

Zbrinjavanje i upotreba crvenog mulja

Pinotić, Lidija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:706414>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lidija Pinotić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Lidija Pinotić

ZBRINJAVANJE I UPOTREBA CRVENOG MULJA

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. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - članica
4. doc.dr.sc. Ivan Jandrlić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet - zamjenski član

Sisak, rujan 2020.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

IME: _____ Lidija _____
PREZIME: _____ Pinotić _____
MATIČNI BROJ: _____ BE-3676/18 _____

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:

Zbrinjavanje i upotreba crvenog mulja

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

Sisak, _____ 9.9.2020. _____

(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.

Zahvaljujem voditeljici izv.prof.dr.sc. Nataliji Dolić za svu pomoć, trud i uloženo vrijeme pri pisanju ovog završnog rada.

Također veliko hvala mojim roditeljima i dečku na pruženoj podršci i motivaciji.

SAŽETAK

Zbog sve većeg porasta potražnje aluminijskih proizvoda javlja se globalni problem zbrinjavanja velikih količina crvenog mulja, koji nastaje kao nusprodukt pri proizvodnji glinice Bayerovim postupkom. Ekološki problemi vezani uz odlaganje crvenog mulja su njegov visoki pH, mogućnost prodiranja lužine, teških metala i radionuklida u tlo i podzemne vode; emisije čestica crvenog mulja u zrak te potreba velikih površina za odlaganje, što ga svrstava u kategoriju opasnog otpada. Iz tih razloga njegovo sigurno odlaganje, obrada i skladištenje zasigurno predstavlja velike izazove u gospodarenju otpadom.

Crveni mulj se može odlagati suhim (slojevito odlaganje i odlaganje „kolača“) ili mokrim (odlaganje u rijeke / mora i odlaganje u zemljane bazene / lagune) postupcima. U prošlosti je najzastupljenije bilo odlaganje mokrim postupcima, dok su danas najčešće zastupljeni suhi načini odlaganja crvenog mulja. Da bi se smanjila potreba za velikim površinama za odlaganje crvenog mulja (godišnje se generira više od 120 mil. t crvenog mulja u cijelom svijetu), otvaraju se različite mogućnosti njegove upotrebe, kao što su izdvajanje metala (npr. željeza), primjena u građevinskim materijalima, za sanaciju tla, za boje i pigmente, kao pročišćivač vode, koagulant, adsorbens itd.

Ključne riječi: crveni mulj, opasni otpad, zbrinjavanje, upotreba

DISPOSAL AND UTILIZATION OF RED MUD

ABSTRACT

Due to increase of demand for aluminium products there is a global problem of disposal large quantities of red mud. Red mud is generated as a nusproduct of alumina production by Bayer's process. Environmental problems related with red mud disposal are high pH; alkali, heavy metals and radionuclides leakage into solid and underground waters, alkaline airborne dust emissions, vast area of land required for disposal, which puts red mud in the category of hazardous waste. For this reasons it's safe disposal, processing and storage is for sure a major challenge in waste management.

Red mud could be disposed by dry (dry stacking method and dry cake disposal method) or wet (marine disposal and lagooning) methods. In the past most common was wet disposal, but today we use dry disposal methods. To decrease the necessity for large spaces for disposal (there is 120 mil. t of red mud generated on a yearly basics in the whole world) different possibilities of it's usage are opening, for example, metal recovery (for example iron), application in construction materials, for soil remediation, paints and pigments, application in wastewater treatment, coagulant, adsorbents, etc.

Key words: red mud, hazardous waste, disposal, utilization

SADRŽAJ:

1.	UVOD	1
2.	PROIZVODNJA I SVOJSTVA CRVENOG MULJA	2
2.1.	Značaj aluminija i njegovih legura	2
2.2.	Bayerov postupak proizvodnje glinice.....	3
2.3.	Proizvodnja glinice u Hrvatskoj.....	6
2.4.	Globalna proizvodnja crvenog mulja	7
2.5.	Kemijski i mineraloški sastav crvenog mulja	9
2.6.	Fizikalno - kemijska svojstva crvenog mulja	10
3.	ZBRINJAVANJE CRVENOG MULJA	11
3.1.	Utjecaji odlaganja crvenog mulja na okoliš	11
3.2.	Upravljanje crvenim muljem	12
3.2.1.	Povijesni pregled.....	13
3.2.2.	Postupci mokrog odlaganja	14
3.2.3.	Postupci suhog odlaganja.....	15
3.3.	Neutralizacija crvenog mulja	17
3.3.1.	Neutralizacija kiselinom	17
3.3.2.	Neutralizacija morskom vodom	17
3.3.3.	Neutralizacija ugljikovim dioksidom	17
3.3.4.	Neutralizacija organskim kiselinama (bioremedijacija)	18
3.3.5.	Sinteriranje	18
4.	MOGUĆNOSTI UPOTREBE CRVENOG MULJA.....	19
4.1.	Građevinski materijali	19
4.2.	Izdvajanje metala iz crvenog mulja	22
4.3.	Primjena crvenog mulja u obradi otpadnih voda.....	22
4.3.1.	Uklanjanje metalnih iona.....	23
4.3.2.	Uklanjanje nemetalnih iona.....	23
4.3.3.	Uklanjanje boja iz vode.....	24
4.4.	Tretiranje otpadnih plinova	24
4.5.	Crveni mulj kao koagulant, adsorbens i katalizator	24
4.6.	Boje i pigmenti	24
5.	ZAKLJUČAK	25
6.	LITERATURA	26

1. UVOD

Sa sve većim razvojem industrije (tehnologije) u 19. i 20. stoljeću, javila se potreba za raznim metalima (poput aluminija, čelika, bakra, titana itd.) čija je dostupnost počela utjecati na gospodarstvo država, pa tako metalne rude dobivaju sve veći značaj i postaju vrlo važna sirovina. To podrazumijeva otvaranje raznih pogona za preradu metalnih ruda, što vrlo često znači i dobivanje velikih količina nusprodukata koje ponekad predstavljaju tvari koje su toksične za okoliš.

Proizvodnja aluminija, koji se u prirodi ne može naći u elementarnom stanju već u obliku minerala, usko je vezana uz proizvodnju glinice, a samim time i nastanak velikih količina crvenog mulja. Najvažnija sirovina za dobivanje glinice je boksit. Aluminij i njegove legure zbog svoje male gustoće, dobrih mehaničkih svojstava, visoke električne i toplinske vodljivosti te dobre otpornosti na koroziju imaju vrlo široku upotrebu. Aluminij ima važnu ulogu u društvenom napretku, ključan doprinos u prijevozu, infrastrukturi, izgradnji konstrukcija te se često koristi u električnim dalekovodima.

Tako zbog sve većeg porasta potražnje aluminijskih proizvoda javlja se problem nastanka velikih količina crvenog mulja, otpadne lužine, kao i visokih koncentracija teških metala koji nastaju kao nusprodukti pri proizvodnji glinice Bayerovim postupkom. Kemijska i fizikalna svojstva crvenog mulja ovise o kvaliteti boksita i utjecaju Bayerovog postupka na njega. Crveni mulj je, posebice radi svoje visoke lužnatosti ($\text{pH} = 10,5 - 12,5$), mogućeg izluživanja teških metala te značajnih količina koje se svake godine odlažu u okoliš, prepoznat kao ozbiljan ekološki problem. Crveni mulj predstavlja opasnost za područje na kojem se skladišti, kao i za njegovu okolinu, ali i za podzemne vode čime direktno ugrožava vodene tokove i na kraju i čovjeka. U Hrvatskoj je na snazi Pravilnik o katalogu otpada (NN 90 / 2015) [1], u kojem crveni mulj ima oznaku V2 (detaljnije opisano u poglavlju 2.4.).

Po mišljenju mnogih, problem odlaganja otpada je nastao kao posljedica urbanizacije i industrijalizacije u proteklih nekoliko stoljeća, međutim problemi su bili prisutni i ranije kroz povijest u svim oblicima ljudskih zajednica. Razvojem industrije i sve većom potražnjom za raznim proizvodima, količina otpada znatno se povećala te postala značajan ekološki problem. Odlaganje otpada na odlagališta ekonomski je najisplativije, pa u skladu s tim i najrašireniji način zbrinjavanja otpada. Najveći problem je zapravo zbrinjavanje otpada, odnosno neodrživo gospodarenje otpadom, a odnosi se na postojanja ilegalnih, divljih odlagališta otpada, nepoštivanje hijerarhije zbrinjavanja otpada ili slabe kontrole tijeka otpada.

