

Vaso MANOJLOVIĆ*, Vladislav MATKOVIĆ*,
Miroslav SOKIĆ*, Branislav MARKOVIĆ*

MOGUĆNOSTI DOBIJANJA MAGNEZITA IZ MORSKE VODE

Sažetak: Dobijanje magnezita iz morske vode, rađeno je taloženjem magnezijum-hidroksida, a zatim njegovim žarenjem. Taloženje magnezijum-hodroksida iz rastvora morske vode rađeno je pomoću klacinsanog dolomita. Eksperimenti su rađeni u tri dela: klacinski dolomit u tečnom stanju sa dodatkom i bez dodatka flokulanta (poli-akril-amida), dok je u trećem delu istraživanja rađeno sa kalcinisanim dolomitom u čvrstom stanju. Žarenjem taloga magnezijum-hidroksida dobijen je magnezit sa određenim sadržajem primesa. Prikazani su uticaji tehnoloških parametara procesa na sadržaj primesa, pre svega kalcijum-oksiда u talogu. Pored toga prikazani su DTA žerenjem uzoraka taloga $Mg(OH)_2$.

Ključne reči: *magnezit, morska voda, flokulanti, dolomit*

1. UVOD

Magnezit je veoma važan materijal u industriji vatrostalnih materijala, što proističe iz njegovih dobrih fizičkih i hemijskih osobina na povišenim temperaturama (oko 1.800°C). Oko 56% od ukupno proizvedenog magnezita koristi se u vatrostalnoj industriji, dok se ostalih 44% koristi u građevinarstvu, poljoprivredi, hemijskoj industriji, farmaciji, proizvodnji metalnog magnezijuma i dr. [1]. Trenutno se magnezit proizvodi kalcinacijom iz prirodnog magnezita [1–4] i iz morske vode [5–7] ili soli bogatih magnezitom [8–10] pomoću kalcinisanog dolomita. Proizvodnja magnezita iz morske vode je dobro poznat industrijski proces [5]. Ovaj proces uključuje ekstrakciju rastvorenog magnezijuma iz morske vode, čije su koncentracije u oko 1.430 mg/l u Sredozemnom moru (oko 1.280 mg/l u okeanima), kao i reakciju magnezijumovih soli (hlorida i sulfata) sa krečom ili kalcinisanim dolomitom

* Vaso Manojlović, istraživač-saradnik; Vladislav Matković, istraživač-saradnik; Miroslav Sokić, naučni saradnik; Branislav Marković, naučni saradnik: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

radi dobijanja taloga magnezijum-hidroksida ($Mg(OH)_2$). Talog magnezijum-hidroksida se ispira i klaciniše do formiranja baznog magnezita.

Pored navedene metode postoje druge metode za iskorišćenje magnezijuma iz morske vode uz proizvodnju vode [6]. Efikasan i jeftin proces razdvajanja Mg^{2+} jona iz rastvora morske vode, koja sadrži visoke koncentracije Cl^- jona (oko 20.000 mg/l) i Na^+ jona (oko 11.000 mg/l) i relativno visok sadržaj Ca^{2+} jona (oko 500 mg/l), predstavlja izazov današnje tehnologije [11]. Proizvodnja vode naročito je aktuelna u zemljama Bliskog istoka, koje oskudevaju pijaćom vodom, a cena energenta je niska. Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization (WHO)) preporučuje prisustvo Mg^+ (preko 10 mg/l) i Ca^{2+} (preko 20–30 mg/l) jona u pijaćoj vodi (ili vodi za navodnjavanje) zbog njihovog pozitivnog efekta na javno zdravlje. Takođe, izraelsko Ministarstvo zdravlja donelo je regulativu po kojoj je obavezan sadržaj od minimum 10 mg/l Mg^{2+} jona u desalinizovanoj vodi namenjenoj za piće [12, 13].

