sup>

Na slici 1.3. prikazan je slijed taloženja minerala promjenom njihove koncentracije u morskoj vodi tijekom isparavanja. Koncentracija kalcija raste s 550 ppm na 2100 ppm, zatim se ravnomjerno smanjuje što ukazuje na odvajanje  $\text{CaCO}_3$  i gipsa  $\text{CaSO}_4$ . Koncentracija natrija povećava se s 15300 ppm do maksimuma od 87000 ppm pri kojoj se  $\text{NaCl}$  počinje taložiti. Daljnjim isparavanjem koncentracija natrija nastoji ostati konstantna usprkos neprekidnom isparavanju morske vode. To ukazuje da taloženje natrija u obliku halida, odgovara količini isparene vode. Daljnjim isparavanjem koncentracija natrija naglo opada od 85000 do 59000 ppm što rezultira djelomičnim odvajanjem elementa natrija u ostatku koncentrirane morske vode. Koncentracija magnezija stalno raste od 1850 ppm do 14400 ppm, a zatim pada na 10000 ppm što ukazuje na taloženje  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Daljnjim isparavanjem koncentracija magnezija raste do maksimuma od oko 29000 ppm što ukazuje na kraj taloženja  $\text{MgSO}_4$  i stvaranje soli karnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nakon čega otopina doseže svoj maksimum koji odgovara koncentraciji magnezija od 14000 ppm u preostaloj morskoj vodi. Daljnje isparavanje dovodi do naglog porasta koncentracije magnezija na vrijednost od 42000 ppm što ukazuje da je preostala otopina bogata magnezijem.<sup>7</sup>



**Slika 1.3.** Promjena koncentracija različitih minerala tijekom isparavanja morske vode.<sup>7</sup>

Prolaskom kroz sve stadije koncentracije i nakon isparavanja skoro 97% ukupne morske vode počinje kristalizirati magnezijev klorid paralelno s natrijevim kloridom te u bazenima zaostaje gorka morska voda ili matična lužina (engl. *Seawater Bittern*).<sup>7</sup> Uspoređujući omjer koncentracije magnezija u konačno dobivenoj slanoj otopini tj. gorkoj morskoj vodi i ulaznoj morskoj vodi, utvrđeno je da je omjer magnezija = 42000/ 1850 (23 puta veći).<sup>7</sup>

### 1.1.2. Primjena gorke morske vode i njen negativan utjecaj na okoliš

Za svaku proizvedenu tonu natrijeva klorida, nastane 1 m<sup>3</sup> gorke morske vode. Gorka morska voda privlači posebnu pažnju kao koncentrirana otopina koja je bogata solima, ali trenutno se predstavlja i kao jedan od mnogih zagađivača okoliša. Naime, direktno vraćanje gorke morske vode u more bez dodatne obrade uzorkuje tragične posljedice za ekosustav mora, a nažalost je vrlo uobičajeno.

Iako su se razvili drugačiji mehanizmi za zbrinjavanje gorke morske vode (ispuštanje u kanalizaciju, ubrizgavanje u bušotine, itd.),<sup>8</sup> oni su svi i dalje štetni i s vremenom se zabranjuju. Ovakvim neprimjerenim odbacivanjem zanemaruje se veliki potencijal ovih otopina. Sve se više pokreću projekti u kojima će se solane voditi na ekološki i ekonomičniji način te će se uzimati u obzir korištenje gorke morske vode više kao resurs nego kao otpad (Yannarie Solar projekt, zapadna Australija).<sup>9</sup>

Dobivanjem vrijednih minerala iz gorke morske vode smanjuje se opasnost i briga za okoliš, a ujedno je moguća dodatna dobit. Projekt financiran od strane EU (engl. *Circular Processing of Seawater Brines from Saltworks for Recovery of Valuable Raw Materials*, SEARcularMINE) ima za cilj opremanje solana modernim alatima u svrhu dobivanja vrijednih minerala iz gorke morske vode kao i pitke vode.<sup>3</sup> Primjena ovog kružnog pristupa omogućava maksimalnu učinkovitost u uporabi resursa i ekonomskoj održivosti pri proizvodnji električne energije.<sup>3</sup>

Za većinu minerala koji su zaostali u gorkoj morskoj vodi potrebno je obaviti dodatnu obradu kako bi postali ekonomični za izdvajanje. Primjene minerala gorke morske vode nalaze svoje mjesto u industriji plastike, poljoprivrednoj, elektroničkoj, kemijskoj i mnogim drugim industrijama. Kalijev nitrat, magnezijev nitrat, kalijev sulfat, kalijev klorid, magnezijev sulfat, itd, koji sačinjavaju gnojiva mogu se pronaći u gorkoj morskoj vodi. Također, može se eksploatirati i magnezijev hidroksid, ekološki prihvatljiv usporivač gorenja i magnezijev oksid koji se može koristiti u industriji cementa.<sup>8,9</sup>

Gorka morska voda primjenu nalazi kao koagulant u obradama otpadnih voda, CO<sub>2</sub> adsorbent ili sredstvo za hlađenje.<sup>8</sup> Izazovi koji proizlaze s primjenom gorke morske vode su većinom pronalazak povoljnih geografskih uvjeta, troškovi uporabe, kvaliteta dobivenih proizvoda i potražnja za tržištem.<sup>8</sup>

### 1.1.3. Svojstva i sastav gorke morske vode

Svojstva gorke morske vode ovise o samim svojstvima i sastavu slane morske vode od koje potječe. Gorka morska voda se direktno obrađuje kako bi se dobili vrijedni minerali, a osim sadržaja NaCl-a koji iznosi oko 35%, među vrijednim elementima su i Mg, Li, K, Ca, Rb, Cs, Sr, Co, Ga, Ge, B.<sup>3,5,8,10,11</sup>

Gustoća gorke morske vode postignuta utjecajem vjetra i sunca kreće se između 29–30 °Bè. Ovisnost ponašanja elemenata ovisi o porastu ili smanjenju vrijednosti gustoće. Ispod 29 °Bè se Mg, K i sulfati više ne talože dok brzina taloženja Ca opada s porastom gustoće.<sup>10</sup>

**Tablica 1.1.** Vrijednosti pH i vodljivosti gorke morske vode pri različitoj koncentraciji (solana Huma, Ganjam, Orissa)<sup>10</sup>

Parametar	Gorka morska voda	Gorka morska voda
	26,5°Bè	29°Bè
pH	6,949	6,71
EC $\mu\text{S}/\text{cm}$	515000	505000

Iz mjerenja pH vrijednosti gorke morske vode uočava se najčešće pH vrijednost 6 iako može odstupati ovisno o vrijednosti gustoće (tablica 1.1.).<sup>10,11</sup> Dobivena vrijednost rezultat je prisustva  $\text{MgCl}_2$ .<sup>11</sup> Druga otopina koja ima gustoću 29 °Bè je prošla kroz proces dodatne desalinizacije gdje joj je uklonjeno 60% volumena. Time joj se povećava gustoća, dok joj se pH smanjuje, što ukazuje da pH s porastom gustoće opada.