Da bi se smanjile negativne posljedice koje izaziva crveni mulj predlažu se različite tehnike neutralizacije koje imaju za cilj smanjenje alkaliteta. S druge strane, crveni mulj može predstavljati polaznu sirovinu za raznovrsne upotrebe. Crveni mulj se već dva desetljeća koristi kao vezivo u industriji cementa i kao punilo / pojačanje za kompozitne materijale u automobilske industriji. Vrijedni metali i oksidi, poput glinice, titanovog oksida i željeznog oksida, ekstrahirani su iz crvenog mulja radi smanjenja količine otpada. Crveni mulj se koristi u građevinske industriji za izradu geopolimera i opeke. Također je korišten u izradi staklokeramike i materijala za oblaganje, u bojama i pigmentima te za ekstrakciju lantanida poput skandija, itrija, lantana, cerija, neodimija i disprozija.

2. PROIZVODNJA I SVOJSTVA CRVENOG MULJA

2.1. Značaj aluminija i njegovih legura

Aluminij je najzastupljeniji metal u Zemljinoj kori s udjelom od 7,45 %, a nalazi se na trećem mjestu nakon kisika (46,7 %) i silicija (27,7 %). U periodnom sustavu elemenata nalazi se u 13. skupini. U prirodi aluminij ne možemo naći kao elementarnu tvar zbog svoje izražene kemijske aktivnosti prema kisiku, već se javlja u obliku prirodnih spojeva (minerala). Oko 250 različitih minerala sadrži aluminij, od čega su oko 40 % najzastupljeniji alumosilikati. Najvažnija mineralna sirovina na kojoj se danas bazira skoro cjelokupna svjetska proizvodnja glinice i aluminija je ruda boksit. Njegov sastav čine minerali željeza, silicija, aluminija, kalcija i magnezija, a uz njih se nalaze i drugi metali u manjim količinama, poput Na, K, P, Cr, V, Ga, Zr, Pb, Cu, Co, Mn, Ni, itd. Sadržaj osnovnih i pratećih elemenata u boksitu ovisi o tipu ležišta i njegovim karakteristikama. Boja boksita se mijenja, ovisno o kemijskom sastavu, a može biti bijele, sive, smeđe, narančaste, crvene ili žute boje [2].

Rude koje sadrže visoke koncentracije hidroksidnog minerala aluminija (> 35 %) nazivaju se boksiti i koriste se za gotovo cjelokupnu proizvodnju glinice. Aluminij se u boksitu uglavnom pojavljuje u obliku 3 aluminijaska hidroksidna minerala (ovisno o broju molekula hidratacijske vode i kristalnoj strukturi): hidrargilit ili gipsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bemit $\gamma\text{-AlOOH}$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i dijaspor $\alpha\text{-AlOOH}$ ili $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Glavna razlika između njih je u tome što bemit i dijaspor imaju drugačiju kristalnu strukturu koja zahtijeva veće temperature i tlak za potpunu dehidraciju nego hidrargilit. Hidrargilit je najpovoljniji mineral za dobivanje glinice (aluminija) iako je on najmanje zastupljen pa se češće koriste bemit i dijaspor [2, 3]. Rude hidrargilita mogu se pronaći u brojnim zemljama, kao što su Australija, Brazil, Gvineja, Gvajana, Indija, Jamajka, Surinam i Venezuela. Najnovija otkrića boksita pronađena su u Kambodži, Saudijskoj Arabiji i Vijetnamu. Više od 99 % ruda boksita u Rusiji i Kini su bemitne i dijasporne rude koje su okarakterizirane zahtjevnom preradom, visokim udjelom glinice, silicijevog (IV) oksida i niskim masenim omjerom $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$. Potrošnja energije za raščinjavanje hidrargilita iz boksita je 7,5 - 12 GJ/t, a za visokotemperaturno raščinjavanje bemita i/ili dijaspora je 11 - 18 GJ/t [4].

Aluminij se ne može dobiti direktnom redukcijom zbog velikog afiniteta prema kisiku, iz razloga jer se kod redukcije oksid aluminija reducira nakon redukcije svih prisutnih oksida metala. Zbog toga je kod proizvodnje aluminija prvo potrebno dobiti čisti spoj aluminija - glinicu (Al_2O_3) koja se potom reducira [2]. Za dobivanje glinice može se primijeniti više postupaka, kao što su: bazni (hidrometalurški: Bayerov postupak, suhi: sinter postupak), kiseli, kombinirani, elektrotermijski [2].

