Staklenički plinovi iz proizvodnog procesa dobivanja aluminija i mogućnosti njihova smanjenja

Brajenić, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:105175

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Petra Brajenić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Petra Brajenić

Staklenički plinovi iz proizvodnog procesa dobivanja aluminija i mogućnosti njihova smanjenja

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof.dr.sc. Ankica Rađenović, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - predsjednica
2. izv.prof.dr.sc. Natalija Dolić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - članica
3. izv.prof.dr.sc. Tamara Holjevac Grgurić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - članica
4. izv.prof.dr.sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - zamjenska članica

Sisak, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: Petra

PREZIME: Brajenić

MATIČNI BROJ: BE-3568/15

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj završni / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

Staklenički plinovi iz proizvodnog procesa dobivanja aluminija i mogućnosti njihova smanjenja

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 9. rujna 2019.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet
Aleja narodnih heroja 3; p.p.1; HR - 44103 Sisak
tel.: +385(0)44 533378; 533379; 533380; 533381
faks: +385(0)44 533378
e-mail: dekanat@simet.hr; url: www.simet.unizg.hr

Zahvala

Zahvaljujem mentorici izv.prof.dr.sc. Nataliji Dolić na strpljenju, uloženom vremenu, trudu, pomoći te savjetima u izradi ovog rada.

Veliko hvala mojim roditeljima i bratu na podršci, povjerenju i riječima ohrabrenja za vrijeme studija. Također, hvala svim prijateljima koji su bili uz mene za vrijeme studija kao i izrade ovog rada.

SAŽETAK

U ovom radu prikazan je pregled emisija stakleničkih plinova koji nastaju proizvodnjom primarnog aluminija te potencijalne mogućnosti za njihovo smanjenje. Stakleнički plinovi imaju veliki utjecaj na zdravlje ljudi i cjelokupni okoliš te im se iz tog razloga posvećuje velika pažnja. Uz emisije stakleničkih plinova ugljikovog (IV) oksida (CO_2) i perfluorougljika, PFC (CF_4, C_2F_6) za vrijeme proizvodnje primarnog aluminija nastaju druge onečišćujuće tvari poput crvenog mulja, prašine te plinova, kao što su fluoridi, sumporovi, dušikovi oksidi i mnogi drugi. Najveće količine emisija stakleničkih plinova nastaju prilikom elektrolitičke redukcije glinice što uvelike ovisi o vrsti tehnologije koja se upotrebljava. Tehnologije se dijele s obzirom na vrstu anode koja se upotrebljava kao i prema načinu na koji se glinica dodaje u ćeliju. Primarna emisija koja nastaje prilikom elektrolitičke redukcije je CO_2, nakon čega slijede emisije PFC. Emisije CO_2 nastaju kao posljedica potrošnje ugljičnih anoda te kao posljedica reakcije između ugljičnih anoda, glinice i taline kriolita za vrijeme elektrolitičke redukcije. Emisije PFC nastaju kao posljedica poremećaja u radu elektrolitičke ćelije (tzv. anodni efekt). Prilikom rada elektrolitičke ćelije u normalnim uvjetima emisije, PFC se emitiraju u nemjerljivim količinama. Kako bi se količine spomenutih emisija mogle smanjiti upotrebljavaju se neke od mogućnosti smanjenja stakleničkih plinova, kao i kontrola njihovog ispuštanja.

Ključne riječi: stakleнički plinovi, aluminij, primarna proizvodnja, mogućnosti smanjenja emisija

GREENHOUSES GASES FROM THE PROCESS OF ALUMINIUM PRODUCTION AND THE POSSIBILITIES OF THEIR REDUCTION

ABSTRACT

This paper gives an overview of green-house emissions created during the production of primary aluminium and different possibilities of their reduction. Greenhouses gasses have a major impact on human health and the environment and therefore deserve great attention. In addition to the greenhouse gas emissions of carbon (IV) oxide (CO_2) and perfluorocarbon ,PFC (CF_4, C_2F_6), other pollutants such as red mud, dust and gases, such as fluorides, sulfur, nitrogen oxides and many others, are produced during the production of primary aluminum. During the process of electrolytic reduction of alumina largest amount of greenhouse gases are released, which depends on the technology being used. The technologies available can be divided based on the type of anode used in the process, as well as the method of adding alumina to the reaction cell. The primary emission during electrolytic reduction is CO_2, after which perfluorocarbons follow. CO_2 emissions are a product of carbon anodes consumption and a consequence of reactions between the anodes, alumina and cryolite melt during the electrolytic reduction. PFC emissions are a product of disturbances in the operation of electrolytic cell, the so-called anode effect. During normal workflow amount of perfluorocarbon are released in non-traceable amounts. In order to reduce the amounts of the aforementioned emissions, some of the possibilities of reducing greenhouse gases, as well as the control of their discharge, are used.

Key words: greenhouse gases, aluminium, primary production, emission reduction possibility

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. POVIJESNI PREGLED 2
3. PROBLEM GLOBALNOG ZATOPLJENJA 3
4. STAKLENIČKI PLINOVI 5
4.1. Relativni staklenički potencijl i ekvivalntne emisije CO_2 6
5. PROIZVODNJA ALUMINIJA I NASTALE ONEČIŠĆUJUČE TVARI 8
5.1. Prednosti korištenja aluminija 9
5.2. Proizvodnja aluminija 10
5.2.1. Proizvodnja glinice 10
5.2.2. Elektrolitička redukcija 11
5.2.2.1. Vrste anoda 12
5.2.2.1.1. Predpečene anode 12
5.2.2.1.2. Söderberg anode 14
5.2.2.2. Anodni plinovi 15
5.2.2.3. Anodni efekt 15
5.2.2.4. Emisije u zrak pri proizvodnji anoda 15
5.2.3. Rafinacija 16
5.2.4. Lijevanje 16
6. STAKLENIČKI PLINOVI NASTALI PRILIKOM PROIZVODNJE ALUMINIJA 17
6.1. Ugljikov (IV) oksid 18
6.2. Perfluorouljici 20
6.3. Ostale emisije 23
6.3.1. Fluoridi 23
6.3.2. Katran i policiklički aromatski ugljikovodici 24
6.3.3. Sumporov (IV) oksid i ostali spojevi sumpora 25
6.3.4. Dušikovi oksidi 25
7. MOGUĆNOSTI SMANJENJA STAKLENIČKIH PLINOVA 25
7.1. Poboljšanje Hall-Heroultovog procesa 25
7.2. Poboljšanje Bayerovog postupka 27
7.3.Recikliranje 27
7.4. Alternative Hall-Heroultovom procesu 27
7.5. Alternativni izvori energije 27
8. EMISIJE STAKLENIČKIH PLINOVA ZA REPUBLIKU HRVATSKU 27
9. ZAKLJUČAK 28
10. LITERATURA 30
ŽIVOTOPIS 34

1. UVOD

Kroz posljednja dva stoljeća dolazi do znatnog onečišćenja okoliša pri čemu se smatra da su osnovni izvori onečišćenja zraka antropogeni, točnije oni izvori za koje je zaslužan čovjek i njegove djelatnosti kao što je industrija. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća zbog sve više slučajeva oboljenja ljudi, biljaka i životinja počinje se posvećivati sve veća pažnja okolišu. Također, zbog onečišćenja zraka i sve češćeg spominjanja globalnog zatopljenja i neprimjerenih vremenskih uvjeta donesen je Kyotski protokol o smanjenju emisija koje se emitiraju u zrak, posebice stakleničkih plinova. Sve češće se spominje i efekt staklenika koji je do određene mjere potreban za normalan život na Zemlji jer zagrijava njenu površinu.

Aluminij se smatra „dobrim“ metalom jer ima malu gustoću čime se svrstava u grupu lakih metala što mu, zajedno sa širokom paletom njegovih legura, omogućuje široku primjernu. Također, smatra se ekološkim zbog mogućnosti recikliranja što s jedne strane smanjuje količine otpada, ali i predstavlja veliku uštedu resursa i smanjenje potrošnje energije pri njegovoj proizvodnji iz prirodnih resursa.

Industrija aluminija je veliki onečišćivač okoliša jer proizvodnjom primarnog aluminija dolazi do nastanka mnogih onečišćujućih tvari u svim segmentima proizvodnje (od vađenja rude do konačnog oblikovanja proizvoda).

Najznačajnija nastala onečišćujuća tvar je crveni mulj, ostatak pri dobivanju glinice iz boksita, koji zbog zaostalih spojeva u svom sastavu i svoje lužnatosti predstavlja prijetnju okolišu. Uz crveni mulj vrlo su značajne i emisije stakleničkih plinova te prašina. Najveće količine emisija stakleničkih plinova nastaju prilikom elektrolitičke redukcije glinice što uvelike ovisi o vrsti anoda i tehnologiji koja se upotrebljava.

S obzirom na to da su staklenički plinovi štetni za cjelokupni okoliš njihove se emisije kontinuirano prate i kontroliraju kako bi se mogli provoditi proračuni kojima se mogu utvrditi približne količine emisija stakleničkih plinova kao i mogućnosti njihovog predviđanja.

Da bi se smanjila količina emisija stakleničkih plinova predlažu se neke od mogućnosti njihovog smanjenja emisija, kao što su: nove tehnologije/alternative Hall-Heroultovog i Bayerovog postupka, mogućnosti recikliranja te upotreba alternativnih izvora energije.

2. POVIJESNI PREGLED

Industrijska proizvodnja se počela razvijati u drugoj polovici 18. stoljeća nakon Prve industrijske revolucije te je time započeo i čovjekov negativan utjecaj na okoliš. S obzirom na to da je danas svjetska industrijska proizvodnja u porastu, na taj način raste i negativan utjecaj čovjeka, točnije onečišćenje okoliša. Pozornost onečišćenju zraka počela se posvećivati 70-ih godina prošlog stoljeća iz razloga povećanja stakleničkih plinova u atmosferi te sve češćeg spominjanja globalnog zatopljenja. Industrijski sektor i energetika danas imaju najveći utjecaj na okoliš. Nakon probuđene svijesti o zaštiti okoliša mnoge su zemlje svijeta počele s pokušajima smanjenja štetnih emisija [1, 2].

Nakon 1972. i konferencije održane u Stockholmu, 1979. održana je Prva svjetska konferencija o klimi u Ženevi što se smatra službenim početkom međunarodne klimatske politike. Na spomenutoj konferenciji usvojen je Svjetski klimatski program (*eng*. World Climatic Programe) [3].

Okvirna konvencija Ujedinjenih naroda o promjeni klime, UNFCCC (*eng.* United Nations Framework Convention on Climate Change) glavni je međunarodni sporazum o klimatskoj politici. To je jedna od konvencija donesenih na Globalnom samitu (*eng.* The Earth Summit) održanog 1992. u Rio de Janeiru [1, 2, 4]. Do danas ju je ratificiralo 195 zemalja.

Temeljna misao vodilja Konvencije je *„… uspostaviti stabilizaciju koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi na razini koja će spriječiti opasno antropogeno uplitanje u klimatski sustav. Takav nivo trebalo bi postići u vremenskom roku koji je dovoljan da se ekosustavima omogući prirodno adaptiranje na promjenu klime, da se osigura da proizvodnja hrane ne bude ugrožena i da se omogući daljnji gospodarski razvoj na održivi način"* [2, 5].

Osnovna načela zaštite i očuvanja okoliša Konvencije iz Rija na kojima države moraju zasnivati buduće odluke i programe, uzimajući u obzir djelovanje društveno - gospodarskog razvoja na okoliš su: načelo prevencije, načelo opreza i načelo „onečišćivač plaća". Međunarodni ugovori posvećeni zaštiti i očuvanju okoliša promiču načelo prevencije kroz propisivanje obveza procjene utjecaja na okoliš te kroz kontinuirano promatranje i praćenje stupnja onečišćenja tj. monitoring. U Deklaraciji iz Rija istaknuto je još jedno važno načelo - načelo zajedničke, no diferencirane odgovornosti država. U skladu s tim načelom udio u degradaciji okoliša razvijenih zemalja i zemalja u razvoju se razlikuje za svaku pojedinu državu, što se treba odraziti i u obvezama svake od tih kategorija država [2, 4].

Sredinom 1990-ih potpisnice UNFCCC-a uvidjele su da su potrebne strože odredbe kako bi se smanjile emisije [1, 6]. Također su 11. prosinca 1997. dogovorile Kyotski protokol, kojim su uvedeni pravno obvezujući ciljevi smanjenja emisija za razvijene zemlje. Države potpisnice Kyotskog protokola obvezale su se u razdoblju od 2008. - 2012. smanjiti emisije stakleničkih plinova na 5 % ispod razine emisije referentne 1990. koja je postavljena kao bazna [3].

Kyotski protokol je stupio na snagu 16. veljače 2005. nakon što ga je ratificiralo 55 država Priloga I UNFCCC [7], a čija emisija ukupno prelazi 55 % emisije država Priloga I [2]. Najveći onečišćivači prema Kyotskom protokolu iz 1990. su Sjedinjene Američke Države, Rusija, Japan, Njemačka i Ujedinjeno Kraljevstvo. Sjedinjene Američke Države se smatraju najvećim onečišćivačem s udjelom od 36,1 % u ukupnim emisijama. Zemlje koje su ratificirale Kyotski protokol dužne su održavati redovitu komunikaciju te dostavljati izvješća o emisijama obuhvaćenim Protokolom nadležnim tijelima Ujedinjenih Naroda, UN (*eng.* United Nations) [1].

Republika Hrvatska potpisala je Kyotski protokol 11. ožujka 1999. kao 78. potpisnica, ali ga zbog pregovora oko bazne godine nije ratificirala do 2007. *„Na 12. Konferenciji država stranaka Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime te 2. Konferenciji država stranaka Kyotskog protokola, Hrvatskoj su priznate i uvažene posebne okolnosti u kojima je bila 1990. godine te je odobrena dodatna emisija ugljikovog (IV) oksida u baznoj godini od 3,5 mil. t, za što je uvećana temeljna kvota od 31,7 mil. t"* [2].

Emisije koje su uključene u Kyotski protokol su emisije 6 stakleničkih plinova [2]:

- ugljikov (IV) oksid (CO_2),
- metan (CH_4),
- dušikov (I) oksid (N_2O),
- perfluorougljici (PFC),
- hidrofluorougljici (HFC),
- sumporov (VI) fluorid (SF_6).

Drugo obvezujuće razdoblje Kyotskog protokola (1. siječanj 2013. do 2020.) obuhvaćeno je Izmjenom iz Dohe kojom su zemlje sudionice (38 razvijenih zemalja uključujući države članice EU) dužne smanjiti emisije najmanje za 18 % od razina iz 1990. Odluka kojom se Europskoj uniji omogućuje ratifikacija Izmjene iz Dohe donesena je 13. srpnja 2015. i time se Europsku uniju obavezuje na smanjenje emisija za 20 % od onih iz 1990. [4].

Kyotski protokol se danas odnosi na otprilike 14 % svjetskih emisija što se smatra najvećim njegovim nedostatkom. Posljedica toga je što u drugom obvezujućem razdoblju ne sudjeluju jedne od najrazvijenijih zemalja svijeta (Rusija, Japan i Novi Zeland), Kanada se povukla prije isteka prvog obvezujućeg razdoblja, a Sjedinjene Američke Države nikada nisu ni potpisale Kyotski protokol [4].

Sljedeće razdoblje vezano uz klimatske promjene povezuje se s Konferencijom o klimi u Parizu koja je održana krajem 2015., gdje je postignut novi globalni sporazum o klimatskim promjenama. Pariški sporazum je stupio na snagu 4. studenog 2016. [4]. Glavni cilj Pariškog sporazuma je jačanje globalne svijesti o opasnosti klimatskih promjena tako da se povećanje globalne temperature u ovom stoljeću zadrži znatno ispod 2 °C u odnosu na predindustrijsku razinu [8].