Pored konvencionalnih izvora energije, za proces dobijanja pijaće vode i soli iz morske vode, moguće je koristiti solarnu, geotermalnu i energiju generisanu paljenjem otpada. Korišćenjem komunalnog i industrijskog otpada kao izvora energije kod procesa destilacije, moguće je dobiti pijaću vodu iz morske vode po ceni od 0,64 \$/m³ pijaće vode [14]. Korišćenjem solarne energije kao energenta rastu kaptalne investicije za izradu postrojenja, a time i cena dobijenih proizvoda [14–18].

Proizvodnja magnezijum-hlorida moguća je destilacijom morske vode, koja je zatim podvrgнутa katjonskoj razmeni radi povećanja koncentracije magnezijomovih jona. Ovim procesom dobija se voda i magnezijum-hlorid iz koga je moguće dobiti magnezijum-oksid ili metalni magnezijum.

Destilacija morske vode u principu može se izvesti na tri načina: *termički, membranama i hibridno*.

Procesi termičke destilacije koriste toplotu za destilaciju i daju kao proizvod vodu sa niskim sadržajem soli i rastvor bogat solima. Rastvor bogat solima se šalje dalje na preradu jonoizmenjivačkim procesom. *Procesi destilacije membranama* mogu biti reverznom osmozom (RO), elektrodijalizom, nanofiltracijom u sprezi sa reverznom osmozom ili različite kombinacije nanofiltracije reverzne osmoze. U procesu reverzne osmoze kroz membrane se propušta voda, a so se vraća u rastvor koji se potom šalje u proces katjonske razmene. Proizvodnja membrana za RO (Dow FilmTec, Hydranautics, Kosh Membranes, Osmonics [9]) na osnovu sastava morske vode, a uz pomoć kompjuterskih simulacija prave membrane odgovarajućih specifikacija. U svim instaliranim kapacitetima u svetu, za desalinaciju morske vode, metoda reverzne osmoze uzima ideo od 50% [19–21]. Nanofiltracione membrane imaju visok stepen odbijanja magnezijumovih jona, a veoma mali stepen odbijanja drugih jona (Cl^- , Na^+ , B, Br) [9, 11]. Dakle, prolaskom morske vode kroz nanofiltracione membrane poboljšava se razdvajanje između dvovalentnih

i jednovalentnih jona. Ovako dobijen rastvor bogat magnezijumovim jonima šalje se u proces katjonske razmene. Rastvor koji je propušten kroz nanofiltracione membrane šalje se u proces RO radi dobijanja vode sa niskim sadržajem soli. Nanofiltracione membrane se koriste kao predtretman mebranama za RO da bi smanjili mogućnost otkazivanja membrana RO, a smanjuje i osmotski pritisak rastvora koji ulazi u proces RO. *Hibridni procesi destilacije* koriste kombinaciju metoda membranama i termičke destilacije. Nanofiltracionim membranama dobija se rastvor bogat solima dok se rastvor koji prolazi šalje u proces termičke destilacije radi proizvodnje vode [9].

Nakon destilacije, rastvor bogat magnezijumom šalje se, kao ulazna sirovina, na dalju preradu u jonoizmenjivački proces. Magnezijum se apsorbuje kao ostatak katjonsko-jonske razmene. Nakon ovog procesa, moguće je dalje povećavati koncentraciju magnezijumovih jona nekom od gore pomenutih metoda [9].

2. MATERIJALI I METODE

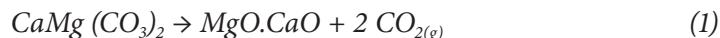
Za određivanje hemijskog sastava dolomita, kao i taloga magnezijum-hidroksida, korišćene su analitičke metode razvijene u Laboratoriji za hemijsku karakterizaciju Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu. Talozi su pripremani rastvaranjem uzorka u mineralnim kiselinama, kako bi se sadržaj elemenata u njima mogao odrediti na atomsko-apsorcionom spektrometru PERKIN ELMER model ANALYST 300. Difrakcione hemijske analize taloga magnezijum-hidroksida analizirane su na rendgenskom difraktometru marke „PHILIPS”, model PW-1710, sa zakriviljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Uzorci rastvora morske vode, korišćeni u eksperimentima, sakupljeni su u akvatoriji Petrovca. Taloženje magnezijum-hodroksida ($Mg(OH)_2$) iz mešavine rastvora morske vode rađeno je pomoću klacinisanog dolomita. Eksperimenti su rađeni u tri dela: sa dodatkom i bez dodatka flokulanta (poli-akril-amida), dok je u trećem delu istraživanja radjeno sa kalcinisanim dolomitom u čvrstom stanju.

