Proizvodnja litija iz geotermalnih fluida

Sabolić, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:568824

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

PROIZVODNJA LITIJA IZ GEOTERMALNIH FLUIDA

Diplomski rad

Tea Sabolić

N-364

Zagreb, 2022.

Sveučilište u Zagrebu Diplomski rad

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

PROIZVODNJA LITIJA IZ GEOTERMALNIH FLUIDA

TEA SABOLIĆ

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Zbog sve većih ambicija u postizanju klimatskih ciljeva i prelaska na niskougljične tehnologije, litij je trenutno jedan od najtraženijih minerala na svjetskom tržištu. Cijena litijevog karbonata u samo nekoliko mjeseci je skočila s 15 000 USD/t na preko 50 000 USD/t te se očekuje i daljnji rast cijena. Inovativni projekti ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida mogli bi imati značajan utjecaj na europske zahtjeve za postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine. Rad se odnosi na pregled dostupnih tehnologija i aktualnih projekata ekstrakcije geotermalnog litija u svijetu te analizu dostupnih podataka za 260 bušotina u Panonskom bazenu kako bi se ispitala mogućnost eksploatacije litija u Republici Hrvatskoj.

Ključne riječi: geotermalna energija, litij, obnovljivi izvori energije, dekarbonizacija

Diplomski rad sadrži: 52 stranice, 24 slike, 10 tablica i 49 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Tomislav Kurevija, redoviti profesor RGNf

Suvoditelj: Dr. sc. Marija Macenić

Ocjenjivači: Dr. sc. Tomislav Kurevija, redoviti profesor RGNf
Dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGNf
Dr. sc. Luka Perković, izvanredni profesor RGNf

Datum obrane: 11.02.2022., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

LITHIUM PRODUCTION FROM GEOTHERMAL BRINES

TEA SABOLIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum and Gas Engineering and Energy
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Due to its growing ambitions in achieving climate preservation goals and switching to low-carbon technologies, lithium is currently one of the most sought-after minerals on the world market. The price of lithium carbonate increased from 15 000 USD/t to over 50 000 USD/t in only a couple of months, and further price growth is expected. Innovative lithium extraction projects from geothermal brines could have a significant impact on European requirements for achieving climate neutrality by 2050. The thesis presents a review of available technologies and current projects of geothermal lithium extraction in the world. Also, the analysis of available data for 260 wells in the Pannonian Basin was given to examine the possibility of lithium exploitation in Croatia.

Key words: geothermal energy, lithium, renewable energy sources, decarbonisation

Thesis contains: 52 pages, 24 figures, 10 tables and 49 references.

Original in: Croatian

Archived at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Full Professor Tomislav Kurevija, PhD

Co-supervisor: Marija Macenić, PhD

Reviewers: Full Professor Tomislav Kurevija, PhD
Full Professor Daria Karasalihović Sedlar, PhD
Associate Professor Luka Perković, PhD

Date of defense: February 11, 2022, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

I. POPIS SLIKA I

II. POPIS TABLICA II

III. POPIS KORIŠTENIH KRATICA III

1. UVOD 1

2. ZAKONSKA PODLOGA 2

3. GEOTERMALNA ENERGIJA 5

4. RASPODJELA REZERVI LITIJA I TRŽIŠTE LITIJA 7

4.1. REZERVE LITIJA 7

4.2. GEOLOŠKA OSNOVA 10

4.3. TRŽIŠTE I CIJENE LITIJA 13

5. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE LITIJA IZ VODENIH OTOPINA 16

5.1. VRSTE RASOLINA 17

5.2. ISPARAVANJE 18

5.3. TALOŽENJE 19

5.4. IZRAVNA EKSTRAKCIJA LITIJA 19

5.4.1. Adsorpcija litija pomoću anorganskih sorbensa 20

5.4.2. Ekstrakcija litija pomoću otapala 22

5.4.3. Membranske tehnologije 23

5.4.3.1. *Nanofiltracijske membrane* 24

5.4.3.2. *Podržane tekuće membrane* 26

5.4.3.3. *Membranska destilacija i kristalizacija* 27

6. PROJEKTI PROIZVODNJE LITIJA IZ GEOTERMALNIH FLUIDA 28

6.1. GEOTERMALNO POLJE *SALTON SEA* – JUŽNA KALIFORNIJA 29

6.2. PROJEKT *ZERO CARBON LITHIUM* – DOLINA GORNJE RAJNE 31

6.2.1. Usporedba projekta *Zero Carbon Lithium* s konvencionalnim načinima proizvodnje litija 33

7. POTENCIJAL PROIZVODNJE LITIJA U HRVATSKOJ 34

7.1. GEOTERMALNA ENERGIJA U HRVATSKOJ 34
7.2. ANALIZA POTENCIJALA PROIZVODNJE LITIJA U HRVATSKOJ 37
7.2.1. Analiza vode 37
7.2.2. Salinitet i problemi sa salinitetom 39
7.2.3. Analiza i rezultati istraživanja 41
8. ZAKLJUČAK 47
9. LITERATURA 48

I. POPIS SLIKA

Slika 2-1. Elementi Europskog zelenog plana 4
Slika 3-1. Prikaz trenutnih i planiranih instaliranih kapaciteta geotermalnih elektrana u svijetu prema glavnom i ubrzanom scenariju u razdoblju od 2000. – 2020. godine 5
Slika 3-2. Instalirani kapacitet geotermalnih elektrana po državama u 2021. godini 6
Slika 4-1. Zastupljenost litija iz različitih izvora 8
Slika 4-2. Globalne rezerve litijevih ruda 8
Slika 4-3. Usporedba rezervi litija u svijetu u 2019. i 2020. godini....9
Slika 4-4. Prikaz starosne raspodjele LCT pegmatita i resursa litija u pegmatitima u funkciji geološkog vremena 11
Slika 4-5. Svjetska raspodjela lokacija LCT pegmatita i litijevih granita....12
Slika 4-6. Prikaz lokacija ležišta slanih otopina bogatih litijem te slojeva obogaćenih litijem 13
Slika 4-7. Kretanje cijena litija u razdoblju 2010. – 2019....14
Slika 4-8. Rekordni skok cijena litijevog karbonata u 2021. i 2022. godini 15
Slika 5-1. Proces isparavanja slane vode radi ekstrakcije litija 19
Slika 5-2. Shema procesa izravne ekstrakcije litija iz geotermalnog fluida....20
Slika 5-3. Krunski eteri različite veličine prstena i njihova selektivnost prema alkalijskim metalima 23
Slika 5-4. Shema podržane tekuće membrane 26
Slika 5-5. Shema MDC procesa 27
Slika 6-1. Trenutni projekti proizvodnje litija u svijetu 28
Slika 6-2. Shema procesa ekstrakcije metala u Salton Sea 30
Slika 6-3. Struktura projekta Zero Carbon Lithium 32
Slika 7-1. Pregledna karta eksploatacijskih polja u RH 36
Slika 7-2. Geotermalni resursi Hrvatske 36
Slika 7-3. Prikaz analiziranih 260 bušotina na području Panonskog bazena 42
Slika 7-4. Prikaz bušotina sa zabilježenim koncentracijama litija na području Panonskog bazena 44
Slika 7-5. Prikaz bušotina sa zabilježenim koncentracijama joda na području Panonskog bazena 46

II. POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Godišnja proizvodnja litija iz litijevih ruda u razdoblju 2016. – 2020. 9
Tablica 4-2. Komercijalno i znanstveno važni litijevi minerali.....10
Tablica 5-1. Sažetak karakteristika različitih tehnologija izdvajanja litija pomoću membrana 25
Tablica 6-1. Projekcije proizvodnje metala iz rasolina Salton Sea u odnosu na godišnju potrošnju u SAD-u i trenutnu svjetsku proizvodnju litija.....31
Tablica 6-2. Usporedba konvencionalnog rudarenja litija i ekstrakcije litija isparavanjem s projektom Zero Carbon Lithium.....33
Tablica 7-1. Pregled geotermalnih prostora u Republici Hrvatskoj 34
Tablica 7-2. Tipične vrijednosti najčešćih elemenata i iona sadržanih u slojnoj vodi 39
Tablica 7-3. Klasifikacija voda prema salinitetu 40
Tablica 7-4. Popis bušotina sa zabilježenim koncentracijama litija 43
Tablica 7-5. Popis bušotina s najvećim zabilježenim koncentracijama joda.....45

III. POPIS KORIŠTENIH KRATICA

UNFCCC – Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime (engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change*)

OIE – obnovljivi izvor energije

TWh – teravatsat

MW – megavat

GW – gigavat

Gt – gigatona

ppm – dijelovi na milijun (engl. parts per million)

LCT – litij-cezij-tantal pegmatiti

DLE – izravna ekstrakcija litija (engl. *Direct Lithium Extraction*)

MOF – membrane na bazi čvrstih tvari sastavljenih od metalnih iona (engl. *Metal organic framework membrane*)

SLM – podržane tekuće membrane (engl. *Supported liquid membrane*)

MDC – membranska destilacija i kristalizacija (engl. *Membrane distillation and crystallization*)

EU – Europska Unija

LHM – litijev hidroksid monohidrat

1. UVOD

Globalna potražnja za litijevim solima posljednjih se godina značajno povećala kao rezultat tehnološkog napretka u elektroničkim uređajima i električnim automobilima koji zahtijevaju baterije velike gustoće energije, kao i zbog prelaska na niskougljične tehnologije proizvodnje električne energije. Veće ambicije u postizanju klimatskih ciljeva, koje su opisane u Pariškom sporazumu, zahtijevaju veći udio obnovljivih izvora energije u globalnom miksu. Niskougljične tehnologije, osobito vjetroenergija, solarna i geotermalna energija, mineralno su intenzivnije u odnosu na tehnologiju proizvodnje električne energije iz fosilnih goriva. Prema predviđanjima, proizvodnja minerala poput grafita, litija i kobalta morat će se povećati za više od 450 % do 2050. kako bi se zadovoljila potražnja (Hund et al., 2020).

Litij je jedan od rijetkih elemenata koji je ključan zbog primjene u medicini, proizvodnje keramike i stakla, punjivih baterija te u električnim vozilima. Litij se u prirodi nalazi u spodumenskim i petalitnim rudama, slanim jezerima, morskoj i geotermalnoj vodi, a rezerve litija iz „vodenih“ izvora iznose 70-80 % ukupnih zaliha. U usporedbi s rudama, ekstrakcijom litija iz vodenih izvora se mogu pridobiti veće količine litija uz manje troškove, a uz to je i ekološki prihvatljiviji (Murodjon et al., 2020). Proizvodnja minerala iz geotermalnih fluida postaje sve važnija, s obzirom da fluid sadrži vrijedne minerale i metale poput silicija, cinka, joda, litija i drugih minerala koji se mogu preraditi. Pridobivanje minerala ovakvim načinom predstavlja izazov zbog promjenjivog sastava geotermalnog fluida te koncentracije kalcijevih i magnezijevih iona koji povećavaju troškove proizvodnje zbog dodatnih koraka izdvajanja i obrade fluida (Çelik et al., 2018).

U diplomskom radu opisane su različite tehnologije za ekstrakciju litija iz rasolina, kao i perspektivne metode za ekstrakciju litija iz geotermalnih fluida. Također, dan je pregled nekoliko aktualnih projekata ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida te je, naposljetku, analiziran potencijal proizvodnje litija u Republici Hrvatskoj.

2. ZAKONSKA PODLOGA

Ljudi se danas suočavaju s velikim problemom klimatskih promjena koje se mogu vidjeti na sve više mjesta na Zemlji – posljedice se očituju kao poplave, požari, uragani i tornada, kao i porast razine mora zbog topljenja vječnog leda. Nedavno je dokazano i da se najdublji i najhladniji dijelovi oceana počinju zagrijavati. S vremenom su ljudi postali svjesniji problematike klimatskih promjena, ali i težnje za njihovim sprječavanjem ili kontroliranjem, što je dovelo do niza nacionalnih i međunarodnih aktivnosti.

Prva u nizu bila je Bečka konvencija o zaštiti ozonskog omotača 1985. godine. Nakon nje, utvrđeno je koje tvari proizvedene ljudskim aktivnostima oštećuju ozonski omotač te je tako 16. rujna 1987. donesen Montrealski protokol o tvarima koje oštećuju ozonski omotač – freoni, haloni i drugi halogeni ugljikovodici. Na Trećoj Konferenciji stranaka UNFCCC (engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change*) u Kyotu je 11. prosinca 1997. godine prihvaćen Kyotski protokol kojim industrijalizirane države svijeta postavljaju cilj smanjenja emisije ukupno za 5 % u razdoblju od 2008. do 2012. godine u odnosu na baznu 1990. godinu. Kyotski se protokol odnosi na emisije šest stakleničkih plinova: ugljikov dioksid (CO_2), metan (CH_4), dušikov (I) oksid (N_2O), klorofluorougljike i perfluorougljike (HFC, PFC) i sumporov heksafluorid (SF_6). Kyotski protokol je stupio na snagu 16. veljače 2005. godine, nakon što je ratificiran od strane 55 država čije emisije prelaze 55 % ukupnih emisija. U Dohi u Kataru, 8. prosinca 2012., usvojena je izmjena i dopuna Kyotskog protokola koja uključuje nove obveze u razdoblju od 2013. – 2020. godine (drugo razdoblje obveza) u kojem su se potpisnice obvezale smanjiti emisije stakleničkih plinova za najmanje 18 % u odnosu na baznu godinu (United Nations, 1998).

Pariški sporazum prvi je opći pravno obvezujući globalni klimatski sporazum koji povezuje sve narode u zajednički povod da ulože ambiciozne napore u borbi protiv klimatskih promjena i prilagode se njihovim učincima. Središnji cilj Pariškog sporazuma je da se ojača globalni odgovor na prijetnju klimatskim promjenama održavanjem globalnog porasta temperature u ovom stoljeću znatno ispod 2 Celzijeva stupnja i da se ulože napori da se porast temperature još više ograniči na 1,5 Celzijevih stupnjeva. Nadalje, prema Sporazumu, potrebno je povećati sposobnost prilagodbe na štetne utjecaje klimatskih promjena i osiguranje protoka financijskih sredstava ka niskim emisijama stakleničkih plinova i razvoja koji ne utječe na klimatske promjene. Pariški sporazum potpisan je 22. travnja 2016., a stupio je na snagu 4. studenoga 2016., trideset dana od dana kada je najmanje

55 članica na koje otpada najmanje 55 % procijenjenih ukupnih globalnih emisija stakleničkih plinova ratificiralo sporazum. Također, Pariškim sporazumom postavljeni su neki ključni ciljevi: dugoročni temperaturni cilj, klimatska neutralnost, potreba da globalne emisije što prije dosegnu maksimum (za ovo će trebati duže za zemlje u razvoju) te nakon toga poduzeti sve kako bi se postigla ravnoteža između emisija i njihovog uklanjanja u drugoj polovici 21. stoljeća (United Nations, 2016).

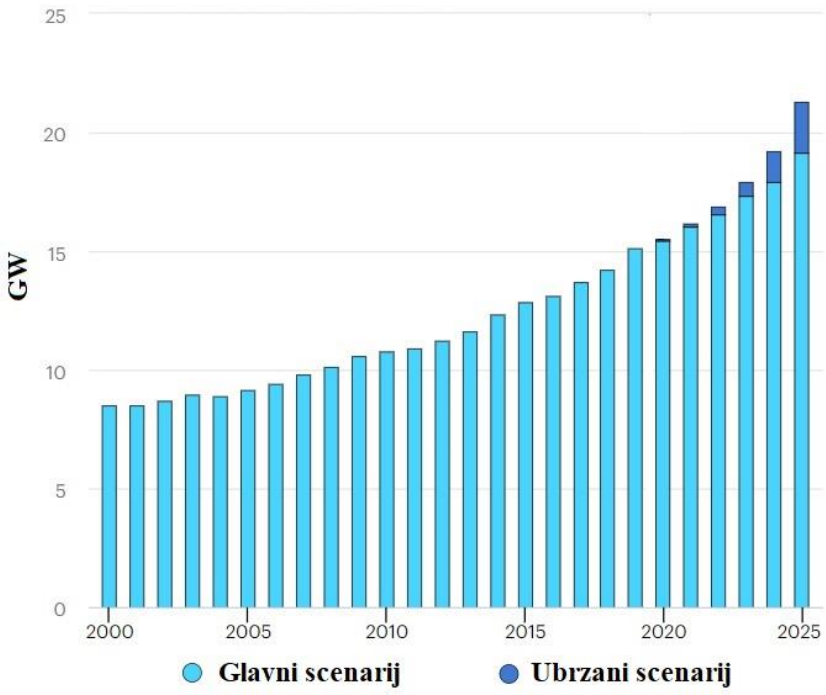
Europski zeleni plan je „nova strategija rasta kojom se Europska Unija nastoji preobraziti u pravedno i prosperitetno društvo s modernim, resursno učinkovitim i konkurentnim gospodarstvom u kojem 2050. neće biti neto emisija stakleničkih plinova i u kojem gospodarski rast nije povezan s upotrebom resursa“ (Europska Komisija, 2019). Komisija je, preko različitih elemenata Zelenog plana (slika 2-1.), već iznijela jasnu viziju o tome kako do 2050. postići klimatsku neutralnost, počevši s postavljanjem cilja smanjenja emisija stakleničkih plinova za 55 % do 2030. u odnosu na 1990. te težnja da se globalni porast temperature ograniči ispod 1,5 °C. Proizvodnja i upotreba energije u gospodarskom sektoru izvor su više od 75 % emisija stakleničkih plinova, stoga energetska učinkovitost mora biti prioritet te se mora razviti energetski sektor koji se uglavnom temelji na obnovljivim izvorima energije (u nastavku: OIE). Porastom proizvodnje energije iz OIE bit će potrebna nova rješenja za skladištenje energije kako bi se u trenucima povećane proizvodnje energija mogla efikasno skladištiti, a veći kapaciteti za skladištenje povlače i veću potražnju za metalima kao što je litij. Konkretno, veća proizvodnja energije iz vjetra bit će ključna, kao i tehnologija hvatanja i skladištenja ugljika (engl. *Carbon capture and storage – CCS*), a uz sve to potrebno je i ukloniti rizik od energetskog siromaštva. Kružnom gospodarstvu prioritet je smanjenje i ponovna upotreba materijala prije recikliranja, mogućnost odabira trajnih i popravljivih proizvoda koji se mogu ponovno upotrebljavati te razvoj inovativnih tehnologija poput iskorištavanja „nusprodukata“ pri proizvodnji neke sirovine, kao što je ekstrakcija litija iz geotermalnih fluida koji se prvenstveno koriste za proizvodnju električne ili toplinske energije (Europska Komisija, 2019).