Bazičnost gorke morske vode nestaje kada se tijekom isparavanja bikarbonati i karbonati talože u obliku  $\text{CaCO}_3$ . Broj iona koji vode struju (sulfidi, karbonati, itd.) se tijekom procesa proizvodnje soli, isparavanja i smanjenja volumena morske vode povećava te se tako povećava i vrijednost vodljivosti. Prema podacima iz tablice 1.1. vidljiva je vrijednost vodljivosti koja se kreće između 505000 i 515000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Razlog zašto druga

otopina ima manju vodljivost objašnjava se zbog dodatne desalinizacije koja rezultira uklanjanjem više NaCl-a.<sup>10</sup>

**Tablica 1.2.** Kemijski sastav gorke morske vode (solane Kaliori i Lasem, Rembang)<sup>11</sup>

Gustoća morske vode (°Bè)	Sastav (mg/L)				pH
	Na	K	Mg	Ca	
28	19786,1	217,0	13804,4	203,7	6
29	19128,7	359,4	14931,2	158,2	6
30	18962,6	302,8	15051,9	287,6	6
33	18207,9	266,9	14973,9	411,8	6

Vremenske promjene, gustoća, mjesto izvora i vrsta izvora morske vode od koje je potekla znatno utječu na količinu elemenata u gorkoj morskoj vodi. Tablica 1.2. prikazuje raspodjelu glavnih elemenata u morskoj vodi ovisno o njezinoj gustoći.

Vidljivo je da količinski ima najviše natrija što je i razlog zašto se iz gorke morske vode može dobiti NaCl puno bolje čistoće. Dakle, glavni elementi gorke morske vode su na

prvom mjestu natrij, a nakon njega magnezij, kalij i kalcij. Osim njih spominju se i sulfati.<sup>10</sup> Elementi u tragovima (tablica 1.3.) su Li, K, Co, Cr, Fe, Mn, Sb, Al, B, Ni itd.<sup>8,10</sup>

**Tablica 1.3.** Analiza elemenata u tragovima u gorkoj morskoj vodi (solana Ramova, Krvavica, Makarska)<sup>6</sup>

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

Danas se uz pomoć brojnih metoda izdvajaju minerali iz gorke morske vode. Takve metode su elektroliza, nanofiltracija, elektrodijaliza, precipitacija, toplinska obrada, ekstrakcija otapalom i ionska izmjena te uz njih i kombinirane metode.<sup>6</sup>



## 1.2. METODE ODVAJANJA MAGNEZIJA OD LITIJA

Magnezij i litij su vrlo poželjni minerali gorke morske vode i u posljednje vrijeme značajno raste potreba za njihovom eksploatacijom. Međutim, metode njihovog direktnog odvajanja iz gorke morske vode se i dalje detaljno istražuju, a sve su poželjnije obzirom da je potražnja za ovim elementima iznenadno porasla.

Naročito je porasla potražnja za litijem koji je bitna komponenta energetskih sustava. Litij je elektrokemijski aktivan metal zbog svog malog ionskog radijusa, što ga čini ključnom komponentom sve popularnijih litijskih baterija koje se koriste u električnim automobilima koji polako preuzimaju vodstvo u automobilskoj industriji.<sup>5,12</sup> Zbog svojih jedinstvenih higroskopnih svojstava, litij u obliku litijeva klorida koristi se u industrijskim aplikacijama za sušenje i klimatizaciju/obradu. Osim toga koristi se za proizvodnju sintetičkih bojila, masti za podmazivanje, klimatskih uređaja, a ne treba izostaviti i biomedicinsku i farmaceutsku primjenu. Nalazi se u više od 70% svih mazivih masti koje se koriste diljem svijeta.<sup>12</sup>

Koncentracija  $\text{Li}^+$  (0,17 mg/L) je u morskoj vodi preniska da bi se upotrijebila za izravno izdvajanje litija. Nakon isparavanja morske vode u gorkoj morskoj vodi dolazi do povećanja koncentracije različitih elemenata pa među njima i koncentracije litija. Međutim, problem predstavlja i postojanje visokih količina ometajućih iona, posebice  $\text{Mg}^{2+}$ , koji ometaju izdvajanje litija iz slanih voda.<sup>12</sup> Zbog njihove dijagonalne pozicije u periodnom sustavu, litij i magnezij pokazuju slična kemijska svojstva, što otežava njihovo razlikovanje.<sup>13</sup>

Litij se u gorkoj morskoj vodi nalazi u spojevima  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{LiCl}$  i  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , a magnezij kao  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{Mg(OH)}_2$ .<sup>6</sup> Kao zamjena aluminijske, magnezij se počeo koristiti u brojnim industrijama kao što su poljoprivredna, prehrambena, kemijska, građevinska i itd.<sup>5</sup> Posebno je primjenjiv kao usporivač gorenja, antibakterijsko sredstvo ili reagens za neutralizaciju tekućeg otpada.<sup>13</sup>

Gorka morska voda sadrži visoke koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  dok se litij smatra elementom u tragovima, kao što je vidljivo u tablicama 1.2. i 1.3. Također, kao česti izvor litija služi litijev karbonat visoke čistoće.<sup>14</sup>

Omjer Mg/Li predstavlja problem u njihovom odvajanju. Naime, zbog njihovog velikog omjera nemoguće je izdvojiti dovoljne količine litija. Drugim riječima, što je manji omjer Mg/Li u gorkoj morskoj vodi, to je bolje odvajanje Mg i Li iona.

Gorka morska voda ima veći omjer Mg/Li nego izvorna morska voda, što je i jedan od nedostataka gorke morske vode koja služi za dobivanje i odvajanje litija od magnezija. Bitno je naglasiti da još uvijek ne postoji ili nije dovoljno istražen jedinstven način, tj. metoda koja služi za izdvajanje točno određenih minerala iz gorke morske vode.<sup>8</sup>

### 1.2.1. Elektrodijaliza

Postupak odvajanja iona od vodenih otopina, temeljen na elektrokemijskoj membrani uz korištenje električne struje poznat je kao elektrodijaliza (ED).<sup>12</sup> Koncentracija, djelotvorna površina membrane, vrijeme rada, gustoća struje i napon utječu na odbijanje iona tijekom ovog procesa.<sup>8</sup> Pogodna je metoda za odvajanje litija od magnezija.

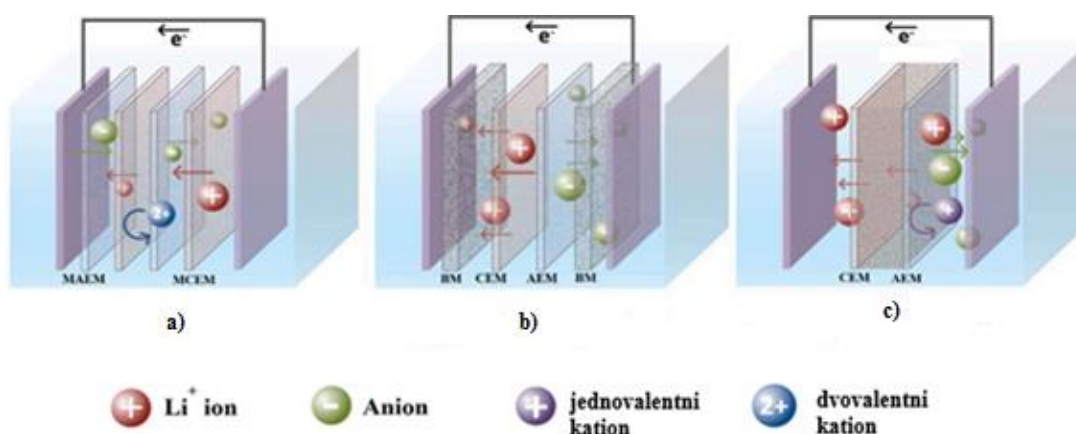
Dosadašnjim istraživanjima<sup>15,16</sup> uspjelo se izdvojiti 74,48–80,48% magnezija i 72,46% litija. ASTOM (tvrtka u Japanu) membrane poznate su po većem utrošku energije, ali s obzirom da to pogoduje putovanju iona, dobar su izbor za izdvajanje minerala iz otopina koje imaju visoku koncentraciju iona i visok omjer Mg/Li. Primjenom ovih membrana uz napon od 5 V postignuta je izdvajanjem litija u vrijednosti 72,46%.<sup>8</sup>