Kalcinisani dolomit se dobija žarenjem dolomita. Analizom je utvrđen srednji hemijski sastav dobijenog dolomita, koji je dat u Tabeli 1.

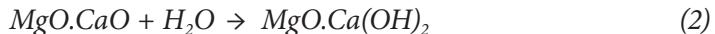
Tabela 1. Hemijski sastav dolomita

Faza	CO_2	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	P_2O_3
%	46,79	0,16	0,13	31,32	21,60	0,00081	0,0077

Žarenje je vršeno u rotacionoj peći na temperaturi od oko $1350\text{--}1400\ ^\circ\text{C}$, pri čemu se izdvaja ugljen-dioksid [5]:



Dobijeni kalcijum-magnezijum oksid, ili kalcinisani dolomit reaguje sa vodom, hidratišući po reakciji [5]:



Hidratisani kalcinisani dolomit ili dolomitno mleko je mešavina 100 g kalcinisanog dolomita i 900 ml vode. U ovoj emulziji, analizom je utvrđen sadržaj CaO od 64,4 g/litru i MgO od 39,2 g/litru. Konačno hidratisani kalcinisani dolomit reaguje sa morskom vodom čiji je pH 8, a uz dodatak sumporne kiseline pH je снижен 3,5–4. Reakcija se odvija po sledećoj jednačini:



Deo magnezijum-oksida (MgO) iz klinisanog dolomita hidratiše tokom procesa, ali većina prolazi kroz proces bez promene, zato što je tokom kalcinisanja dolomita na visokim temperaturama formiran zaštitni sloj oko kristala MgO, tako da on postaje skoro inertan.

Analizom je utvrđeno da je koncentracija $[\text{Mg}^{2+}]$ jona u morskoj vodi 2,27 g/l. Prema reakciji (3) potrebna količina CaO za taloženje Mg(OH)_2 je 3,16 g/l morske vode. Pošto spremljeni litar hidratisanog klinisanog dolomita sadrži 64,4 g CaO po litru emulzije, to će ona biti dovoljna za reagovanje sa 20,38 litara morske vode. To znači da je za 300 t morske vode potrebno oko 948 kg CaO ili oko 1,5 t suvog klinisanog dolomita (sa udelom CaO od 62,1% kao što je utvrđeno analizom).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