Slika 2-1. Elementi Europskog zelenog plana (Europska Komisija, 2019)

3. GEOTERMALNA ENERGIJA

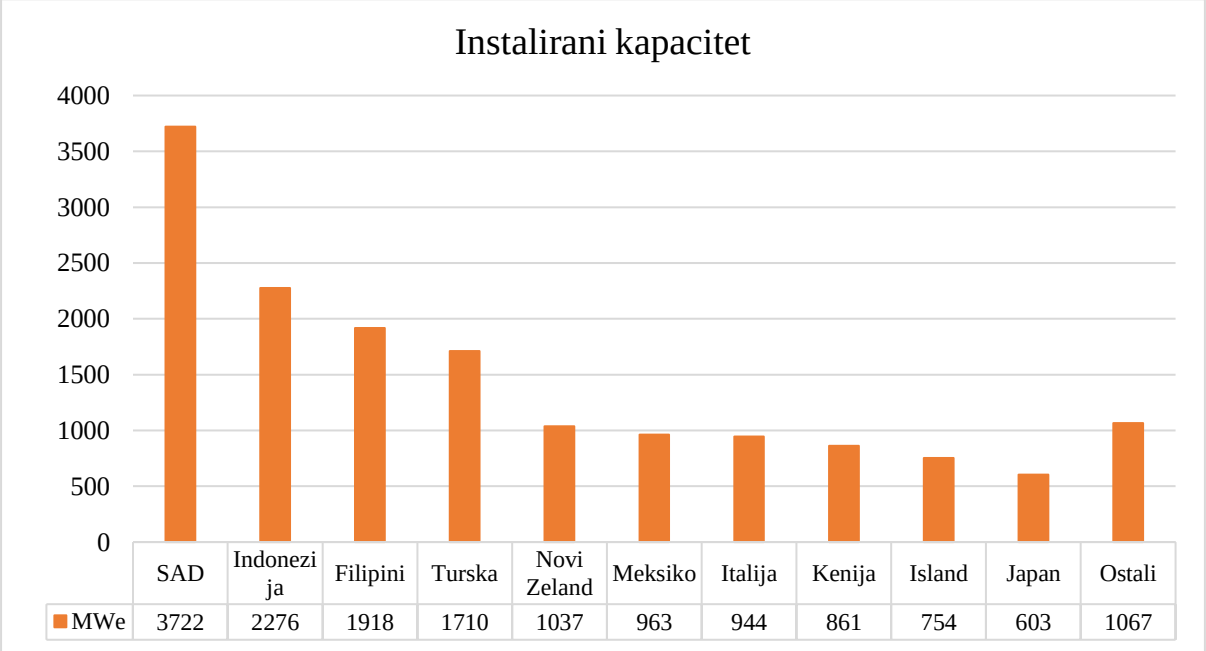
Geotermalna energija je energija sadržana u Zemljinoj unutrašnjosti, stijenama i fluidima, a koja se može pridobiti i koristiti u energetske svrhe. Ovisno o karakteristikama ležišta, geotermalna energija može se koristiti za grijanje i hlađenje ili za proizvodnju električne energije. Međutim, za proizvodnju električne energije potrebni su resursi srednje ili visoke temperature, koji se obično nalaze u blizini tektonski aktivnih područja. Geotermalna energija pokriva značajan udio potražnje za električnom energijom u Novom Zelandu, Islandu, Keniji i Filipinima te više od 90 % potražnje za grijanjem na Islandu (IRENA, 2021). Glavna prednost geotermalne energije je što ne ovisi o vremenskim uvjetima, stoga je sposobna pokriti dio baznog opterećenja.

Geotermalna energija je sve zastupljenija u globalnom miksu energije te čini 3,6 % (88,41 TWh) globalne proizvodnje električne energije iz obnovljivih izvora energije. Iako se 2018. godine predviđalo da će do 2021. godine instalirani kapacitet geotermalnih elektrana doseći 18,4 GW, podaci pokazuju da je 2021. godine instalirani kapacitet iznosio 15 854 MW (ThinkGeoEnergy, 2022). No, i dalje je prisutan trend porasta instaliranih kapaciteta, što je prikazano na slici 3-1.



Slika 3-1. Prikaz trenutnih i planiranih instaliranih kapaciteta geotermalnih elektrana u svijetu prema glavnom i ubrzanom scenariju u razdoblju od 2000. – 2020. godine (IEA, 2020)

U 2020. godini instalirani kapacitet 139 europskih geotermalnih elektrana iznosio 3,5 GW_e. Globalno, nije došlo do značajnih promjena u hijerarhiji vodećih proizvođača geotermalne energije u 2021. godini – Sjedinjene Američke Države i dalje drže najveći udio (23,8 %) instaliranih kapaciteta geotermalnih elektrana od 3,7 GW, a slijede ih Indonezija (13,7 %), Filipini (12,3 %) i Turska (10,8 %) (slika 3-2.). 2020. godine ukupno je dodano 202 MW, od čega se najveći rast dogodio u Turskoj koja je povećala kapacitete za 168 MW. Turska je postala najdinamičnije tržište geotermalne energije na svijetu za nove instalirane geotermalne kapacitete, a vrlo je izvjesno da će taj pozitivan trend održati zbog nedavne odluke o produljenju poticajnih tarifa za geotermalne elektrane (ThinkGeoEnergy, 2021a). Također, Indonezija je nedavno objavila plan izgradnje 7,2 GW novih geotermalnih kapaciteta do 2025. kako bi zadovoljila sve veće potrebe za energijom. Trend porasta nastavio se i u 2021. godini, s 246 MW novih instaliranih kapaciteta, za koji je najzaslužnija Indonezija s povećanjem kapaciteta od 143 MW (ThinkGeoEnergy, 2022).



Slika 3-2. Instalirani kapacitet geotermalnih elektrana po državama u 2021. godini (ThinkGeoEnergy, 2022)

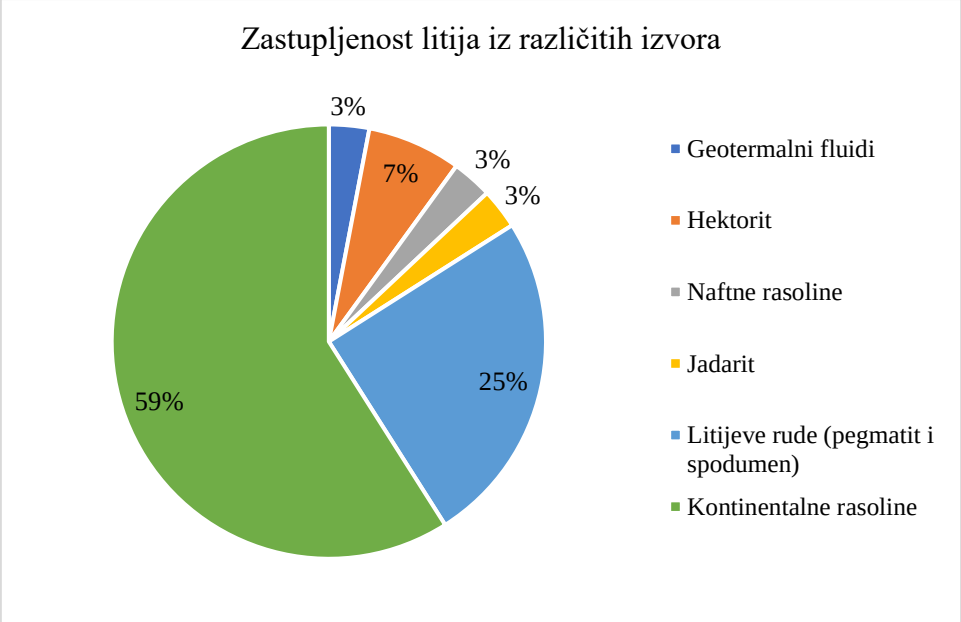
4. RASPODJELA REZERVI LITIJA I TRŽIŠTE LITIJA

Litij je najlakši alkalijski metal, visoko reaktivan i zapaljiv te rijetko postoji kao slobodan element u prirodi. Nalazi se u malim količinama u gotovo svim magmatskim stijenama, jezerima, morima i oceanima. Litij se dijelom koristi u mineralnom obliku, ali uglavnom u obliku kemijskih spojeva. Minerali, uglavnom spodumen ($LiAlSi_2O_6$) i petalit ($LiAlSi_4O_{10}$), koriste se u proizvodnji keramike i stakla gdje smanjuju toplinsko širenje pirokeramike. Litij u obliku kemijskih spojeva, poput litijevog karbonata (Li_2CO_3), litijevog klorida (LiCl) i litijevog hidroksida (LiOH), koristi se u mastima i mazivima, proizvodnji aluminija i farmaceutskih proizvoda. Litij je također glavna komponenta za proizvodnju posebnih betona, Li-Al slitina i, što je najvažnije, baterija za prijenosne električne uređaje i električne automobile (Kesler et al., 2012).

Očekuje se da će potražnja za litijem kontinuirano rasti u narednom periodu jer su litijeve baterije najperspektivniji kandidati za pogon električnih i hibridnih vozila, kao i jedno od rješenja za skladištenje energije iz obnovljivih izvora energije, za što će biti potrebne baterije velikog kapaciteta. Cijena litijevog karbonata konstantno raste s povećanjem potražnje. U Kini su cijene litija porasle za više od 400 % od 2016. godine, dok su trenutno cijene litija na najvišim razinama u povijesti te se predviđa da će cijene i dalje rasti. Zbog iscrpljivanja litijevih ruda, nedavnim istraživanjima otkrivene su mogućnosti oporabe litija iz morske vode, slane vode te geotermalne vode. Proizvodnja litija iz vodenih resursa postaje sve važnija zbog široke dostupnosti, jednostavnosti procesa i nižih troškova u odnosu na proizvodnju iz litijevih ruda (Murodjon et al., 2020).

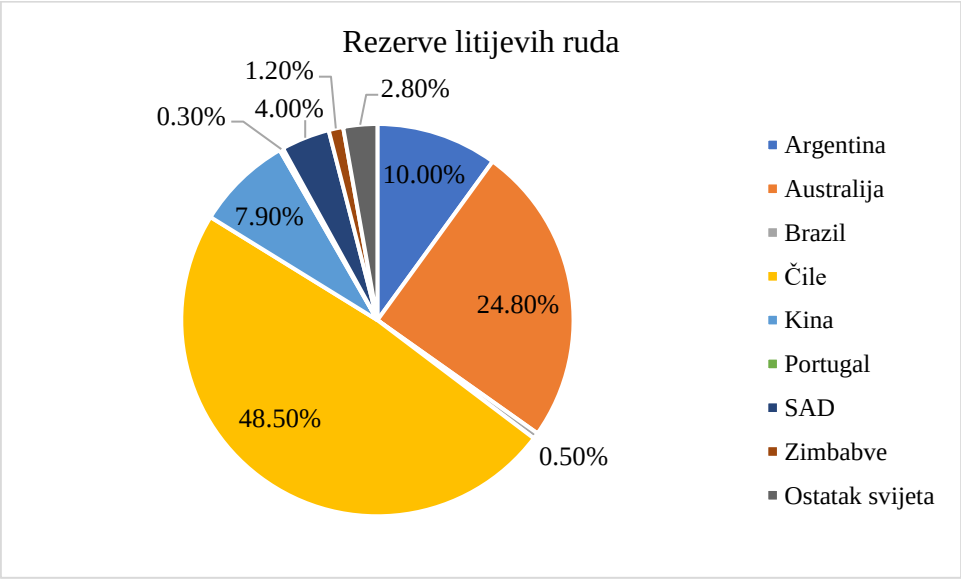
4.1. REZERVE LITIJA

Litij se u prirodi nalazi u mineralima, glinama i vodenim otopinama. Visokokvalitetne litijeve rude i rasoline trenutni su izvori za komercijalnu proizvodnju litija. Slika 4-1. prikazuje zastupljenost litija iz različitih izvora. Kontinentalne rasoline najveći su izvor litija (59 %), a slijede ih litijeve rude s 25 %. Rezerve litija u geotermalnoj i slojnoj vodi u naftnim ležištima kumulativno se procjenjuju na 6 % (Murodjon et al., 2020).



Slika 4-1. Zastupljenost litija iz različitih izvora (Murodjon et al., 2020)

Globalne rezerve litijevih ruda na kraju 2020. godine iznosile su 18,96 Gt, od čega se 9,2 Gt nalazi u Čileu, a 4,7 Gt u Australiji. Najveći proizvođači i izvoznici litijevih ruda su Australija i Čile, koji su zaslužni za 70 % svjetske proizvodnje litija, a slijedi ih Kina sa 16 %. Raspodjela rezervi litijevih ruda u svijetu prikazana je na slici 4-2. U 2020. godini ukupno je proizvedeno 86,3 tisuća tona litija (tablica 4-1.), a na temelju ovakve razine proizvodnje, poznate rezerve litijevih ruda dostatne su za narednih 220 godina (BP, 2021).

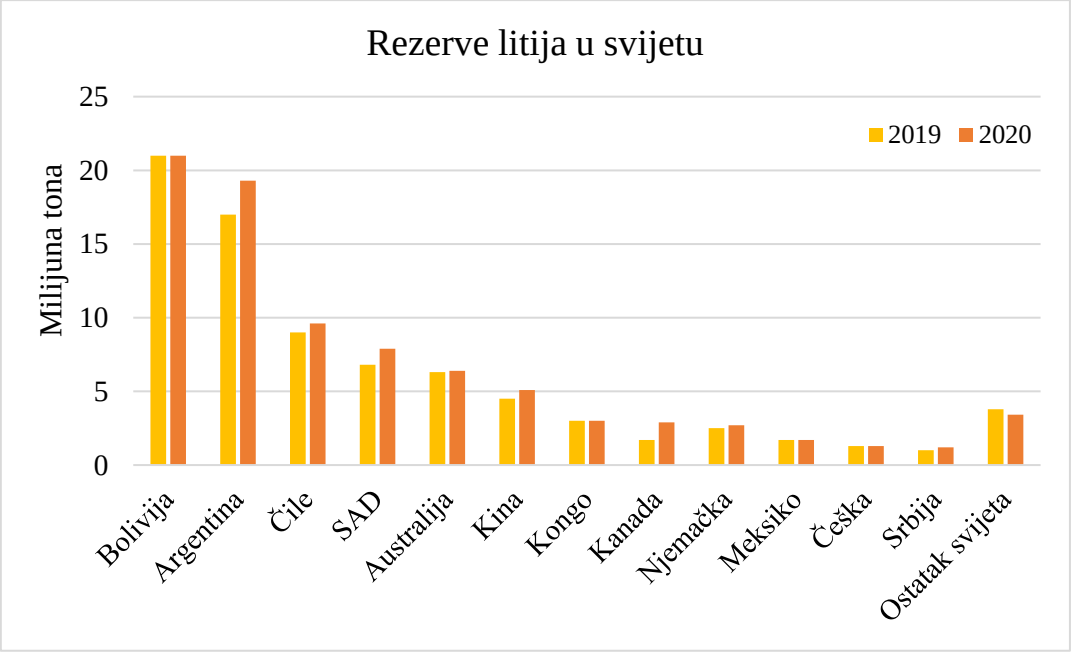


Slika 4-2. Globalne rezerve litijevih ruda (prema BP, 2021)

Tablica 4-1. Godišnja proizvodnja litija iz litijevih ruda u razdoblju 2016. – 2020. (prema BP, 2021)

	2016.	2017.	2018.	2019.	2020.
	10^3 t Li				
Australija	14.0	21.3	57.0	45.0	40.0
Čile	15.2	15.8	18.8	22.1	20.6
Kina	2.3	6.8	7.1	10.8	14.0
Ostatak svijeta	8.5	9.5	12.3	12.2	11.6
Ukupno	**40.0**	**53.3**	**95.2**	**90.2**	**86.3**

Zahvaljujući kontinuiranim istraživanjima, rezerve litija značajno su se povećale u cijelom svijetu. Rezerve litija iz litijevih ruda (hektorita i pegmatita), kontinentalnih, geotermalnih i naftnih rasolina u 2020. ukupno su iznosile 86 milijuna tona, u odnosu na 80 milijuna tona u 2019. godini. Najveće rezerve imaju Bolivija (21 milijun tona), Argentina (19,3 milijuna tona) i Čile (9,6 milijuna tona). Većina država poput Argentine, Čilea, SAD-a i Kanade je povećala svoje rezerve, dok u Boliviji, Meksiku i Češkoj nije bilo novootkrivenih rezervi, što je prikazano na slici 4-3.



Slika 4-3. Usporedba rezervi litija u svijetu u 2019. i 2020. godini (U.S. Geological Survey, 2021)

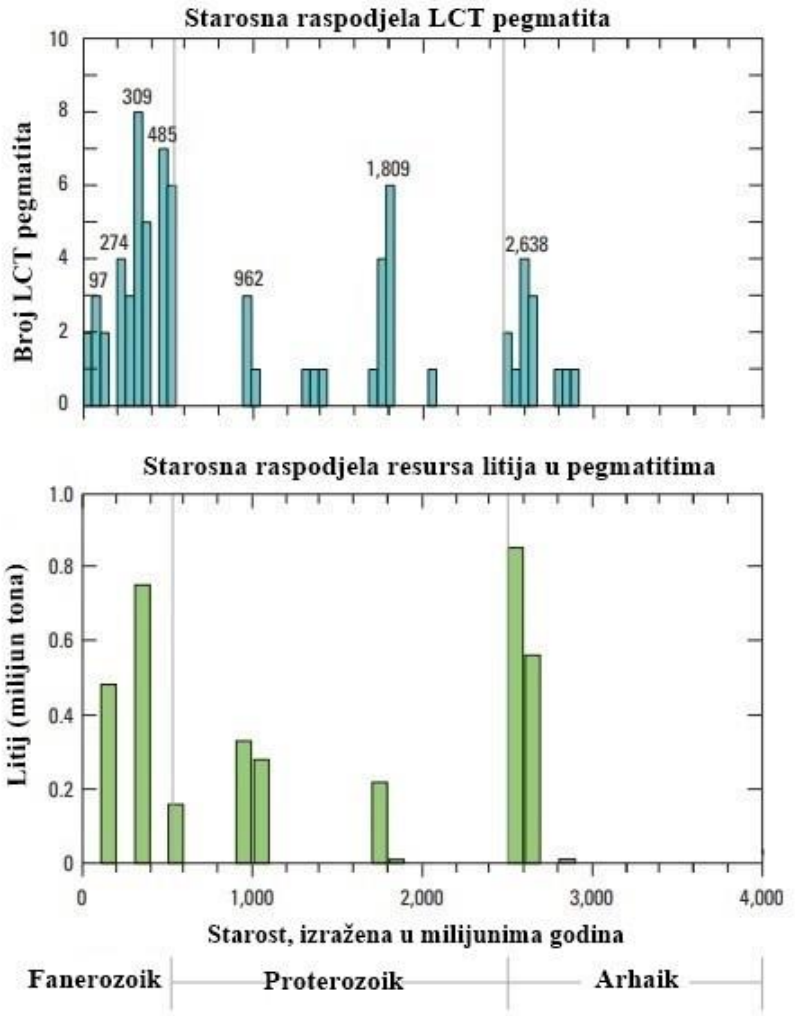
4.2. GEOLOŠKA OSNOVA

U većini geoloških struktura, litij se nalazi samo kao element u tragovima, mjeren u dijelovima na milijun (ppm). Aktivnost tektonskih ploča u Zemljinoj povijesti uzrokovala je koncentriranje litija u kontinentalnoj kori kroz djelomično otapanje plašta ispod srednjeoceanskih grebena i vulkanskih lukova. Kako se magma izdiže prema površini, tako sa sobom donosi i određene količine litija te se zatim hladi i postaje nova stijena u Zemljinoj kori. Među sedimentnim vrstama stijena, najveće koncentracije litija su u škriljavcima (66 ppm), dubokomorskim glinama (57 ppm) i granitima s niskim sadržajem kalcija (40 ppm). Ove koncentracije u tragovima nedostatne su za ležište rude ili stvaranje litijevih minerala koji nastaju tek kada se spoje rijetke kombinacije povoljnih čimbenika. Većina poznatih litijevih minerala nalazi se u kristalnim granitima poznatim kao litij-cezij-tantal (LCT) pegmatiti. Najvažniji minerali su spodumen, petalit i liskun lepidolit, dok je glavni litijev mineral u sedimentnim stijenama hektorit (Bradley et al., 2017). Ostali minerali komercijalnog i/ili znanstvenog značaja prikazani su u tablici 4-2.