U jednoj jedinici elektrodijalize nalaze se komore koje sadrže dvije elektrode (anodu i katodu), a one su odjeljene membranama za izmjenu iona (anionska i kationska membrana).<sup>6</sup> Na oba kraja sustava nalaze se komore za elektrode. Između dvije elektrode, ioni su inducirani da putuju kroz membrane za ionsku izmjenu stvaranjem električnog polja.<sup>12</sup> Za odvajanje litija od magnezija i ostalih prisutnih iona može se koristiti anodna elektroda od titana obložena iridijem i katodna elektroda od nehrđajućeg čelika. Okružene su razrijeđenom i koncentriranom otopinom litija. Ioni litija prolazit će kroz jednovalentnu membranu, a ioni magnezija i kalcija će biti zaustavljeni te će se koncentracija litijevih iona povećavati u koncentriranoj otopini. Viševalentni (dvovalentni) ioni će zadržati konstantne vrijednosti koncentracija u razrijeđenoj otopini.<sup>6,12</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se dodaje otopini jednovalentnih iona kako bi nakon zagrijavanja nastao litijev karbonat, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>12</sup>

Procesi elektrodijalize podjeljeni su s obzirom na vrstu njihovih membrana (slika 1.4.):

- selektivna elektrodijaliza
- bipolarna membranska elektrodijaliza
- fluidno-ionska membranska elektrodijaliza<sup>12</sup>

Selektivna elektrodijaliza se pokazala učinkovita kod odvajanja litija iz gorke morske vode gdje je velik omjer Mg/Li te zbog kvalitetne selektivnosti za jednovalentne ione i zadržavanja viševalentnih iona.



**Slika 1.4.** Izgled jedinica za elektrodijalizu: a) selektivna elektrodijaliza, b) bipolarna membranska elektrodijaliza i c) fluidno-ionska membranska elektrodijaliza<sup>12</sup>

Prisustvo  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$  poboljšava kretanje litijevih iona dok zaustavlja migraciju magnezijevih i tako poboljšava odvajanje Mg/Li. Ukoliko su koncentracije jednovalentnih iona, kao što su  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ , visoke u gorkoj morskoj vodi, dolazi do poticanja migracije ostalih iona s obzirom na  $\text{Li}^+$  zbog čega se smanjuje mogućnost odvajanja  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ .

## 1.2.2. Ekstrakcija otapalom

Ekstrakcija otapalom proglašena je jednom od najučinkovitijih metoda izdvajanja minerala. Primjenom otapala odvaja se jedna ili više tvari iz smjese/otopine koja je nemješiva sa spomenutim tvarima. To je proces odvajanja temeljen na nejednakoj raspodjeli otopljenih komponente između dva otapala koja se ne miješaju, obično vode i organskog otapala. Miješanjem se dobiva disperzija jednog otapala u drugom koja se

razdvaja u dva različita sloja nakon nekog vremena. Razdvajanje se postiže jer otopljena komponenta ima različitu topljivost u otapalima. Za otapalo je poželjno da je sigurno za koristiti, da ima malu viskoznost i nizak tlak para. Odvajanje se bazira na razlici u topljivosti, selektivnosti, kontroli pH i kompleksiranju.

U ekstraktu se nalazi selektivno otapalo i određena količina otopljene komponente. Na izlazu se nalazi veća količina otopljene komponente. Rafinat se definira kao primarno otapalo i komponenta koju je potrebno ukloniti, a te komponente se najviše može pronaći na ulazu. Otapalo i otopina (uzorak) se miješaju kako bi nastao dvokomponentni sustav te se potom nastale faze razdvajaju. Selektivno otapalo se najčešće regenerira.

Najviše zastupljena metoda ekstrakcije otapalom je korištenje tributil fosfata i  $\text{FeCl}_3$ . No korištenje ovih otapala pokazalo se neprikladno zbog njihove prevelike potrošnje prema tekućoj fazi, iako njihovom primjenom moguća je velika selektivnost litija naspram magnezija.<sup>13</sup>

Također, primjenom 40% tributil fosfat/metil izobutil ketona postiže se izdvojenost litija do 98,9 % iz gorke morske vode, a koristi se i dvobinarni ekstraktant (aliquot 336 tj. metil trioktil amonijev klorid i verzatinska kiselina 10,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ) kako bi se efektivnije odvojio magnezij od litija. Prilikom uklanjanja magnezija, ovaj ekstraktant korišten je kako bi se spriječila prevelika potrošnja kiseline i baze. Magnezij je uklonjen s koncentracijom od 97%, a litij s koncentracijom od 13%.<sup>8</sup> Litij se može taložiti i kao litijev aluminat ako se koristi aluminijev klorid i natrijev klorid u otopinama gdje je visok omjer Mg/Li. Korištenjem D2EHPA (di-(2-etilheksil)fosforna kiselina) moguće je izdvojiti  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$ , dakle dvovalentne ione, dok su ostali jednovalentni i dalje zaostali u gorkoj morskoj vodi.<sup>17</sup> Ekstrakcija otapalom proizvodi ogromne količine mulja te zbog toksičnosti kemikalija koje se moraju zbrinuti, manje je prihvatljiva za okoliš.<sup>12</sup>

### 1.2.3. Precipitacija

Precipitacija ili taloženje je proces nastajanja čvrste faze iz elektrolitne otopine. Dodatkom određenih kemijskih reagensa stvara se netopljivi talog. Uključuje trenutnu i brzu pojavu nukleacije te rast takozvanim sekundarnim procesima. Sekundarni procesi obuhvaćaju sazrijevanje, starenje, aglomeraciju i koagulaciju.<sup>6</sup>

Precipitacija se često koristi za ekstrakciju industrijskog LiOH ili Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> iz slane otopine iako se do sada pokazao kao dugotrajan proces s velikim gubitkom vode, a osim toga nije potpuno učinkovit za otopine koje imaju omjer Mg/Li manji od 6.<sup>8</sup>

Precipitacijom u dvije faze moguće je izdvojiti Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nakon što se taloženjem izdvoji Mg(OH)<sub>2</sub> (ili Ca(OH)<sub>2</sub> i Mn(OH)<sub>2</sub>) iz MgCl<sub>2</sub> (CaCl<sub>2</sub> i MnCl<sub>2</sub>) pomoću raznih reagensa kao što su NaOH, vapno, itd. Dok stabilnost iona magnezija ovisi o bazičnosti, ioni litija su stabilni u širokom rasponu pH vrijednosti. Povećavanjem bazičnosti i povišenjem temperature na 90 °C, kationi Mg<sup>2+</sup> u takvoj zasićenoj otopini stvaraju Mg(OH)<sub>2</sub>. Zatim slijedi neutralizacija, karbonizacija i isparavanje otopine. Ostatna otopina neutralizira se pomoću kiseline (npr. HCl) kako bi se uklonili ostaci magnezija. Primjenom Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tj, karbonizacijom moguće je taloženje Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>18</sup>