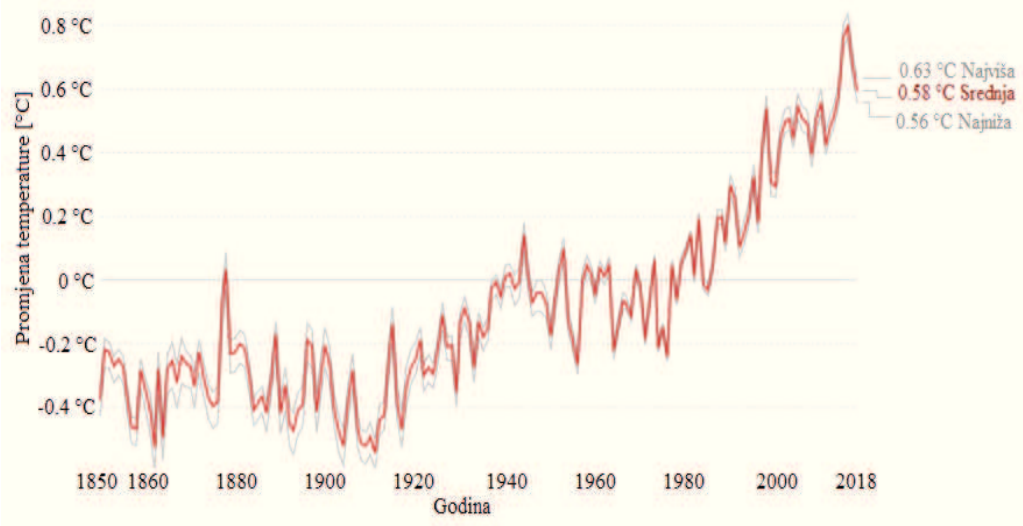
3. PROBLEM GLOBALNOG ZATOPLJENJA

Do promjena unutar klimatskog sustava dolazi zbog prirodnih procesa, ali i zbog djelovanja čovjeka. Takve promjene u klimatskom sustavu nazivaju se globalno zatopljenje što se može jednostavno definirati kao promjena prosječne temperature Zemlje. Globalno zatopljenje je vrlo teško predvidjeti i procijeniti jer ovisi o mnogim pojavama u atmosferi, oceanima i morima te kopnenim sustavima [9]. Jedan od glavnih prirodnih procesa je Sunčevo zračenje.

Međuvladino tijelo o klimatskim promjenama, IPCC (*eng*. International Panel on Climate Change) izradilo je model mogućih budućih klimatskih scenarija u kojem Sunčeva aktivnost nema značajnog utjecaja na temperaturne promjene u posljednjih 40 do 50 godina. Također je procijenjeno da su klimatske promjene uzrokovane stakleničkim plinovima u razdoblju 1750. - 2000. osam puta veće od onih uzrokovanih Sunčevom aktivnošću [1]. Što se

tiče pretpostavke povećanja temperature do 2100. godine, najoptimističnija prognoza je povećanje temperature za 1 °C, a najpesimističnija je 5 °C [9].

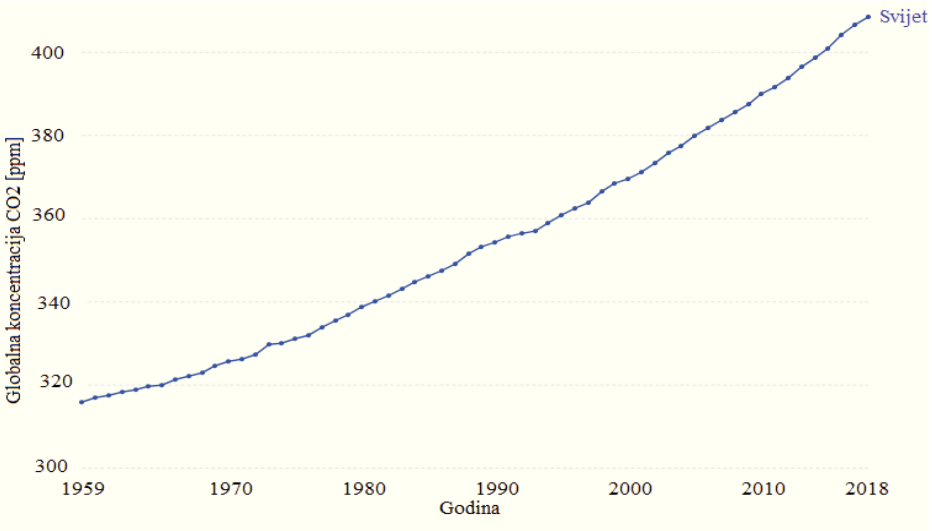
Instrumentalna mjerenja temperature započela su 1860. godine, dok je 1979. započelo satelitsko mjerenje temperature [1]. Na slici 1 prikazana je globalna prosječna promjena temperature kopno-more u razdoblju od 1850. - 2018. gdje se može primijetiti njezin uzastopni porast, što se može smatrati posljedicom globalnog zatopljenja [10].



Slika 1. Globalna prosječna promjena temperature kopno-more u razdoblju 1850. - 2018. [10]

Glavnim uzrokom globalnog zatopljena smatra se djelovanje čovjeka (antropogena aktivnost) točnije povećanje količine emisija stakleničkih plinova (posebice CO_2), nastalih kao posljedica korištenja fosilnih goriva u prometu, proizvodnji energije i industrijskim procesima, krčenja šuma, poljoprivrednih aktivnosti te svih drugih aktivnosti koje dovode do nastanka efekta staklenika [1]. Spomenuti efekt staklenika nastaje prilikom propuštanja vidljivog spektra Sunčeva zračenja kroz atmosferu pri čemu apsorbira toplinsko infracrveno zračenje dugih valnih duljina koje zrači sama atmosfera i Zemljina površina. Infracrveno zračenje emitirano sa Zemljine površine u atmosferu se apsorbira u stakleničkim plinovima, dok se manji dio vraća u Svemir [1]. Efekt staklenika nema negativno značenje u svim slučajevima. Kada ne bi bilo stakleničkih plinova u atmosferi na Zemljinoj površini temperatura bi bila i do 30 °C niža [11].

Globalne koncentracije emisija CO_2 u atmosferi kroz povijest konstantno su u porastu (Slika 2). Koncentracija emisija CO_2 1959. godine iznosila je 315,97 ppm što je i najmanja zabilježena koncentracija, dok je 2018. iznosila 408,52 ppm. Kao prag koji je prekoračen 2015. postavljeno je 400 ppm, što se smatra najvišom koncentracijom u posljednjih tri milijuna godina te je iz tog razloga bila potrebna hitna stabilizacija, čak i značajno smanjenje koncentracije emisija CO_2. Smanjenje emisija CO_2 bit će vrlo teško i zahtjevno zbog dugog životnog vijeka plina u atmosferi. Kada bi se CO_2 prestao emitirati danas, bilo bi potrebno i nekoliko stotina godina prije nego bi se većina njegovih antropogenih emisija uklonila iz atmosfere [10].



Slika 2. Grafički prikaz globalne koncentracije CO_2 u svijetu [10]

Jednom od posljedica globalnog zatopljenja smatra se i promjena klime zbog čega dolazi do globalnog povećanja temperature, a time i do topljenja ledenjaka i povećanja razine svjetskih mora te negativnih vremenskih promjena [1]. Također se posljedicom globalnog zatopljenja smatra i izumiranje pojedinih biljnih i životinjskih vrsta. Posljedice ne moraju nužno biti negativne; u nekim dijelovima svijeta promjena klime imat će pozitivni utjecaj, dok će u nekim imati vrlo negativan, npr. nestat će mnogi otoci zbog naglog porasta razine mora i oceana [12].

U časopisu *Građevinar* [13] autor prof. emer. dr. sc. Ognjen Bonacci navodi sljedeće stajalište o globalnom zatopljenju i povećanju koncentracije CO_2: *„Nesumnjivo je da povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi pridonosi globalnom zagrijavanju. Problem je što ne postoji konsenzus oko toga što uzrokuje povećanje njegove koncentracije. Za neke znanstvenike to je kombinacija periodičnih varijacija orbite Zemlje i njezine osi rotacije kao i drugi, nazovimo ih, prirodni procesi dok je za druge za to u najvećoj mjeri odgovoran čovjek svojim radom u posljednja dva stoljeća“*.

4. STAKLENIČKI PLINOVI

Staklenički plinovi se mogu definirati kao sve plinovite tvari u atmosferi koje imaju sposobnost apsorpcije infracrvenog zračenja reflektiranog od površine Zemlje te tako pridonose tzv. efektu staklenika [1]. Općenita podjela stakleničkih plinova je na prirodne i sintetičke.

Prirodni staklenički plinovi su obično oni koji se bez direktnog utjecaja čovjeka nalaze u atmosferi, a to su: vodena para (H_2O), ozon (O_3), CO_2, CH_4 te N_2O.

Sintetički staklenički plinovi su oni koji se ne pojavljuju u prirodi prirodnim procesom (ili se pojavljuju u zanemarivo malim količinama) najčešći su: klorofluorougljici (CFC), HFC, PFC te SF_6.

Osim prethodne podjele staklenički plinovi se mogu podijeliti na plinove koji doprinose efektu staklenika i plinove koji uz to što doprinose efektu staklenika još i oštećuju i ozonski omotač. Plinovi koji doprinose efektu staklenika su: CO_2, CH_4, N_2O, ugljikov (IV) fluorid (CF_4), heksafluoroetan (C_2F_6), SF_6 te HFC. Plinovi koji uz to što doprinose efektu

staklenika još oštećuju ozonski omotač su: klorofluorougljici (CFC, kao npr. $CFCl_3$, CF_2Cl_2, $CClF_3$, $C_2F_3Cl_3$, $C_2F_4Cl_2$, C_2F_5Cl), ugljikov (IV) klorid (CCl_4), metilni kloroform (CH_3CCl_3), klorofluorougljikovodici (HCFC: $C_2H_3FCl_2$, $C_2H_3F_2Cl$), haloni ($CClF_2Br$, CF_3Br) [1]. Također efektu staklenika doprinose i vodena para te troposferski ozon, ali nisu obuhvaćeni međunarodnim sporazumima zbog kratkog vremena zadržavanja u atmosferi.

4.1. Relativni stakleнički potencijal i ekvivalentne emisije CO_2

Kako bi se utvrdilo koliko koji plin doprinosi efektu staklenika utvrđuje se njegov relativni stakleнički potencijal, GWP (*eng.* Global Warming Potential). Relativni stakleнički potencijal ovisi o količini apsorbirane toplinske energije u molekuli u odnosu na molekulu CO_2, kao i o vremenu koliko se ta molekula zadržava u atmosferi u odnosu na molekulu CO_2. Relativni stakleнički potencijal je dodijeljen svakom stakleničkom plinu i on opisuje djelovanje određenog stakleničkog plina na klimatske promjene u odnosu na CO_2. Kao referentni plin postavljen je CO_2 i njegov relativni stakleнički potencijal iznosi GWP (CO_2) = 1. Relativni stakleнički potencijal ovisi o vremenskom razdoblju procjene, atmosferskom životnom vijeku, kao i o sposobnosti nekog plina da apsorbira sunčevo infracrveno zračenje [1, 11].

Uobičajena vremenska razdoblja za koja se računa GWP su 20, 100 i 500 godina, ali je obavezno navesti za koje je vremensko razdoblje određen [10, 14]. Razlog tome je što plinovi imaju relativno kratak životni vijek u atmosferi te je njihov doprinos globalnom zatopljenju u dužem vremenskom razdoblju gotovo nezamjetan, poput npr. 500 godina (Tablica 1). U kraćem vremenskom razmaku, npr. 20 godina, njihov doprinos globalnom zatopljenju je veći.

Tablica 1. Najčešći stakleнički plinovi i njihovi statistički podatci [11, 15-20]

Staklenički plin	Koncentracija prije industrijske revolucije	Koncentracija nakon industrijske revolucije	Godine u atmosferi	Izvori	Relativni stakleнički potencijal GWP-100		
					SAR (1995.)	AR4 (2007.)	AR5 (2014.)
CO_2	280	358 ppmv	50-200	fosilna goriva, sjeća šuma	1	1	1
CH_4	700	1720 ppmv	12-17	fosilna goriva, poljoprivreda, proizvodnja energije, otpad	21	25	28
N_2O	275	312 ppmv	120-150	poljoprivreda, industrijski procesi	310	398	265
CFC	0	503 pptv	102	tekuća rashladna sredstva	3800-4800	4750-7370	4660-7670
PFC-CF_4	0	110 pptv	50000	proizvodnja aluminija	6500	7390	6630
SF_6	0	72 pptv	1000	proizvodnja magnezija	23900	22800	23500

Koncentracije su izražene u ppmv (*eng*. parts per million by volume), (ppmv = 10^{-4} %) i ppmt (*eng*. parts per trillion by volume (pptv = 10^{-10} %).

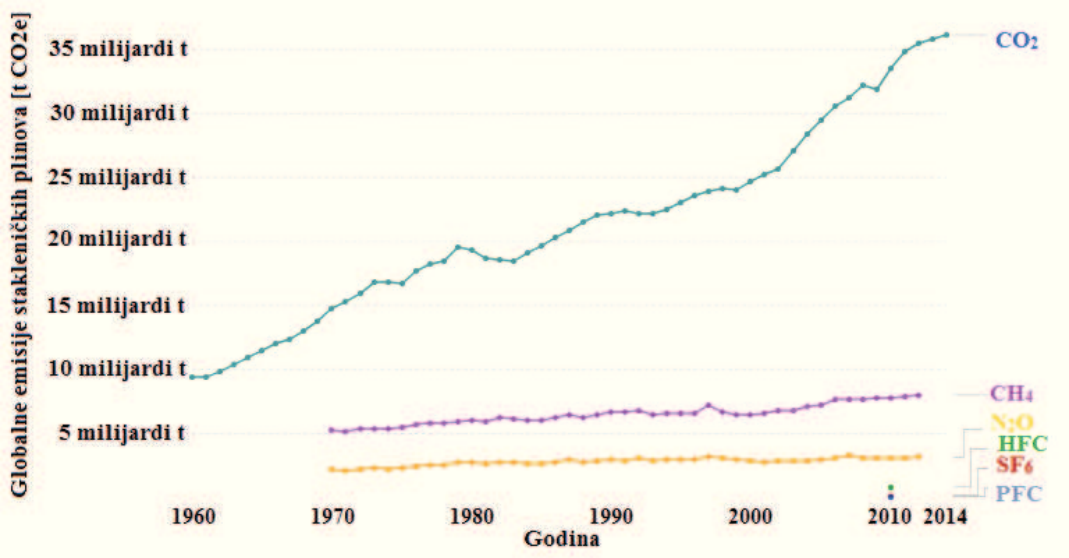
Vrijednosti relativnog stakleničkog potencijala se upotrebljavaju strogo radi usporedbe utjecaja stakleničkih plinova u odnosu na CO_2 u istom vremenskom razdoblju. Najčešće korišteno vremensko razdoblje je 100 godina, gdje se relativni staklenički potencijal mjeri kao utjecaj relativnog zagrijavanja molekule ili jedinične mase stakleničkog plina u odnosu na CO_2 u razdoblju od 100 godina [10, 15].

U okviru Kyotskog protokola kao jedinica mjere za količinu emisije, koristi se tona CO_2, [tCO_2]. S obzirom na veliku količinu emisija, radi brže kontrole i lakše usporedbe emisija, kao jedinica mjere se koristi mil. t CO_2, [$MtCO_2$]. Radi moguće usporedbe emisija stakleničkih plinova iskazuje se kao ekvivalentna emisija CO_2 (CO_{2e}, $CO_{2\text{-}eq}$). Jedna tona ekvivalentne emisije CO_2 predstavlja jedinicu mjere emisije bilo kojeg stakleničkog plina. Ekvivalentne količine stakleničkih plinova dobivaju se kao umnožak mase stakleničkog plina s njegovim GWP za određeno vremensko razdoblje [1, 10, 14, 15]:

$$CO_{2e} = masa\ (stakleničkog\ plina) \cdot GWP\ (stakleničkog\ plina) \quad (1)$$

U tablici 1 da je pregled najčešćih stakleničkih plinova u Zemljinoj atmosferi. Moguće je primijetiti promjenu koncentracije plinova prije i nakon industrijske revolucije pri čemu je kod nekih plinova moguće primijetiti drastične promjene. Također se može vidjeti podatak o zadržavanju tih spojeva u atmosferi prije njihove razgradnje, gdje je važno spomenuti kako se CH_4 zadržava najkraće dok se perfluorougljici (s posebnim osvrtom na CF_4) zadržavaju najduže. Moguće je vidjeti i relativni staklenički potencijal za razdoblje od 100 godina, GWP-100 za 1995., 2007. i 2014. [16]. Vrijednosti AR5 su najnovije (2014.), ali se ponekad koriste za svrhu izvještavanja i drugo SAR (1995.) i četvrto AR4 (2007.) izvješće o procjeni [17 - 19]. Preporučuje se korištenje najnovijih AR5 vrijednosti.