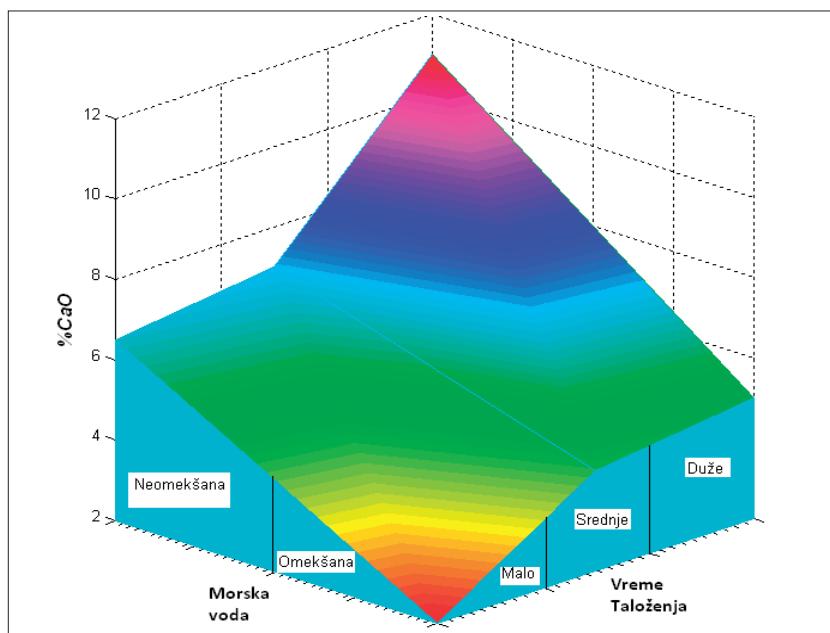
Taloženje Mg(OH)_2 bez dodatka flokulanta rađeno je sa ispiranjem neomekšane morske vode (uzorci 1–3) i omekšanom morskom vodom (uzorci 4–8) sa stehiometrijskom količinom dolomitnog mleka, pri različitim vrednostima pH i vremenima taloženja. Nakon žarenja Mg(OH)_2 na 900 °C analizom je utvrđen hemijski sastav uzorka koji je dat u Tabeli 2. Ispitivanja su rađena na više uzoraka, a u tabeli su date statističke sredine za različite varijacije radnih parametara. Kao što je i očekivano, taloženje se odvijalo veoma sporo usled nedostatka flokulanta.

Iz Tabele 2 vidimo da je sadržaj CaO u dobijenom talogu povećan, naročito na vrednostima pH 12,0 i kada morska voda nije omekšana. Na osnovu podataka iz Tabele 2 formiran je dijagram uticaja vremena taloženja i omekšanosti morske vode na sadržaj CaO u talogu Mg(OH)_2 , pomoću softverskog paketa MatLab (Slika 1). Kada je voda omekšana, dobijaju se niži sadržaji CaO (Slika 1). Postoji više načina za omekšavanje vode, a to su uglavnom uređaji koji koriste jonoizmenjivačke filtere (omekšivače) [22].

Tabela 2. Hemski sastav odžarenog taloga $Mg(OH)_2$ dobijenog taloženjem iz morske vode sa dolomitnim mlekom bez dodatka flokulanta

Uzorak	Faza, %						Morska voda	Vreme taloženja
	G. ž.	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	pH		
1	0,50	0,51	0,24	10,94	87,81	12,0	Neom.	Duže
2	0,82	0,38	0,03	7,22	91,55	10,5	Neom.	Duže
3	0,39	0,26	0,18	6,83	92,34	10,5	Neom.	Srednje
4	0,25	0,51	0,27	4,98	93,99	12,0	Omekš.	Duže
5	0,25	0,48	0,57	4,56	94,14	12,0	Omekš.	Srednje
6	0,25	0,62	0,38	3,75	95,00	10,5	Omekš.	Duže
7	0,25	0,50	0,40	3,47	95,38	10,5	Omekš.	Srednje
8	0,10	0,40	0,08	1,85	97,42	10,5	Omekš.	Malo

Treći faktor koji određuje sadržaj CaO u uzorcima je vreme taloženja $Mg(OH)_2$. Duža vremena taloženja dozvoljavaju atsorpciju kalcijumovih jona u talogu $Mg(OH)_2$, tako da je potrebno izvršiti filtriranje odmah nakon izbistranja gornjeg sloja, kao što je to urađeno kod uzorka 8. Kod malih vremena taloženja takođe vidimo da je veći sadržaj MgO u talogu, međutim dobijaju se mala iskorišćenja



Slika 1. Ilustracija uticaja vremena taloženja i omekšanosti morske vode na sadržaj CaO u talogu $Mg(OH)_2$

$Mg(OH)_2$ jer jedan deo istog odlazi u otok. Ovaj problem bi se mogao rešiti taloženjem u više stupnjeva.