Primjena karbonatne precipitacije moguća je za izdvajanje litija iz gorke morske vode ako je omjer Mg/Li nizak (1,43-2,25). Litijev karbonat u reakciji s CO<sub>2</sub> i vodom stvara LiHCO<sub>3</sub>, koji ima visoku topljivost. Noviji procesi uključuju i pirolizu za izdvajanje litija te rezultiraju do 72,91% izdvojenosti litija.<sup>18</sup>

Za slane otopine gdje je visok omjer Mg/Li koristi se precipitacija uz pomoć aluminijske soli, za koju je potrebna visoka temperatura. Aluminijska sol AlCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O i NaOH ili neka druga jaka lužina dodaju se otopini Al(OH)<sub>3</sub> koji ima visoku selektivnost prema litiju te potpomaže njegovom izdvajanju. Postignuto je izdvajanje litija oko 73-78,3%.<sup>8</sup>

Maksimalno taloženje magnezija (oko 96%) dobiveno je korištenjem amonijeva oksalata i natrijeva karbonata, ali s dosta velikim gubitkom litija zbog utjecaja alotropskog oblika α ili β magnezijevog oksalata na zadržavanje litija u otopini. Postoje novije metode s neutralnim reakcijskim uvjetima za odvajanje litija s visokim omjerom Mg/Li, kao što su metode taloženja magnezija korištenjem manjih količina jakih kiselina ili lužina.<sup>19</sup>

### 1.2.3.1. Taloženje s natrijevim silikatom, $\text{NaSiO}_3$

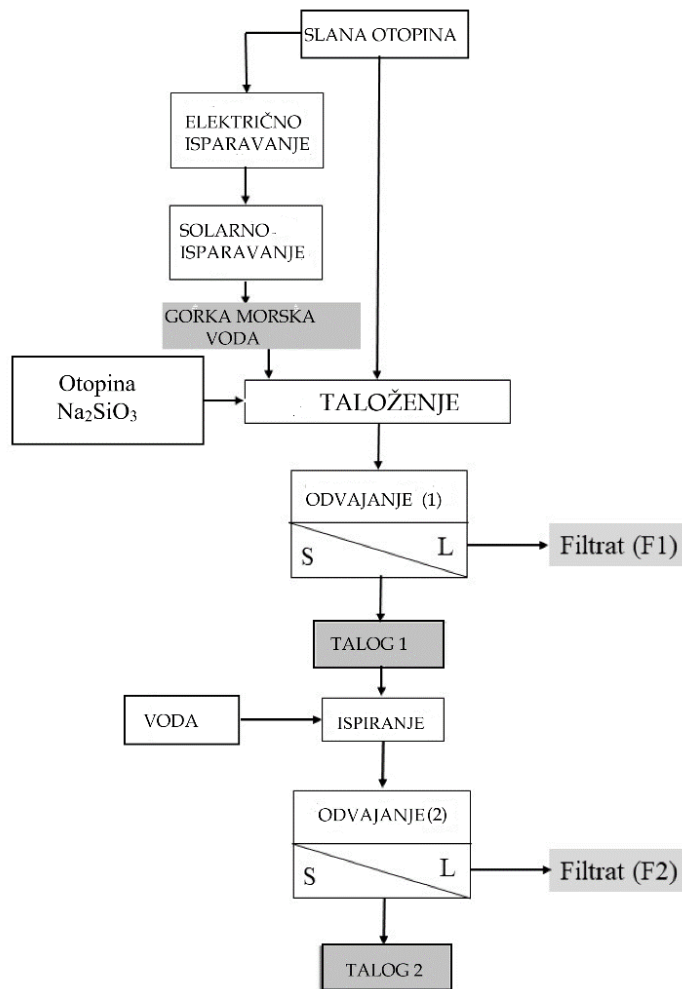
Dosadašnja ispitivanja ukazuju da se magnezij i litij mogu odvojiti taloženjem magnezijevih iona u gorkoj morskoj vodi pomoću otopine natrijeva silikata budući da ioni litija ne reagiraju s ionima natrijeva silikata pri niskim temperaturama.<sup>14</sup> Proces taloženja odvija se prema reakciji (1):



U gorkoj morskoj vodi prisutni su i ioni kalcija koji u reakciji s natrijevim silikatom stvaraju talog kalcijeva silikata prema reakciji (2):

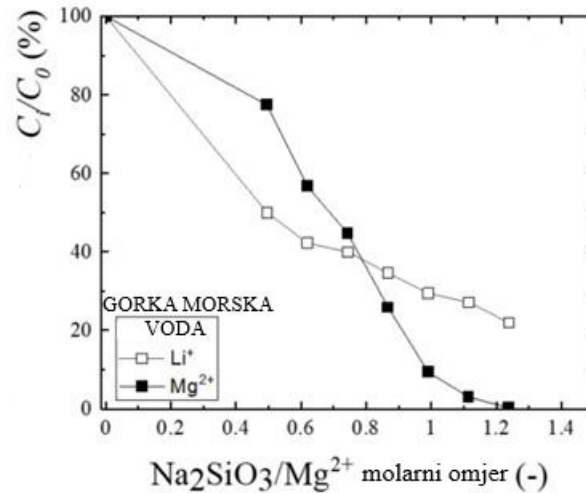


Ispitivanja ukazuju da je iskoristivost litija iz gorke morske vode procesom taloženja 20–35% uz dodatak 1,25 mol natrijeva silikata, koji učinkovito smanjuje koncentraciju magnezijevih iona u filtratu, više od 95% u gorkoj morskoj vodi. Omjer iona Mg/Li smanjen je s 10,08 na 0,11 u gorkoj morskoj vodi.<sup>14</sup> Shema procesa prikazana je na slici 1.5.<sup>14</sup>



**Slika 1.5.** Shema procesa taloženja uz natrijev silikat.<sup>14</sup>

Tijekom procesa taloženja taloži se magnezijev silikat i kalcijev silikat koji se uklanjaju iz filtrata dok ioni litija ostaju u filtratu. Količina taloga se povećava s porastom količine natrijeva silikata. Zbog visoke koncentracije iona nastaje oko 65% taloga iz gorke morske vode.<sup>14</sup> Dobiveni talog ispire se s destiliranom vodom jer ioni litija zaostali u talogu tijekom taloženja imaju težnju za stvaranje kompleksa ( $\text{Li}_2\text{MgO}_4\text{SiLi}_2(\text{MgSiO}_4)$  i  $\text{LiMg}_4\text{Na}_3\text{O}_{30}\text{Si}_{12}$ ). Zaostali ioni litija koji nisu stvorili komplekse nakon ispiranja prelaze u filtrat te se tako povećava njihova koncentracija u filtratu za 13%. Omjer Mg/Li znatno opada nakon dodatka natrijeva silikata, a ispiranjem taloga taj pad je još intenzivniji što je vidljivo iz slike 1.6.<sup>14</sup>



**Slika 1.6.** Omjer koncentracije litija i magnezija u filtratu nakon dodatka natrijeva silikata.<sup>14</sup>

#### 1.2.4. Nanofiltracija

Nanofiltracija je membranski proces odvajanja viševalentnih i jednovalentnih iona pod utjecajem niskog tlaka (od 5 do 40 bar). Na membranske procese utječu vanjski utjecaji kao što je električno polje, toplinski gradijent i tlak. Nanofiltracija ima prednosti jednostavnog rada, niske potrošnje energije i sigurna je za okoliš. Sadrži pore veličine 0,5–2 nm. Utvrđeno je da na odvajanje uz nanofiltraciju znatno utječu koncentracija otopine tj. njezina zasićenost, omjer Mg/Li, radni tlak, temperatura, pH i prisutnost ostalih iona.<sup>8,20</sup>