Različiti plinovi imaju različit doprinos ukupnim emisijama stakleničkih plinova (Slika 3). Emisije plinova su iskazane u CO_{2e} vrijednostima u odnosu na njihov GWP. Moguće je primijetiti kako CO_2 čini tri četvrtine ukupnih emisija stakleničkih plinova. Iza CO_2, najvažniji staklenički plinovi su CH_4 i N_2O sa 17 %, odnosno 7 % ukupnih emisija. HFC, PFC i SF_6 poznati su pod nazivom „F-plinovi“. Bez obzira na to što imaju visoki relativni staklenički potencijal emitiraju se u vrlo malim količinama te s toga čine samo mali doprinos ukupnom zagrijavanju [10].



Slika 3. Globalne emisije stakleničkih plinova prikazane u tCO_2e za razdoblje 1960. - 2014. [10]

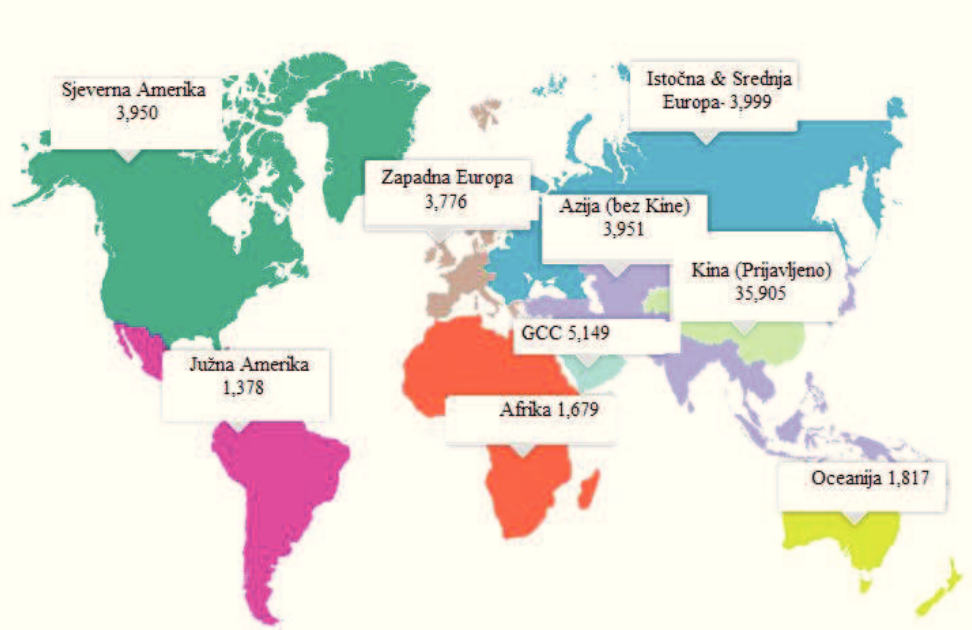
5. PROIZVODNJA ALUMINIJA I NASTALE ONEČIŠĆUJUĆE TVARI

Aluminij je metal koji je po rasprostranjenosti u litosferi prvi od svih metala, a treći element iza kisika i silicija. Talište aluminija je 660 °C, a vrelište 2519 °C. Aluminij je metal srebrno bijele boje, prilikom izloženosti zraku prevlači se oksidnim slojem koji služi kao zaštita od korozije. U prirodi se ne nalazi u elementarnom stanju već u obliku spojeva sa kisikom, silicijem i sumporom. Ruda koja se najčešće upotrebljava za proizvodnju primarnog aluminija je boksit. Boksit sadrži 15 - 25 % aluminija, dok je ostatak jalovina (glina) te primjese drugih metala [21, 22]. Važno je spomenuti kako se aluminij može proizvoditi i primarnim i sekundarnim procesom. Sekundarni proces podrazumijeva proces recikliranja što je ključno za održivi razvoj zbog ograničenih resursa za primarnu proizvodnju aluminija. Recikliranje omogućava očuvanje resursa i smanjenje otpada te se smatra jednim od najefikasnijih mogućnosti smanjenja stakleničkih plinova. Aluminij je izvrsni materijal za recikliranje jer se može više puta reciklirati bez gubitka količine i mase, čini udio od oko 30 % ukupne proizvodnje aluminija te bilježi daljnji porast od približno 4 % godišnje [23, 24]. Za recikliranje aluminija potrebno je samo 5 - 10 % energije u usporedbi s procesom primarne proizvodnje. S obzirom na to da proizvodi od aluminija imaju dugi vijek trajanja reciklira se tek 20 - 25 % aluminija dok se ostatak dobiva primarnom proizvodnjom. Slika 4 prikazuje životni ciklus aluminija [22].



Slika 4. Životni ciklus aluminija [22]

Što se tiče primarne proizvodnje aluminija u svijetu, najveći je proizvođač Kina. Od siječnja do prosinca 2017. u svijetu je ukupno proizvedeno približno 64,4 mil. t aluminija, od čega je približno 35,9 mil. t proizvela Kina, što je više od 50 % ukupne proizvodnje. Navedeni podaci se odnose na prijavljenu proizvodnju Međunarodnom institutu za aluminij, IAI (*eng.* International Aluminium Institute), dok se procjenjuje da nije prijavljeno oko 1,8 mil. t proizvedenog primarnog aluminija. Podaci za količinu proizvedenog aluminija u svijetu za 2017. godinu prikazani su na slici 5 [25].



Slika 5. Pokazatelj ukupne proizvodnje primarnog aluminija u 2017. [mil. t.] [25]
GCC (Gulf Cooperation Council): Bahrein, Oman, Katar, Saudijska Arabija, Ujedinjeni Arapski Emirati

5.1. Prednosti korištenja aluminija

Aluminij i njegove legure imaju široku primjenu, a razlog tome je mala gustoća, dobre mehaničke osobine, visoka električna i toplinska vodljivost te otpornost na koroziju [26, 27]. Aluminij se najčešće koristi u građevinarstvu, elektrotehnici, aeronautici, transportu, prehrambenoj industriji za ambalažu i u mnogim drugim djelatnostima [28]. Najčešće prednosti pri korištenju aluminijskih proizvoda su [22]:

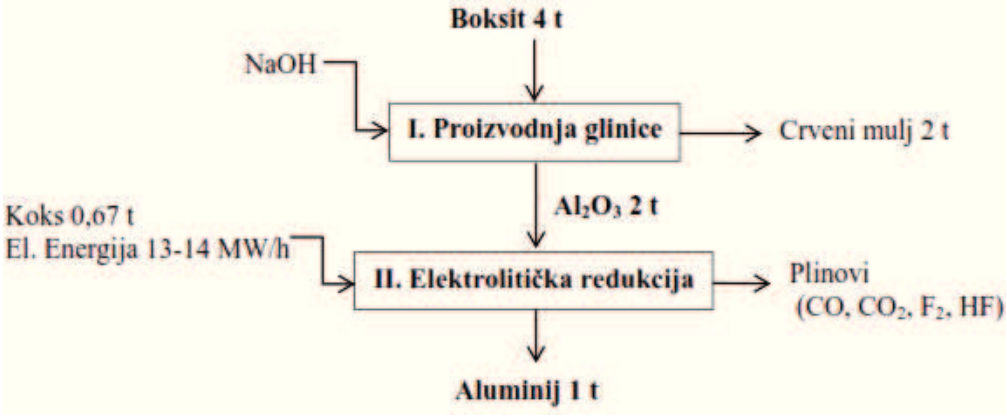
- *Aluminij u transportu*: Prijevoz je jedan od najvećih sektora u potrošnji energije (približno 19 % svjetske potrošnje). Korištenjem aluminija smanjuje se masa automobila, aviona, vlakova i brodica, a time se smanjuje i potrošnja energije prilikom transporta što rezultira manjim emisijama stakleničkih plinova. Tako smanjenjem mase prosječnog obiteljskog automobila za svakih 100 kg predstavlja uštedu goriva u prosijeku od 27,2 GJ ili 800 L benzina kroz životni vijek automobila. Za proizvodnju primarnog aluminija potrebno je oko 7,7 GJ više energije nego za jednaku količinu čelika, ali kasnija ušteda goriva i smanjenje emisija daje prednost aluminiju. S obzirom na to da se u automobilskim dijelovima nalazi oko 40 % recikliranog aluminija to predstavlja uštedu energije do 22,7 GJ ili 680 L benzina. Slični proračuni ukazuju na to da se upotrebom samo primarnog aluminija smanjuju emisije od 1700 kg CO_2, dok za automobil koji koristi 40 % recikliranog aluminija te su uštede 1950 kg CO_2.

- *Aluminij u građevinarstvu*: Zgrade su najveća svjetska potrošačka skupina energije (približno 40 % svjetske potrošnje) koja se uglavnom troši na grijanje, hlađenje, ventilaciju i rasvjetu. Energetski učinkoviti građevinski sustavi temelj su za suočavanje s izazovima klimatskih promjena. Aluminij ima svojstva koja se mogu iskoristiti za proizvodnju zgrada s vrlo niskom potrošnjom energije, npr. upotrebnom fasadnih sustava na bazi aluminija povećava se energetska učinkovitost, postavljanjem aluminijskih žaluzina na prozore zgrade smanjuje se vrijeme potrebno za hlađenje iste itd.

- *Aluminij kao ambalaža*: Ambalaža proizvedena od aluminija je vrlo ekološka zbog njene manje mase (što smanjuje potrebu energije prilikom transporta) te zbog vrlo povoljnih svojstava za čuvanje hrane te duljeg roka trajanja. Aluminijska ambalaža može biti polukruta i fleksibilna kao što su pladnjevi i folije te kruta kao što su limenke za hranu i piće. Da bi se proizvelo 650 spremnika pića od 1 L potrebno je 1 kg aluminija. Mlijeko ili sokovi se mogu čuvati u njima i do četiri dana bez hlađenja što rezultira 117 g manjom emisijom CO_2/L pića.

5.2. Proizvodnja aluminija

Proizvodnja primarnog aluminija započinje dobivanjem glinice (Al_2O_3) iz boksita (Bayerov postupak), nakon čega slijedi dobivanje aluminija elektrolitičkom redukcijom glinice Hall-Heroultovim procesom (Slika 6) [23, 29]. Kako bi se proizvela 1 t aluminija potrebno je približno 4 t boksita (odnosno 2 t glinice), približno 0,67 t koksa te 13 - 14 MW/h električne energije.



Slika 6. Shematski prikaz proizvodnje primarnog aluminija [23]

Prilikom dobivanja aluminija nastaju mnoge onečišćujuće tvari: za vrijeme dobivanja glinice nastaju velike količine crvenog mulja; najvažnije emisije iz procesa primarne elektrolitičke redukcije glinice su SO_2, CO, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) i staklenički plinovi CO_2 i PFC. Tijekom procesa elektrolize također nastaju i fluoridi te prašina [30].

5.2.1. Proizvodnja glinice

Prilikom pripreme boksita za izluživanje u Bayerovom postupku, uz prašinu koja se emitira u atmosferu, mogu nastati i dušikovi oksidi (NO_x) i SO_2. Bayerov postupak je standardni postupak u kojem se fino samljevena ruda raščinjava u autoklavu pri temperaturi od 160 - 170 °C i tlaku 5 - 7 atm kroz 6 - 8 sati pomoću 35 - 50 %-tne otopine natrijevog hidroksida (NaOH) pri čemu nastaje otopina natrijevog aluminata i neraščinjeni ostatak (tzv. crveni mulj) [30, 31].

Crveni mulj, kao najznačajnija onečišćujuća tvar tog dijela procesa, je crveno - smeđa smjesa sastavljena uglavnom od oksida željeza, silicija i titana te od netopljivog spoja natrij aluminijevog silikata ($Na_2[Al_2SiO_6] \cdot 2H_2O$). Mulj se odlaže u posebnim izoliranim područjima, tzv. lagunama. Iako se crveni mulj smatra opasnim otpadom, mnogi ga stručnjaci ne gledaju tako jer se može upotrijebiti i kao sirovina. Tako se može koristiti za dobivanje skandija (Al-Sc legure), u proizvodnji lijevanog željeza, betona te elemenata rijetkih zemalja

[32]. Crveni mulj se najčešće upotrebljava za proizvodnju građevinskog materijala kao što su cement, opeka, crijep i staklokeramika. Važna mu je upotreba i u cestogradnji zbog visoke stabilnosti i nosivosti koja odgovara zahtjevima za gradnju autocesta što je eksperimentalnim istraživanjima potvrđeno u Kini. Crveni mulj se može upotrebljavati i u zaštiti okoliša što se smatra najzanimljivijom primjenom: za remedijaciju tla, pročišćavanje voda, otpadnih voda te plinova [33].

Iz filtrata iskristalizira se aluminijev hidroksid ($Al(OH)_3$) cijepljenjem otopine kristalima hidrargilita. Aluminijev hidroksid se žarenjem u rotacijskim pećima i kalcinatorima s fluidiziranim slojem, na temperaturi > 1200 °C, prevodi u glinicu koja se podvrgava elektrolizi. Pri Bayerovom postupku javlja se značajan gubitak aluminija i NaOH zbog prisutnosti silicija pa je dobro da ga u rudi ima što manje [22, 27, 34].

5.2.2. Elektrolitička redukcija

Hall-Heroultov proces dobivanja aluminija provodi se u elektrolitskim ćelijama ili elektrolizerima. Elektrolitičku ćeliju čini čelično korito koje služi za smještaj elektrolita u koji su uronjene ugljične anode te za prikupljanje tekućeg aluminija izdvojenog na katodi koju čine katodni blokovi za oblaganje podova ćelije [26, 28]. Pri radu ćelije električna energija prolazi kroz elektrolit pri niskom naponu, ali pri visokoj struji (oko 200000 A te i do 500000 A kod novijih generacija ćelija) [22].

Glinica se kontinuirano dodaje u ćeliju gdje se nalazi kriolit (Na_3AlF_6) koji funkcionira i kao elektrolit i kao otapalo za glinicu te snižava točku taljenja glinice tako da dobivena talina ima talište oko 1000 °C, što je dvostruko manje od tališta same glinice [34, 35]. Kriolit je zapravo rijetka vrsta minerala fluorida koji se dobiva sintetički jer je vrlo rijedak u prirodnom obliku [32]. Sam kriolit ne sudjeluje u elektrolitičkom procesu, a kako je njegova talina rjeđa od aluminija, pliva na površini i istovremeno štiti aluminij od oksidacije.

Uz glinicu i kriolit u ćeliju se dodaju fluoridne komponente. Najčešće se dodaje aluminijev fluorid (AlF_3) kojim se neutralizira prisutan natrijev oksid kao nečistoća te kako bi se održala potrebna gustoća, vodljivost i viskoznost [28, 30]. U modernim ćelijama sadržaj AlF_3 je znatno u suvišku u odnosu na sadržaj kriolita u elektrolitu [30]. Posljedično tome, emisije fluorida se povećavaju što je veći suvišak AlF_3 u kupki.

Rastaljeni aluminij se proizvodi uz pomoć anode koja se troši prema sljedećoj reakciji:

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 2Al + 3CO_2 \quad (1)$$

Aluminij nastao navedenom reakcijom formira se na katodi i povremeno se vadi vakuum loncima, odvozi u peći za držanje gdje se legira, tali i provodi otklanjanje nečistoća [29]. Pročišćavanje se provodi pretaljivanjem aluminija u otpornim ili induktivnim električnim pećima tako da se talina aluminija drži nekoliko sati na temperaturi od 700 °C kako bi primjese isparile ili isplivale na površinu, a pročišćeni aluminij ispušta se na dnu. Za dobivanje aluminija visoke čistoće provodi se naknadna elektrolitička rafinacija.