Tablica 4-2. Komercijalno i znanstveno važni litijevi minerali (Bradley et al., 2017)

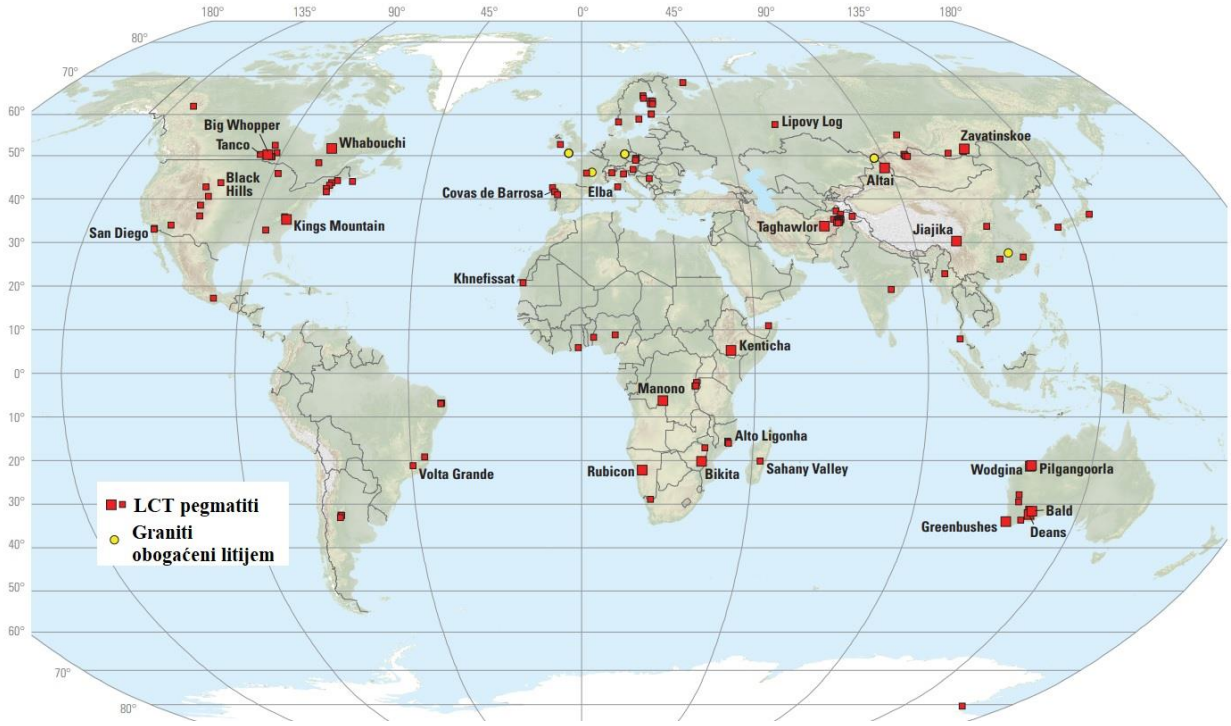
Mineral	**Maseni udio litija (%)**	**Geološko okruženje**
Ambligonit	3.44	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Elbait	1.89	Skupina turmalina, intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Eukriptit	5.51	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Hektorit	0.54	Hidrotermalna izmjena vulkanskog pepela u sušnim, zatvorenim bazenima
Jadarit	3.38	Hidrotermalna izmjena vulkanskog pepela u sušnim, zatvorenim bazenima
Lepidolit	3.58	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Montebrazit	4.74	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Petalit	2.09	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Spodumen	3.73	Intruzije pegmatita u orogenim pojasevima
Zabujelit	18.79	Evaporitni mineral (vrlo rijedak)

Granitni pegmatiti (LCT) su magmatske stijene prepoznatljive po izrazito gruboj, ali promjenjivoj veličini zrna. Prvenstveno se sastoje od kvarca, albita, kalijevog feldspata i bijelog liskuna muskovita s manjim količinama turmalina, biotita i apatita. Osim litijevih minerala petalita, lepidolita i spodumena, LCT pegmatiti mogu sadržavati minerale cezija, tantala, berilija i kositra. Glavni proizvođači litija iz pegmatita su Australija, Brazil, Kina, Portugal i Zimbabve. U svijetu postoje stotine poznatih nalazišta, a neka od njih (npr. Quebec u Kanadi) sadrže velike rezerve litija koje nisu iskopane. LCT pegmatiti nalaze se u metamorfno-magmatskom zaleđu orogenih pojaseva i posljedica su konvergencije ploča. Većina LCT pegmatita nastala je tijekom sudara između kontinenata ili mikrokontinenata i povezana je s granitima bogatim aluminijem koji su nastali taljenjem metamorfiziranih sedimentnih stijena. Brojni pegmatiti u Apalačkom gorju nastali su tijekom sudara između Afrike i Sjeverne Amerike prije 370 milijuna do 275 milijuna godina.



Slika 4-4. Prikaz starosne raspodjele LCT pegmatita i resursa litija u pegmatitima u funkciji geološkog vremena (Bradley et al., 2017)

Najstariji pegmatiti nastali su u Australiji prije 2 829 milijuna godina, a najmlađi u Italiji prije 7 milijuna godina. Globalna starosna raspodjela pegmatita je epizodična s nekoliko pikova razdvojenih dugim intervalima s nekoliko pegmatita ili bez njih. Histogrami na slici 4-4. prikazuju starosnu raspodjelu pegmatita i globalne resurse litija u pegmatitima kao funkciju geološkog vremena (Bradley *et al.*, 2017). Graniti obogaćeni litijem usko su povezani s LCT pegmatitima koji se obično javljaju u područjima uz granite s visokom koncentracijom litija. Globalna raspodjela lokacija LCT pegmatita i granita obogaćenih litijem prikazana je na slici 4-5.



Slika 4-5. Svjetska raspodjela lokacija LCT pegmatita i litijevih granita (Bradley et al., 2017)

Zatvoreni bazeni slane vode sadrže oko 59 % svjetskih rezervi litija. Slane otopine koje sadrže litij nalaze se u Aziji, Sjevernoj Americi i Južnoj Americi i leže unutar sjevernog i sušnog geografskog pojasa (slika 4-6.). Ovaj tip rasolina dijeli niz karakteristika, uključujući sušnu klimu, zatvoreni bazen koji sadrži slano jezero, tektonski uvjetovano slijeganje, povezanu magmatsku ili geotermalnu aktivnost, matične stijene koje sadrže litij te dovoljno vremena za koncentriranje slane vode. Svi bazeni slane vode bogate litijem su zatvoreni i svi imaju slano jezero ili *salare*. Zatvoreni bazeni nastaju zbog tektonskih procesa, ali se održavaju samo ondje gdje je isparavanje dominantnije od oborina tijekom

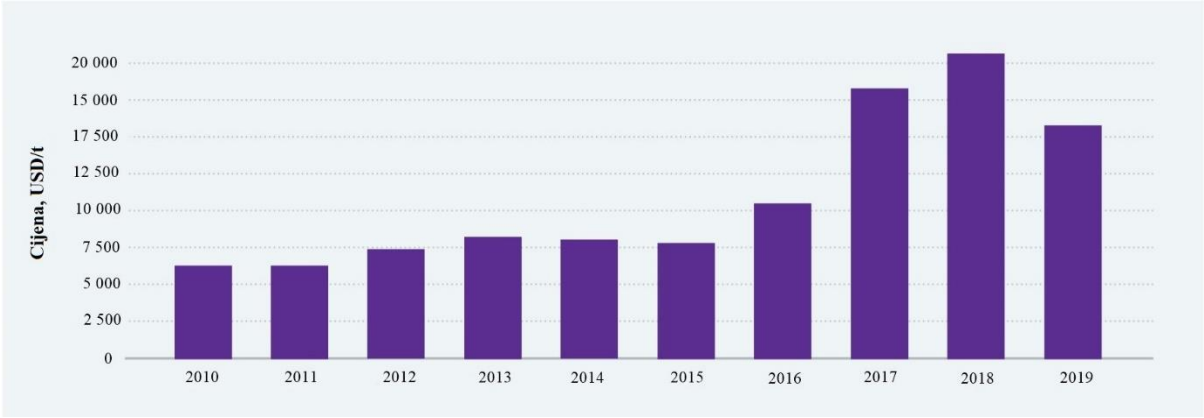
dužih vremenskih razdoblja. Ako se količina oborina poveća, razina vode u jezeru može porasti i isteći iz korita jezera te sa sobom odnijeti otopljeni litij. Slane otopine bogate litijem nalaze se na tektonski aktivnom području s povišenim vrijednostima toplinskog toka, što je otkriveno prisutnošću mladih vulkana, termalnih izvora i geotermalnih izvora. Također, dokazi starije hidrotermalne aktivnosti prisutni su u nekoliko slučajeva i treba ih smatrati povoljnom karakteristikom. Primjerice, u dolini Clayton u SAD-u, miocenske do pliocenske naslage su hidrotermalno obogaćene hektoritom, što se vjerojatno dogodilo prije nekoliko milijuna godina (Bradley et al., 2017).

Slika 4-6. Prikaz lokacija ležišta slanih otopina bogatih litijem te slojeva obogaćenih litijem (Bradley et al., 2017)

4.3. TRŽIŠTE I CIJENE LITIJA

Litij-ionske baterije većinom se koriste u prijenosnim električnim uređajima poput prijenosnih računala, pametnih telefona i satova te električnim automobilima. Sve veća upotreba ovih uređaja dovela je do porasta potražnje litij-ionskih baterija u zemljama u razvoju kao što su Kina, Južna Koreja, Indija i Brazil. Također, nova ulaganja u razvoj infrastrukture i obnovu zgrada povećavaju potražnju za građevinskim materijalom, staklom i keramikom, čime utječu na tržište litija (Business Wire, 2021).

Minerali, kao što su litij, grafit i kobalt, koriste se samo za jednu ili dvije tehnologije, stoga se javlja veća nesigurnost u potražnji jer bi tehnološki poremećaji i implementacija mogli značajno utjecati na njihovu potražnju. Navedeni minerali se prvenstveno koriste za skladištenje energije, a s obzirom na tehnologije za skladištenje energije koje su trenutno u fazi razvoja i pilota, kao i zbog različitih politika i tržišnih odnosa, prisutan je visok rizik u budućoj potražnji za ovim mineralima. No, potražnja za grafitom i litijem toliko je velika da bi trenutna proizvodnja trebala porasti za gotovo 500 % do 2050. kako bi se zadovoljila potražnja (Hund et al., 2020). Iako zamjena tehnologija i odgovor na ponudu mogu dopustiti zadovoljavanje veće potražnje, takvo brzo povećanje potražnje može uzrokovati skokove i padove cijena, stvarajući nestabilnost i neizvjesnost za rudarski sektor i sektor obnovljivih izvora energije, što se može vidjeti u nedavnim kretanjima na tržištu litija. Nagli rast potražnje litij-ionskih baterija za električna vozila, mobitele i prijenosna računala izazvao je povećanje globalne proizvodnje od 90 % između 2017. i 2018. godine (tablica 4-1.), čime je došlo do prekomjerne ponude na tržištu, uzrokujući pad cijena litija u 2019. godini (slika 4-7.) (Hund et al., 2020). No, općenito potražnja za materijalima koji se koriste u električnim automobilima i skladištenju obnovljive energije je porasla. Iako se nastoji povećati opskrba, to i dalje nije dovoljno da se zadovolji potražnja, što je uzrokovalo skok cijena litijevog karbonata s 15 000 USD/t na 50 000 USD/t u samo nekoliko mjeseci, dosegnuvši najviše cijene u povijesti (slika 4-8.) (Trading Economics, 2022).



Slika 4-7. Kretanje cijena litija u razdoblju 2010. – 2019. (Hund et al., 2020)

Slika 4-8. Rekordni skok cijena litijevog karbonata u 2021. i 2022. godini (prema Trading Economics, 2022)

5. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE LITIJA IZ VODENIH OTOPINA

Konvencionalno rudarenje litija proces je koji ima značajan utjecaj na okoliš, osobito u pogledu iskorištavanja zemljišta (npr. veliki evaporacijski bazeni u Latinskoj Americi ili površinski kopovi za eksploataciju litija iz ruda u Australiji i Portugalu) te lokalnih utjecaja na kvalitetu vode i bioraznolikost. Takvi rudarski objekti ne pružaju značajnu korist lokalnim zajednicama, već samo povećavaju rizik sukoba s lokalnim zajednicama u naseljenim područjima. Projekti ekstrakcije geotermalnog litija pružaju obnovljivu električnu energiju iz lokalnih izvora i jeftino grijanje i hlađenje za industriju, poduzeća i kućanstva. Ova inovativna tehnologija troši manje resursa od konkurentnih tehnologija, što ju čini prikladnijom za gusto naseljena područja jer pruža najbolju moguću zaštitu okoliša smanjenjem emisija ugljikovog dioksida. Geotermalni litij podrazumijeva ekstrakciju litija iz geotermalnog fluida, obično u obliku litijevih karbonata koji se potom mogu koristiti za proizvodnju baterija. Dok se klasične metode izdvajanja litija iz vodenih otopina baziraju na procesima isparavanja i taloženja, proizvodnja litija iz geotermalnih fluida se održava u zatvorenom ciklusu kako bi se osigurala održivost geotermalnog ležišta. Najveća prednost ovakve tehnologije je što se iz jednog energetskog izvora istovremeno mogu proizvesti litij, električna, toplinska i rashladna energija uz vrlo niske emisije ugljika (EGEC, 2020). Postoji nekoliko parametara prema kojima se određuje je li pogodno izdvajati litij iz geotermalnog fluida. Prvi je, naravno, koncentracija litija – što je koncentracija viša, proizvodnja litija je isplativija. Donja granica isplativosti kreće se od 60-70 mg/l. Drugi kriterij je protok bušotine, ako je protok manji od 40-60 l/s, izdvajanje litija vjerojatno neće biti ekonomski isplativo. Treći kriterij odnosi se na kvalitetu geotermalnog fluida i količinu otopljenih tvari (uz litij) koje je teže ili lakše ukloniti iz fluida i pridobiti čisti litij (Vulcan Energy, 2021).

Litij je čest element na površini Zemlje i prisutan je i u kori i u oceanima. Procjenjuje se da koncentracija litija u Zemljinoj kori iznosi od 20 do 70 ppm, u morskoj vodi oko 0,18 ppm, a u rasolinama od 200 do 700 ppm (Meng et al., 2022). Rasoline se obično svrstavaju u jednu od tri kategorije: geotermalne, naftne i kontinentalne. Glavninu trenutne proizvodnje litija iz rasolina čine kontinentalne rasoline, no posljednjih godina razvija se sve više projekata ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida. Slane otopine koje sadrže litij, također sadrže veliki broj nečistoća poput magnezija, kalcija, natrija i kalija. Kako bi se uklonile nečistoće i izdvojio litij iz otopine, koriste se tehnologije izravne ekstrakcije litija kao što su adsorpcija pomoću anorganskih sorbensa, ekstrakcija pomoću otapala, taloženje i membranske tehnologije (Meng et al., 2022).

Ekstrakcija litija iz slane vode najraširenija je metoda zbog nižih troškova proizvodnje, iako eksploatacija litijevog hidroksida iz ruda raste, uglavnom u Kini. No, osim nižih troškova, postoje brojne prednosti proizvodnje litija tehnologijama izravne ekstrakcije u odnosu na konvencionalne metode pridobivanja litija iz slane vode i litijevih ruda (Van Horn et al., 2020):

- Može se proizvesti litijev hidroksid ili litijev karbonat,
- Učinkovitost izravne ekstrakcije litija seže do 90 %, u odnosu na 40 % korištenjem bazena za isparavanje,
- Čistoća litija i visoka koncentracija, što omogućava jednostavnu obradu,
- Ekstrakcija traje nekoliko sati umjesto nekoliko dana,
- Znatno je manji utjecaj na okoliš,
- Nisu potrebni veliki evaporacijski bazeni, što smanjuje potrošnju vode do 50 puta te kiša i vjetar nemaju utjecaj na brzinu i učinkovitost ekstrakcije litija.

5.1. VRSTE RASOLINA

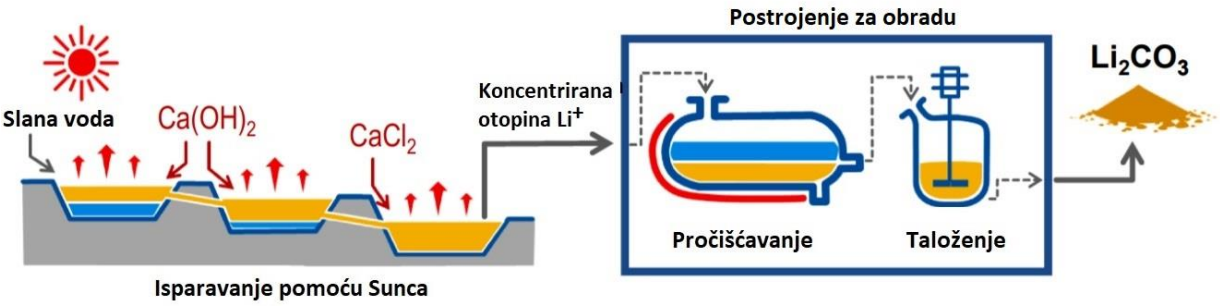
Rasoline se obično svrstavaju u jednu od tri kategorije: geotermalne, naftne i kontinentalne. Kontinentalne rasoline najčešći su oblik vodene otopine koja sadrži litij, čineći 59 % svjetskih izvora litija. Radi se o podzemnim rezervoarima koji sadrže visoke koncentracije otopljenih soli litija, kalija i natrija. Ležišta kontinentalnih rasolina su magmatskog podrijetla te se većina nalazi u Čileu, Argentini i Boliviji te Kini i Sjedinjenim Američkim Državama. Općenito, ovakva ležišta nalaze se ispod površine isušenih jezerskih korita na velikim nadmorskim visinama i u područjima s niskim oborinama gdje je Sunčeva aktivnost dovoljna za isplativo taloženje soli. Optimalna lokacija za ovakav način proizvodnje je čileanska pustinja Atacama, gdje se geologija poklapa s klimom savršenom za prirodno isparavanje slanih otopina (The Power of 3, 2016).

Slojna voda iz naftnih ležišta čini daljnjih 3 % svjetski poznatih izvora litija, nalazi se u dubljim ležištima nafte u nekoliko područja SAD-a. Slojna voda predstavlja nusprodukt pri proizvodnji nafte te se zbrinjava na odgovarajući način ili utiskuje natrag u ležište radi podržavanja ležišnog tlaka. Koncentracija otopljenih minerala u slojnoj vodi varira ovisno o području, no tehnološki iskoraci u pročišćavanju otpadnih voda omogućavaju proizvodnju litija iz naftnih bušotina u procesu s niskim ugljičnim otiskom i iznimno niskom uporabom slatke vode (Oil&Gas360, 2021).

Geotermalni fluidi čine oko 3 % poznatih svjetskih resursa litija. To su koncentrirane slane otopine vrlo visoke temperature koje cirkuliraju kroz stijene u područjima povišenog toplinskog toka i tako se obogaćuju mineralima kao što su litij, magnezij i kalij. Najpoznatiji primjeri su Salton Sea u Južnoj Kaliforniji i dolina Gornje Rajne u Njemačkoj i Francuskoj, ali manje količine litija mogu se pronaći i u geotermalnim fluidima na Novom Zelandu, Islandu i Čileu (The Power of 3, 2016).