Koriste se razne membrane (Desal 5 DL, Desal DK, Desal DL-2540, DK 1812, NF 90 i NF 270) ovisno o vrsti otopine i omjeru Mg/Li iako većina ne podržava visok omjer Mg/Li. Dobro odbacivanje magnezijevih iona pokazala je DK-1812 spiralna membrana, s oko 85% izdvajanja litija.<sup>6,8,12,20</sup> Ovakve su membrane negativno nabijene zbog prisutnosti karboksilnih skupina te je odbijanje Mg<sup>2+</sup> iz tog razloga dosta nisko pa je i sama selektivnost prema visokom omjeru Mg/Li niska. Zbog negativnog naboja membrana dolazi do njihovog oštećenja kao i oštećenja same opreme. Kao alternativna opcija



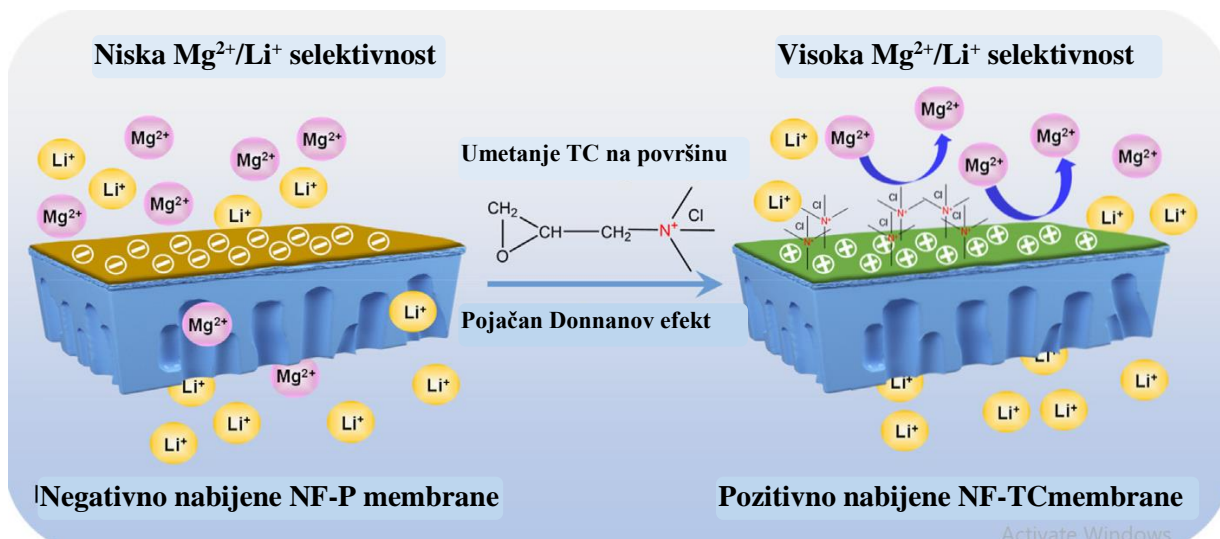
pronalaze se membrane pozitivnog naboja koje će omogućiti veće odbijanje dvovalentnih magnezijevih iona i visoku selektivnost prema omjeru Mg/Li.<sup>20</sup>

Kao materijal za izradu pozitivno nabijenih membrana koriste se amino skupine koje čine površinu membrane pozitivno nabijenom kao što je polietilenimin (PEI), 1,4-bis (3-aminopropil) piperazin i kitozan laktat. Kako se površinsko umetanje koristi kako bi se unaprijedila svojstva i rad membrana, tako je PEI postavljen na piperazin da bi površina membrane bila elektropozitivnija. Primjenom ovih membrana odbijanje MgCl<sub>2</sub> rezultiralo je visokom vrijednosti od 98,5%.<sup>20</sup>

Zbog samoinhibicije međufazne polimerizacije teško je stvoriti nanofiltracijske membrane s vrlo visokom gustoćom pozitivnog naboja. Film koji se stvara pruža ograničenje u difuziji amina što dovodi do zaostajanja acil klorida na površini membrana. Kako bi se poboljšao rad membrana uveden je pozitivno nabijen međusloj polifenola/PEI kojime se smanjuje veličina pora i oslabljuje elektronegativnost sloja PEI.<sup>20</sup>

Umetanjem 2,3-epoksipropiltrimetil amonijeva klorida membrane pokazuju dobru stabilnost te rezultiraju oko 98% odbijanja magnezijevih iona. Snaga veze između 2,3-epoksipropiltrimetil amonijeva klorida i membranske površine je dovoljno jaka da se proces odvajanja magnezija i litija može dugotrajno provoditi.<sup>20</sup>

Pozitivno nabijene membrane za nanofiltraciju omogućavaju do 99,2% odbacivanja MgCl<sub>2</sub>. Kada je omjer Mg/Li manji od 90 pozitivno nabijene membrane pokazuju selektivnost u rasponu od 40,7 do 46,1, što je velika prednost s obzirom na ostale metode separacije magnezija i litija. Visoko odbijanje magnezijevih iona i nisko odbacivanje litijevih iona pridonose visokoj selektivnosti Mg/Li omjera, a to je rezultat pozitivno nabijenih amonijevih skupina koje doprinose pojačanom Donnanovom efektu, te automatski dovodi do većeg odbijanja magnezijevih iona (slika 1.7.).



**Slika 1.7.** Shematski prikaz mehanizma membrana i poboljšanja selektivnosti  $Mg^{2+}/Li^{+}$ .<sup>20</sup>

### 1.2.5. Adsorpcija i ionska izmjena

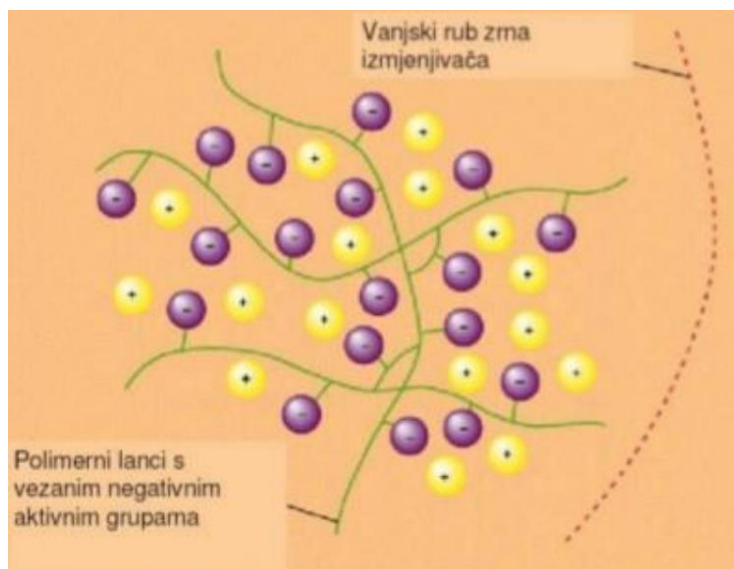
Adsorpcija je proces pri kojem se razdvajaju čestice plina ili tekućine (atomi, molekule i ioni) zbog privlačnosti nekih od njih na površinu krutih tijela (adsorbensa). Specifična površina krutih tijela izražava se u stotinama  $m^2 g^{-1}$ , a sastavljena je od brojnih finih pora nastalih izbacivanjem hlapljivih tvari. Najvažniji adsorbensi su aktivni ugljen (pripremljen djelomičnim isparavanjem ili izgaranjem), aktivirani aluminijev oksid, silika gel i molekularna sita te svi nastaju izbacivanjem vodene pare iz krutine.<sup>21</sup>