Kisik iz glinice reagira s ugljikom s anode te tako nastaje CO_2 koji se naziva anodnim plinom [34]. Može se reći kako je proces kontinuiran i energetski intenzivan. Potrošnja električne energije je 13 kWh/kg - 17 kWh/kg proizvedenog Al, što uvelike ovisi o vrsti anode i tipu tehnologije ćelije odnosno metodi kojom se glinica uvodi u ćeliju [35].

Kako je već spomenuto, za vrijeme elektrolitičke redukcije primarna emisija je emisija CO_2, uz kojeg se javljaju i emisije [30, 36]:

- fluorida, točnije vodikov fluorid (HF), AlF_3 i Na_3AlF_6,

- PFC, točnije CF_4 i C_2F_6 koji su povezani s anodnim efektom,
- katran i PAH koji se emitiraju za vrijeme pečenja anoda. Do nastanka emisija PAH dolazi kod postrojenja sa Söderberg anodama jer se anode pripremaju za vrijeme same elektrolitičke redukcije,
- SO_2 i drugih spojeva sumpora, koji su uglavnom posljedica potrošnje anoda zbog sumpora sadržanog u naftnom koksu i smoli,
- metalnih komponenata,
- prašine u obliku aluminijevog oksida i kriolita nastale pri rukovanju s glinicom i fluoridnim komponentama. Emisije PAH-a su djelomično u krutom obliku pri sobnoj temperaturi,
- NO_x.

5.2.2.1. Vrste anoda

Dvije najvažnije tehnologije za proizvodnju aluminija, različite prema vrsti anode koja se koristi i načinu uvođenja glinice u ćeliju su [35]:

- pečene (predpečene, žarene),
- sirove (Söderberg).

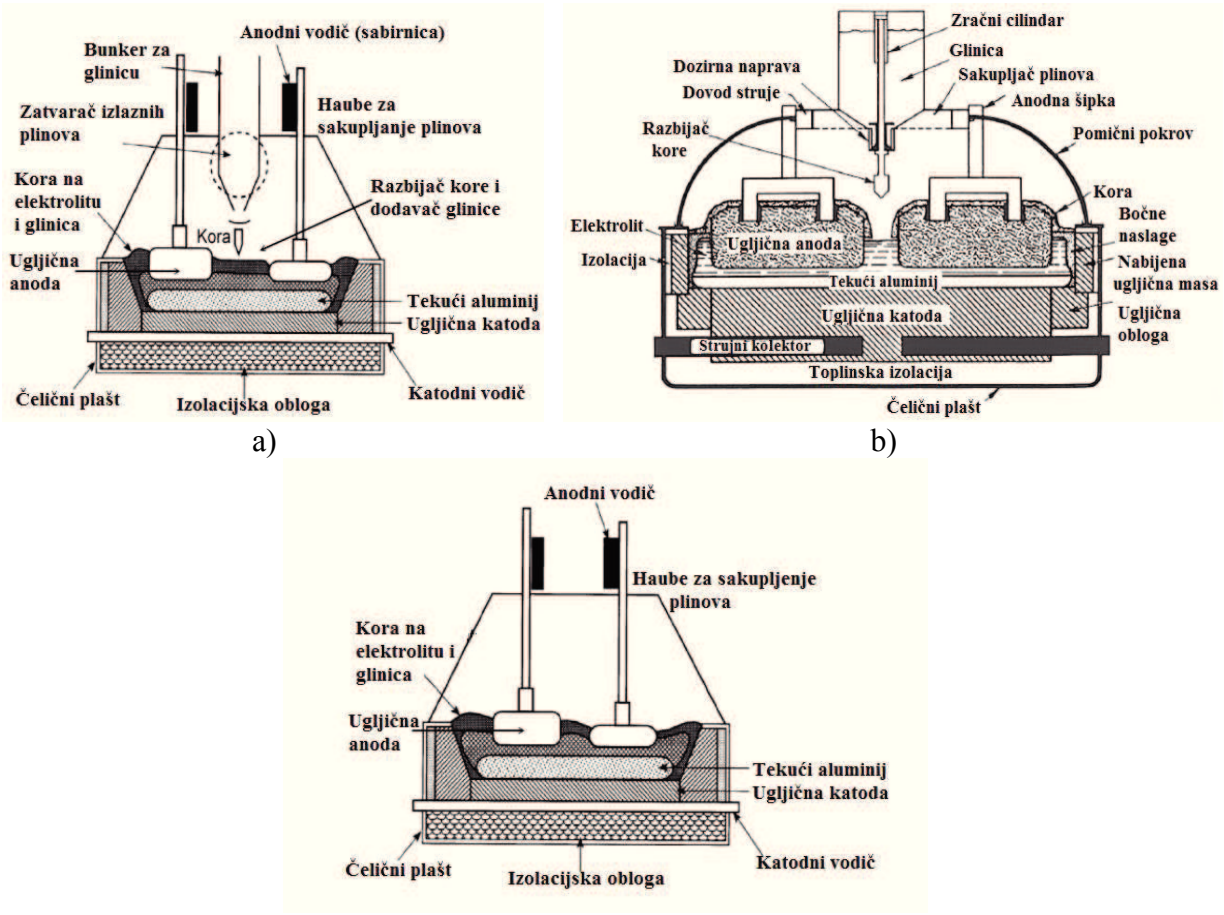
5.2.2.1.1. Predpečene anode

Ćelije s predpečenim anodama potječu još iz 1890., ali uz promjenu i poboljšanje dizajna, automatizaciju i sve bolju kontrolu hvatanja plinova kao takve imaju i danas najveći udio u svjetskoj proizvodnji aluminija. Proizvode se od mješavine kalciniranog naftnog koksa, smole katrana kamenog ugljena i anodnih ostataka [30, 35]. Pripremaju se tako da se prvo provodi sušenje, prosijavanje i mljevenje naftnog koksa, zatim usitnjavanje smole, miješanje smole i koksa te zagrijavanje do taljenja smole, nakon čega se smjesa preša u blokove čime se dobiva zelena anoda. Prije pečenja zelena anoda mora stajati 24 sata. Pečenje anoda traje između 18 i 22 dana pri temperaturi > 1000 °C, nakon čega se polagano hlade i vade pri temperaturi < 100 °C [26].

Postrojenje za proizvodnju anoda često je sastavni dio tvornice za primarnu proizvodnju aluminija te ga kao takvog treba uključiti u definiciju postrojenja. Također treba ubrojiti doprinos nastalih emisija pri proizvodnji anoda ukupnim emisijama. Anode se zadržavaju u ćeliji pomoću visećih šipki, spojenih na anodne grede, koje još služe i kao električni vodiči. Postupno se spuštaju dok se troše i zamjenjuju se prije nego šipke dođu u doticaj s rastaljenom kupkom, odnosno kada se potroši približno 80 % anode ona se mora zamijeniti novom. Ostatci anoda (približno 20 %) se čiste od ostataka iz kupke, drobe i recikliraju. Spomenuti ostatak se miješa s primarnom smjesom i izrađuju se nove anode [22, 30].

Ćelije s predpečenim anodama obično imaju 12 - 40 pojedinačnih anoda koje se redovito mijenjaju. Predpečene anode je potrebno mijenjati kada se istroše, u prosijeku nakon 22 - 30 dana rada u ćeliji [26].

S obzirom na način doziranja glinice u ćeliju (lomljenje kore i uvođenje glinice) kod tehnologija koje koriste predpečene anode koriste se dvije osnovne tehnologije [25, 35]: ćelije koje rade centralno, CWPB (*eng.* Centre Worked Prebake Anode Cell) i ćelije koje rade bočno, SWPB (*eng.* Side Worked Prebake Anode Cell) (Slika 7).



Slika 7. Izvedbe ćelija za proizvodnju aluminija s predpečenim anodama

a) ćelija koje radi centralno - dovođenje glinice šipkom, CWPB [26]
b) ćelija koje radi centralno - točkasto doziranje glinice, PFPB [39]
c) ćelija koja radi bočno, SWPB [26]

Razlika između navedenih tehnologija je u načinu dodavanja glinice nakon što se probije kora [25, 30, 35]:

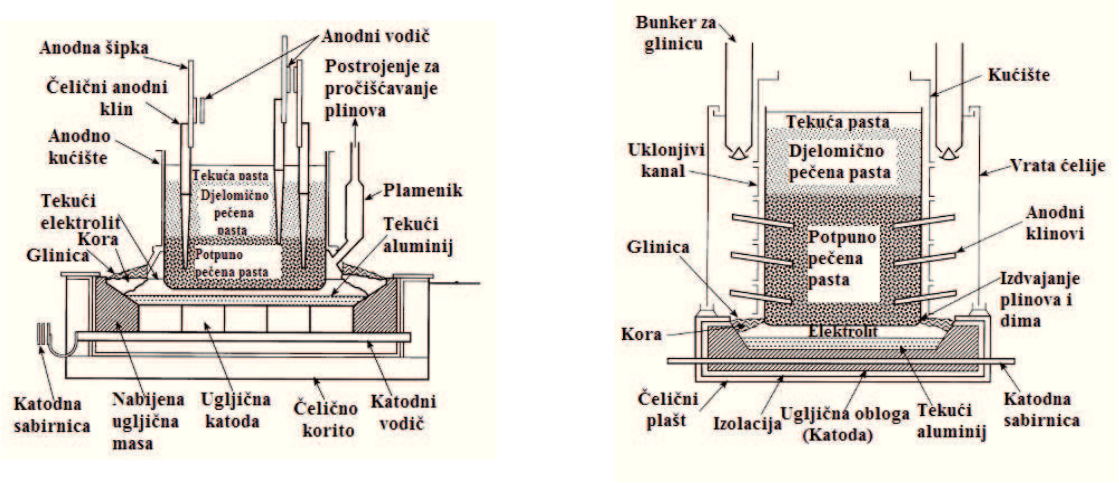
- Kod ćelija koje rade bočno, SWPB glinica se dodaje u ćeliju duž uzdužnih strana ćelije. Haube za sakupljanje plinova koje se nalaze iznad cijele površine ćelija moraju biti otvorene za vrijeme dodavanja glinice. Ova tehnologija više nije u upotrebi u Europi (Slika 7c).
- U ćelijama koje rade centralno dovođenje glinice može se provodi na dva načina: dovođenje glinice šipkom duž središnje linije ćelije, CWPB (*eng*. Centre Worked Prebake - Bar Broken Centre Feed) (Slika 7a) i točkastim doziranjem glinice na odabranim mjestima na središnjoj liniji ćelije, PFPB (*eng*. Centre Worked Prebake - Point Centre Feed) (Slika 7b). U sustavu dovođenja glinice šipkom kora na elektrolitičkoj kupci se lomi otprilike svakih šest sati pri čemu velike količine glinice ulaze u ćeliju odjednom te je moguće prijeći granicu topivosti glinice u ćeliji. Drugi sustav, odnosno točkasto doziranje omogućuje precizniju kontrolu koncentracije glinice u ćeliji, manju količinu nastalog taloga te bolju stabilizaciju i kontrolu temperature. Sve to vodi znatnom povećanju iskorištenja struje u procesu, a time i smanjenju specifične potrošnje električne energije, mogućnosti izbjegavanja anodnog efekta te smanjenju emisija PFC [35, 36]. Točkastim doziranjem, zbog gotovo

kontinuiranog doziranja glinice, snižene su temperaturne oscilacije u kupci, a time i oscilacije u toplinskoj i masenoj ravnoteži. Slijedom toga, postalo je mnogo lakše ostvarivanje tzv. homogene serije ćelija, što je nenadomjestiv uvjet za postizanje optimalnih proizvodnih rezultata. Tehnologija točkastim doziranjem glinice je između ostalog i najmodernija tehnologija u primarnoj proizvodnji aluminija [37]. Ćelije koje rade centralno imaju nadogradnju s bunkerom za glinicu i anodnim vodičem [38]. Ove metode dodavanja su automatizirane i ne zahtijevaju otvaranje haube za sakupljanje plinova.

Položaj anoda također ukazuje na razliku između ćelija koje rade centralno i bočno. Kod ćelija koje rade centralno anode su smještene bliže rubovima ćelije, s razmakom u sredini gdje se odvija lomljenje kore i dodavanje glinice. Kod ćelija koje rade bočno anode su smještene prema sredini ćelije, a lomljenje kore i dodavanje glinice odvijaju se s obje strane ćelije [38].

5.2.2.1.2. Söderberg anode

Söderberg anode su dobile ime po začetniku ideje i osobi koja je prva provela istraživanja, Carlu Wilhelmu Söderbergu. Najveća im je upotreba u periodu 1940. - 1960. [26]. Koriste jednu monolitnu, ugljičnu anodu koja se formira i peče u samoj ćeliji. Pečenje se provodi uz pomoć topline koja nastaje od rastaljene kupke [26]. Tehnologija sa Söderberg anodama ima dvije varijante koje se temelje na načinu dovođenja električne energije u ćeliju: vertikalna, VSS (*eng.* Vertical Stud Söderberg) (Slika 8a) i horizontalna, HSS (*eng*. Horizontal Stud Söderberg) (Slika 8b) [35].



a) b)

Slika 8. Izvedbe ćelija za proizvodnju aluminija sa Söderberg anodama [38]

a) vertikalna ćelija sa Söderberg anodama, VSS
b) horizontalna ćelija sa Söderberg anodama, HSS

Vertikalna ćelija sa Söderberg anodama radi na osnovu metalnog cilindra u koji se nabija masa za anode koju čine kalcinirani i na određene frakcije usitnjeni koks te smola kao vezivo. Na dnu cilindra masa se postepeno koksira uslijed protoka električne energije i visoke temperature te se masa s dna anode postepeno troši, a pri vrhu se postepeno dodaje nova masa [26]. Čelični klinovi koji služe za dovod električne energije kod vertikalnih ćelija se postavljaju okomito na vrh anode. Kod horizontalnih ćelija čelični klinovi se postavljaju horizontalno uz anodu duž uzdužne duljine s obje strane ćelije [37].

Najprihvaćeniji put do povećanja operativne i ekološke učinkovitosti je zamjena CWPB i SWPB u najmoderniju PFPB tehnologiju. U topionici Albras u Brazilu SWPB ćelije su zamijenjene s PFPB, što rezultira učinkovitosti toka električne struje od 88 - 92 % [35].

Od 80-tih mnogo pažnje je posvećeno emisiji PAH-a zato što su neke komponente PAH-a identificirane kao kancerogene. Izvor PAH-a je smola koja služi kao vezivo za anode. Emisije PAH-a su problem izražen kod tehnologije sa Söderberg anodama jer se plinovi za vrijeme pečenja elektroda emitiraju u radni prostor. 90-tih godina industrija je također postala svjesna štetnog efekta PFC-a te stakleničkih plinova koji se razvijaju za vrijeme anodnog efekta. Ćelije sa Söderberg anodama su obično radile s češćim pojavama anodnog efekta [26].

S obzirom na visoke ekološke zahtjeve Söderberg anode u potpunosti su zamijenjene predpečenim anodama [35]. Razlog tome je smanjena učinkovitost sakupljanja fluoridnih para te ugljikovodika koji nastaju prilikom procesa.

5.2.2.2. Anodni plinovi

Prilikom elektrolitičke redukcije nastaju plinovi kao normalna pojava za vrijeme reakcije glinice i taline kriolita s ugljičnim anodama. Primarnim anodnim plinom smatra se CO_2 što je i eksperimentalno dokazano. Također prilikom elektrolitičke redukcije nastaje i CO. Anodni plinovi mogu biti različitog sastava što ovisi o iskorištenju struje, aktivnostima ugljičnih anoda, njihovoj istrošenosti, temperaturi procesa, sastavu elektrolita, udaljenosti između anoda i mnogim drugim faktorima [26].

5.2.2.3. Anodni efekt

Za vrijeme Hall-Heroultovog procesa dolazi do odstupanja od normalnog rada ćelije što se naziva anodni efekt [40-42]. Do pojave anodnog efekta dolazi kada koncentracija glinice padne ispod kritične razine potrebne za elektrolizu, uz značajno povećanje napona [41]. Još 1890. J. W. Richards je pojam „anodni efekt“ pripisao osiromašenju glinice u rastaljenom kriolitu [43]. Najčešće razine pri kojima nastaje anodni efekt su između 0,5 - 2,0 mas. % glinice i napon između 25 - 30 V. Navedeni uzroci anodnog efekta nisu jedini; anodni efekt nastaje i zbog povećanja jakosti ćelije, smanjenja površine anode kao posljedica njenog manjeg urona u elektrolit ili sloja skrutnute kupke na dnu anode itd. [41].