Taloženje $Mg(OH)_2$ sa dodatkom flokulanta, poli-akril-amida sa 7% aktivne supstance, rađeno je radi brzeg taloženja, filtriranja i većeg iskorišćenja magnezijum-hidroksida iz rastvora. Flokulant je u obliku rastvora i dodaje se morskoj vodi pre dodavanja dolomitnog mleka u odnosu 1: 100. Rađeno je sa omekšanom vodom pri pH od 10,5.

Dobijeni talog $Mg(OH)_2$ je mnogo gušći, a filtrat ne sadrži dispergovane čestice taloga, tako da je i filtriranje olakšano, a vreme taloženja skraćeno. Rezultati analize MgO , dobijeni žarenjem taloga $Mg(OH)_2$ dati su u Tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav odžarenog taloga $Mg(OH)_2$ dobijenog taloženjem iz morske vode sa dolomitnim mlekom i dodatkom flokulanta

Uzorak	Faza, %					
	G. ž.	SiO_2	R_2O_3	CaO	MgO	pH
1	0,06	0,09	0,18	2,69	96,98	10,5
2	0,05	0,18	0,14	2,12	97,51	10,5
3	0,06	0,40	0,06	2,24	97,24	10,5
4	0,08	0,24	0,07	2,24	97,37	10,5
5	0,06	0,25	2,02	2,32	97,33	10,5
6	0,06	0,23	0,07	2,20	97,44	10,5

Iz Tabele 3 vidimo da je i sadržaj CaO, kao i drugih primesa, znatno niži nego kod taloženja bez dodatka flokulanta (Tabela 2).

Prilikom rada sa flokulantom vršena su i merenja ukupne težine dobijenog MgO u odnosu na proračunati ideo u morskoj vodi i kalcinisanom dolomitu. Iskorišćenja MgO iz morske vode i kalcinisanog dolomita iznosila su preko 90%.

U trećem delu eksperimentalnog istraživanja rađeno je taloženje $Mg(OH)_2$ sa kalciniranim dolomitnim prahom umesto dolomitnog mleka. Sa 1 l morske vode mešano je 3 gr kalciniranog dolomitnog praha. Dobijeni talog $Mg(OH)_2$ je kristalast, za razliku od $Mg(OH)_2$ taloženim dolomitnim mlekom, koji je voluminozan. $Mg(OH)_2$ koji se taloži sa čvrstim kalciniranim dolomitom dobija se u reaktoru iz preliva, a donji sloj ostaje neizreagovan i vraća se posle klasifikatora ponovo u proces. Ovim postupkom potrebne su manje količine flokulata, koji se dodaje u taložnicima, za $Mg(OH)_2$ od onih potrebnih za taloženje sa dolomitnim mlekom. Rezultati hemijskog sastava odžarenog $Mg(OH)_2$ dati su u Tabeli 4.

Iz Tabele 4 vidimo da je ovim postupkom količina CaO u talogu najmanja i da se dobija MgO sa većom čistoćom (do 98,88%).

Pored hemijske, rađene su i diferencijalno termičke analize (DTA) taloga $Mg(OH)_2$ odmah posle ceđenja. Na termogramu, sa Slike 2(a), jasno se vide dva izraže-

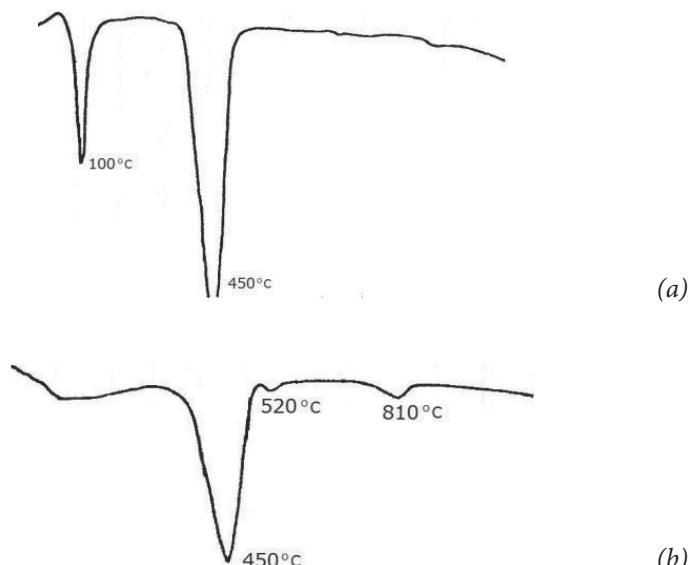
Tabela 4. Hemijski sastav odžarenog taloga $Mg(OH)_2$ dobijenog taloženjem iz morske vode sa čvrstim kalciniranim dolomitom