Polazni materijal za silika gel je koagulirana ortosilicijska kiselina, a za molekularna sita hidratizirani kristalni silikat ili aluminosilikat koji formira poroznu kristalnu strukturu. Količina adsorpcije ograničena je dostupnom površinom i volumenom pora, a ovisi i o prirodi tekućine i krutine. Kapacitet adsorpcije ovisi o veličini izložene površine, ali i o brzini difuzije na vanjskoj površini kroz pore krutine na unutrašnju površinu koja zauzima najveći dio površine. Također, brzina difuzije ovisi o temperaturi, razlici u koncentraciji i tlaku. Što je manja veličina čestica, to je veća iskoristivost unutarnje površine, ali i veći pad tlaka za protok tekućine kroz masu čestice. Adsorpcija i ionska izmjena razmatraju se zajedno jer dijele mnoge zajedničke karakteristike.

Ionska izmjena reverzibilan je proces izmjene iona pomoću ionskih izmjenjivača između krute faze i otopine elektrolita. Ionski izmjenjivači (slika 1.8.) su u vodi netopljivi makromolekularni polielektroliti, a razlikuju se:<sup>22</sup>

- kationski izmjenjivači
- anionski izmjenjivači

Kationski izmjenjivači se dijele na neutralne ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ), slabo kisele ( $-\text{COOH}$ ) i jako kisele ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), a anionski na slabo bazne ( $-\text{NH}_3\text{OH}$ ) i jako bazne ( $-\text{NR}_3\text{OH}$ ). Bitna svojstva ionskih izmjenjivača su veličina zrna, stupanj umreženja, adsorpcija neutralnih soli, sposobnost bubrenja, kapacitet izmjene, selektivnost i brzina izmjene iona.<sup>6</sup> Prema ostalim svojstvima ionske izmjenjivači mogu se podijeliti na makroretikularne i gel izmjenjivače (prema strukturi i poroznosti) te monodisperzne i heterodisperzne (prema veličini zrna).<sup>22</sup>



**Slika 1.8.** Shematski prikaz strukture ionskog izmjenjivača.<sup>22</sup>

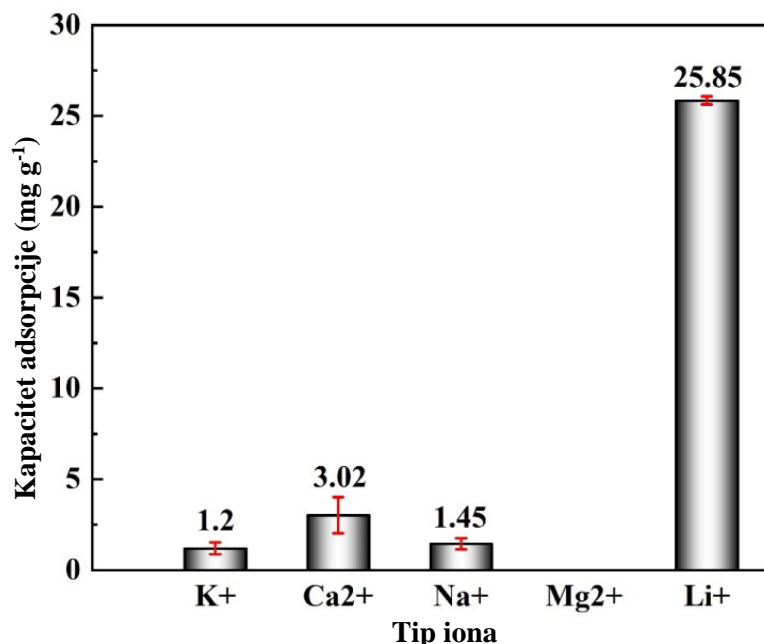
Litij-ionska sita (LIS) su popularna za adsorpciju i obnavljanje litijevih iona, prepoznaje ih se po visokom adsorpcijskom kapacitetu i selektivnosti. Dijelev se na spinel litij mangan oksid i litij titan oksid. Litij titan oksidi imaju najveći kapacitet adsorpcije, s vrijednostima približno 76, 56 i 48 mg g<sup>-1</sup>. Međutim, njihove su primjene ograničene zbog

niske mogućnosti ponovne upotrebe i adsorpcije.  $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  ima nizak kapacitet adsorpcije od samo  $10,05 \text{ mg g}^{-1}$  u gorkoj morskoj vodi. Složeni postupak pripreme i niska adsorpcijska učinkovitost LIS-a stvaraju potrebu za dobivanje LIS-a jednostavnim postupkom pripreme i visokim kapacitetom adsorpcije za izdvajanje litijevih iona iz koncentriranih otopina gorke morske vode.<sup>8,23</sup> Ostali adsorbensi uključuju  $\text{LiSbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiMg}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiAlMnO}_4$  i  $\text{LiFeMnO}_4$ .<sup>8</sup>

Tretman zakiseljavanja LIS-a značajno utječe na njegovu izvedbu. Otopina HCl naširoko se koristi, ali njezina hlapljivost, zagađenje okoliša i zdravstveni rizici ograničavaju njezinu upotrebu. Organske kiseline imaju nisko onečišćenje što ih čini prikladnima za upotrebu dok su limunska kiselina, vinska kiselina i DL-jabučna kiselina netoksične i ne zagađuju okoliš.

Dosadašnja istraživanja usmjerena su na pripremu novog prekursora M-T-LIS koji se dobiva miješanjem i sinteriranjem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ . Prekursor se miješa s limunskom kiselinom, vinskom kiselinom i DL-jabučnom kiselinom, te se ispire i filtrira.<sup>22</sup> Dobiveni M-T-LIS ima povećan adsorpcijski kapacitet za litij nakon zakiseljavanja kiselinama.

Kapacitet adsorpcije naglo raste pri  $\text{pH} = 12$ , a opada kada je  $\text{pH}$  pri višim vrijednostima. Optimalni početni  $\text{pH}$  je 12. Na kapacitet adsorpcije utječu vrijeme i temperatura. Ravnoteža se postiže pri 318 K s adsorpcijskim kapacitetom od  $31,80 \text{ mg g}^{-1}$ . M-T-LIS adsorbira litij s najvećim kapacitetom od  $25,85 \text{ mg g}^{-1}$  (slika 1.9.), zadržavajući koncentraciju drugih iona koji su sličnih svojstava i veličine ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).<sup>23</sup>



**Slika 1.9.** Selektivnost adsorpcije Li<sup>+</sup> pomoću M-T-LIS (pH = 12, T = 318 K, t = 600 min).<sup>23</sup>

M-T-LIS je pokazao zadovoljavajuću selektivnost izdvajanja Li<sup>+</sup>, što ga čini prikladnim za izdvajanje litija iz gorke morske vode. Eksperimentalna istraživanja pokazuju značajna svojstva adsorpcije i desorpcije Li<sup>+</sup> nakon pet ciklusa. Metoda koja kombinira primjenu DL-jabučnu kiselinu i M-T-LIS za dobivanje litija iz gorke morske vode ima dobre izgleda za primjenu.<sup>23</sup>