Do anodnog efekta dolazi zbog reakcije ugljika iz anode i fluora iz disociranog rastaljenog elektrolita pri čemu nastaju plinovi CF_4 i C_2F_6 [40]. Također, kada se prekorači kritična gustoća struje, fluoridni ioni oksidiraju se na površini anode, što rezultira stvaranjem CF_x spojeva koji se kasnije razlažu na plinoviti CF_4 i C_2F_6. Ti plinovi stvaraju kontinuirani plinski omotač koji moči dno anode uzrokujući nagli porast napona stanice (normalno 25 - 35 V) [41]. Iz tog razloga se primarna proizvodnja aluminija smatra najvećim antropogenim izvorom navedenih emisija što uključuje potrebu za uklanjanjem nastanka anodnog efekta. Postrojenja koja koriste tehnologiju s točkastim doziranjem glinice imaju najmanju učestalost anodnog efekta [26].

5.2.2.4. Emisije u zrak pri proizvodnji anoda

Prilikom proizvodnje anoda dolazi do emisija: hlapljivih organskih spojeva (VOC) , PAH, SO_2, prašine te fluorida (u slučaju kada se koriste samo ostaci anoda) [36]. Na nastanak SO_2 utječe gorivo i sirovina koji se koriste, a emisije NO_x povezane su s temperaturom

sagorijevanja. Nastale emisije mogu biti emitirane kao emisije iz dimnjaka (stacionarne) ili kao difuzne emisije što ovisi o starosti tvornice i o tehnologiji koja se upotrebljava.

Do emisije katranskih ugljikovodika iz veziva može doći tijekom isporuke, prijenosa, miješanja i pečenja [36]. Oko 40 % smole katrana kamenog ugljena (coal tar pitch) hlapi tijekom pečenja, a više od 95 % VOC izgara pri visokoj temperaturi u peći. Stoga pečenje rezultira rezidualnom emisijom ugljikovodika i PAH-a uslijed njihove prisutnosti u smoli katrana kamenog ugljena. PAH mogu biti opasni za okoliš, kao i unutar industrijskih postrojenja. Preporučena konvencija izvješćivanja za PAH je EPA 16 (*eng.* U.S. Environmental Protection Agency) što je kompatibilno s PRTR (*eng*. Pollutant Release and Transfer Register) zahtjevima izvješćivanja.

Emisije prašine nastaju u svim fazama procesa proizvodnje anoda uglavnom zbog prašine koja nastaje pri drobljenju. Izvor prašine i njezine karakteristike utječu na metodu uklanjanja; ugljična prašina može biti vrlo fina i abrazivna [36].

Sirovine od kojih se izrađuju anode sadrže sumpor, a gorivo koje se koristi za pečenje može sadržavati i sumpor što dovodi do male emisije SO_2 tijekom pečenja. Emisije SO_2 kreću se između 0,5 kg (plin) i 2 kg (loživo ulje) po toni aluminija, ovisno o korištenom gorivu. Što je daleko manje od emisije SO_2 nastalog trošenjem anoda za vrijeme elektrolize [36].

Emisije fluorida nastaju kada se za proizvodnju anoda upotrebljavaju ostaci istrošenih anoda. Ostaci anoda sadrže zaostali fluor iz elektrolita. Emisije fluorida koje nastanu prilikom priprema i pečenja anoda su zanemarive [36]. Količine emisija nastalih prilikom proizvodnje anoda dane su u tablici 2 [36].

Tablica 2. Emisije nastale pri proizvodnji anoda [36]

Emisije	**Tipični raspon emisija**
fluoridi [kg/t]	0,01 - 0,1
prašina [kg/t]	0,01 - 1,0
benzo(a)piren, BaP (PAH) [g/t]	0,0015 - 3,0
SO_2[kg/t]	0,1 - 6,0
NO_x [kg/t]	0,1 - 0,4

5.2.3. Rafinacija

Nakon završene elektrolitičke redukcije aluminij se pročišćava od eventualnih nečistoća natrija, kalcijevog oksida i vodika. Taj proces se naziva rafinacija i obično se provodi ubrizgavanjem plina u rastaljeni metal. Plin koji se upotrebljava ovisi o vrsti nečistoća [30].

5.2.4. Lijevanje

Pri lijevanju, kao završnom stadiju proizvodnje primarnog aluminija i otplinjavanju potencijalno može doći do emisija: prašine, spojeva metala, klorida, klorovodika te emisija nastalih nepotpunim izgaranjem kao što su dioksini, VOC, NO_x, SO_2 [30, 36].

6. STAKLENIČKI PLINOVI NASTALI PRILIKOM PROIZVODNJE ALUMINIJA

Prilikom elektrolitičke redukcije glinice nastaju značajne količine emisija stakleničkih plinova, a razlog nastajanja je posljedica vrste goriva, vrste tehnologije i poremećaji u normalnom radu ćelija te potrošnja anoda. Najznačajnije i najčešće emisije stakleničkih plinova su [29, 44]:

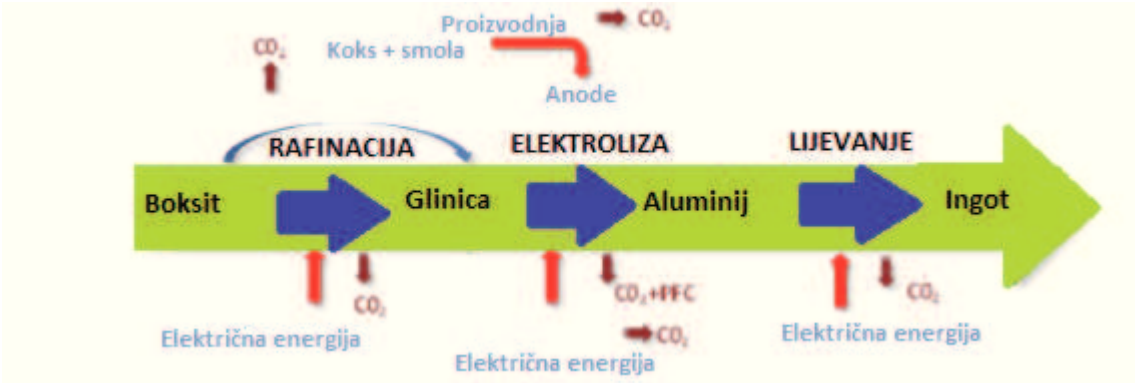
- emisije CO_2,
- emisije PFC: CF_4, C_2F_6.

Kao izvor nastanka stakleničkih plinova navode se tri glavna izvora [35]:

- emisije CO_2 nastale pri izgaranju fosilnih goriva pri dobivanju potrebne energije za proizvodni proces,
- emisije CO_2 nastale pri proizvodnom procesu trošenjem anoda u elektrolitičkoj ćeliji,
- emisije PFC nastale pri proizvodnom procesu kao posljedica anodnog efekta.

Emisije CO_2 koje su povezane s energijom nastaju kroz sve faze proizvodnje zato što je energija najvažniji čimbenik koji utječe na emisije CO_2 te je proizvod sagorijevanja fosilnih goriva. Električna energija je glavna vrsta energije pri dobivanju aluminija elektrolitičkom redukcijom glinice i iznosi 13 - 19 kWh/kg Al. Emisije CO_2 vezane uz proces proizlaze iz potrošnje ugljičnih anoda prilikom elektrolitičke redukcije glinice. Emisije PFC-a nastaju prilikom anodnog efekta i nisu prisutne za vrijeme normalnog rada elektrolitičke ćelije. Na količinu stakleničkih plinova najveći utjecaj ima vrsta tehnologije ćelije koja se upotrebljava [35, 44].

Na slici 9 se mogu uočiti izvori nastanka stakleničkih plinova pri proizvodnji aluminija. Moguće je uočiti kako CO_2 nastaje u svakom koraku proizvodnje, dok emisije PFC-a nastaju samo prilikom elektrolitičke redukcije [44].



Slika 9. Izvori stakleničkih plinova pri proizvodnji aluminija [44]

„Metodologija koju preporučuje UNFCCC u IPCC smjernicama koristi se za procjenu emisija direktnih stakleničkih plinova koji su rezultat antropogenih aktivnosti: CO_2, CH_4, N_2O, HFC, PFC i SF_6. IPCC smjernicama je preporučeno korištenje nacionalnih metoda gdje je to moguće, čime se povećava točnost podataka o aktivnostima i proračunima emisije. CORINAIR metodologija (eng. Core Inventory of Air Emissions in Europe), koju preporučuje Konvencija o dalekosežnom prekograničnom onečišćenju zraka iz 1979. godine, CLRTAP (eng. Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution), koristi se za procjenu emisija indirektnih stakleničkih plinova: CO, NOx, ne-metanskih hlapljivih organskih spojeva

*(NMHOS) i SO_2. Stakleni*č*ki plinovi obuhva*ć*eni Montrealskim protokolom o one*č*iš*ć*uju*ć*im tvarima koje ošte*ć*uju ozon (freoni) uklju*č*eni su u posebno izvješ*ć*e“ [15].*

6.1. Ugljikov (IV) oksid

Prilikom primarne proizvodnje aluminija nastaju značajne količine emisija CO_2. Emisije CO_2 mogu biti izravno i neizravno povezane s procesom. Izravne emisije povezuju se s proizvodnjom naftnog koksa, proizvodnjom te potrošnjom anoda, dok se neizravne povezuju s proizvodnjom električne energije i transportom sirovine [45].

Najveći udio izravnih emisija CO_2 nastaje kao posljedica reakcije između ugljičnih anoda, glinice i taline kriolita za vrijeme elektrolitičke redukcije što je vidljivo u reakciji (1) [36, 45, 46]. Na taj se način potrošnja ugljičnih anoda i Söderberg paste smatra glavnim izvorom CO_2 iz procesa. Efikasno postrojenje s predpečenim anodama troši približno 0,43 t ugljičnih anoda/t Al, što odgovara 1,4 - 1,7 tCO_2/t Al. CO_2 također nastaje i prilikom reakcije ugljične anode sa zrakom, točnije kisikom iz zraka. Za vrijeme procesa dolazi do nastanka CO koji se zatim oksidira u CO_2, gdje se pretpostavlja da se sav CO prevodi u CO_2, reakcije (2) i (3):

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \quad (2)$$

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (3)$$

Sljedećim izvorom emisija CO_2 smatra se priprema anoda, točnije pečenje zelenih anoda gdje se CO_2 emitira za vrijeme izgaranja hlapljivih komponenti iz veziva te kao posljedica oksidacije koksa prilikom pečenja anoda. Treći izvor izravnih emisija CO_2 je kalcinacija koksa za anode i on se smatra manje značajnim [36, 45, 46].

Emisije nastalog CO_2 izražavaju se u tonama CO_2/t Al [35]. Ako se kao gorivo koristi plin prosječna emisija CO_2 iznosi 7,5 tCO_2/t Al, pri upotrebi ugljena kao goriva količina nastalog CO_2 15 t/t Al, dok je pri upotrebi hidroenergije količina CO_2 jednaka nuli.

Izračun emisije CO_2

„Plan smanjenja „efekta staklenika“ na klimatske promjene zahtijeva utvrđivanje mjera potrebnih za smanjenje emisija CO_2 i drugih stakleničkih plinova [14]. Kako bi te mjere bile učinkovite, potrebno ih je definirati s obzirom na realno stanje emisija te je ključno poznavanje njihovih emisija. Općenito, do vrijednosti neke veličine najjednostavnije je doći mjerenjem, no mjerenjem se ne može obuhvatiti široki raspon izvora emisija. Problem ne predstavljaju sustavi s velikom koncentracijom emisija poput termoelektrana, već sustavi s manjom koncentracijom (automobilski motori, farme, kućanstva itd.). Stoga se emisije ne mjere, nego se računaju pomoću različitih fizičkih varijabli koje je moguće izmjeriti i dovesti u vezu s emisijama. Pri tome se dopušta određena pogreška u izračunima koja je razvojem metodologije izračuna sve manja i manja.

Kao referentni parametar koji se koristi pri izračunima, služi aktivnost (to može biti količina upotrijebljenog goriva, veličina ili tip pojedinog zemljišta itd.). Ako su poznati tip i veličina referentnog uzorka, količina stakleničkog plina se dobije iz određenog kemijskog ili empirijskog odnosa. Empirijski odnosi su propisani smjernicama IPCC za procjenu emisije stakleničkih plinova, objavljenima 1996. i 2006. Glavna karakteristika ove metodologije je da se kvantifikacija emisija stakleničkih plinova ne provodi izravno na mjestu emisije, već na temelju izračuna koji uključuje poznate podatke procesa. Prednost navedenog načina procjene emisije stakleničkih plinova očituje se u eliminaciji dodatnih troškova za

implementaciju mjernih instrumenata potrebnih za mjerenje emisija te postojanje evidencije referentnih parametara.“

Pri izračunu emisija za sektor ***Industrijski procesi i upotreba proizvoda****, koristi se metodologija propisana u Opća metodologija korištena pri izračunu emisija iz industrijskih procesa koja je propisana u Smjernicama IPCC-a, pri čemu se ukupne emisije stakleničkih plinova dobiju množenjem godišnje proizvedene ili potrošene količine proizvoda s odgovarajućim faktorima emisije po jedinici proizvodnje ili potrošnje [14]. Za sve značajne aktivnosti unutar sektora, propisani su faktori emisija u okviru IPCC 2006 Guidelines for National Greenhouse Inventories i Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories.*

Najnovije smjernice 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories razlikuju tri različite razine izračuna emisija stakleničkih plinova koje se međusobno razlikuju prema stupnju kvalitete prikupljanja podataka koji se koriste pri izračunu te prema stupnju složenosti izračuna“ [14].

Kako bi se mogle znati točne emisije CO_2 pri proizvodnji aluminija provode se tri razine izračuna [46, 47]:

Prva razina izračuna (Tier 1) - Za ovu razinu izračuna upotrebljavaju se samo opće karakteristike vezane uz vrstu tehnologije (predpečene ili Söderberg) kao procjenu nižeg reda emisija CO_2 iz proizvodnje aluminija. Izračun se provodi po jednadžbi (2) [46, 47]:

$$E_{CO2} = [EF_P \cdot MP_P + EF_S \cdot MP_S] \quad (2)$$

gdje je:

E_{CO2} - emisija CO_2 pri potrošnji anode i / ili paste [t CO_2]

EF_P - specifični emisijski faktor pri tehnologiji s predpečenim anodama [tCO_2/t Al]

MP_P - količina proizvedenog metala tehnologijom s predpečenim anodama [t Al]

EF_S - specifični emisijski faktor pri tehnologiji sa Söderberg anodama [tCO_2/t Al]

MP_S - količina proizvedenog metala tehnologijom sa Söderberg anodama [t Al]

Navedena razina se upotrebljava samo kada nisu dostupni posebni podaci o procesu osim vrste tehnologije i količine proizvedenog aluminija i smatra se razinom najniže točnosti [45]. Tier 1 je vrlo nesigurna i u smjernicama IPCC-a predloženo je korištenje drugih dviju metoda [46, 47]. Emisijski faktor (stakleнički plin, gorivo) je zadani faktor emisije koji ovisi o pojedinom gorivu koje se koristi te o stakleničkom plinu čija emisija se računa. Sadrži i faktor oksidacije ugljika za koji se na prvoj razini izračuna pretpostavlja da iznosi 1 [t CO_2/TJ] [14]. Zadani emisijski faktori emisije CO_2 temelje se na podacima globalnog ispitivanja IAI, *eng*. International Aluminium Institute te iznose 1,6 tCO_2/t Al za tehnologije s predpečenim anodama i 1,7 tCO_2/t Al za tehnologije sa Söderberg anodama uz mogućnost odstupanja od +/- 10 % za svaku tehnologiju [46].