Uzorak	Faza, %					
	G. ř.	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	pH
1	0,03	0,37	0,07	1,90	97,57	10,0
2	0,06	0,28	0,08	0,70	98,88	10,0
3	0,08	0,34	0,06	1,03	98,48	10,0
4	0,05	0,55	0,08	0,70	98,62	10,0

na endotermna efekta. Prvi je na 100°C, prilikom isparavanja grube vlage iz uzorka, a drugi sa vrhom na 450°C koji se odnosi na disocijaciju brucita. Kod uzoraka sa većim sadržajem kalcijuma, pored endoternog efekta pri razlaganju brucita, uočavaju se i endotermni efekti na 520°C i drugi na 810°C, a u vezi su sa razlaganjem $Ca(OH)_2$ i disocijacijom $CaCO_3$ (Slika 2(b)).

4. ZAKLJUČAK

Iz izloženih rezultata istraživanja taloženja $Mg(OH)_2$ iz morske vode i kalcinisanog dolomita, možemo zaključiti da je upotreba flokulanta veoma značajna sa tehnološkog aspekta u procesu dobijanja MgO. Takođe, čistoća taloga, a time i dobijenog MgO, je veća pri radu sa čvrstim kalcinisanim dolomitom nego pri radu sa dolomitnim mlekom. Čistoća magnezita veoma je bitan faktor, naročito ako



Slika 2. DTA taloga $Mg(OH)_2$, (a) odmah posle filtriranja i (b) posle sušenja na 105°C

se uzme u obzir činjenica da je magnezit dobijen iz morske vode najčistiji i najpogodniji za vatrostalnu industriju, što mu daje prednost u odnosu na druge izvore magnezita.

Pri budućem istraživanju trebalo bi uzeti u obzir i granulaciju čvrstog kalcinsanog dolomita u procesu taloženja. Naime, što je sitnije zrno kalcinsanog dolomita razvijenija je površina dolomita, a time su i ubrzane reakcije. Pored istraživanja optimalne granulacije čvrstog kalcinsanog dolomita, potrebno je i vršiti istraživanja sa rastvorom morske vode u kome je povećana koncentracija magnezijumovih jona, a koji je dobijen na ekonomski i ekološki prihvatljiv način.