### 1.2.6. Kombinirane metode

Razvijanjem kombiniranih metoda poboljšava se učinkovitost i čistoća proizvoda. Procesi kombiniranih metoda su elektroliza/kalcinacija, taloženje/kalcinacija, membranska elektroliza/taloženje i elektrokemijski proces/membransko odvajanje. Kalcinacija posebno se koristi za poboljšanje čistoće dobivenog proizvoda tijekom visokotemperaturnih procesa.<sup>8</sup>

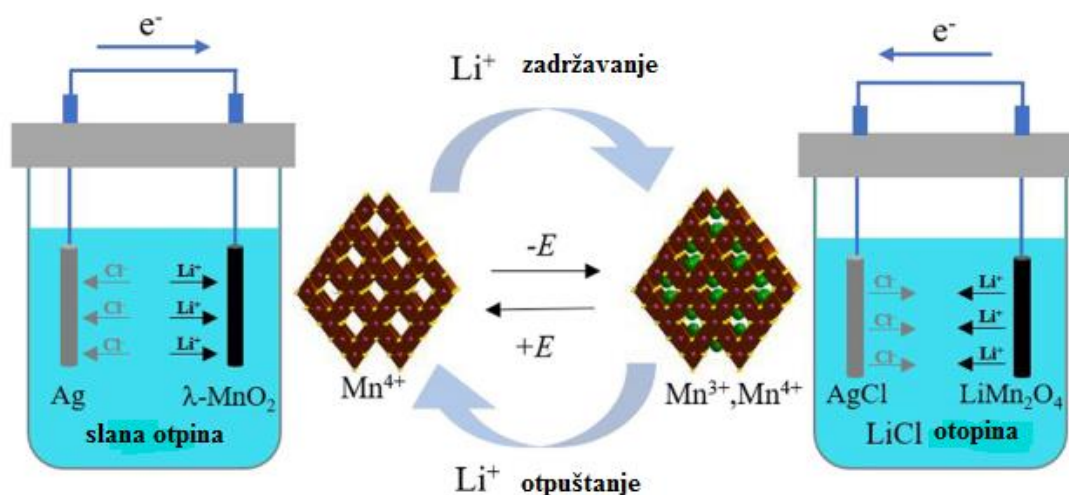
Za odvajanje magnezija i litija koriste se elektrokemijska interkalacija/deinterkalacija (EID), nanofiltracija, reverzna osmoza, isparavanje i

precipitacija kako bi se dobio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  iz slanih otopina. Nanofiltracija i EID služe za povećavanje postotka odvajanja magnezija i litija. Uz korištenje membranske reverzne osmoze postiže se odvajanje litija više od 85% uz dobivanje litijeva karbonata oko 68,7%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .<sup>6</sup>

### 1.2.6.1. ELIP metoda

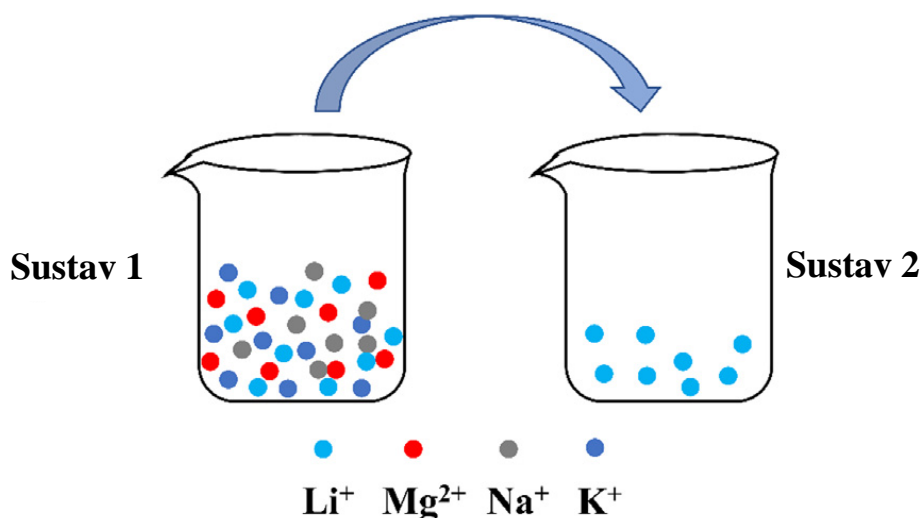
ELIP (engl. *Electrochemical Lithium Ion Pumping*) metoda intenzivno se proučava već od 2012. g. te se istražuje kao potencijalna tehnologija odvajanja iona litija zbog svoje ekološke prihvatljivosti, visoke učinkovitosti, jednostavnog rada i niske potrošnje energije.<sup>24</sup> ELIP metoda objašnjava se kao elektrokemijsko pumpanje litij-iona prilikom čega se koristi vanjsko električno polje, litijev adsorbent i često ionsko-izmjenjivačke membrane za odvajanje litija i komponenti koje se miješaju u tekućoj fazi.<sup>24</sup>

Glavni dijelovi sustava ELIP-a su elektroda, elektrolit i vanjsko napajanje. Jedna od elektroda ima poseban dio za prijenos litijevih iona gdje se u posebnu rešetku ubrizgava izvor litijevih iona (npr.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). Jedna elektroda građena je od litijevog materijala, a druga se koristi za hvatanje negativnih iona (protuelektroda). Kao materijal za protuelektrodu koriste se srebro, platina, nehrđajući čelik i cink (slika 1.10.). U nekim slučajevima se koristi i ugljik, ali zbog lošeg utjecaja na okoliš pokušava se izbjeći njegovo korištenje.



Slika 1.10. Shema mehanizma ELIP metode (npr. korištena  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  /Ag elektroda).<sup>24</sup>

Litijevi ioni i ostali ioni koji su prisutni u otopini odvajaju se kada se sustav priključi na određeni napon jer ih privlače pozitivne ili negativne elektrode. Ioni u sustavu mogu se vratiti natrag u elektrolit i stvoriti nove elektrode kada se na njega primijeni obrnuti napon (slika 1.11.). Tijekom metode prate se selektivnost, adsorpcijski kapacitet, potrošnja energije, stabilnost i energetska učinkovitost.<sup>24</sup>



Slika 1.11. Shema prijelaza litijevih iona.<sup>24</sup>

Prema vrsti reakcija ELIP sustavi se dijele na: baterijski sustav cijepanja vode, sustav “Stolica za ljuljanje” (engl. *Rocking chair*), hibridni kondenzatorski sustav i sustav ionske izmjene. Ovaj proces izdvajanja litija je vrlo učinkovit po dosadašnjim istraživanjima<sup>24</sup>, no s obzirom da je i dalje novitet u industrijama potrebno je puno više znanja i mogućnosti pri korištenju ovog procesa kako bi se mogao pravilno primjeniti na gorkoj morskoj vodi. Potrebno je proces točno prilagoditi sastavu i gustoći gorke morske vode kako bi bilo osigurano kontrolirano odvajanje iona.

## **2. RASPRAVA**



Gorka morska voda ili matična lužina je nusprodukt proizvodnje kuhinjske soli, NaCl-a. Zadržava se nakon solarnog isparavanja u solanama. Za svaku proizvedenu tonu natrijeva klorida, nastane 1 m<sup>3</sup> gorke morske vode. Gorka morska voda uzrokuje toksične posljedice za ekosustav ukoliko se neobrađena vrati natrag u more.