Druga i treća razina izračuna (Tier 2, Tier 3) - Kod ovih razina izračuna emisije CO_2 izračunavaju se upotrebom pristupa masene bilance kojim se pretpostavlja da se neto potrošnja anode ili paste u konačnici emitira kao CO_2. Izrazi koji se upotrebljavaju za izračun isti su za obje razine samo što druga razina izračuna (**Tier 2**) koristi uobičajene industrijske vrijednosti za nečistoće, a treća razina izračuna (**Tier 3**) koristi stvarne koncentracije nečistoća. Treća razina se smatra metodom najveće točnosti. Da bi se mogle upotrijebiti razine Tier 2 i Tier 3 potrebna je dostupnost podataka o sastavu anode ili paste na razini zasebnog postrojenja [46, 47].

6.2. Perfluorougljici

Uz emisije CO_2 prilikom primarne proizvodnje aluminija nastaju i emisije PFC, točnije emisije CF_4 i C_2F_6 koje nastaju prilikom anodnog efekta [45]. Količina emisija PFC ovisi isključivo o učestalosti i vremenu trajanja anodnog efekta. U slučaju kada elektrolitička ćelija radi u normalnim uvjetima ne nastaju mjerljive količine PFC [35]. Nastanak spomenutih emisija prikazan je sljedećim reakcijama [48]:

$$4Na_3AlF_6 + 3C \rightarrow 4Al + 12NaF + 3CF_4 \quad (4)$$

$$4Na_3AlF_6 + 4C \rightarrow 4Al + 12\ NaF + 2C_2F_6 \quad (5)$$

U pravilu nastaje oko 90 % CF_4 i 10 % C_2F_6 te ih nije moguće ukloniti iz struje plina tehnologijama za pročišćavanje otpadnih plinova [36, 49]. Nastale emisije PFC ispuštaju se u malim količinama, ali oni apsorbiraju infracrveno zračenje te u atmosferi ostaju dugo. Točnije procijenjeni životni vijek im je 50000 (za CF_4) i 10000 godina (za C_2F_6) te su s toga veliki problem pri klimatskim promjenama [22]. Relativni staklenički potencijal za PFC je relativno visok te pri razmatranju zagrijavanja pri 100 godišnjem razdoblju jedna tona emisija CF_4 i C_2F_6 je otprilike 6500 t, odnosno 9200 t emisija CO_2 [35, 43].

Primarni put nastalih emisija PFC je kroz ispušne kanale za uklanjanje plinova iz ćelija pomoću ventilatora. Kod većine postrojenja ispušni kanali iz pojedinačne ćelije spajaju se u veće ispušne cijevi kojima se plinovi odvode u sustav za obradu otpadnih plinova [40].

Izračun emisija PFC

Na temelju dostupnih podataka predložene su različite metode za procjenu faktora emisija. Prva razina izračuna (**Tier 1**) upotrebljava faktore emisija PFC koji se temelje na stvarnim mjerenjima emisija zbog čega se ona smatra najtočnijom razinom jer emisije PFC variraju kod različitih postrojenja [40].

Ukoliko stvarna mjerenja nisu moguća, upotrebljava se druga razina izračuna (**Tier 2**) u kojoj se za dobivanje faktora emisije koriste radni parametri i industrijski model.

Također, ako stvarna mjerenja nisu moguća zbog vremenskih ili ekonomskih ograničenja IPCC Smjernice predlažu utvrđivanje faktora emisije pomoću Tabereauxove metode, temeljene na Faradayevom zakonu (opisano u nastavku). Uz predložen model IPCC Smjernice pružaju vrijednosti zadanih parametara prema vrsti tehnologije za naveden model [40].

U slučaju da se ne zabilježe relevantni radni parametri, upotrebljava se treća razina izračuna (**Tier 3**) za koju je od strane IPCC-a predložen izračun na način da se količina proizvedenog aluminija množi sa zadanim faktorom emisije, specifičnim za svaku vrstu tehnologije (Tablica 3).

Tablica 3. Zadani faktor emisije (prema IPCC) [40]

Vrsta ćelije	kg CF_4/t Al
Moderne tehnologije / predpečene anode	0,05
HSS	1,00
„Starije“ / predpečene anode	1,75
VSS	2,00

Uobičajena količina emisija C_2F_6 je 1/10 CF_4. Međutim, s obzirom na to da se emisije CF_4 i C_2F_6 toliko razlikuju od postrojenja do postrojenja, ovisno o tipu ćelije i parametrima anodnog efekta, procjene su vrlo neizvjesne ako nisu napravljena stvarna mjerenja emisija.

Za procjenu PFC najuobičajenije metode dostupne zemljama od strane IPCC-a su: Tabereauxova metoda (Modificiran Faradayev zakon), Pechineyeva metoda prenapona (*eng*. Pechiney Over-voltage Method*)* i Metoda nagiba (*eng*. Slope Method). Pokazalo se da su ove metode vrlo dobre za predviđanje PFC stopa emisije za određena postrojenja i radne uvjete. Na temelju terenskih mjerenja dostupni su zadani parametri za navedene metode te postrojenja mogu usvojiti jednu od metoda ovisno o njihovim procijenjenim karakteristikama postrojenja i radnim uvjetima [40].

Tabereauxova metoda pretpostavlja da stvaranje CF_4 u elektrolitičkoj ćeliji slijedi Faradayev zakon. Faradayev zakon kaže da količina proizvedenog plina ovisi o protoku električne struje u ćeliji. Faktor emisije se može izračunati pomoću jednadžbe (3) [40]:

$$kg\ CF_4/t\ Al = 1{,}698 \cdot (p/CE) \cdot AEF \cdot AED \qquad (3)$$

gdje je:

1,698 - konstanta (za CF_4)

p - prosječna udio CF_4 u plinu za vrijeme anodnog efekta

- za predpečene anode, p = 0,08 (8 %) [50]
- za Söderberg anode, p = 0,04 (4 %) [50]

CE - učinkovitost toka električne struje

AEF - broj anodnih efekata/broj ćelija po danu

AED - trajanje anodnog efekta [min]

Ograničivanje Tabereauxove metode je procjena prosječne frakcije CF_4 u plinu tijekom anodnog efekta za različite radne uvjete i vrste tehnologija. Broj i trajanje anodnog efekta proizvođači prate svakodnevno.

Pechineyeva metoda prenapona koristi prenapon anodnog efekta kao relevantni procesni parametar. Izraz za procjenu PFC Pechineyevom metodom prenapona je izveden iz brojnih mjerenja PFC u različitim postrojenjima pomoću Pechineyeve tehnologije. Mana ove metode je loša mogućnost prikupljanja podataka potrebnih za izračun prenapona, što ograničava primjenu metode. Faktor emisije se može izračunati pomoću jednadžbe (4) [40]:

$$kg\ CF_4/t\ Al = 1{,}9 \cdot AEO / \%\ CE \qquad (4)$$

gdje je:

1,9 - konstanta

AEO - prenapon anodnog efekta [mV·dan]

CE - učinkovitost toka električne struje pri procesu proizvodnje Al [%]

Metoda nagiba predlaže linearni odnos između trajanja anodnog efekta u odnosu na broj ćelija po danu [min] i emisije CF_4:

$$kg\ CF_4/t\ Al = nagib \cdot AE \quad (5)$$

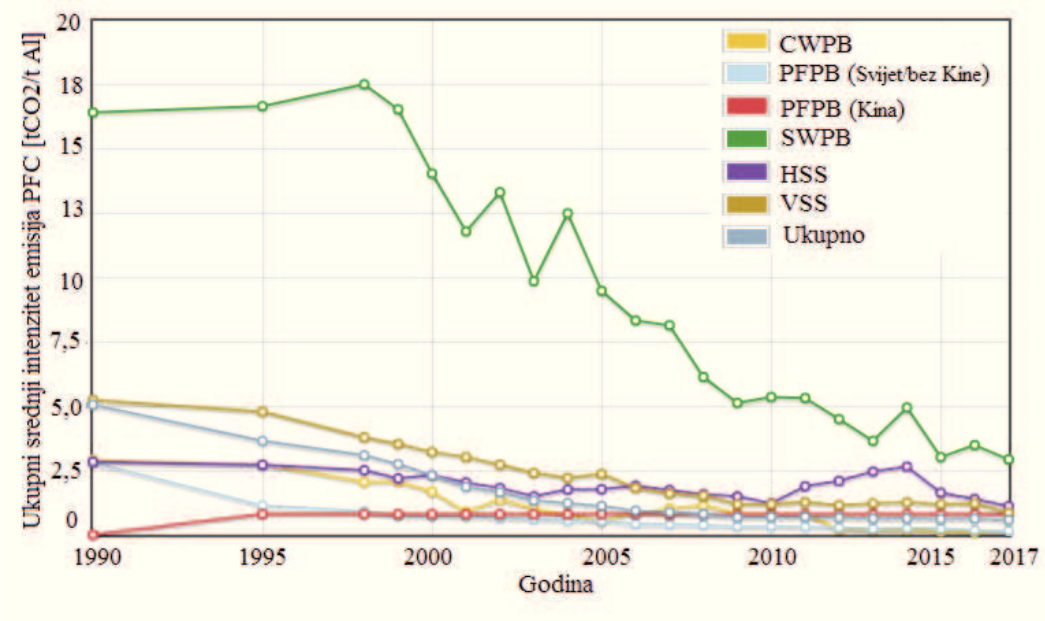
Ovaj su odnos prvi uočili radnici tvrtke *Hydro Aluminium i Alcoa* na temelju terenskih mjerenja u njihovim postrojenjima za proizvodnju anoda. Obje su kompanije neovisno došle do vrijednosti nagiba od 0,12 [40]. Najnovija mjerenja na terenu u SAD-u također pokazuju nagib od 0,12 za ćelije s predpečenim anodama.

Precizna procjena nagiba zahtijeva istovremena mjerenja emisija CF_4 i podataka za anodni efekt. Metoda nagiba je ekvivalent Tabereauxoj metodi navedenoj u IPCC Smjernicama, gdje je [40]:

$$nagib = 1{,}698 \cdot (p/CE) \quad (6)$$

$$AE = AEF \cdot AED \text{ [min/broj ćelija po danu]} \quad (7)$$

Količine nastalih emisija PFC uvelike ovise o vrsti tehnologije koja se upotrebljava, uvjetima rada te kontrolnim sustavima (Slika 10) [44].



Slika 10. Grafički prikaz ukupnog srednjeg intenziteta emisija PFC [tCO_2e/t Al] po godinama [25]

Ukupne srednje emisije PFC su se u periodu 1990. - 2017. smanjile sa 5,06 tCO_2e/t Al na 0,57 tCO_2e/t Al što je gotovo za 90 %, bez obzira na stalni porast proizvodnje primarnog aluminija [25]. Najveći pad emisija PFC u periodu 1990. - 2017. uočava se kod tehnologija s predpečenim anodama i to kod ćelija koja radi bočno, SWPB sa 16,44 tCO_2e/t Al, na 2,93 tCO_2e/t Al [25].

U tablici 4 moguće je vidjeti detaljne podatke emisija PFC u odnosu na količinu proizvedenog aluminija za 2017. Za primijetiti je da je najmanji srednji intenzitet emisije PFC za 2017. prisutan kod tehnologija s centralnim doziranjem glinice (CWPB i PFPB), s kojima se i proizvode najveće količine aluminija, u odnosu na druge tehnologije.

Tablica 4. Emisije PFC-a za 2017. godinu na svjetskoj razini [25]

	CWPB	PFPB (Svijet/bez Kine)	PFPB (Kina)	SWPB	HSS	VSS	Ukupno
Proizvodnja Al [kt]	821	22935	35905	393	73	3277	63404
Emisije CF_4 [Gg]	0,016	0,414	3,591	0,102	0,010	0,350	4,483
Emisije C_2F_6 [Gg]	0,002	0,040	0,165	0,032	0,001	0,020	0,260
Emisije PFC [kt CO_2e]	138	3574	28549	1150	81	2824	36316
Srednji intenzitet emisije PFC [tCO_2e/t Al]	0,17	0,16	0,80	2,93	1,11	0,86	0,57

6.3. Ostale emisije

6.3.1. Fluoridi

Izvor emisija fluorida iz elektrolitičke ćelije je elektrolit koji se sastoji od kriolita, AlF_3 i CaF_2 [29]. Za vrijeme procesa elektrolize nastaju fluoridi u obliku plinske faze i u obliku čestica, HF, kao i natrijevi i aluminijevi fluoridi (F^-). HF čini 50 - 80 % emisije fluorida, a nastaje reakcijom aluminijevog fluorida i kriolita s vodikom tijekom procesa elektrolize [30, 51]. Fluoridi se najčešće emitiraju za vrijeme promjena anoda [22, 29].

Vodik koji doprinosi stvaranju HF-a dolazi iz sljedećih izvora: glinica (apsorbirana i strukturna vlaga), vodik iz anoda te vlaga iz zraka. Dio strukturne vode iz glinice otapa se u elektrolitu stvarajući kompleksni ion koji se dugo zadržava u elektrolitu što doprinosi kontinuiranom nastanku HF. Također, 10 - 50 % anodnog vodika elektrokemijski hidrolizira s elektrolitom stvarajući HF [52, 53]. Reakcije (6-9) prikazuju nastajanje HF-a hidrolizom dimnih plinova s vlagom iz zraka [53]:

$$3NaAlF_{4(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + Al_2O_{3(s)} + Na_3AlF_{6(l/s)} \quad (6)$$

$$2AlF_{3(l)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + Al_2O_{3(s)} \quad (7)$$

$$3Na_5Al_3F_{14(g/l)} + 6H_2O_{(g)} \rightarrow 12HF_{(g)} + 5Na_3AlF_{6(l/s)} + 2Al_2O_{3(s)} \quad (8)$$

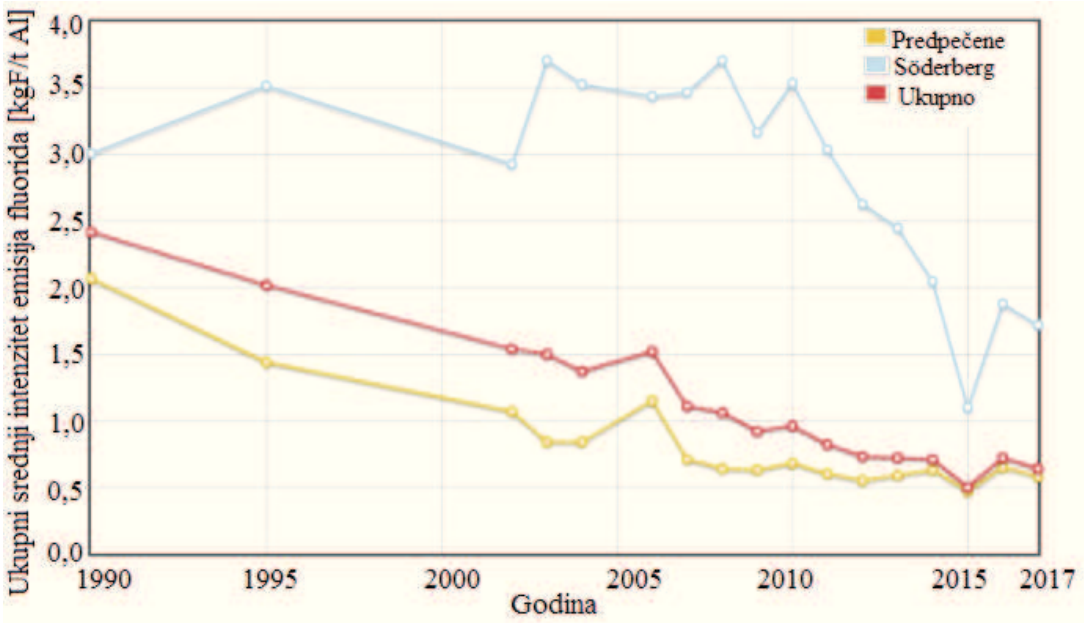
$$2Na_3AlF_{6(l)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + 6NaF_{(s)} + Al_2O_{3(s)} \quad (9)$$

Fluoridi se smatraju jednim od najfitotoksičnijih onečišćivača zraka koje ispušta metalna industrija, posebice industrija aluminija. Mogu uzrokovati izravnu štetu na biljkama, drveću i biljojedima sisavcima koji se nalaze u blizini izvora emisije [44]. Također su vrlo štetni i za čovjeka te se iz tog razloga vodi računa o kontroli i uklanjanju spomenutih emisija iz struje plina. Ukupne emisije fluorida variraju između 20 - 50 kg/t Al [36]. Veći dio plinova koje sadrže fluoride se sakuplja te obrađuje kako bi se uklonili gotovo svi fluoridi. Uz učinkovitost sakupljanja > 98 % i pročišćavanja od 99,8 - 99,9 % u postrojenjima za suho pročišćavanje (suhi skruberi), emisije iz dimnjaka mogu biti 0,06 - 0,3 kg ukupnih fluorida/1 t Al.