5.2. ISPARAVANJE

Isparavanje je konvencionalna metoda proizvodnje litijevog karbonata i litijevog klorida iz slanih otopina, nakon čega slijedi daljnje pročišćavanje. Kako bi se pristupilo podzemnim naslagama slane vode, potrebno je izraditi bušotine, nakon čega se slana voda ispumpava na površinu i distribuira u bazene za isparavanje. Slana voda ostaje u bazenu nekoliko mjeseci ili godina, sve dok većina vode ne ispari djelovanjem Sunca i vjetra, odnosno, sve dok litijev klorid ne postigne optimalnu koncentraciju (oko 6 000 ppm) (Flexer et al., 2018). Koncentrirana otopina litijevog klorida odvodi se u susjedno postrojenje gdje se dodatno pročišćava kako bi se uklonile nečistoće, ali i kako bi se pretvorila u litijev karbonat ili litijev hidroksid (slika 5-1.). Kemijske elemente koji se ne istalože u bazenima potrebno je ukloniti kemijskom obradom. Borati (spojevi bora) obično se uklanjaju ekstrakcijom pomoću otapala, dok se kationi magnezija uklanjaju taloženjem pomoću vapna. Koncentrirana slana otopina se potom obrađuje natrijevim karbonatom, čime se taloži litijev karbonat. Najčešće se litijev karbonat ponovno otapa i taloži kako bi se postigla željena čistoća potrebna za proizvodnju baterija (Flexer et al., 2018). Iako je ovakav način ekstrakcije litija jeftin, proces isparavanja pomoću Sunca i vjetra je dugotrajan te zahtijeva veliku površinu evaporacijskih bazena i velike količine vode. Isparavanje bi bila vrlo nepraktična metoda pridobivanja litija iz geotermalnih fluida zbog potrebe utiskivanja slojnog fluida u ležište radi podržavanja ležišnog tlaka, ali i zbog negativnih utjecaja na okoliš povezanih s velikim evaporacijskim bazenima (Stringfellow i Dobson, 2021).



Slika 5-1. Proces isparavanja slane vode radi ekstrakcije litija (Tabelin et al., 2021)

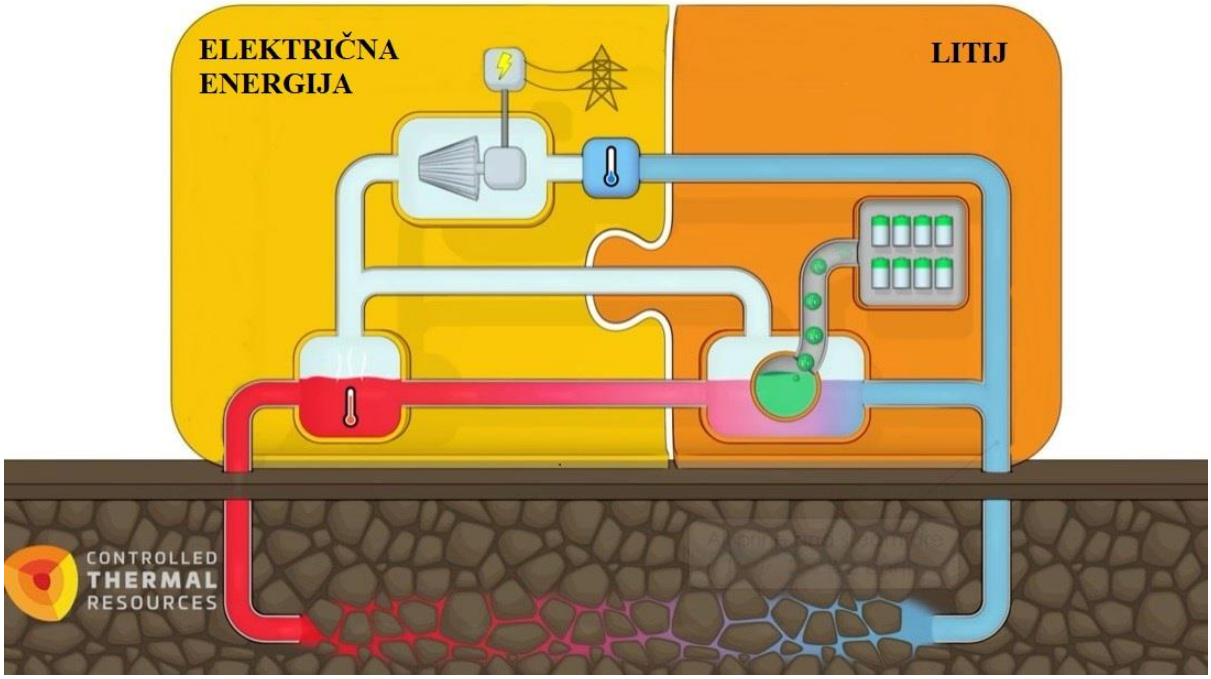
5.3. TALOŽENJE

Za izdvajanje litija iz slane vode, moguće je koristiti i jednostavne kemijske reakcije poput taloženja. Neki od procesa koji se koriste uključuju podešavanje pH vrijednosti, dodavanje natrijevog karbonata, natrijevog oksalata ili drugih taložnih sredstava. Litij se može izdvojiti taloženjem vapna, ali istraživanja pokazuju da se najbolja učinkovitost postiže korištenjem aluminijskih soli. Otopinom natrijevog aluminata visoke čistoće kao taložnim sredstvom, postignuto je izdvajanje 98-99 % litija iz geotermalne vode bez kalcija i silicija. Reakcije taloženja često se koriste za kontrolu silicijevog dioksida pri proizvodnji geotermalne energije, no nisu potpuno praktične za izravnu ekstrakciju litija iz geotermalnog fluida. Taloženje karakterizira neselektivnost i prisutnost drugih taloga (kalcijev karbonat i željezov hidroksid), što povećava troškove daljnje obrade i pročišćavanja litija kako bi se zadovoljili standardi za proizvodnju baterija (Stringfellow i Dobson, 2021).

5.4. IZRAVNA EKSTRAKCIJA LITIJA

Budućnost proizvodnje litija iz rasolina je primjena tehnologija i procesa za izravnu ekstrakciju litija (engl. *Direct Lithium Extraction, DLE*). Ovaj proces omogućava postizanje željene koncentracije litija tehnološkim putem, za razliku od procesa isparavanja. Izravna ekstrakcija litija omogućava održivu opskrbu litijem, uključujući korištenje geotermalne energije kao obnovljivog izvora energije. Cilj je izdvojiti litij prije vraćanja pothlađenog geotermalnog fluida natrag u ležište radi podržavanja ležišnog tlaka (slika 5-2.) (CleanTechnica, 2021). Idealan proces bi podrazumijevao izdvajanje litijevih iona iz geotermalnih fluida, dok bi sve ostale soli i metali ostali u otopini. No, u stvarnosti to nije moguće, stoga je potrebno više koraka pročišćavanja koncentrirane otopine kako bi se

naposlijetku izdvojio litij. Razvoj materijala koji veže samo litij veliki je izazov zbog varijabilnog sastava geotermalnog fluida te minerala i metala koji otežavaju izdvajanje litija. Glavni elementi i njihovi spojevi koji mogu otežati ekstrakciju litija su natrij, kalij, magnezij, kalcij, željezo itd. DLE tehnologije mogu se podijeliti u tri glavne kategorije: adsorpcija litija pomoću anorganskih sorbensa, ekstrakcija litija pomoću otapala i membranske tehnologije. Ostali postupci uključuju taloženje, polimerne sorbense te zamjenu iona (Stringfellow i Dobson, 2021).



Slika 5-2. Shema procesa izravne ekstrakcije litija iz geotermalnog fluida (Controlled Thermal Resources, 2021)

5.4.1. Adsorpcija litija pomoću anorganskih sorbensa

Brojne anorganske kristalne krutine, kao što su aluminijski hidroksidi (AlOH), oksidi mangana (MnO_x) i oksidi titana (TiO_x) pokazali su se kao selektivni litijevi sorbensi. Kristalne strukture selektivne su za adsorpciju litija jer imaju brojna mjesta za izmjenu kationa unutar kristalne matrice koja služi kao molekularno sito. Ono dopušta da manji litijevi ioni obave izmjenu, dok su veći kationi isključeni iz tog postupka (Stringfellow i Dobson, 2021).

Jedna učinkovita varijanta AlOH sorbenasa su slojeviti dvostruki litij-aluminij hidroksidi, za koje se dokazalo da su učinkoviti za izdvajanje litija iz vodenih otopina, uključujući geotermalne fluide. Ipak, izazovi u sveobuhvatnoj primjeni za geotermalne fluide uključuju potrebu za kontrolom koncentracije ostalih metala koji otežavaju izdvajanje litija, stabilnost sorbensa tijekom vremena, osobito kod ekstrakcije adsorbiranog litija i regeneracije sorbensa. Sorbensi na bazi aluminijevog hidroksida poslužili su kao tehnologija ekstrakcije litija za brojne pilot projekte, ali potpuna komercijalna primjena još uvijek nije dokazana (Stringfellow i Dobson, 2021).

Oksidi mangana pokazuju svojstva ionskog sita koja imaju učinkovite pore polumjera od 0,07 nm, što ih čini selektivnima za adsorpciju litija iz morske vode u odnosu na magnezij, kalcij, stroncij, barij, natrij i kalij (Stringfellow i Dobson, 2021). Dokazano je da kristali MnO_x napravljeni s magnezijem ili litijem nude najbolju selektivnost za litij nad monovalentnim i dvovalentnim kationima. Uklanjanje silicijevog dioksida i dvovalentnih kationa prije samog procesa adsorpcije je ključno kako bi se spriječilo oblaganje MnO_x sorbensa i povećala sorpcija litija. Li et al. (2018) zaključili su da ionska sita MnO_x pokazuju visok kapacitet ionske izmjene i visoku selektivnost za litijeve ione iz različitih vodenih izvora, ali da otapanje sorbensa pomoću kiseline tijekom regeneracije pogoršava kapacitet ionske izmjene i dovodi do lošije stabilnosti sorbensa. Kako bi se ovaj ograničavajući faktor smanjio na najmanju moguću mjeru, predloženo je nekoliko različitih pristupa za stabilizaciju sorbenata. Najčešći pristupi obuhvaćaju premazivanje MnO_x sorbenata različitim materijalima: fosfatima, oksidima metala (titana ili nikla), ugljičnim materijalima, polimerima… Oksidi mangana općenito se smatraju vrlo obećavajućim sorbentima za široku primjenu, a razvijaju se i novi projekti za ekstrakciju litija iz geotermalnih fluida iz polja Salton Sea koji mogu koristiti sorbense ovakvog tipa u svojim procesima sorpcije litija (Stringfellow i Dobson, 2021).

Oksidi titana, koji su korišteni kao katodni materijali u proizvodnji litij-ionskih baterija, također su razmatrani kao adsorbensi litija. Studije su pokazale da je TiO_x barem jednako učinkovit kao MnO_x za sorpciju litijevih iona iz vodene otopine, iako je brzina sorpcije korištenjem TiO_x manja. Titanovi oksidi stabilniji su u procesu regeneracije kiselinom, imaju visoku selektivnost za litij u odnosu na druge monovalentne ili dvovalentne katione te su ekološki prihvatljiviji u odnosu na MnO_x. Nekoliko objavljenih studija ispitalo je učinkovitost TiO_x u složenim slanim otopinama, no oni se i dalje istražuju. Međutim, postupci koji koriste TiO_x adsorbente za ekstrakciju litija su patentirani te se oni

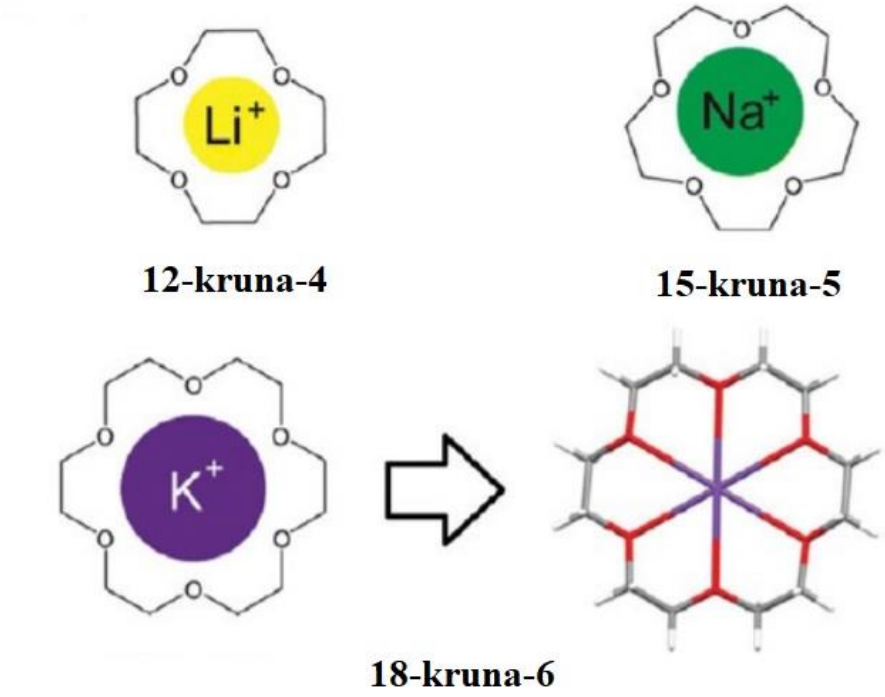
komercijalno primjenuju za izravnu ekstrakciju litija iz industrijskih rasolina (Stringfellow i Dobson, 2021).

5.4.2. Ekstrakcija litija pomoću otapala

Ekstrakcija litija pomoću otapala dobro je poznata tehnologija za izdvajanje metala iz vodenih otopina. Koristi se u industriji za ekstrakciju i koncentraciju metala poput bakra i urana, a dokazano je da se ova tehnologija može koristiti i za selektivno izdvajanje litija iz vodenih otopina. Ekstrahirani metali obično se regeneriraju upotrebom kiseline (obično klorovodične kiseline). Najviše otapala koja su selektivna za litij dolaze iz obitelji krunskih etera (Stringfellow i Dobson, 2021). Krunski eteri pripadaju skupini makrocikličkih spojeva koje karakterizira prsten od 12 i više atoma između kojih se mogu nalaziti i heteroatomi poput dušika i sumpora. Najviše su proučavani zbog sposobnosti stvaranja kompleksnih spojeva s raznim ionima metala, gdje krunski eter određene veličine prstena favorizira kompleksiranje određenog iona metala (Jurišić, 2019). Selektivnost krunskih etera prema nekom kationu raste sa stupnjem strukturne uređenosti molekule, dok vezanje litija opada s povećanjem veličine prstena krunskog etera. Krunski eteri strukture manje od 15-kruna-5 ($(C_2H_2O)_5$), odnosno strukture 12-kruna-4 ($(C_2H_2O)_4$) i dibenzo-14-kruna-4 ($DB_{14}C_4$) imaju najveću selektivnost prema litiju u odnosu na ostale alkalijske metale, dok su krunski eteri strukture 15-kruna-5 i 18-kruna-6 ($(C_2H_2O)_6$) selektivni prema natriju, odnosno kaliju (slika 5-3.). Krunski eteri s funkcionalnim skupinama poput karboksilnih kiselina, fosforne kiseline, alkohola i amina tvore jake veze s litijem. Iako je nekoliko studija potvrdilo određeni stupanj uspjeha takvih etera za selektivno izdvajanje litija iz jednostavnih otopina, postoje značajne prepreke za njihovu komercijalnu primjenu za ekstrakciju litija iz geotermalnih fluida. Još uvijek nije poznata razina potrebne prethodne obrade fluida prije ekstrakcije litija, krunski eteri skupi su za proizvodnju, a njihova selektivnost za litij u složenim otopinama nije dokazana. Potencijal za primjenu krunskih etera postoji, ali je potrebno provesti više istraživanja o njihovim svojstvima u kontekstu primjene u ekstrakciji geotermalnog litija (Stringfellow i Dobson, 2021).

Ionske tekućine također su korištene kao razrjeđivači za sustave ekstrakcije pomoću otapala. Ionske tekućine su soli koje pri sobnoj temperaturi mogu biti u tekućem agregatnom stanju, a specifične su po tome što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula, već od iona. Ionske kapljevine primjenjuju se u procesima ekstrakcije i separacije biološki važnih komponenti te se ispituju za primjenu u procesima uklanjanja metala iz otpadnih voda rudnika i izdvajanja sumporovih spojeva iz naftnih derivata i prirodnog plina (Cvjetko

Bubalo et al., 2014). Primjerice, ionske tekućine imidazola ($C_3N_2H_4$) pokazale su svojstva za izravnu ekstrakciju litijevih iona, međutim, selektivnost nije u potpunosti dokazana. Poznato je da su učinkovite u odvajanju litija od ostalih alkalijskih metala, no sposobnost odvajanja litija od zemnoalkalijskih metala ili drugih kationa nije ispitana. Česti problemi su gubitak ionskih tekućina u ekstrahiranoj otopini te njihova visoka cijena, no zanimanje za ekstrakciju litija pomoću ionskih tekućina je veliko, što će opravdati daljnja istraživanja u ovom području (Stringfellow i Dobson, 2021).



Slika 5-3. Krunski eteri različite veličine prstena i njihova selektivnost prema alkalijskim metalima (Stringfellow i Dobson, 2021)

5.4.3. Membranske tehnologije

Istraživanja primjene membrana za izravnu ekstrakciju litija uglavnom su usmjerena na filtracijske membrane koje omogućavaju prolazak litijevih iona, a „odbacuju“ druge ione. Propusnost membrane određena je na temelju veličine iona, površinskim nabojem membrane ili drugim kemijskim i fizičkim svojstvima. Tehnologija izdvajanja litija pomoću membrana smatra se perspektivnom i ekološki prihvatljivom alternativom zbog visoke energetske učinkovitosti i lakog, kontinuiranog procesa. Nanofiltracijska membrana može izdvojiti monovalentne ione bez ikakvih kemikalija, a membranskom destilacijom mogu se

istovremeno proizvesti slatka voda i oporabiti minerali iz slane otopine visoke koncentracije. Podržana tekuća membrana i membrana s ionskim sitom imaju visoku selektivnost i veliki kapacitet adsorpcije. U usporedbi s metodama ekstrakcije pomoću otapala, membrane se lakše regeneriraju, mogu povećati kapacitet adsorpcije i smanjiti potrošnju energije. Karakteristike različitih tehnologija izdvajanja litija iz vodenih otopina pomoću membrana prikazane su u tablici 5-1. (Li et al., 2019).