LITERATURA

- [1] M. A. Shand: „The chemistry and technology of magnesia”. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ISBN: 987-0-471-65603-6, 2006. p. 5–63, 83–97, 215–223.
- [2] L. R. Duncan and W. H. McCracken: „Magnesite and Magnesia” From: *Industrial Minerals and Rocks*, 6 th ed., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 1994. p. 643–654.
- [3] K. Das, S. Mukherjee, P. K. Maiti, P. G. Pal: „Microstructural and densification study of natural Indian magnesite in presence of zirconia additive” *Bull. Mater. Sci., Indian Academy of Sciences*, vol. 33. No 4. 2010. p. 439–444.
- [4] Q. Wang, X. Li, D. Wei and S. Dai: „Demostic progress in making magnesia from magnesite by heat treatment” *Advanced Material Research*, vol. 454. 2012. p. 168–173.
- [5] A. S. Bhatti, D. Dollimore, A. Dyer: „Magnesia from seawater: A review” *Clay Minerals*, vol. 19. 1984. p. 865–875.
- [6] A. Cipollina, A. Misseri, G. D. Staiti, A. Galia, G. Micale, O. Scialdone: „Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water” *Desalination and Water Treatment*, vol. 49. 2012. p. 390–403.
- [7] V. Martinac, M. Labor, N. Petric: „B₂O₃ and CaO in the magnesium oxide from seawater” *Materiali in tehnologije*, vol. 40. 2006. p. 65–68.
- [8] D. Rabadžievam, K. Ivanova, Hr. Balarev, D. Trendafelov: „Polučenie hidroksida magnija iz ostatočnoi raplji pri dobljice soli iz morskoj vodi” *Žurnal priklačnoj himii*, vol. 70. 1997. p. 375–380.
- [9] T. Altmann: „A solution rich in magnesium chloride (MgCl₂) produced from seawater” Patent: GB 2394678 A, 2004.
- [10] M. Turek, W. Gnot: „Precipitation of magnesium hydroxide from brine” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34. 1995. p. 244–250.
- [11] M. Telzhenskya, L. Birnhacka, O. Lehmannb, E. Windlerb, O. Lahava: „Selective separation of seawater Mg²⁺ ions for use in downstream water treatment processes” *Chemical Engineering Journal*, vol. 175. 2011. p. 136–143.
- [12] WHO: „Calcium and magnesium in drinking water: Public health significance” *World Health Organization Press, Spain*, 2009, p. 194.
- [13] WHO: „Safe drinking water from desalination”. WHO/HSE/WSH/11. 03, 2011.

- [14] S. Al-Obaidani, E. Curcio, F. Macedonio, G. D. Profio, H. Al-Hinai, E. Drioli: „Potential of membrane distillation in seawater desalination: thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation” *J. Membr. Sci.*, vol. 323. 2008. p. 85–98.
- [15] G. W. Meindersma, C. M. Gijt, A. B. de Haan: „Desalination and water recycling by air gap membrane distillation” *Desalination*, vol. 187. 2006. p. 291–301.
- [16] L. Gazagnes, S. Cerneaux, M. Persin, E. Prouzet, A. Larbot: Desalination of sodium chloride and seawater with hydrophobic ceramic membranes. *Desalination*, vol. 217. 2007. p. 260–266.
- [17] F. Macedonio, E. Curcio, E. Drioli: „Integrated membrane systems for seawater desalination: energetic and exergetic analysis, economic evaluation, experimental study” *Desalination*, vol. 203. 2007. p. 260–276.
- [18] E. El-Zanati, K. M. El-Khatib: „Integrated membrane-based desalination system” *Desalination*, vol. 205. 2007. p. 15–25.
- [19] Y. Zhou, R. S. J. Tol: „Evaluating the costs of desalination and water transport” *Water Resour. Res.*, vol. 41. (W 03003), 2005. p. 1–10.
- [20] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, A. M. Mayes: „Science and technology for water purification in the coming decades” *Nature*, vol. 452. 2008. p. 301–310.
- [21] M. Khayet: „Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164. 2011. p. 56–88.
- [22] Uredaji za omekšavanje vode: <http://www.tehnosam.rs/omeksivaci.html>, 9/2013.

Vaso MANOJLOVIĆ, Vladislav MATKOVIĆ, Miroslav SOKIĆ, Branislav MARKOVIĆ

POSSIBILITIES FOR EXTRACTION OF MAGNESIA FROM SEAWATER

Summary

Obtaining the magnesia from sea water, was made by precipitation of magnesium-hydroxide, and its annealing. The precipitation of magnesium-hydroxide from the solution of seawater was conducted on using dolomite. Experiments are made in three parts: calcined dolomite in liquid state with addition and without addition of flocculants (poly-acrylic amide), while in the third part the research was made with calcined dolomite in the solid state. By annealing of precipitated magnesium hydroxide, magnesite with certain content of impurities was obtained. The effects of technological parameters of the process on the content of impurities are shown, especially calcium oxide in sludge. Also, DTA of annealing of Mg(OH)₂ precipitates are shown.

Key words: magnesia, seawater, flocculants, dolomite