Većina plinova iz ćelije se sakuplja i tretira u skruberima kako bi se uklonili gotovo svi fluoridi [22]. U modernim postrojenjima zaostale emisije su < 0,5 kg/t u odnosu na 1970. kada su iznosile 3 - 4 kg/t. Talionice aluminija tvrtke Hydro imaju najmanju emisiju fluorida

u svijetu koja je < 0,3 kg/t. Kao sredstvo za pročišćavanje koristi se glinica [36]. Glinica se skuplja s procesnom prašinom na tkanini od filtra te se dalje koristi izravno u elektrolitičkim ćelijama. Fluoridi prikupljeni u glinici formiraju AlF_3 i NaF te doprinose količini kriolita u elektrolitičkoj kupci. Neprikupljene emisije ispuštaju se u ćeliju pri sobnoj temperaturi zraka i emitiraju se kroz ventilacijski sustav.

Količine nastalih emisija fluorida ovise o vrsti tehnologije koja se upotrebljava (Slika 11). [25]. Ukupne srednje vrijednosti emisija fluorida u periodu 1990. - 2017. smanjile su se sa 2,42 kg F/t Al (1990.) na 0,64 kg F/t Al (2017.)



Slika 11.Grafički prikaz ukupnog srednjeg intenziteta emisija fluorida [kg F/t Al] [25]

U tablici 5 moguće je vidjeti detaljne podatke emisija fluorida u odnosu na količinu proizvedenog aluminija za 2017. godinu [25]. Za primijetiti je da je najmanji intenzitet emisije fluorida za 2017. prisutan kod tehnologija s predpečenim anodama (0,58 kg F/t Al), dok je emisija fluorida značajno veća kod tehnologija sa Söderberg anodama (1,72 kg F/t Al). Srednji intenzitet emisije fluorida za 2017 iznosi 0,64 kg F/t Al.

Tablica 5. Emisije florida za 2017. godinu na svjetskoj razini [25]

	Tehnologija s predpečenim anodama	**Tehnologija sa Söderberg anodama**	**Ukupno**
Proizvodnja aluminija [kt]	59,987	3,417	63,404
Emisije fluorida [t]	35,000	6,000	41,000
Srednji intenzitet emisije fluorida [kg F/t Al]	0,580	1,720	0,640

6.3.2. Katran i policiklički aromatski ugljikovodici

Emisije katrana i PAH-ova prilikom elektrolize u postrojenjima s predpečenim anodama su zanemarive, a razlog tome je što je pečenje anode zasebna operacija [36]. Vrlo male količine katrana i PAH-a mogu biti ispuštene iz postrojenja s predpečenim anodama

zbog upotrebe ugljične paste kao veziva u proizvodnji anoda. Kod tehnologija sa Söderberg anodama katran i PAH se emitiraju tijekom elektrolize i samopečenja anoda.

6.3.3. Sumporov (IV) oksid i ostali spojevi sumpora

Anode sadrže od 1 % do > 3,5 % sumpora, što rezultira emisijama sumporovih spojeva [36]. Sumpor se emitira kao karbonil sulfid (COS), koji reagira s kisikom, što rezultira emisijama SO_2 i CO.

Kao posljedica razlike u sadržaju sumpora u anodama, emisije SO_2 se kreću u rasponu 10 - 25 kg/t Al godišnje. Vrijednosti se baziraju na temelju potrošnje anoda od 0,43 t/t Al za tehnologije s predpečenim anodama i 0,48 - 0,50 t/t Al za tehnologije sa Söderberg anodama. 10 - 20 % sumpora iz anoda prelazi u COS što odgovara 2 kg/t Al za anode koje sadrže 2,5 % sumpora. Glinica također može imati utjecaj na emisije SO_2, npr. glinica koja je kalcinirana teškim loživim uljem može sadržavati i do 300 ppm sumpora a samim time i 10 - 15 % veću emisiju SO_2.

6.3.4. Dušikovi oksidi

Zbog oksidacije dušika prisutnog u anodama za vrijeme elektrolize dolazi do nastanka emisija NO_x [36]. Sadržaj dušika u anodama kreće se 0,2 % - 0,4 %. Kada se dušik u potpunosti oksidira u NO_x, količina emisije kreće se od 0,5 kg - 2 kg NO_2/t Al. Stvarne količine nastalog NO_x još su predmet rasprave te su kontrolna mjerenja u dva postrojenja u Norveškoj pokazala razine emisije 0,1 kg - 0,2 kg NO_2/t Al. Također i plinovi izgaranja iz plamenika koji se koriste u pećima za držanje i legiranje sadrže NO_x.

7. MOGUĆNOSTI SMANJENJA STAKLENIČKIH PLINOVA

Kako bi se smanjile emisije stakleničkih plinova pri proizvodnji aluminija postoje brojne mogućnosti koje se temelje na poboljšanju procesa koje se mogu podijeliti u sljedeće kategorije [35]: (1) poboljšanje Hall-Heroultovog procesa; (2) poboljšanje Bayerovog postupka; (3) tehnologije povećanja recikliranja; (4) alternative Hall-Heroultovom procesu i (5) upotreba alternativnih izvora energije.

7.1. Poboljšanje Hall-Heroultovog procesa

Poboljšanje Hall-Heroultovog procesa procjenjuje se kroz mogućnosti povećanja jakosti ćelija ili učinkovitosti toka električne struje [35]. To je važno zato što se kapacitet taljenja povećava u skladu s povećanjem struje i povećanom učinkovitosti toka električne struje što može rezultirati povećanjem kapaciteta i smanjenjem potrošnje energije te u konačnici smanjenjem emisija stakleničkih plinova.

Prilagodba i poboljšanje postojećih ćelija

Poboljšanja koja se provode kod ćelija nisu velika promjena u samoj tehnologiji te obično uključuju: točkasto doziranje glinice (poglavlje 5.2.2.1.1.); procesni upravljački sustav računalom; zamjena mokrih anoda suhim (samo za Söderberg anode); ostala moguća poboljšanja: sastav kupke, dizajn sabirnice te sastav i dizajn ćelije.

Procesni upravljački sustav računalom funkcionira na način da svaka ćelija u liniji ima svoje mikroračunalo koje kontrolira rad ćelije i povezano je sa centralnim računalom koje kontrolira sve operativne procese. Računalne kontrole omogućuju predviđanje anodnog efekta, a samim time i smanjenje potrošnje energije kao i smanjenje nastanka emisija PFC [35].

Zamjena mokrih anoda suhim upotrebljava se isključivo kod Söderberg anoda. U konvencionalnim „mokrim" Söderberg anodama ugljična pasta je gotovo tekuća. Svojim nakupljanjem oko anodnih nosača i curenjem u kupku kroz pukotine u anodi ili kroz stjenku može izazvati požar te emitiranje nepoželjnih emisija i oštećenje ćelije. Kod suhih anoda sadržaj veziva smole je smanjen u pasti čime se eliminira mogućnost curenja paste što rezultira „čišći rad". Korištenjem suhih anoda osim smanjenja emisija ugljikovodika, smanjuje se energetska potreba za rad anoda te time i mogućost nastanka stakleničkih plinova [35].

U ostale mogućnosti poboljšanja postojećih ćelija spadaju [35]: poboljšanja kemijskog sastava kupke; promjena dizajna ugljičnih anoda; promjena dizajna i materijala katode; promjena sustava sabirnica.

Uvođenje naprednih tehnologija

Naprednim tehnologijama smatra se uvođenje inertnih anoda i močivih (inertnih) katoda [35].

Razvoj inertnih, **dimenzionalno stabilnih, ne-ugljičnih anoda** koje se ne troše pri elektrolitičkom procesu predstavlja najveći napredak u proizvodnji aluminija. Upotrebom inertnih anoda uklanja se izvor ugljika te se tako eliminiraju emisije PFC jer je za njihov nastanak potreban ugljik [35]. Upotrebom inertnih anoda dolazi do sljedeće kemijske reakcije [54]:

$$2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + O_2 \qquad (10)$$

Obično se sastoje od osnovnog materijala/supstrata i prevlake. Osnovni materijali koji se najčešće upotrebljavaju za proizvodnju inertnih anoda su: keramika, metali i kermeti [26]. Što se tiče izbora materijala za izradu inertnih anoda keramika ima slabu otpornost na toplinu te nije dobar vodič, dok metali imaju dobru toplinsku i električnu provodnost, ali su vrlo osjetljivi što se tiče atmosfere u kojoj se nalaze za vrijeme procesa. Kermeti, odnosno kompozitni materijali keramike i metala smatraju se idealnim materijalom za inertne anode jer spajaju sve prednosti i nedostatke keramike i metala [55].

Sljedeća napredna tehnologija je uvođenje **vlažnih (inertnih) katoda** koje imaju sposobnost močivosti s tekućim aluminijem. Takve katode imaju potencijal povećanja stabilnosti ćelije i smanjenja potrošnje energije [35]. Zbog toka struje u ćeliji dolazi do stvaranja magnetskog polja koje uzrokuje valove na površini metal - elektrolit [26]. Nastali valovi u ćeliji stvaraju veliku prazninu između anode i katode što uzrokuje većom potrošnjom energije nego što je potrebno za proizvodnju aluminija [35].

Taj problem se može ublažiti tako da se smanji udaljenost između anode i katode i koristi materijal kojeg tekući aluminij može močiti. Najčešći materijal korišten za vlažne katode je titan diborid (TiB_2). On se upotrebljava samostalno ili kao kompozitna mješavina s cirkonij diboridom (ZrB_2) ili titan karbidom (TiC) ili silicij karbidom (SiC) [26].

7.2. Poboljšanje Bayerovog postupka

S obzirom da je Bayerov postupak osnovni postupak za dobivanje glinice iz boksita tijekom godina on se poboljšava učinkovitijim iskorištenjem topline, većim povratom NaOH i razvojem kontinuiranog toka umjesto serijske proizvodnje [35]. Glavne opcije za poboljšanje Bayerovog postupka su zamjena rotacijskih peći s kalcinatorima s fluidiziranim slojem te povećanje kogeneracijske uporabe [35, 56].

7.3. Recikliranje

Recikliranje aluminija je jedan od najvećih potencijala za uštedu energije i smanjenje stakleničkih plinova. Recikliranje aluminija zahtjeva samo oko 5 % energije potrebne za proizvodnju primarnog aluminija pri čemu se oslobađa oko 4 % stakleničkih plinova nastalih primarnom proizvodnjom aluminija [35]. Recikliranje aluminijskih proizvoda je izuzetno prepoznato radi lakoće pretaljivanja s ekvivalentom približno istim kao i pri upotrebi primarnog aluminija.

7.4. Alternative Hall-Heroultovom procesu

Više od 40 godina traju istraživanja alternativnih načina proizvodnje aluminija koji imaju potencijal da budu zamjena za Hall-Heroultov proces, od kojih su najznačajniji: karbotermijska redukcija glinice (direktna i indirektna), karbotermijska redukcija pod vakuumom, karbotermijska redukcija metanom te redukcija kaolinita [55, 57, 58].

7.5. Alternativni izvori energije

Smanjenje potrošnje električne energije dobivene iz fosilnih goriva pruža mogućnost smanjenja emisija CO_2. Kao potencijalna zamjena za ugljen i prirodni plin smatraju se obnovljivi izvori energije poput hidroenergije i alternativnih energetskih procesa [35].

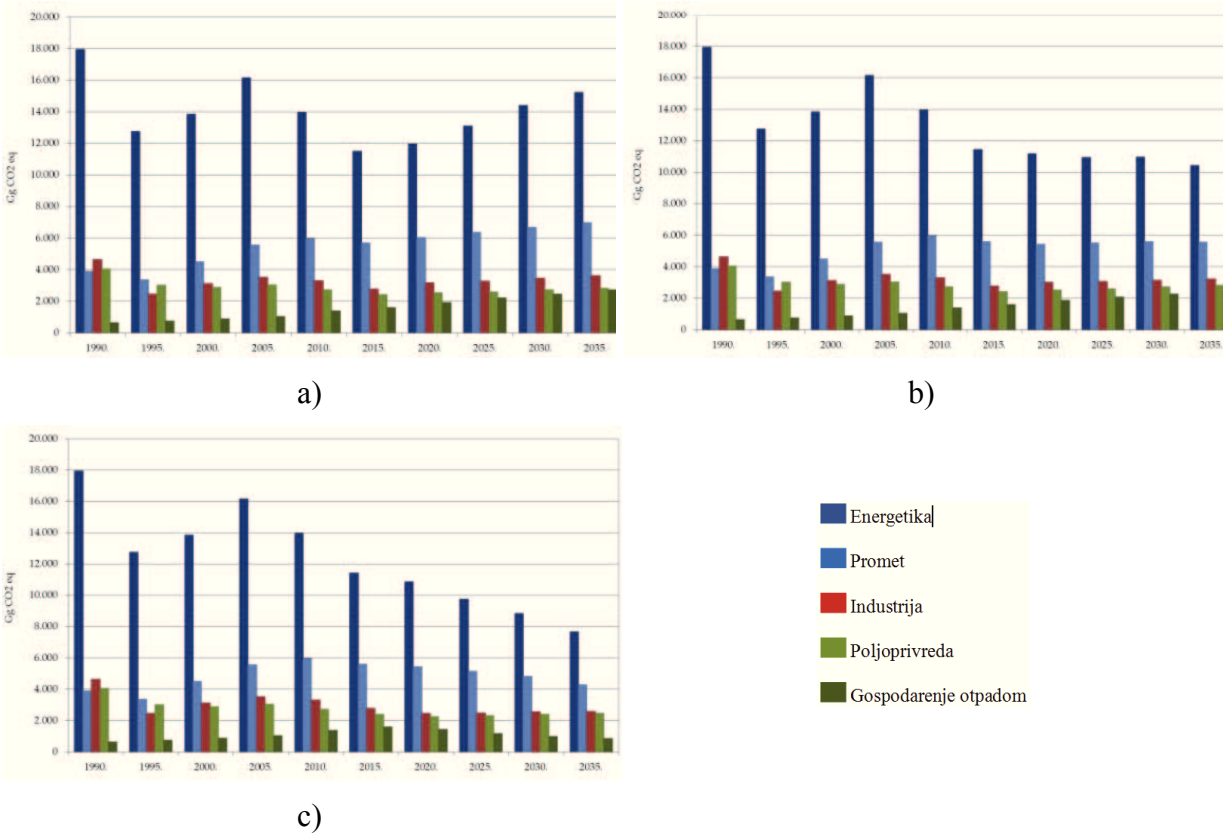
8. EMISIJE STAKLENIČJIH PLINOVA ZA REPUBLIKU HRVATSKU

Podjela sektora izvršena je sukladno Uputama za izradu nacionalnog izvješća stranaka Priloga I Konvencije, Dio II (FCCC/CP/1999/7, Dio II): energetika, promet, industrija, poljoprivreda, gospodarenje otpadom, sektor Korištenja zemljišta, promjene u korištenju zemljišta i šumarstvu (LULUCF) [59].

Sukladno Uputama za izradu nacionalnog izvješća stranaka Priloga I Konvencije emisije su iskazane za tri scenarija: scenarij „bez mjera“, scenarij „s mjerama“ i scenarij „s dodatnim mjerama“. Scenarij „bez mjera“ isključuje primjenu, usvajanje i planiranje bilo koje politike ili mjere nakon godine odabrane za početnu godinu scenarija. Scenarij „s mjerama“ obuhvaća primjenu važeće politike i mjera čija je primjena već u tijeku, odnosno primjenu politike i mjera koje su usvojene. Scenarij „s dodatnim mjerama“ se zasniva na primjeni planirane politike i mjera. Projekcije emisija polaze od Inventara stakleničkih plinova (NIR 2017) koji uključuje inventar emisija i odliva stakleničkih plinova za razdoblje od 1990. do 2015. godine. Početna godina projekcija je 2014. godina.