5.4.3.1. Nanofiltracijske membrane

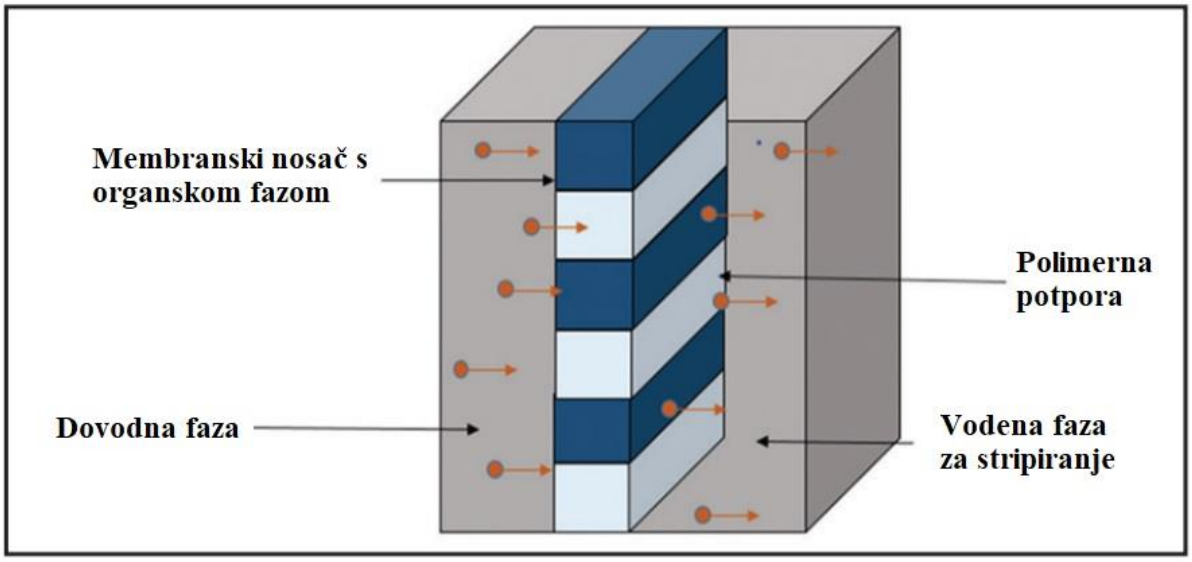
Nanofiltracija (NF) primjenjuje se za ekstrakciju litija iz slanih otopina na temelju Donnanovog isključenja i steričke smetnje – uz prisutnost većih atoma u reakciji nabijena membrana sposobna je propustiti monovalentne ione, a zadržati viševalentne ione. Za primjenu nanofiltracijskih membrana najvažnije je sagledati omjer koncentracija magnezija i litija u otopini. Tipični omjer mase Mg^{2+} i Li^{+} u slanim otopinama je veći od 20, a povećanjem tog omjera, selektivno izdvajanje litija postaje sve izazovnije. Ispitivanjima na komercijalnim membranama s negativno nabijenim površinama dobiveni su faktori izdvajanja litija u odnosu na magnezij od 2,6 – 3,3. Za razliku od negativno nabijenih membrana, pozitivno nabijene NF membrane učinkovitije razdvajaju viševalentne katione zbog Donnanovog isključenja koji doprinosi zadržavanju, što znači da će ioni istog naboja (npr. Ca^{2+} i Mg^{2+}) biti zadržani. Daljnjim ispitivanjima, koristeći pozitivno nabijenu membranu dobiven je faktor izdvajanja litija > 10, dok je, za iste uvjete, faktor izdvajanja iznosio 3 za negativno nabijenu membranu. Kako bi se postigla još viša selektivnost NF membrani, razvijene su nove membrane na bazi čvrstih tvari sastavljenih od metalnih iona ili metalnih klastera koji su međusobno povezani organskim vezama (engl. *Metal organic framework – MOF*) kako bi se postiglo iznimno brzo i selektivno odvajanje litijevih iona. MOF membranom postignut je faktor izdvajanja litija u odnosu na magnezij od 1815, što je bio najveći zabilježeni faktor izdvajanja. Iako je NF jedina membranska tehnologija prikladna za široku primjenu, veliki problem kod oporabe litija je onečišćenje membrane koje dovodi do pada propusnosti i selektivnosti membrane (Li et al., 2019).

Tablica 5-1. Sažetak karakteristika različitih tehnologija izdvajanja litija pomoću membrana (Li et al., 2019)

Metoda	Mehanizam	Vodeni izvor	Tehnološka zrelost	Učinkovitost izdvajanja litija	Prednosti	Nedostaci
Nanofiltracijska membrana	Sterička smetnja i Donnanov potencijal	Morska voda Slana jezera Geotermalni fluid	Potpuna zrelost	Faktor izdvajanja Li^+ u odnosu na Mg^{2+} je 2.6 - 10.4, dok korištenjem MOF membrane iznosi 1815	Nizak otisak	Onečišćenje membrane, visoki troškovi ulaganja i operativni troškovi
Podržana tekuća membrana	Selektivno propuštanje iona otapalom impregniranim u membranu	Morska voda Geotermalni fluid	Laboratorijska faza	> 95%	Veliki kapacitet adsorpcije, visoka selektivnost i nizak otisak	Curenje organskog otapala i potreba za korištenjem kemikalija za desorpciju
Membranska destilacija	Razlika parcijalnog tlaka između dvije strane hidrofobne membrane	Morska voda Slana jezera Geotermalni fluid	Pilot faza	> 73 %	Istovremena proizvodnja slatke vode i soli	Močenje membrane zbog onečišćenja membrane i problem odvajanja soli

5.4.3.2. Podržane tekuće membrane

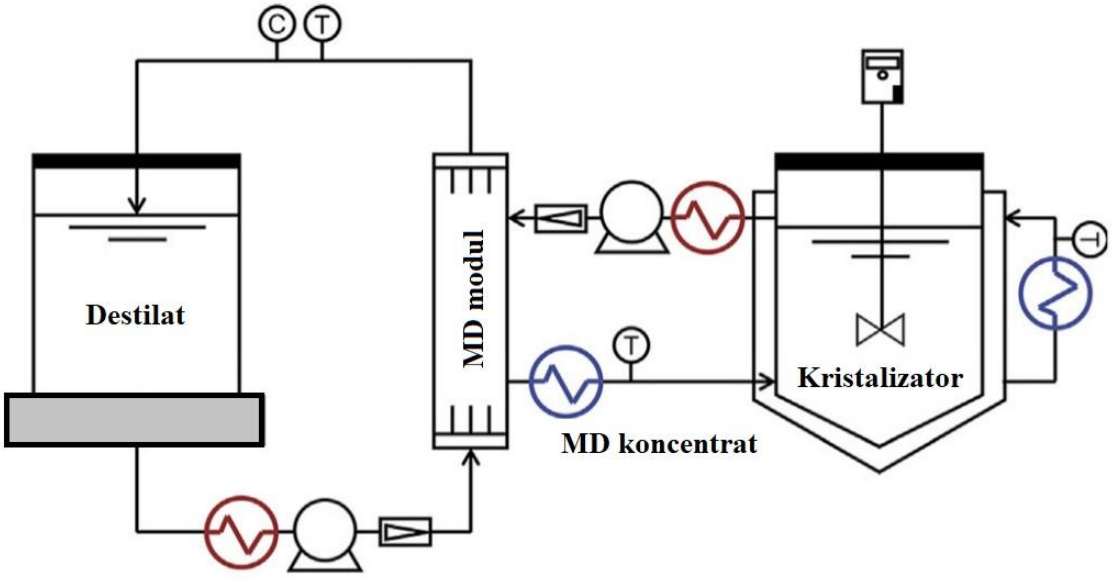
Konvencionalna metoda ekstrakcije pomoću otapala u širokoj je primjeni za industrijsku proizvodnju kemikalija i metala. Međutim, metoda zahtijeva veliki volumen organskog otapala, što postaje neprihvatljivo za okoliš, a ponovna upotreba otpadnog otapala je skupa. Za razliku od klasične metode ekstrakcije otapalom, podržana tekuća membrana (engl. *Supported liquid membrane – SLM*) koristi membranski nosač koji se natapa organskom fazom za odvajanje dvije vodene faze, pri čemu se tvar prenosi iz jedne dovodne faze u vodenu fazu za stripiranje (slika 5-4.). Organska faza sadrži organsku ekstrakcijsku molekulu koja se selektivno veže na litijev ion, stoga je SLM tehnologija atraktivna zbog niske potrošnje energije i upotrebe otapala, velike selektivnosti te integracije ekstrakcije i stripiranja. Nedostatak SLM membrana je nestabilnost, koja je posljedica topivosti organske faze u susjednim vodenim fazama. Stabilno otapalo važno je za postizanje učinkovitog i potpunog transporta željenog metala. Također, učinkovitost izdvajanja litija nakon nekog perioda se smanjuje zbog curenja otapala i bubrenja membrane, što ograničava primjenu SLM membrana u industriji (Li et al., 2019).



Slika 5-4. Shema podržane tekuće membrane (Padwal et al., 2018)

5.4.3.3. Membranska destilacija i kristalizacija

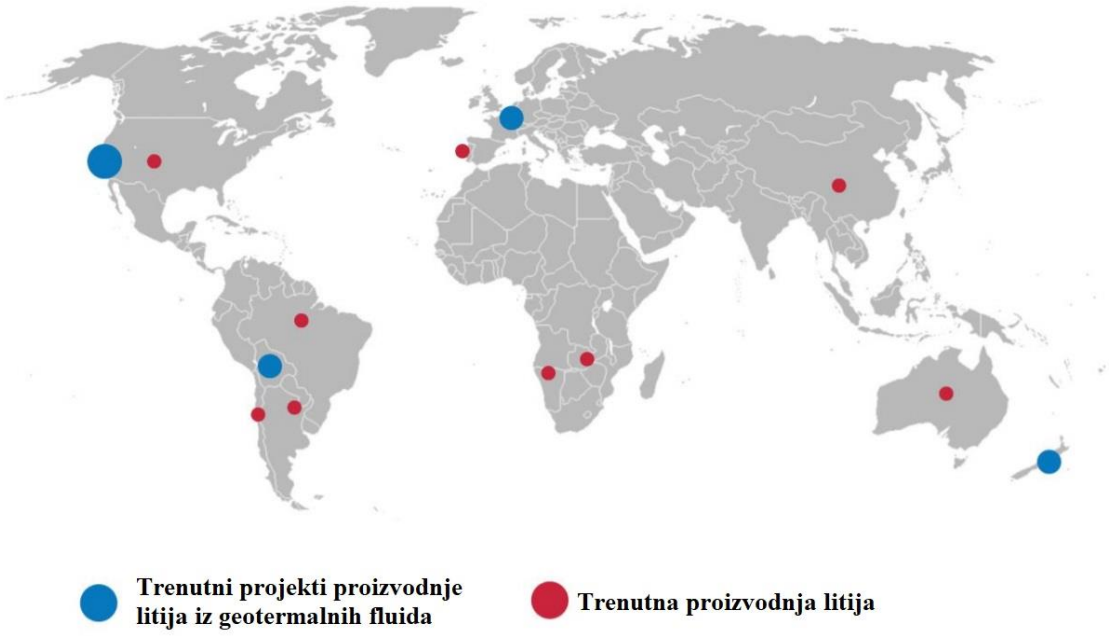
Membranska destilacija i kristalizacija (engl. *Membrane distillation crystallization, MDC*) koristi se za oporabu minerala iz slanih otopina visoke koncentracije. Membranska destilacija je proces isparavanja gdje samo hlapljive komponente prolaze kroz hidrofobnu membranu. Proces se odvija na temelju razlike parcijalnog tlaka s jedne strane hidrofobne membrane i parcijalnog tlaka s druge strane hidrofobne membrane. U MDC sustavu voda prolazi kroz hidrofobnu membranu uslijed djelovanja topline i kondenzira se kao filtrat, nakon čega se litij koncentriran u slanoj otopini naknadno oporabljuje u kristalizatoru (slika 5-5.). Ovakav postupak omogućava oporavak soli poput litija i magnezija visoke kvalitete i u velikim količinama. Ograničavajući faktor primjene MDC sustava je zahtjev za dodatnom obradom koncentrata, obzirom da sadrži različite minerale. Nadalje, MDC zahtijeva mnogo energije, što dovodi do visokih troškova. Kako bi MDC zaživio u praksi, potrebna su daljnja istraživanja i razvoj u smjeru optimizacije MD modula, prijenosa topline i razvoj super-hidrofobnih membrana (Li et al., 2019).



Slika 5-5. Shema MDC procesa (Li et al., 2019)

6. PROJEKTI PROIZVODNJE LITIJA IZ GEOTERMALNIH FLUIDA

Prisutnost vrijednih minerala u geotermalnim fluidima poznata je desetljećima. Litij je ključna komponenta u proizvodnji baterija za električne automobile, stoga se očekuje da će njegova potražnja u narednim godinama eksponencijalno rasti. Globalno, sve regije žele pokrenuti ili povećati proizvodnju litija. U Europi, gdje se automobilska industrija u usporedbi s kineskim tržištem kasno okrenula prema električnim vozilima, potražnja za baterijama raste vrlo brzo, unatoč maloj domaćoj proizvodnji. Europska komisija predviđa da bi EU mogla predstavljati 7 – 25 % globalne proizvodnje baterija (EGEC, 2020). Rudarenje litija razvijeno je u Portugalu, ali veliki utjecaj na okoliš izazvao je značajno lokalno protivljenje. Litij postaje pokretač za novu industrijsku revoluciju koja se temelji na proizvodnji čiste i obnovljive energije, električnoj mobilnosti i većoj energetskoj učinkovitosti. Europska unija ovisi o uvozu litija, a čak i da se više litija proizvodi u EU, postrojenja za preradu se trenutno nalaze izvan EU. Europskim zelenim planom želi se integrirati cijeli životni ciklus proizvoda, od ekstrakcije sirovine do prerade u finalni proizvod. Prioritet treba dati geotermalnim sustavima koji objedinjuju proizvodnju električne i toplinske energije jer su oni izvor održive i isplative ekstrakcije litija. Brojne prednosti geotermalne energije pružaju konkurentnost europskom gospodarstvu, gdje jedan obnovljivi izvor energije može osigurati sigurnost opskrbe za nekoliko ključnih segmenata u dekarbonizaciji Europske unije. U svijetu i Europi se trenutno provodi nekoliko projekata kako bi se razvila proizvodnja geotermalnog litija (slika 6-1.).



Slika 6-1. Trenutni projekti proizvodnje litija u svijetu (EGEC, 2020)

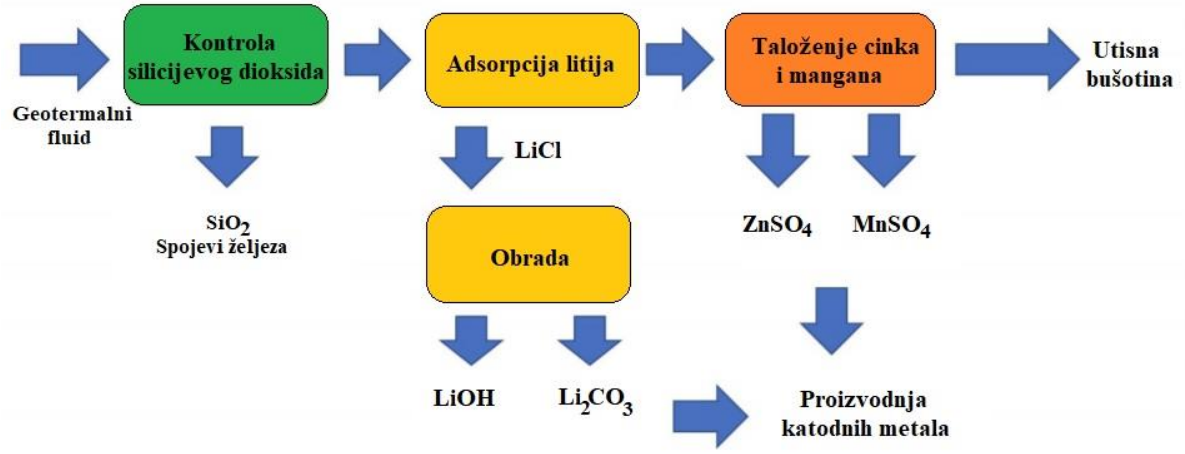
SAD, Latinska Amerika, Novi Zeland i Europa trenutno su najaktivniji u istraživanjima geotermalnog litija. Geotermalno polje Salton Sea bogato je metalima poput litija, cinka i mangana te ima veliki potencijal postati globalni dobavljač ovih metala. U Europi postoje potvrđene iskoristive rezerve u gornjoj Rajni, koja se proteže od pokrajine Elzas u Francuskoj, Basela u Švicarskoj do Frankfurta u Njemačkoj. Litij se nalazi i u geotermalnim fluidima u Cornwallu u Velikoj Britaniji, gdje se provode istraživanja na dubinama između 400 – 4 000 m te se planira projektiranje i nabava pilot postrojenja za izravnu ekstrakciju litija primjenom nanofiltracijskih membrana. Novozelandska kompanija Geo40 je osigurala približno 5,4 milijuna USD sredstava za daljnji razvoj tehnologije izdvajanja litija u elektrani Ohaaki nakon što je krajem 2019. godine, osim silicijevog dioksida, uspješno izdvojen i litij (ThinkGeoEnergy, 2021b). Tijekom pilot ispitivanja provedenih početkom 2021. u geotermalnoj elektrani Rittershoffen (sjeverni Elzas, Francuska), uspješno je ekstrahiran litij DLE procesom. Revolucionarni proces temelji se na inovativnom materijalu koji je prilagođen za rad s geotermalnim fludima koji se proizvode za proizvodnju električne i toplinske energije u dolini Rajne (ThinkGeoEnergy, 2021c).

Kako bi se dokazao puni potencijal geotermalnog litija u Europi, potrebno je provesti dodatna istraživanja, no unapređenjem postojeće tehnologije i smanjenjem troškova proizvodnje, ležišta s nižom koncentracijom litija i nižom temperaturom postat će pogodna za razvoj projekata eksploatacije geotermalnog litija. U nastavku rada dan je detaljniji pregled dva najpoznatija projekta ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida – geotermalno polje *Salton Sea* i projekt *Zero Carbon Lithium* u dolini Gornje Rajne.

6.1. GEOTERMALNO POLJE *SALTON SEA* – JUŽNA KALIFORNIJA

Kalifornija ima neke od najagresivnijih ciljeva za smanjenje stakleničkih plinova i proizvodnju obnovljive energije. Ključni ciljevi uključuju smanjenje emisija za 40 % do 2030. u odnosu na razine iz 1990. godine te povećanje udjela električne energije proizvedene iz OIE na 40 % do 2024., odnosno 50 % do 2030. godine. Proizvodnja električne energije iz geotermalnog polja *Salton Sea* (SSGF) jedan je korak k ispunjavanju tih ciljeva. Kalifornija ima najveći kapacitet za proizvodnju električne energije iz geotermalnih izvora, proizvodeći gotovo 11 000 GWh električne energije godišnje. Ukupni instalirani kapacitet 43 geotermalne elektrane u državi iznosi 2 730 MW_e.

Geotermalno polje *Salton Sea* sastoji se od deset bušotina dubine od 1 500 – 3000 m s instaliranim kapacitetom od 414 MW_e, a temperatura pare koja se proizvodi iznosi 250-300 °C (McKibben et al., 2021). Nedavna procjena ukazuje da je geotermalno ležište sposobno proizvoditi 2 375 MW_e tijekom 30 godina, a kako se razina vode u jezeru *Salton Sea* smanjuje, dodatno isušeno zemljište je pogodno za daljnje širenje i razvoj geotermalnog polja. Prosječne koncentracije litija, cinka i mangana u geotermalnom fluidu iznose oko 200 mg/kg, 500 mg/kg, odnosno 1500 mg/kg, te se procjenjuje da se u rasolini ukupno nalazi oko 2 milijuna tona litija, 5 milijuna tona cinka i 15 000 milijuna tona mangana (McKibben et al., 2021).. Shema procesa ekstrakcije ovih metala u SSGF prikazana je na slici 6-2., a potencijalna proizvodnja metala iz *Salton Sea* rasolina, bazirana na instaliranom kapacitetu devet elektrana, prikazana je u tablici 6-1.



Slika 6-2. Shema procesa ekstrakcije metala u Salton Sea (McKibben et al., 2021)

Iz tablice 6-1. vidljivo je da bi značajna proizvodnja litija, cinka i mangana iz geotermalnih fluida SSGF mogla učiniti SAD velikim svjetskim proizvođačem ovih metala i smanjiti njegovu ovisnost o uvozu. Također, geotermalno polje *Salton Sea* bi potencijalno moglo postati glavni dobavljač litija na globalnom tržištu, eliminirajući uvoz ovog strateškog metala iz Južne Amerike i Kine.