Vrijedan je izvor minerala, uključujući litij i magnezij, koji imaju značajnu primjenu u raznim industrijama, posebice litij (npr. automobilska industrija). Međutim, njihova prisutnost u otopini gorke morske vode predstavlja problem te ih je teško odvojiti kao posebne komponente. Iako postoje metode kojima se pokušalo odvojiti magnezij od litija, njihova ekonomičnost, sigurnost te učinkovitost nisu potpuno ostvareni. U tablici 2.1. prikazana je usporedba određenih metoda odvajanja litija i magnezija iz gorke morske vode.

**Tablica 2.1.** Prikaz pojedinih prednosti i nedostataka određenih metoda korištenih za odvajanje magnezija i litija iz gorke morske vode.

<b>Metoda</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
<b>Elektrodijaliza</b>	visoka selektivnost, moguća primjena za visoke omjere Mg/Li	poteškoće u razdvajanju iona, velika potrošnja energije
<b>Ekstrakcija otapalom</b>	efikasno odvajanje minerala, visoka selektivnost	neka otapala nesigurna za okoliš, velike količine otapala, moguć dugotrajan proces
<b>Precipitacija</b>	primjenom solarne energije štedi se energija	dugotrajan proces, bespotrebno trošenje vode, visoki troškovi
<b>Nanofiltracija</b>	praktično razdvajanje viševalentnih i jednovalentnih iona, jednostavna kontrola, očuvanje energije	oštećenje membrana, određene membrane nisu primjenjive za visok omjer Mg/Li

<b>Adsorpcija/Ionska izmjena</b>	visoka selektivnost prema litiju	nemogućnost ponovne uporabe izmjenjivača/adsorbensa visoki troškovi
<b>ELIP metoda</b>	učinkovita, ekološki prihvatljiva, jednostavan rad, niska potrošnja energije	potrebna prilagodba s obzirom na sastav otopine, relativno nova metoda
<b>Odvajanje natrijevim silkatom</b>	brzo i jednostavno odvajanje $Mg^{2+}$	mogućnost stvaranja kompleksa
<b>Kombinirane metode</b>	poboljšana čistoća proizvoda	visoki troškovi

Pregledom literature vidljiva je potreba za daljnjim provođenjem istraživanja u svrhu odvajanja litija i magnezija iz gorke morske vode, kao i ostalih minerala. Gorka morska voda sama po sebi ima veliki potencijal za industrijsku primjenu. Buduća bi se istraživanja trebala usredotočiti na usavršavanje postojećih i razvoj novih metoda vođenjem računa o utjecaju takvih metoda na sigurnost okoliša.

### **3. ZAKLJUČCI**

Temeljem pregleda literature može se zaključiti:

- Gorka morska voda predstavlja vrijedan resurs zbog bogatog sadržaja minerala poput magnezija i litija. Primjenu pronalazi u različitim industrijama koja se iz godine u godinu povećava. Korištenje gorke morske vode uz ekonomsku korist pridonosi i održivom upravljanju resursima i sigurnijoj budućnosti našeg planeta.
- Metode odvajanja litija i magnezija su raznolike i nude jedinstvene prednosti, ali i nedostatke. Daljnjim razvojem ovih metoda kao i iznalaženjem novih, može se iskoristiti potencijal gorke morske vode i eksploatirati kritične elemente bitne za primjenu u raznim industrijama.

#### **4. LITERATURA**

1. *V. Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. *U. Bardi*, Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis, Sustainability, **2(4)** (2010) 980-992.
3. *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, Sci. Total Environ., **847** (2022) 157544.
4. URL: <https://emerkato.hr/blog/vjetrosolana-ramova.html> (23.07.2023)
5. *B. Abu Sharkh, 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, Clean Water, **5** (2022) 9.
6. *K. Šaravanja*, Metode dobivanja mineral iz gorke morske vode, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
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. *A. Y. Bagastyo, A. Z. Sinatria, A. D. Anggrainy, K. A. Affandi, S. W. T. Kartika, E. Nurhayati*, Resource recovery and utilization of bittern wastewater from salt production: a review of recovery technologies and their potential applications, Environ. Technol. Rev., **10:1** (2021) 295-322.
9. URL: [1295-ERMP-Appendix 1 - Bitterns Resource Recovery Strategy V3.pdf](#) (23.07.2023)
10. *N. Nayak*, Major and trace element determination in brine and bittern, PIJR, **7** (2018) 2250-1991.
11. *Jumaeri, F. W. Mahatmanti, E. F. Rahayu, D. Qoyyima, A. N. K. Ningrum*, Recovery of high purity sodium chloride from seawater bittern by precipitation-evaporation method, J. Phys.: Conf. Ser., **1918** (2021) 032023.

12. S. Zavahir, T. Elmakki, M. Gulied, Z. Ahmad, L. Al-Sulaiti, H. K. Shon, Y. Chen, H. Park, B. Batchelor, D. S. Han, A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems, *Desalination*, **500** (2021) 114883.
13. Z. Li, J. Mercken, X. Li, S. Riaño, K. Binnemans, Efficient and Sustainable Removal of Magnesium from Brines for Lithium/Magnesium Separation Using Binary Extractants, *Sustainable Chem. Eng.*, **7** (2019) 19225-19234.
14. E. Sulistiyono, S. Harjanto, L. H. Lalasari, Separation of Magnesium and Lithium from Brine Water and Bittern Using Sodium Silicate Precipitation Agent, *Resources*, **11** (2022) 89.
15. Z. L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu, T. Rottiers, B. Sansen, L. Pinoy, B. Meessaert, Fractionating magnesium ion from seawater for struvite recovery using electrodialysis with monovalent selective membranes, *Chemosphere*, **210** (2018) 867–876.
16. Z. Y. Ji, Q. B. Chen, J. S. Yuan, J. Liu, Y. Y. Zhao, W. X. Feng, Preliminary study on recovering lithium from high  $Mg^{2+}/Li^{+}$  ratio brines by electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.*, **172** (2017) 168-17.
17. T. H. Nguyen, M. S. Lee, A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants, *Processes*, **6** (2018) 55.
18. N. Um, T. Hirato, Precipitation behavior of  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ , and  $Mn(OH)_2$  from  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ , and  $MnCl_2$  in NaOH- $H_2O$  solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process, *Hydrometallurgy*, **146** (2014) 142-148.
19. Y. Zhang, Y. Hu, L. Wang, W. Sun, Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches, *Miner. Eng.*, **139** (2019) 105868.
20. Z. Guoke, Z. Yang, L. Yu, P. Guoyuan, L. Yiqun, Positively charged nanofiltration membranes for efficient  $Mg^{2+}/Li^{+}$  separation from high  $Mg^{2+}/Li^{+}$  ratio brine, *Adv. Membr.*, **3** (2023) 100065.
21. ADSORPTION AND ION EXCHANGE, J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, S. M. Walas (Eds.), *Chemical Process Equipment (Revised Second Edition)*, Gulf

Professional Publishing, 2010, 521-552, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372506-6.00003-4>

22. *L. Baranović*, Ionski izmjenjivači i njihova primjena u demineralizaciji vode, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2020.
23. *Y. Ding, N. T. H. Nhung, J. An, H. Chen, L. Liao, C. He, X. Wang, T. Fujita*, ManganeseTitanium Mixed Ion Sieves for the Selective Adsorption of Lithium Ions from an Artificial Salt Lake Brine, *Materials*, **16** (2023) 4190.
24. *G. Zhou, L. Chen, Y. Chao, X. Li, G. Luo, W. Zhu*, Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery, *J. Energy Chem.*, **59** (2021) 431–445.