Proračunom su obuhvaćene projekcije emisija koje su posljedica ljudskih djelatnosti i koje obuhvaćaju sljedeće direktne stakleničke plinove: CO_2, CH_4, N_2O, fluorirane

ugljikovodike (HFC i PFC) i SF_6. Povijesne emisije i projekcije emisija stakleničkih plinova po sektorima za scenarij „bez mjera“, „s mjerama“ i „s dodatnim mjerama“, za razdoblje od 1990. do 2035. prikazane su na slici 12.



a) b)

c)

Slika 12. Povijesne emisije i projekcije emisija stakleničkih plinova po sektorima [59]

a) scenarij „bez mjera“
b) scenarij „s mjerama“
c) scenarij „s dodatnim mjerama“

„Sektor Industrija uključuje procesne emisije iz industrijskih procesa i uporabe proizvoda dok su emisije uslijed izgaranja goriva u industriji uključene u sektor Energetika [59]. Emisija iz sektora Industrija u 2014. iznosila je 2.688 $GgCO_2$ eq, što iznosi 11,7 % ukupne emisije stakleničkih plinova u 2014. godini. Projekcije emisija pokazuju porast emisija u scenariju „bez mjera“ i scenariju „s mjerama“, zbog očekivanog porasta proizvodnje do maksimalnog iskorištenja postojećih proizvodnih kapaciteta u razdoblju do 2035. godine. Razlike između scenarija „bez mjera“ i scenarija „s mjerama“ odnose se na stupanj provedbe procesnih mjera u scenariju 's mjerama', propisanih sektorskim zakonodavstvom. Projekcije emisija pokazuju porast emisija u scenariju 's dodatnim mjerama' uslijed primjene troškovno-učinkovitih mjera za smanjenje emisija.“

9. ZAKLJUČAK

Od početka industrijske revolucije do danas zabilježen je stalan porast antropogenih emisija stakleničkih plinova koje povećavaju koncentraciju stakleničkih plinova (imisijske vrijednosti) u troposferi, čime povećavaju intenzitet efekta staklenika koji je uzrok globalnog zatopljenja. Emisije stakleničkih plinova iz industrije, pa tako i iz industrije aluminija, u

ukupnim emisijama stakleničkih plinova dobrim dijelom povećavaju intenzitet efekta staklenika i njegove posljedice.

Prilikom primarne proizvodnje aluminija najveće količine stakleničkih plinova nastaju tijekom elektrolitičke redukcije glinice, ovisno o korištenoj tehnologiji. Najznačajnije emisije su CO_2 te PFC (CF_4, C_2F_6). Najmanje količine stakleničkih plinova nastaju kod tehnologija s predpečenim anodama, tj. ćelija koja rade centralno, među kojima je i najučinkovitija i najmlađa PBFB tehnologija.

Mogućnost smanjenja emisija stakleničkih plinova temelje se na poboljšanju u samim tehnologijama/alternativama Hall-Heroultovog procesa i Bayerovog postupka; što većoj stopi recikliranja te svakako upotrebom alternativnih izvora energije. Jedna od značajnijih mogućnosti smanjenja i eliminacije stakleničkih plinova je zamjena ugljičnih anoda s inertnim anodama s čime bi se emisija CO_2, kao glavnog stakleničkog plina svela na nulu.

U radu je dan pregled energetski i ekološko učinkovitijih tehnologija proizvodnje aluminija, međutim niti jedna od predloženih alternativa nije zaživjela u praksi u obliku komercijalne primjene.

10. LITERATURA

[1] L. Hrnčević, Problemi zaštite zraka i staklenički plinovi u naftnoj industriji, Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-naftno-geološki fakultet, Zagreb, 2014.

[2] M. Kosor, Kyotski protokol s posebnim osvrtom na pregovore Republike Hrvatske o „baznoj“ godini, Pravnik, **46** (2012) 92, 81-103.

[3] T. Sofilić, Pravo okoliša, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

[4] https://www.consilium.europa.eu/hr/policies/climate-change/international-agreements-climate-action/ (12.7.2019.)

[5] NN broj 2./96., Članak 2. Okvirne konvencije UN-a o promjeni klime., dostupno na:

https://narodne-novine.nn.hr/clanci/medunarodni/1996_02_2_18.html (21.8.2019.)

[6] https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/kyoto-protocol (12.7.2019.)

[7] https://unfccc.int/parties-observers (12.7.2019.)

[8] https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement (12.7.2019.)

[9] C. H. P. Lupis, Greenhouse Gases and the Metallurgical Process Industry, Metallurgical and Materials Transactions B, **30B** (1999), 841-856.

[10] https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions#introduction (13.02.2019.)

[11]https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/7A_predavanje_Energetika_staklenicki_plinovi.pdf (13.2.2019.)

[12] A. Mikić, Emisije CO_2 i globalno zatopljenje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, Varaždin, 2010.

[13] O. Bonacci, Ne osporavam globalno zatopljenje, Građevinar, **65** (2013) 6, 587-588., dostupno na:

http://www.casopis-gradjevinar.hr/assets/Uploads/JCE65201369Reagiranja.pdf

[14] D. Tumara, Metodologija izračuna emisije ugljikovog dioksida, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

[15] https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/dodatni/430473.pdf (21.8.2019.)

[16] https://www.ghgprotocol.org/sites/default/files/ghgp/Global-Warming-Potential-Values%20%28Feb%2016%202016%29_1.pdf (26.7.2019.)

[17] https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf (20.8.2019.)

[18] https://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/ch2s2-10-2.html (26.7.2019.)

[19] https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full.pdf (21.8.2019.)

[20] V. Lay, K. Kufrin, J. Puđak, Kap preko ruba čaše-klimatske promjene-svijet i Hrvatska, Hrvatski centar „Znanje za okoliš“ Zagreb, 2007.,dostupno na:

https://docplayer.gr/94863160-Hrvatski-centar-znanje-za-okolis-zagreb-dr-sc-vladimir-lay-dr-sc-kresimir-kufrin-jelena-pudak-kap-preko-ruba-case.html (31.7.2019.)

[21] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/al/spojevi.html (20.7.2019.)

[22] Hydro: Aluminium, Environment and Society, Oslo, 2012., dostupno na:

https://www.scribd.com/document/236557085/Aluminium-Environment-and-Society-1 (15.7.2019.)

[23] T. Ivanek, Utjecaj parametara anodizacije aluminija na strukturu oksidne prevlake, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.

[24] H. Bergsdal, A. H. Strømman, E. G. Hertwich, The Aluminium Industry, Environment, Technology and Production,ur.Ø. Hagen, A. Strømman, Norwegian University of Science and Technology, Program for industriell økologi, Rapport nr: 8/2004.,dostupno na:

https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/bitstream/handle/11250/242701/126149_FULLTEXT01.pdf?sequence=1&isAllowed=y (20.2.2019.)

[25] http://www.world-aluminium.org/statistics/ (22.1.2019.)

[26] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

[27] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.

[28] R. Gagne, C. Nappi, The Cost and Technological Structure of Aluminium Smelters Worldwide, Journal of Applied Econometrics, **15** (2000) 4, 417-432.

[29] https://www3.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s01.pdf (15.3.2019.)

[30] EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook, European Environment Agency, Guidebook 2016., dostupno na:

https://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016/part-b-sectoral-guidance-chapters/2-industrial-processes/2-c-metal-production/2-c-3-aluminium-production-2016/view (8.8.2019.)

[31] R. Ackermann, S. Aggarwal, J. R. Dixon, A. D. Fitzgerald, D. C. Hanrahan, G. A. Hughes, A. Kunte,M. Lovei, K. Lvovsky, A. H. Somani, Pollution Prevention and Abatement Handbook 1998: Toward Cleaner Production (English), World Bank Group, Washington, 1998., dostupno na:

http://documents.worldbank.org/curated/en/758631468314701365/pdf/multi0page.pdf (21.8.2019.)

[32] https://aluminiumleader.com/production/how_aluminium_is_produced/ (12.5.2019.)

[33] H. Sutar, S. C. Mishra, S. K. Sahoo, A. P. Chakraverty, H. S. Maharana, Progress of Red Mud Utilization: An Overveiw, American Chemical Science Journal, **4**, (2014) 3, 255-279.

[34] J. A. Moya, A. Boulamanti, S. Slingerland, R. van der Veen, M. Gancheva, K. M. Rademaekers, J. J. P. Kuenen, A. J. H. Visschedijk, Energy Efficuency and GHG Emissions, Prospective Scenarios for the Aluminium Industry, JRC-Institute for Energy and Transport, Triple E Consulting, TNO Innovation for Life, European Union, 2015., dostupno na:

https://www.researchgate.net/publication/282326321_Energy_efficiency_and_GHG_Emissions_Prospective_Scenarios_for_the_Aluminium_Industry (15.7.2019.)

[35] IEA Greenhouse gas R&D programme, Greenhouse Gases From Major Industrial Sources-IV Aluminium Industry, ICF Consulting, Washington D. C., United States, 2000.

[36] Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Non-Ferrous Metals Industries., dostupno na: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/NFM/JRC107041_NFM_Bref_2017.pdf (26.7.2019.)

[37] Z. Luo, A. Soria, Institute for Prospective Technological Studies, Prospective Study of the World Aluminium Industry, Joint Research Centre JRC European Communities, Seville, 2008., dostupno na:

http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC40221/jrc40221.pdf (10.10.2018.)

[38] Primary Aluminum Industry, Technical Support Document for Proposed MACT Standards, U.S Environmental Protection Agency Office of Air Quality Planning and Standards Emission Standards Division, 1996., dostupno na:

https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/primary-aluminium-technical-support-document.pdf (10.10.2018.)

[39]https://www.researchgate.net/publication/327721868_using_finite_element_analysis_method_to_simulate_the_thermo_-_electro_-_mechanical_behavior_of_the_prebaked_anode_in_the_aluminum_reduction_cells/figures?lo=1 (21.2.2019.)

[40] M. J. Gibbs, V. Bakshi, K. Lawson, D. Pape, E. J. Dolin, PFC Emissions from Primary Aluminium Production, Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories., dostupno na:

https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/bgp/3_3_PFC_Primary_Aluminium_Production.pdf (10.10.2018.)

[41] J. Marks, A. Tabereaux, D. Pape, V. Bakshi, E. J. Dolin, Factors Affecting PFC Emissions from Commercial Aluminum Reduction Cells, Essential Readings in Light Metals, ur. G. Bearne, M. Dupuis, G. Tarcy, The Minerals, Metals & Materials Society, 2016, 1024-1031.

[42] H. Zhu, D. R. Sadoway, Towards Elimination of the Anode Effect and Perfluorocarbon Emissions from Hall-Héroult Cells, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts U.S.A. 02139-4307., dostupno na:

http://web.mit.edu/dsadoway/www/111.pdf (25.11.2018.)

[43] Ali H. A. M. Al Zarouni, Doctoral Thesis, Minimising Perfluorocarbon Gas Emissions,Caused by Anode Effects in Aluminium,Smelting Cells by Applying Quality Control and Industrial, Engineering Principles to the Process and Work Practices, University of New South Wales, 2011.

[44] Y. Jégoure, P. Chalmin, Aluminium and GHG Emissions, Are all Top Producers Playing the Same Game?, AluWatch., dostupno na:

http://www.aluwatch.org/wp-content/uploads/2015/10/AluWatch-Aluminium-and-GHG-emissions_-Are-all-top-producers-playing-the-same-game.pdf (15.7.2019.)

[45] International Aluminium Institute, The Aluminium Sector Greenhouse Gas Protocol, Greenhouse Gas Emissions Monitoring and Reporting by the Aluminium Industry, 2003., dostupno na:

http://www.co2-sachverstaendiger.de/pdf/International%20Aluminium%20Institute%20Aluminium%20Sector%20GHG%20Protocol.pdf (15.7.2019.)

[46] IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Chapter 4, Metal Industry Emissions, 2006., dostupno na:

https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/3_Volume3/V3_4_Ch4_Metal_Industry.pdf (15.7.2018.)

[47] A Companion to the South African National GHG Emission Reporting Regulations, Technical Guidelines for Monitoring, Reporting and Verification of Greenhouse Gas Emissions by Industry, Version No: TG-2016.1, 2016., dostupno na:

https://www.environment.gov.za/sites/default/files/legislations/technicalguidelinesformrvofemissionsbyindustry_0.pdf (15.7.2019.)

[48] International Aluminium Institute: The Aluminium Sector Greenhouse Gas Protocol, Greenhouse Gas Emissions Monitoring and Reporting by the Aluminium Industry, 2006, dostupno na:

https://ghgprotocol.org/sites/default/files/aluminium_1.pdf (17.8.2019.)

[49] The GNCS Factsheets, Mitigating Emissions from Aluminum., dostupno na:

http://climate.columbia.edu/files/2012/04/GNCS-Aluminum-Factsheet.pdf (15.7.2019.)

[50] https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/pdfiles/fren2-2.pdf (27.8.2019.)

[51] S. Satpal, G. Sooraj, A. K. Khambete, Primary Aluminium Industries - Present Status in India and Control of Pollutants, Proceedings of National Conference on Recent Advances in Civil Engineering (RACE 2016), SVNIT, Surat, India, Recent Advances in Civil Engine, 2016., 853-859., dostupno na:

https://www.researchgate.net/publication/305318316_primary_aluminium_industries_-present_status_in_india_and_control_of_pollutants (25.8.2019.)

[52] E. C. Patterson, Fluoride Emissions from Aluminium Electrolysis Cells, University of Auckland, 2001., dostupno na:

https://researchspace.auckland.ac.nz/bitstream/handle/2292/5662/01front.pdf?sequence=1 (15.7.2019.)

[53] Y. J. Yang, M. Hyland, Z. W. Wang, C. Seal, Modelling HF Generation in Aluminium Reduction Cell, Canadian Metallurgical Quarterly, **54** (2015) 2, 149-160.

[54] http://www.aluminum-production.com/inert_anode_technology.html (03.7.2019.)

[55] U. S. Energy Requirements for Aluminum Production - Historical Perspective, Theoretical Limits and Current Practices, 2007., dostupno na:

https://www.energy.gov/sites/prod/files/2013/11/f4/al_theoretical.pdf (15.7.2019.)

[56] C. Klett, M. Missalla, R. Bligh, Improvement of Product Quality in Circulating Fluidized Bed Calcination., dostupno na:

https://www.researchgate.net/publication/267424393_Improvement_of_Product_Quality_in_Circulating_Fluidized_Bed_Calcination (15.7.2019.)

[57] A-M. Hirš, Alternativni načini proizvodnje aluminija, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2017.

[58] C. Springer, A. Hasanbeigi, Emerging Energy Efficiency and Carbon Dioxide Emissions Reduction Technologies for Industrial Production of Aluminum,Ernest Orlando Lawrence, Berkeley National Laboratory, 2016., dostupno na:

https://escholarship.org/uc/item/2327g97d (15.7.2019.)

[59] Izvješće o projekcijama emisija stakleničkih plinova, Hrvatska agencija za okoliš i prirodu, Republika Hrvatska, 2017., dostupno na:

http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/012_klima/dostava_podataka/Izvjesca/HRV_RoP_2017.pdf (20.7.2019.)

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI:

Ime i prezime: Petra Brajenić

Datum i mjesto rođenja: 27. veljače 1995., Sisak

Adresa: Greda 161, 44 000 Sisak

Telefon: 099 410 3787

E-mail: petrabraje@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2009.-2013. Tehnička škola Sisak, ekološki tehničar

2015.-2019. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Strani jezici: Njemački i Engleski - pasivno

Rad na računalu

Vozački ispit: B kategorija

AKTIVNOSTI ZA VRIJEME STUDIJA:

Sudjelovanje na 17. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Opatiji 2018., Znanstveno-stručnom seminaru "Suvremeni materijali, tehnologije i menadžment u ljevarstvu" u Sisku 2018., 18. Međunarodnom savjetovanju ljevača u Sisku 2019.