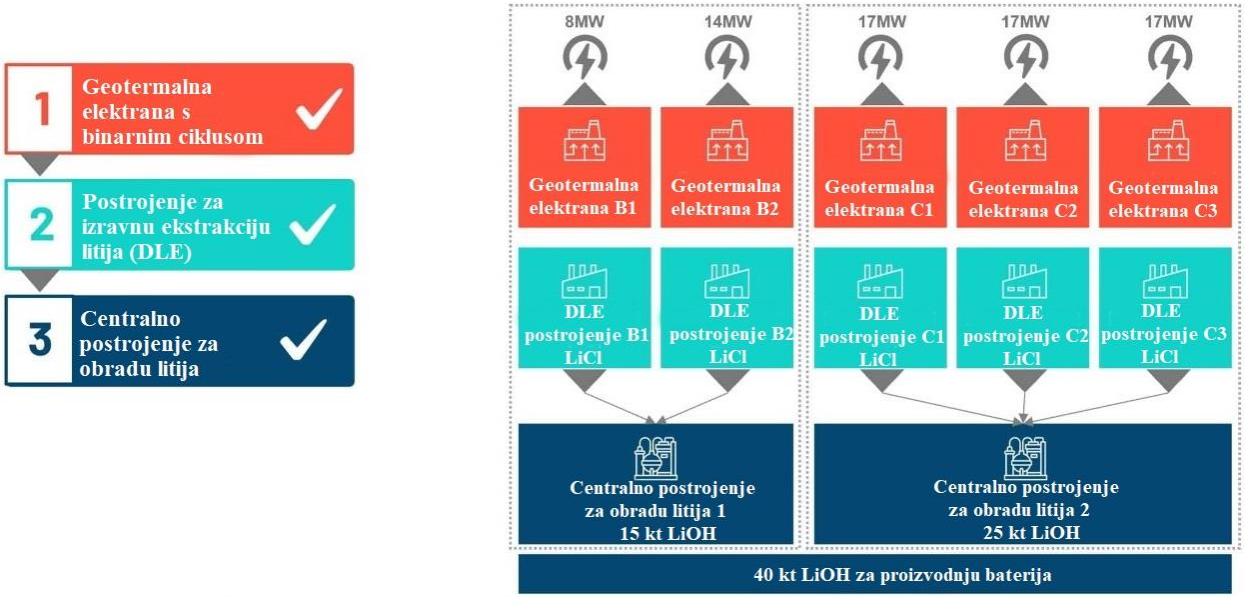
Tablica 6-1. Projekcije proizvodnje metala iz rasolina Salton Sea u odnosu na godišnju potrošnju u SAD-u i trenutnu svjetsku proizvodnju litija (McKibben et al., 2021)

Metal	Trenutni kapacitet (350 MW)	Planirani kapacitet (700 MW)	Godišnja potrošnja litija u SAD-u	Trenutna svjetska proizvodnja litija
	kt/god			
Litij	17	40	2	77
Cink	32	100	950	13 000
Mangan	98	310	740	19 000

6.2. PROJEKT *ZERO CARBON LITHIUM* – DOLINA GORNJE RAJNE

Projekt *Zero Carbon Lithium* je projekt ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida u dolini Gornje Rajne kompanije *Vulcan Energy Resources*, koji predstavlja jedno od najvećih nalazišta litija u Europi. Projekt je zamišljen kao prvi projekt ekstrakcije litija s neto nultim ugljičnim otiskom. Očekuje se da će se proizvesti do 39 400 tona godišnje litijevog hidroksid monohidrata (LHM) tijekom 30 godina, a ukupna kapitalna ulaganja procjenjuju se na 1,74 milijardi eura. Rezerve su procijenjene na 15,85 milijuna tona ekvivalenta litijevog karbonata (LCE) s prosječnom koncentracijom litija u geotermalnom fluidu od 181 mg/l (NS Energy, 2021).

Za ekstrakciju litija koristit će se geotermalne bušotine dubine do 5 km. Prijedlog razvoja projekta uključuje izgradnju tri geotermalne elektrane u okrugu Ortenau, s tri proizvodne bušotine za svaku elektranu. Struktura projekta prikazana je na slici 6-3. Područje Taro sadržavat će dvije geotermalne elektrane s po dvije proizvodne bušotine. Ukupni instalirani kapacitet geotermalnih elektrana procjenjuje se na 74 MW. Svaka elektrana imat će postrojenje za izravnu ekstrakciju litija, a učinkovitost ekstrakcije litija procjenjuje se na 90 %. Otopina litijevog klorida će se odvoditi u centralno postrojenje za obradu litija, gdje će se proizvoditi litijev hidroksid monohidrat akumulatorske klase. Otopina LiCl dobivena iz DLE postrojenja mora proći pročišćavanje i elektrolitičku konverziju za proizvodnju LiOH, a potom se otopina LiOH također se mora dodatno pročistiti i kristalizirati, nakon čega će se pakirati i pripremati za otpremu (NS Energy, 2021).



Slika 6-3. Struktura projekta Zero Carbon Lithium (Vulcan Energy, 2021)

Za proces ekstrakcije litija koristi se obnovljiva energija proizvedena u geotermalnoj elektrani, bez potrošnje fosilnih goriva, a višak proizvedene obnovljive energije šalje se u mrežu. Nakon obrade litija u centralnom postrojenju, dobiva se proizvod visoke kvalitete bez ugljičnog otiska, dok se potrošeni fluid ponovno utiskuje u ležište u zatvorenom ciklusu. U travnju je *Vulcan Energy Resources* objavio da je pokrenuto prvo pilot postrojenje koje koristi geotermalni fluid iz postojećih bušotina za izravnu ekstrakciju litija i kemijska ispitivanja. Testirana su dva različita adsorbensa, a u oba slučaja učinkovitost izdvajanja litija bila je veća od 90 %. Adsorbensi koji su testirani komercijalno se koriste u raznim projektima, što smanjuje razvojni rizik, no detalji o tipu korištenih adsorbensa zaštićeni su kao intelektualno vlasništvo kompanije (Vulcan Energy, 2021). Krajem rujna 2021. godine, kompanija je objavila da su uspješno proizvedene prve količine litijev hidroksid monohidrata (LHM) baterijske kvalitete. Uz podatke dobivene proizvodnjom ovog uzorka, kompanija može nastaviti sa studijom izvodljivosti koja je u tijeku te s realizacijom prve faze projekta komercijalne proizvodnje litija za baterije do 2024. godine (ThinkGeoEnergy, 2021d).

6.2.1. Usporedba projekta *Zero Carbon Lithium* s konvencionalnim načinima proizvodnje litija

Europska Unija obvezala se smanjiti emisije CO_2 za 55 % do 2030., s ciljem klimatske neutralnosti do 2050. godine. Europska komisija zahtijeva „CO_2 putovnice“ za sva električna vozila s detaljima o njihovom cjelokupnom utjecaju ugljičnom otisku. Volkswagen, Daimler i drugi europski proizvođači automobila pridaju sve veću važnost ugljično neutralnim opskrbim lancima za svoja električna vozila. Trenutni lanci opskrbe nisu usmjereni na proizvodnju s niskim emisijama ugljika. Prema procjenama, konvencionalno rudarenje litija za elektrifikaciju europskih vozila zahtijeva 231 milijuna tona CO_2 te čak 1,05 milijardi tona CO_2 diljem svijeta (Vulcan Energy, 2021). Stoga, *Zero Carbon Lithium* projekt bi mogao imati značajan utjecaj na postavljene europske zahtjeve za smanjenje CO_2 kako bi do 2050. postigli klimatsku neutralnost.

Površinski kopovi litija ostavljaju veliki utjecaj na krajobraz. Nakon eksploatacije litijeve rude, potrebno ju je termički obraditi fosilnim gorivom kako bi se proizveo litijev hidroksid, što emitira mnogo ugljikovog dioksida i najskuplja je metoda ekstrakcije litija (tablica 6-2.). Ekstrakcijom litija iz rasolina u Južnoj Americi emitira se dvije trećine manje ugljikovog dioksida nego konvencionalnim rudarenjem litija. No, drugo najsušnije područje na svijetu, koje zahtijeva velike količine vode za isparavanje, predstavlja veliki problem za okoliš i lokalnu zajednicu. Za proizvodnju litija iz geotermalnog fluida koristi se prirodna i obnovljiva geotermalna energija kojom se pokreće proces ekstrakcije litija, proces ne koristi fosilna goriva i zahtijeva vrlo malo vode. Emisije CO_2 najniže su u usporedbi s bilo kojim projektom ekstrakcije litija u svijetu, a trošak proizvodnje jedne tone litija procijenjen je na 3 140 USD (Vulcan Energy, 2021).

Tablica 6-2. Usporedba konvencionalnog rudarenja litija i ekstrakcije litija isparavanjem s projektom Zero Carbon Lithium (Vulcan Energy, 2021)

	Konvencionalno rudarenje litija	Evaporacijski bazeni	Projekt *Zero Carbon Lithium*
Emisija CO_2 (kg)	15 000	5 000	0
Potrebna količina vode (m^3)	170	469	80
Potrebna površina zemlje (m^2)	464	3 124	6
Trošak (USD/t LiOH)	6 855	5 872	3 140

7. POTENCIJAL PROIZVODNJE LITIJA U HRVATSKOJ

7.1. GEOTERMALNA ENERGIJA U HRVATSKOJ

Istraživanje i proizvodnja ugljikovodika i geotermalne vode u Republici Hrvatskoj započelo je 1952. godine. U razdoblju od 1952. do 2018. godine opremljeno je i pušteno u rad 87 polja, od čega 45 naftnih, 30 plinskih i 12 geotermalnih polja. Republika Hrvatska ima izrazito povoljnu situaciju za iskorištavanje geotermalnog potencijala – područje Panonskog bazena odlikuje se geotermalnim gradijentom od oko 4,9°C/100 m, što je čak 60 % više od europskog prosjeka. Procjenjuje se da trenutni potencijal geotermalnih izvora iznosi oko 500 MW, koji dugoročno može stvoriti temelj energetske održivosti u Republici Hrvatskoj (AZU, 2021a).

U RH je trenutno aktivno 8 istražnih prostora i 6 projekata u fazi eksploatacije geotermalne vode za energetske svrhe s ciljem pridobivanja električne energije te u manjoj mjeri za proizvodnju toplinske energije. Projekti u istražnoj fazi mogu proizvesti 59 MW_e električne energije i biti u punoj implementaciji od 2022. do 2025. godine. Aktivni istražni prostori i projekti u fazi eksploatacije prikazani su u tablici 7-1. (AZU, 2021a).

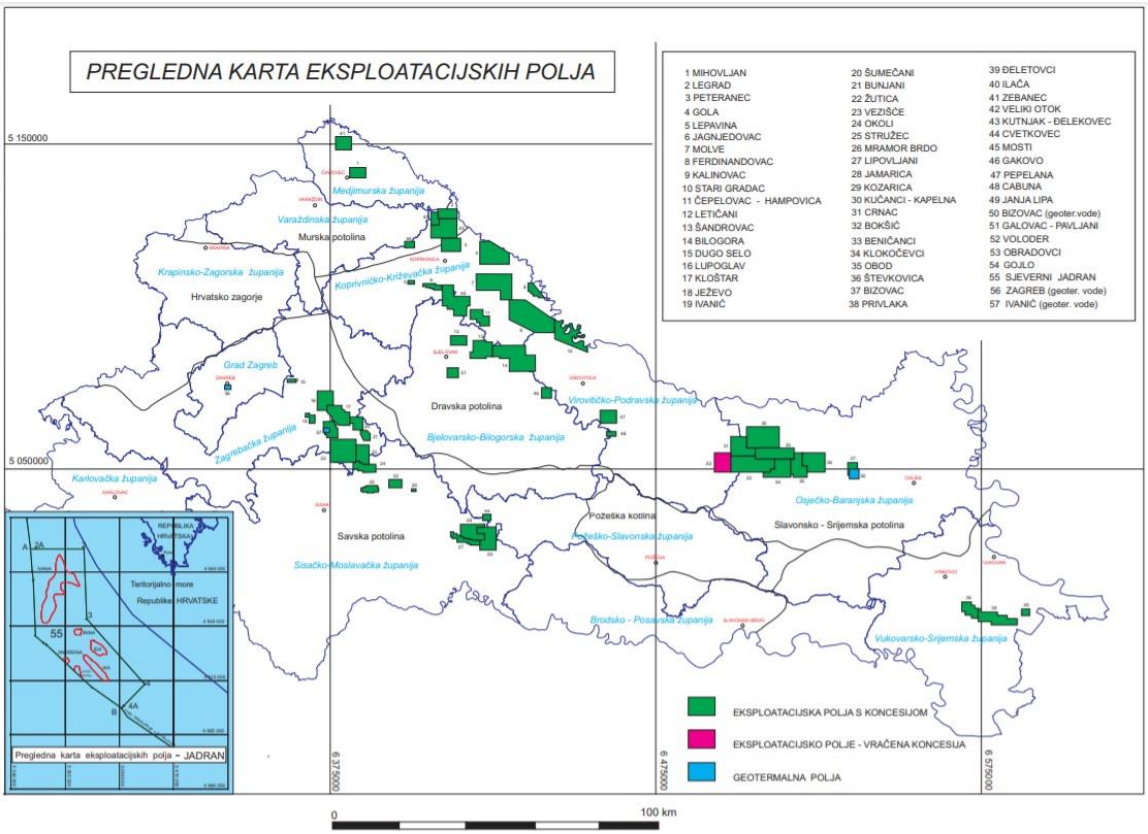
Tablica 7-1. Pregled geotermalnih prostora u Republici Hrvatskoj (AZU, 2021a)

Projekti u fazi eksploatacije		**Aktivni istražni prostori**	
Velika Ciglena	Električna energija	GT Zagreb	Toplinska energija
Draškovec	Električna energija	Babina Greda 1	Električna energija
Bizovac	Toplinska energija	Babina Greda 2	Električna energija
Ivanić	Toplinska energija	Karlovac 1	Električna energija
			Toplinska energija
Sveta Nedjelja	Toplinska energija - poljoprivreda	Križevci	Toplinska energija
Bošnjaci sjever	Toplinska energija - poljoprivreda	Slatina-2	Električna energija
		Slatina-3	Električna energija
		Virovitica 2	Toplinska energija

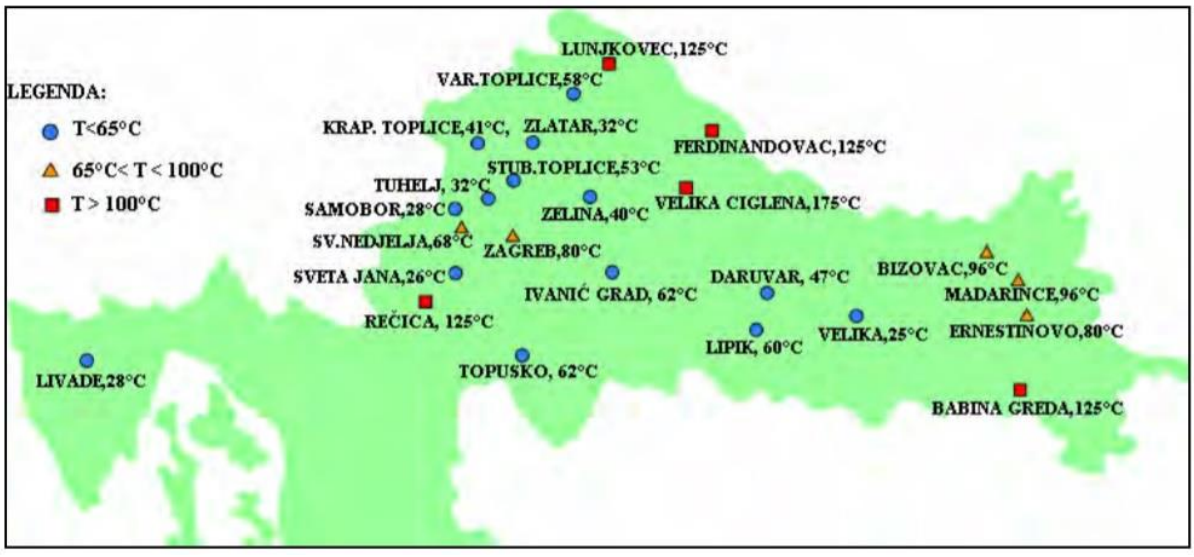
Osim navedenih prostora, u listopadu 2020. godine izdane su dozvole za istraživanje geotermalnih voda za energetske svrhe za dodatna četiri istražna prostora: Legrad-1, Ernestinovo, Merhatovec i Lunjkovec-Kutnjak (AZU, 2020). Tijekom 2020. godine provedene su pripremne radnje za izradu dokumentacije za nadmetanja za istražne prostore geotermalnih voda Ferdinandovac-1, Kotoriba i Pčelić (AZU, 2021b). Također, otvorena su nadmetanja za istraživanje geotermalnih voda u istražnim prostorima Korenovo, Sisak i Topusko.

Geotermalna elektrana Velika-1 u Cigleni kraj Bjelovara jedina je geotermalna elektrana u Hrvatskoj. Instalirana maksimalna bruto snaga elektrane je 16,5 MW, što ju čini najvećom elektranom s binarnom ORC tehnologijom u kontinentalnoj Europi. Maksimalna dopuštena snaga električne energije pri isporuci u mrežu iznosi 10 MW. Postrojenje iskorištava vrelu vodu temperature 170 °C uz protok 83 l/s za proizvodnju električne energije. Geotermalna elektrana sastoji se od dvije proizvodne bušotine (Velika Ciglena-1 i Velika Ciglena-1A) dubine oko 2500 m. Geotermalna voda se nakon predaje toplinske energije kroz dvije utisne bušotine (VC-2 i Patkovac-1) vraća u ležište.

U Kanadi su zabilježene koncentracije litija od 77 mg/l u rasolinama koje se proizvode zajedno s naftom te u budućnosti planiraju iskorištavati postojeće naftne bušotine kako bi proizvodili litij. Stoga, važno je obratiti pozornost i na podinske akvifere ispod naftne zone u području Panonskog bazena (slika 7-1.). Izradom bušotina koje su prvenstveno bile namijenjene u svrhu istraživanja nafte i plina, otkriveni su akviferi koji zbog temperature i veličine mogu predstavljati geotermalno ležište. U Panonskom bazenu otkriven je veći broj bušotina relativno visokih temperatura geotermalne vode i velikih proizvodnih kapaciteta (Velika Ciglena, Bizovac, Kutnjak-Lunjkovec, Bizovac, Babina Greda, Ferdinanovec). Ostala potencijalna nalazišta su akviferi dubokih naftnih i plinskih polja u Podravini i Slavoniji koja bi se mogla iskoristiti nakon prestanka proizvodnje ugljikovodika (primjerice: plinska polja Kalinovac i Molve s temperaturom vode od 120 °C) (slika 7-2.).



Slika 7-1. Pregledna karta eksploatacijskih polja u RH (Kurevija i Vulin, 2011)



Slika 7-2. Geotermalni resursi Hrvatske (Dekanić et al., 2008)

7.2. ANALIZA POTENCIJALA PROIZVODNJE LITIJA U HRVATSKOJ

U sklopu Agencije za ugljikovodike nalazi se *Data Room*, soba s podacima u kojoj se nalaze geološki podaci za more i kopno. Uz naslijeđene podatke koje je uglavnom u razdoblju od 1970. do 1990. prikupila INA d.d., prikupljeni su i novi podaci snimljeni 2013. godine u Jadranu. U svrhu izrade diplomskog rada, zatražena je suglasnost Agencije za uvid i korištenje bušotinskih podataka s eksploatacijskih polja ugljikovodika i geotermalnih voda te bušotina izvan eksploatacijskih polja s fokusom na istraživanje mogućnosti ekstrakcije litija iz geotermalnih voda i podinskih akvifera. *Data Room* s podacima za kopno sadrži 19 850 km 2D seizmičkih podataka i 1700 km^2 3D seizmičkih podataka, kao i podatke za 593 istražne bušotine. Podaci se uglavnom nalaze na području Panonskog bazena. Pretraživanjem bušotinskih podataka za kopno, preuzete su analize vode s 260 bušotina u Panonskom bazenu radi daljnje obrade i interpretacije dostupnih podataka.

7.2.1. Analiza vode

Sastav podzemnih voda obično se razlikuje u različitim smjerovima u istom vodonosniku. Promjene mogu biti uzrokovane prodorom drugih voda, crpljenjem vode ili utiskivanjem vode u vodonosnik. Kako se proizvode fluidi iz ležišta, obično se s vremenom mijenja i njihov sastav. Također, i sami uzorci se mogu mijenjati s vremenom zbog izdvajanja plinova iz otopine ili taloženjem krutih čestica. Bilo koji uzorak je vrlo mali dio neke cjeline, stoga je poželjno dobiti i analizirati mnogo uzoraka, a mjesta uzorkovanja trebaju se odabrati tako da obuhvate što je moguće veću površinu ležišta. Dostupne su razne tehnologije i uređaji za uzorkovanje i analizu slojne vode. Primarni problem pri interpretaciji rezultata proizlazi iz kontaminacije ležišta isplakom te fluidima koji se koriste pri opremanju bušotina. Kontaminacija se obično lako otkriva iz analitičkih rezultata – ako su u rezultatima analize vode prisutne visoke koncentracije tvari koje se koriste u bušaćim fluidima, tada je uzorak vjerojatno bio kontaminiran i korisnost uzorka je smanjena te rijetko postoji prilika da se iz bušotine ponovno dobije novi uzorak. Analiza vode ima širok raspon primjena, uključujući identificiranje podrijetla proizvedene vode, karakterizaciju svojstava ležišta, istraživanje tendencije taloženja otopljenih iona u površinskoj opremi i opremi u bušotini, predviđanje i praćenje korozije, identificiranje prisutnosti bakterija te procjenu mogućnosti zbrinjavanja vode i usklađenosti s okolišem.

Jedan pristup prikupljanja uzorka je metodom ispitivanja bušotine uređajem za testiranje koji se nalazi na donjem kraju niza bušaćih šipki i zajedno s njim se spušta u bušotinu (engl. *Drill Stem Test – DST*). DST test podrazumijeva odvajanje odabranog intervala pakerom od ostatka bušotine, nakon čega se tlak ispod pakera svodi na tlak u bušaćim šipkama kako bi se izazvala depresija na sloj i eventualni dotok slojnog fluida u bušaće šipke, čime se povećavaju šanse za dobivanje nekontaminiranog uzorka. Najbolja praksa je uzorkovanje vode nakon uklanjanja svake cijevi. Sadržaj otopljenih krutih tvari će se povećavati s dubinom i postati konstantan kad se dobije čista voda iz sloja. Ako se za analizu uzima samo jedan uzorak, treba ga uzeti neposredno iznad alata jer je to posljednja voda koja ulazi u alat i najmanja je vjerojatnost da će biti uzorak biti kontaminiran. Druga metoda dobivanja uzorka za analizu je površinsko uzorkovanje iz ventila za uzorkovanje na bušotinskoj glavi. Za prijenos uzorka od ventila za uzorkovanje do spremnika može se koristiti plastična ili gumena cijev koja se umetne na dno spremnika. Nakon pročišćavanja ventila za uzorke i cijevi, spremnik se puni vodom sve dok se voda ne prelije, nakon čega se čep uroni u spremnik i preokrene kako bi se uklonili mjehurići zraka prije zatvaranja spremnika s uzorkom pod vodom.

Ako se trebaju prikupiti uzorci za mjerenje komponenti u tragovima, reaktivnih kemikalija ili komponenti bioloških vrsta na koje će utjecati skladištenje, materijal spremnika ili uvjeti okoline, tada se analize trebaju provesti na licu mjesta. Nestabilni parametri poput pH vrijednosti, temperature, vodljivosti, otopljenog kisika, redoks potencijala i zamućenosti moraju se mjeriti na terenu što je brže moguće. Za to je potrebna posebna kalibrirana oprema s jasnim uputama i procedurama o rukovanju (Europska komisija, 2007). Za mnoge druge analize potrebne su posebne mjere pripreme i očuvanja na terenu. To može uključivati dodavanje raznih kiselina i kemikalija, hlađenje i skladištenje u mraku. Ako postoji bilo kakva nesigurnost u pogledu uvjeta skladištenja uzoraka, potrebno je konzultirati laboratorij koji će obavljati analize.

7.2.2. Salinitet i problemi sa salinitetom

Slojna voda sadrži različite topive organske i anorganske spojeve, koje uglavnom čine soli kalija, natrija, kalcija, magnezija i klora. Količina otopljenih čvrstih čestica često se koristi za izražavanje saliniteta jer su otopljeni ioni obično u obliku soli. Ukupni salinitet vode se najčešće izražava jedinicom mg/l. Tipične koncentracije pojedinih elemenata i iona koji se pojavljuju u slojnoj vodi su prikazane u tablici 7-2.

Tablica 7-2. Tipične vrijednosti najčešćih elemenata i iona sadržanih u slojnoj vodi (Wan, 2011)

Ioni	**Koncentracija (mg/l)**
K^+, Na^+, Cl^-	$10^3 – 10^5$
Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-	$10^3 – 10^4$
K^+, Na^+, Sr^{2+}	$10^1 – 10^3$
AL^{3+}, B, Fe^{2+}, Li^+	$10^0 – 10^2$
Cr, Cu, Mn, Ni, Sn, Ti, Zr	10^{-3} (većina slojnih voda)
Be, Co, Ga, Ge, Pb, V, W, Zn	10^{-3} (neke od slojnih voda)

Svojstva slojne vode koja su važna za dovršetak opremanja bušotine uglavnom uključuju pH vrijednost i ukupni salinitet. Topivost karbonatnih i željezovih spojeva uvelike ovisi o pH vrijednosti. Visoka pH vrijednost dovodi do taloženja kamenca, dok niska pH vrijednost uzrokuje visoku korozivnost. Tipične pH vrijednosti slojne vode kreću se između 4 i 9. Tijekom čuvanja u laboratoriju, pH vrijednost slojne vode uglavnom raste zbog disocijacije HCO_3^- u CO_3^{2-}. Ukupni salinitet može se izračunati zbrajanjem koncentracija pojedinih aniona i kationa. Voda s visokim salinitetom uzrokuje visoku korozivnost i značajna oštećenja zaštitnih cijevi, dok taloženje soli u proizvodnom nizu često dovodi do začepljenja tubinga (Wan, 2011). U tablici 7-3. prikazana je klasifikacija voda prema salinitetu. Neslana i blago slana voda podrazumijevaju pitku, odnosno vodu za navodnjavanje. Umjereno slanim i slanim vodama smatraju se drenažne vode i podzemne vode, a vrlo slane podzemne vode klasificiraju se kao vrlo slane vode. Rasolinama se smatraju slane otopine s koncentracijom soli većom od 45 000 mg/l (npr. morska voda).

Tablica 7-3. Klasifikacija voda prema salinitetu (Rhoades et al., 1992)

Tip slane vode	Koncentracija soli (mg/l)
Neslana voda	< 500
Blago slana voda	500 – 1 500
Umjereno slana voda	1 500 – 7 000
Slana voda	7 000 – 15 000
Vrlo slana voda	15 000 – 35 000
Rasoline	> 45 000

Korozija i stvaranje taloga najveći su problemi koji se javljaju pri proizvodnji geotermalne vode, a na koje uvelike utječe koncentracija otopljenih soli u vodi. Prirodne geotermalne vode su složene višekomponentne otopine s visokim sadržajem otopljenih krutih tvari, a također ih karakterizira i kemijska varijabilnost. Često postoje razlike u sastavu vode i temperaturi od jedne bušotine do druge na istoj lokaciji. Hidrokemija, protok, visoka temperatura i prisutnost čvrstih čestica čimbenici su koji stvaraju korozivno okruženje i koji uvjetuju primjenu mnogih materijala i metala. Korozija općenito proizlazi iz kombinacije povišenih temperatura i prisutnosti određenih elemenata u geotermalnoj vodi. Identificirano je sedam ključnih komponenata koje su odgovorne za pojavu korozije: kisik, sumporovodik, ugljikov dioksid, amonijak, klorid, sulfati i vodikovi ioni (pH). Prisutnost klorida i ugljikovog dioksida vrlo je česta u geotermalnim vodama diljem svijeta, dok su komponente poput sulfata i amonijaka prisutne gotovo svuda, ali u znatno manjim koncentracijama. Stvaranje taloga je proces taloženja krutih tvari zbog prezasićenosti ili redoks reakcija u geotermalnoj vodi. Kamenac nastaje kao posljedica pada tlaka, promjene temperature, prisutnosti kisika i/ili korozije, koji su često neizbježni tijekom procesa proizvodnje geotermalne vode. Stvaranje kamenca može dovesti do začepljenja pora u ležištu, tubinga i ventila, smanjenja učinkovitosti pumpi, izmjenjivača topline i turbina te do potencijalne toksičnosti ostataka kamenca, što zahtijeva dugotrajne postupke čišćenja i zbrinjavanja. Tip taloga koji se pojavljuje u ciklusu, naravno, odgovara sastavu geotermalne vode. Najčešći uzročnici kamenca su silicij, karbonati, sulfati i kalcijevi ioni, stoga se radi prevencije na erupcijski uređaj ugrađuje vod za doziranje inhibitora korozije i kamenca (Mundhenk, 2013).

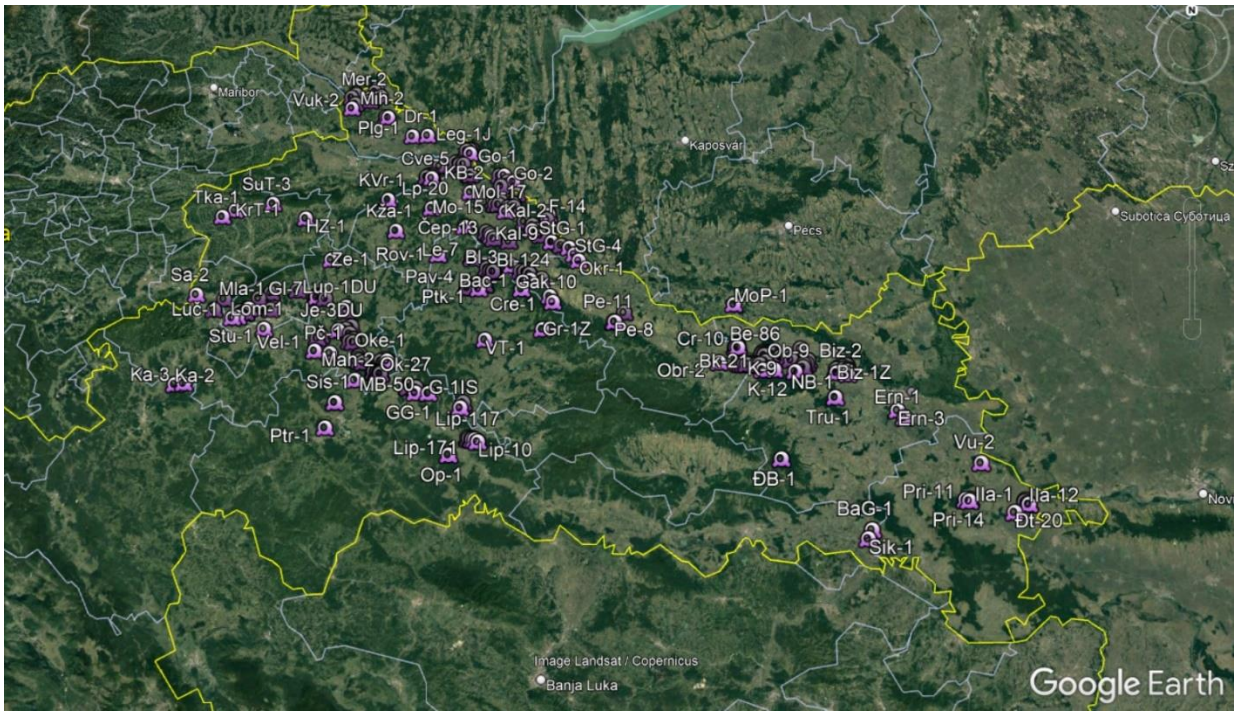
7.2.3. Analiza i rezultati istraživanja

Intenzivne aktivnosti istraživanja i eksploatacije nafte i plina u RH traju zadnjih 60 godina. Hrvatska trenutno ima 60 eksploatacijskih polja ugljikovodika (57 na kopnu i 3 na moru). Ukupno je izrađeno 4500 istražnih i razradnih bušotina, 1200 proizvodnih naftnih bušotina i 200 proizvodnih plinskih bušotina. Prikupljanjem dostupnih bušotinskih podataka u području Panonskog bazena, analizirani su sastavi slojne vode kako bi se ispitao potencijal proizvodnje litija iz geotermalnih voda i podinskih akvifera te odredilo u kojim se geološkim formacijama litij pojavljuje.

Hrvatski dio Panonskog bazena prostire se na gotovo 26 000 km^2 te je podijeljen na 4 glavna sub-bazena: Sava, Drava, Sjeverozapadna Hrvatska i Slavonija. Panonski bazen karakteriziraju sedimentne naslage iz razdoblja paleozoika i mezozoika koje su istaložene na metamorfnu podlogu. Savska depresija orijentirana je SZ-JI, a maksimalna debljina tercijarnih sedimenata iznosi preko 5 000 m. Miocenske naslage direktno naliježu na eruptivne stijene temeljnog gorja i imaju karakteristike riftne sedimentacije s rijetkom pojavom vulkanske aktivnosti. Prisutni su konglomerati i konglomeratični pješčenjaci te litotamnijski vapnenci. Područje Drave podijeljeno je na Dravsku depresiju i Bjelovarsku subdepresiju. Dravska depresija je SZ-SI orijentacije, a naslage tercijara sastoje se od metamorfnih i intruzivnih stijena ili od karbonata. Pojave vulkanskih i piroklastičnih stijena karakteristične su za razdoblja donjeg i srednjeg miocena. Stratigrafske postavke Bjelovarske subdepresije slične su Dravskoj depresiji, no umjesto pješčenjaka su istaložene naslage pijeska i lapora (AZU, 2021).

Pretraživanjem podataka u *Data Room-u* u sklopu Agencije za ugljikovodike, preuzete su analize slojnih voda za 260 bušotina (slika 7-3.). Podaci koji su uzeti u obzir su koncentracija litija, joda, interval unutar kojeg je uzet uzorak i salinitet vode. Manje koncentracije litija zabilježene su u 12 bušotina u kojima se sadržaj litija uglavnom kreće između 0,1 – 1 mg/l (Tablica 7-4.). Geološke formacije u kojima je zabilježena pojava litija potječu iz razdoblja tercijara. Deset bušotina (KBNZ-1, KBNZ-1A, KBNZ-1B, KBNZ-2, Lomnica-1, Luč-1, Mla-3, Sa-2, Šalt-1 i Stu-1) dio su Prečec formacije miocenske starosti koju izgrađuju litotamnijski vapnenci, pješčenjaci, breče, konglomerati, brečokonglomerati i lapori, a predstavlja Zagrebački hidrotermalni akvifer. Zagrebačko geotermalno tijelo zauzima površinu od 54 km^2, a proteže se na području Zagreba i djelomično Zagrebačke županije na području Lučkog. Prostor geotermalnog tijela smješten je između glavnih tektonskih poremećaja gdje je prisutan rasjedni sustav koji je vrlo značajan za genezu i

kvalitetu geotermalnog ležišta (Hrvatski Geološki Institut, 2020). Koncentracije litija na zagrebačkom području su vrlo niske i ekstrakcija litija ne bi bila ekonomski isplativa.

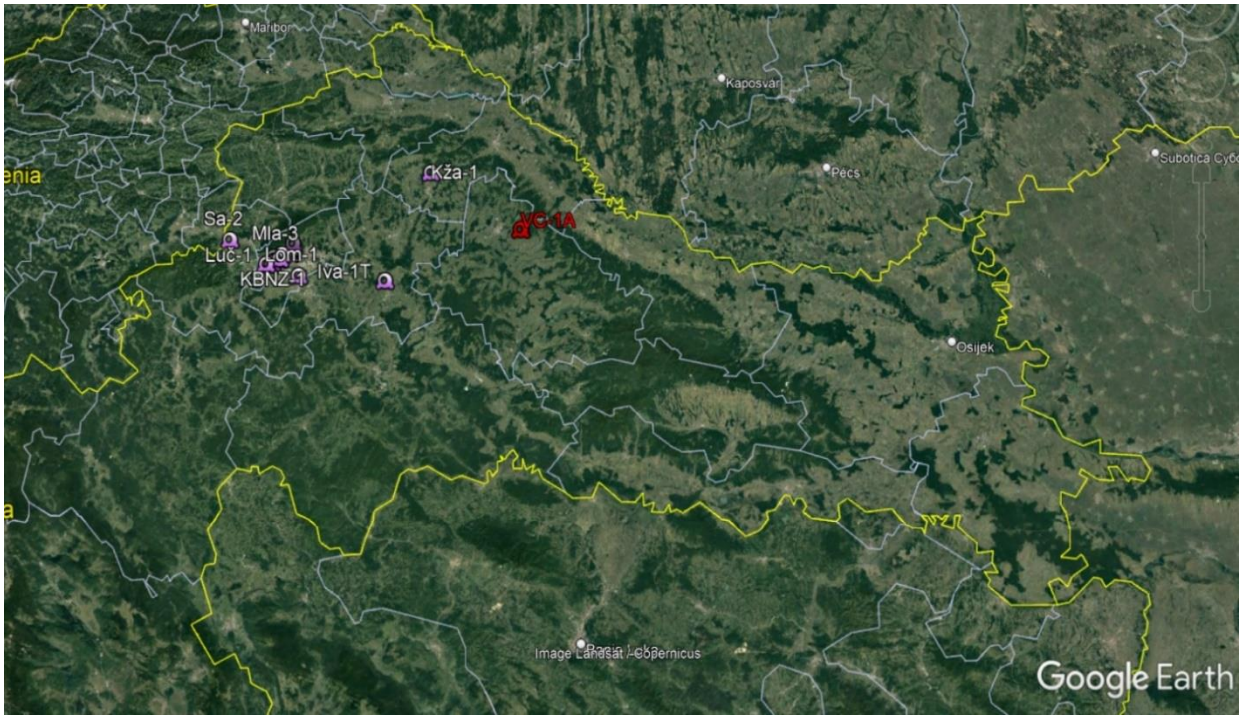


Slika 7-3. Prikaz analiziranih 260 bušotina na području Panonskog bazena

Ciglensko geotermalno tijelo površine 364,8 km^2 smješteno je u bjelovarskoj subdepresiji. Bušotinom VC-1A probušene su naslage mezozoika, srednjeg miocena i pliocena. Podlogu geotermalnog vodonosnika čine permski karbonati, geotermalni vodonosnik čine mezozojski karbonati, a tercijarne klastične stijene imaju izolirajuću ulogu. Izmjerena koncentracija litija u bušotini VC-1A odudara od ostalih vrijednosti i iznosi 39,4 mg/l. Prema prijašnjim navodima, protok bušotine VC-1A od 80 l/s bi zadovoljavao kriterij minimalnog protoka, no koncentracije litija su preniske za ekonomski isplativu proizvodnju.

Tablica 7-4. Popis bušotina sa zabilježenim koncentracijama litija

Bušotina	Lokacija	Koncentracija litija, mg/l	Geološka osnova
Iva-1T	Ivanić Grad	0.28	Pješčenjak
KBNZ-1	Klinička Bolnica Novi Zagreb	0.21	Litotamnijski vapnenac
KBNZ-1A	Klinička Bolnica Novi Zagreb	0.29	Litotamnijski vapnenac i vapnoviti pješčenjak
KBNZ-1B	Klinička Bolnica Novi Zagreb	0.24	Litotamnijski vapnenac i vapnenački lapor
KBNZ-2	Klinička Bolnica Novi Zagreb	0.71	Litotamnijski vapnenac
Kža-1	Križevčanka	0.65	Pijesci i pjeskoviti lapori
Lomnica-1	Lomnica	1.1	Litotamnijski vapnenac i šejl
Luč-1	Lučanka	0.13	Litotamnijski vapnenac i litavac-vapnena breča
Mla-3	Mladost	0.23	Litotamnijski vapnenac
Sa-2	Samobor	0.023	Miocenski litotamnijski vapnenci i dolomiti podloge tercijara
Šalt-1	Šalata	0.16	Vapnenac
Stu-1	Stupnik	0.4	Litotamnijski vapnenac
VC-1A	Velika Ciglena	39.4	Tamnosivi vapnenac, kalcitni pješčenjak i dolomitna breča



Slika 7-4. Prikaz bušotina sa zabilježenim koncentracijama litija na području Panonskog bazena

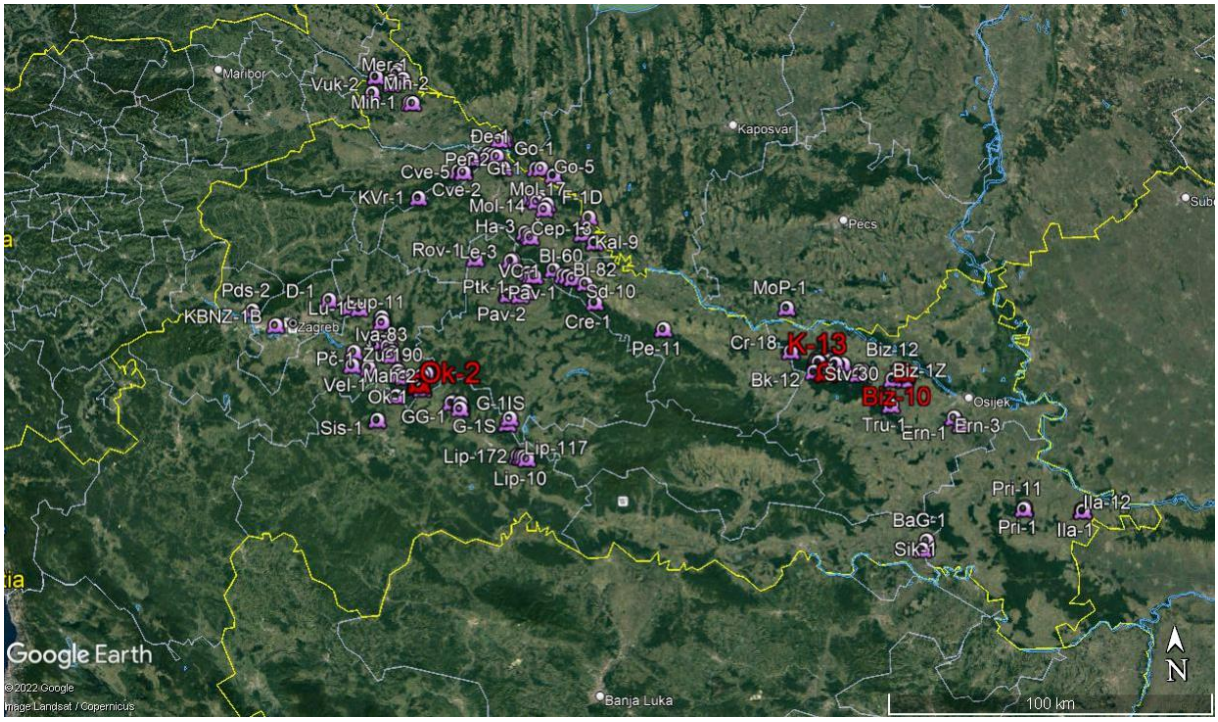
Osim litija, analizom su utvrđene i znatne koncentracije joda u podinskim akviferima. Jod je jedan od najmanje zastupljenih elemenata u sastavu Zemlje, no prisutan je gotovo svuda – u stijenama, tlu, vodi, životinjskim tkivima i hrani. Osim u prehrambenim proizvodima, jod se koristi i u medicini, poljoprivredi i industriji. Vodeća primjena joda je za proizvodnju kontrastnih sredstava u radiologiji jer njegova prisutnost može povećati kontrast između tkiva, organa i krvnih žila sa sličnom rendgenskom gustoćom. Jod se koristi i za proizvodnju farmaceutskih proizvoda, za toplinsku stabilizaciju najlona ili kao pokretač procesa u polimerizaciji plastike. Još jedna primjena koja povećava potražnju za jodom je u polarizirajućem filmu u LCD ekranima, gdje se jod koristi u obliku polijodida (I_3^- ili I_5^-).

Jod se nalazi u višim koncentracijama u mineralnim naslagama u podzemnim rasolinama. Svjetska potražnja za jodom je u porastu i premašuje 35 tisuća tona godišnje. Najveći dio potražnje za jodom (>95 %) zadovoljava se proizvodnjom iz slanih otopina u Japanu, SAD-u, Turkmenistanu, Azerbajdžanu i Indoneziji. Japanski jod nalazi se u rasolinama povezanim s plinskim bušotinama. Sastavi slojnih voda s nekoliko proizvodnih polja joda u Japanu pokazuju da se koncentracije joda kreću između 40-130 mg/l (Kaneko i Kaiho, 2015).

Od 260 bušotina u Panonskom bazenu koje su bile obuhvaćene ovom analizom, u 134 bušotine je zabilježena pojava joda. U većini bušotina koncentracija joda kreće se između 1-40 mg/l, dok su na tri lokacije izmjerene vrlo visoke koncentracije joda, od 120 mg/l do čak 250 mg/l u bušotini Biz-10. Malo niže, ali i dalje značajne koncentracije joda izmjerene su u još devet bušotina (40-65 mg/l) (Tablica 7-5.). Uspoređujući dostupne podatke za Japan i Hrvatsku, može se zaključiti da izmjerene koncentracije joda ostavljaju prostor za daljnje istraživanje i potencijalnu eksploataciju joda iz podinskih akvifera u Hrvatskoj.

Tablica 7-5. Popis bušotina s najvećim zabilježenim koncentracijama joda

Bušotina	Koncentracija joda, mg/l
Biz-10	250
K-13	187.4
Ok-2	120.8
Je-3DU	64
Je-1IS	55
Zb-4	48
Pre-3	45
Sis-1	45
Lu-1	43.3
Pč-2	42
Iva-82	40
Iva-83	40



Slika 7-5. Prikaz bušotina sa zabilježenim koncentracijama joda na području Panonskog bazena

8. ZAKLJUČAK

Zbog sve većih ambicija u postizanju klimatskih ciljeva i prelaska na niskougljične tehnologije, litij je trenutno jedan od najtraženijih minerala na svjetskom tržištu. Cijena litijevog karbonata u samo nekoliko mjeseci je skočila s 15 000 USD/t na preko 50 000 USD/t te se očekuje i daljnji rast cijena ako se potražnja za ovim mineralom neće moći zadovoljiti. Veliki naglasak se stavlja na kružno gospodarstvo čiji je prioritet smanjenje i ponovna upotreba materijala prije recikliranja, kao i razvoj inovativnih tehnologija poput ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida.

Ekstrakcija litija iz geotermalnih fluida ima brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode pridobivanja litija: učinkovitost izravne ekstrakcije litija dostiže i 90 %, proces traje kraće i ima znatno manji utjecaj na okoliš, a čistoća i visoka koncentracija proizvoda omogućavaju jednostavniju obradu. Razvijene su brojne metode izravne ekstrakcije litija iz rasolina, no one su još u procesu razvitka, stoga imaju svoje prednosti i mane. Također, kompanije koje ih razvijaju i usavršavaju, čuvaju detalje o navedenim tehnologijama kao poslovnu tajnu. Usporedbom projekta ekstrakcije litija iz geotermalnih fluida s konvencionalnim načinima proizvodnje litija, vidljivo je da bi takvi projekti mogli imati značajan utjecaj na europske zahtjeve za postizanje klimatske neutralnosti do 2050. godine. Osim nižih troškova, manje potrebe za vodom i iskorištavanjem zemljišta, najatraktivniji aspekt ovakvih projekata su planirane nulte emisije ugljikovog dioksida.

Prema dostupnim podacima za 260 analiziranih bušotina u Panonskom bazenu, vidljivo je da se litij pojavljuje na samo nekoliko lokacija te su i koncentracije litija vrlo niske, s iznimkom bušotine VC-1A gdje je izmjerena koncentracija iznosila 39,4 mg/l. Sadašnjom tehnologijom, ova koncentracija nije pogodna za ekonomski isplativu eksploataciju litija. Deset bušotina na području Zagreba i Zagrebačke županije u kojima se pojavljuje litij povezuje Zagrebački hidrotermalni akvifer. Općenito, svih 13 bušotina u kojima su izmjerene koncentracije litija povezuju naslage litotamnijskih vapenanca i pješčenjaka iz razdoblja tercijara. Osim litija, u 134 bušotine utvrđene su i znatne količine joda (do 250 mg/l), što može biti predmet novih istraživanja potencijalne eksploatacije joda iz podinskih akvifera. Kako bi se tek dokazao puni potencijal geotermalnog litija u svijetu i Europi, potrebno je provesti dodatna istraživanja. Unapređenjem postojeće tehnologije i smanjenjem troškova proizvodnje, vjerojatno je da će i ležišta s nižom koncentracijom litija i nižom temperaturom postati pogodna za razvoj novih projekata eksploatacije geotermalnog litija.

9. LITERATURA

1. AGENCIJA ZA UGLJIKOVODIKE, 2021b, Izvješće o radu za 2020. godinu
2. BP, 2021. Statistical review of World Energy, 70. izdanje
3. BRADLEY, D., STILLINGS, L., JASKULA, B., MUNK, L., MCCAULEY, A., 2017. Critical Mineral Resources of the United States – Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply, USGS.
4. ÇELIK, A., TOPÇU, G., ISIK, T., BABA, A., HORZUM, N., DEMIR, M., 2018. Investigation of Lithium Sorption Efficiency Using SWCNT Functionalized Electrospun Fiber Mats from the Hypersaline Geothermal Brine. Materials Science Forum, Vol. 915. 121-126.
5. CVJETKO BUBALO, M., RADOŠEVIĆ, K., RADOJČIĆ REDOVNIKOVIĆ, I., HALAMBEK, J., VORKAPIĆ-FURAČ, J., GAURINA SRČEK, V., 2014. Ionske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene. Kemija u industriji. 63 (5.-6.), 163-171.
6. DEKANIĆ, I., GOLUB, M., NUIĆ, J., RAJKOVIĆ, D., SAFTIĆ, B., SEČEN, J., VELIĆ, J., VRKLJAN, D., GALIĆ, I., KARASALIHOVIĆ SEDLAR, D., 2008. Strategija gospodarenja mineralnim sirovinama Republike Hrvatske, Zagreb.
7. EGEC, 2020. Geothermal Lithium in Europe.
8. EUROPSKA KOMISIJA, 2007. Zajednička strategija provedbe okvirne direktive o vodama (2000/60/EC). Vodič br. 15., Vodič o praćenju podzemnih voda. Ured za službene publikacije Europskih zajednica, Luksemburg.
9. EUROPSKA KOMISIJA, 2019. Komunikacija komisije Europskom parlamentu, Europskom vijeću, Vijeću, europskom gospodarskom i socijalnom odboru i odboru regija – Europski zeleni plan, Bruxelles.
10. FLEXER, V., BASPINEIRO, C. F., GALLI, C. I., 2018. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. Science of The Total Environment, 639, 1188-1204.
11. HRVATSKI GEOLOŠKI INSTITUT, 2020. Delineacija i karakterizacija tijela geotermalnih podzemnih voda u Republici Hrvatskoj. Broj 6/20, Zagreb.
12. HUND, K., LA PORTA, D., FABREGAS, T. P., LAING, T., DREXHAGE, J., 2020. Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition. World Bank Publications, Washington.

13. JURIŠIĆ, M., 2019. Krunski eteri, kriptandi i sferandi. Završni rad. Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Osijek.
14. KANEKO, N., KAIHO, T., 2015. Iodine production from natural gas brine. Institute for Geo-Resources and Environment, Geological Survey of Japan, Japan.
15. KESLER, S. E., GRUBER, P. W., MEDINA, P. A., KEOLEIAN, G. A., EVERSON, M. P., WALLINGTON, T. J., 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geology Reviews 48, 55-69.
16. KUREVIJA, T., VULIN, D., 2011. High Enthalpy Geothermal Potential of the Deep Gas Fields in Central Drava Basin, Croatia. Water Resources Management. 25. 3041-3052.
17. LI, L., DESHMANE, V. G., PARANTHAMAN, M. P., BHAVE, R., MOYER, B. A., HARRISON, S., 2018. Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review. Johnson Matthey Technology Review 62 (2). 161-176.
18. LI, X., MO, Y., QING, W., SHAO, S. TANG, C. Y., LI, J., 2019. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. Journal of Membrane Science 591. 117317.
19. MCKIBBEN, M. A., ELDERS, W.A., RAJU, A., 2021. Lithium and other geothermal mineral and energy resources beneath the Salton Sea, University of California.
20. MENG, F., MCNEICE, J., ZADEH, S. S., GHAHREMAN, A., 2021. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42:2, 123-141.
21. MUNDHENK, N., 2013. Corrosion and scaling in utilization of geothermal energy in the Upper Rhine graben. Karlsruher Instituts für Technologie, Karlsruhe.
22. MURODJON, S., YU, X., LI, M., DUO, J., DENG, T., 2020. Lithium Recovery from Brines Including Seawater, Salt Lake Brine, Underground Water and Geothermal Water. Thermodynamics and Energy Engineering.
23. PADWAL, N., PRAKASH, S. S., THAKKAR, S., DESHPANDE, T., 2018. Supported Liquid Membrane Technology: Advances and Review of its Applications. Indian Journal of Advances in Chemical Science. 6 (3): 118-129.
24. RHOADES, J. D., KANDIAH, A., MASHALI, A. M., 1992. The use of saline water for crop production. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rim.
25. STRINGFELLOW, W. T., DOBSON, P. F., 2021. Technology for Lithium Extraction in the Context of Hybrid Geothermal Power. PROCEEDINGS, 46th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering.

26. TABELIN, C. B., DALLAS, J., CASANOVA, S., PELECH, T., BOURNIVAL, G., SAYDAM, S., CANBULAT, I., 2021. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives. Minerals Engineering. 163, 10674.
27. THE POWER OF 3, 2016. Driving the future further – Everyman's guide to lithium production.
28. UNITED NATIONS, 1998. Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, New York.
29. UNITED NATIONS, 2016. Pariški sporazum, New York.
30. U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021. Mineral Commodity Summaries 2021, Reston, Virginia.
31. VAN HORN, A., AMAYA, A., HIGGINS, B., MUIR, J., SCHERER, J., PILKO, R., ROSS, M., 2020. New Opportunities and Applications for Closed-Loop Geothermal Energy Systems. GRC Transactions. Vol 44. 1123-1143.
32. WAN, R., 2011. Advanced Well Completion Engineering. 3. izdanje, Elsevier.

Web izvori:

33. AGENCIJA ZA UGLJIKOVODIKE, 2020. Dodijeljene dozvole, kreću novi geotermalni projekti u Slavoniji, Podravini i Međimurju.
URL: https://www.azu.hr/novosti-i-priop%C4%87enja/dodijeljene-dozvole-kre%C4%87u-novi-geotermalni-projekti-u-slavoniji-podravini-i-me%C4%91imurju/ (15.12.2021.)
34. AGENCIJA ZA UGLJIKOVODIKE, 2021a. Geoterme.
URL: https://www.azu.hr/geoterme/ (15.12.2021.)
35. BUSINESS WIRE, 2021. Global Lithium Compound Market (2021 to 2026) – Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecasts.
URL: https://www.businesswire.com/news/home/20210707005652/en/Global-Lithium-Compound-Market-2021-to-2026---Industry-Trends-Share-Size-Growth-Opportunity-and-Forecasts---ResearchAndMarkets.com (25.8.2021.)
36. CLEANTECHNICA, 2021. Using Direct Lithium Extraction To Secure U.S. Supplies.
URL: https://cleantechnica.com/2021/07/21/using-direct-lithium-extraction-to-secure-u-s-supplies/?amp&__twitter_impression=true (25.8.2021.)

37. CONTROLLED THERMAL RESOURCES, 2021.
URL: https://www.cthermal.com/ (15.12.2021.)
38. GEOSCIENCE, 2020. Lithium in Cornwall – The Full Story (Part 2).
URL: https://www.geoscience.co.uk/post/lithium-in-cornwall-the-full-story-part-2 (27.8.2021.)
39. IEA, 2020. Renewables 2020 Data Explorer.
URL: https://www.iea.org/articles/renewables-2020-data-explorer?mode=market&region=World&product=Geothermal (13.8.2021.)
40. IRENA, 2021. Geothermal energy.
URL: https://www.irena.org/geothermal (13.8.2021.)
41. NS ENERGY, 2021. Vulcan Lithium Project.
URL: https://www.nsenergybusiness.com/projects/vulcan-lithium-project/ (15.8.2021.)
42. OIL&GAS 360, 2021. Low-cost Lithium Extraction from Oil Brines May Power EVs and the Global Lithium Market.
URL: https://www.oilandgas360.com/low-cost-lithium-extraction-from-oil-brines-may-power-evs-and-the-global-lithium-market/# (13.8.2021.)
43. THINKGEOENERGY, 2021a. ThinkGeoEnergy's Top 10 Geothermal Countries 2020 – installed power generation capacity (MW_e).
URL: https://www.thinkgeoenergy.com/thinkgeoenergys-top-10-geothermal-countries-2020-installed-power-generation-capacity-mwe/ (17.8.2021.)
44. THINKGEOENERGY, 2021b. Geo40 secures $5.4m for geothermal lithium extraction pilot.
URL: https://www.thinkgeoenergy.com/geo40-secures-5-4m-for-geothermal-lithium-extraction-pilot/ (18.8.2021.)
45. THINKGEOENERGY, 2021c. Success in lithium extraction from geothermal brine, Alsace.
URL: https://www.thinkgeoenergy.com/success-in-lithium-extraction-from-geothermal-brine-alsace/ (18.8.2021.)
46. THINKGEOENERGY, 2021d. Vulcan Energy produces battery grade lithium from geothermal.
URL: https://www.thinkgeoenergy.com/vulcan-energy-produces-battery-grade-lithium-from-geothermal/ (13.12.2021.)
47. THINKGEOENERGY, 2022. ThinkGeoEnergy's Top 10 Geothermal Countries 2021 – installed power generation capacity (MW_e).

URL: https://www-thinkgeoenergy-com.cdn.ampproject.org/c/s/www.thinkgeoenergy.com/thinkgeoenergys-top-10-geothermal-countries-2021-installed-power-generation-capacity-mwe/amp/ (19.1.2022.)

48. TRADING ECONOMICS, 2022. Lithium.
URL: https://tradingeconomics.com/commodity/lithium (19.1.2022.)
49. VULCAN ENERGY, 2021. Zero Carbon Lithium.
URL: https://v-er.eu/zero-carbon-lithium/ (21.8.2021.)

IZJAVA

Ja, Tea Sabolić, izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno, služeći se navedenom literaturom, na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu i uz stručno vodstvo mentora prof. dr. sc. Tomislava Kurevije i komentorice dr.sc. Marije Macenić.

Tea Sabolić

KLASA: 602-01/22-01/8
URBROJ: 251-70-12-22-2
U Zagrebu, 04.02.2022.

Tea Sabolić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/8, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 13.01.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

PROIZVODNJA LITIJA IZ GEOTERMALNIH FLUIDA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Prof.dr.sc. Tomislav Kurevija nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentoricu Dr.sc. Marija Macenić.

Mentor:

(potpis)

Prof.dr.sc. Tomislav Kurevija

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Komentorica:

(potpis)

Dr.sc. Marija Macenić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje Pašić

(titula, ime i prezime)