Bayerov postupak se u osnovi koristi za ekstrakciju aluminijevog hidrata iz boksitnih ruda s masenim omjerom glinice i silicijevog dioksida (A / S) iznad 9. Postupak sinteriranja se široko koristi u Kini i Rusiji za obradu siromašnih dijaspornih ruda boksita s omjerom A / S ispod 7, pri čemu se sinteriranjem boksitne rude s natrijevim karbonatom i vapnencem, dobiva natrijev aluminat i kalcijev silikat. U tom se postupku sinter ispire vodom, otopinom natrijeve lužine i recikliranom tekućinom radi otapanja topljivog natrijevog aluminata. Dobivena suspenzija se filtrira, a taloženje hidrata se potiče propuhivanjem plina ugljikovog (IV) dioksida u prezasićenu otopinu natrijevog aluminata. U međuvremenu, lužina u otopini se reciklira i vraća u proces da bi se izlučila glinica iz boksita. Zajedničko djelovanje s Bayerovim postupkom za oporavak glinice i sode iz crvenog mulja, naziva se kombiniranim postupkom. Postupci

sinteriranja na visokoj temperaturi razvijeni su u Rusiji za obradu koncentrata nefelina, sinteriranjem vapnenca za proizvodnju cementa, sode i glinice [4].

Prvi komercijalni postupak proizvodnje aluminija primjenjen je 1854. godine. Zbog svog velikog doprinosa, aluminij ima vrlo važnu ulogu u društvenom napretku. Potražnja za proizvodima od aluminija i njegovim legurama iz godine u godinu raste. Aluminij osigurava čvrstoću čelika prilikom formiranja legura, fleksibilan je, izdržljiv, nepropustan, otporan na koroziju, može se lijevati te strojno obrađivati i oblikovati, može se reciklirati te zbog svih svojih prednosti postaje drugi najkorišteniji metal na svijetu nakon čelika [5]. Aluminij je materijal s globalnom godišnjom proizvodnjom od oko 63,7 mil. t u 2019. godini od čega je 35,8 mil. t proizvedeno u Kini [6].

Aluminij se može proizvoditi primarnim i sekundarnim procesom. Sekundarni proces dobivanja aluminija predstavlja proces recikliranja što je ključno, kako za održivi razvoj zbog ograničenih resursa za primarnu proizvodnju, tako i radi smanjenja nastalog otpada. Aluminij se može više puta reciklirati bez gubitka količine i mase. Recikliranje aluminija čini udio od oko 30 % ukupne proizvodnje aluminija te bilježi daljnji porast od približno 4 % godišnje [7, 8]. U usporedbi s primarnom proizvodnjom, za recikliranje aluminija potrebno je samo 5 - 10 % energije [9].

2.2. Bayerov postupak proizvodnje glinice

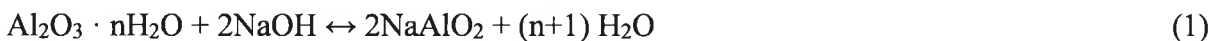
Bayerov postupak razradio je u periodu 1887. - 1892. godine austrijski kemičar Carl Josef Bayer, po kome je i dobio ime [2]. Od otkrića do danas, paralelno s razvojem znanosti i tehnike, Bayerov postupak je usavršen i doveden do visokog tehničkog nivoa. Od navedenih postupaka najširu primjenu i najveći značaj u industrijskoj proizvodnji dobivanja glinice imaju bazični postupci pomoću kojih se danas proizvodi preko 95 % ukupne količine glinice u svijetu [2, 3].

Bayerov postupak raščinjavanja boksita za dobivanje glinice temelji se na selektivnoj topljivosti aluminijeve komponente iz boksita u vrućoj otopini natrijeve lužine NaOH, pri čemu nastaje otopina natrijevog aluminata NaAlO_2 i netopljivi ostatak crveni mulj. Crveni mulj je sastavljen iz željezne, silicijeve i titanove komponente, odlaže se na odlagališta i kao takav predstavlja opasnost za okoliš, odnosno na tlo, vodu i zrak [2, 10].

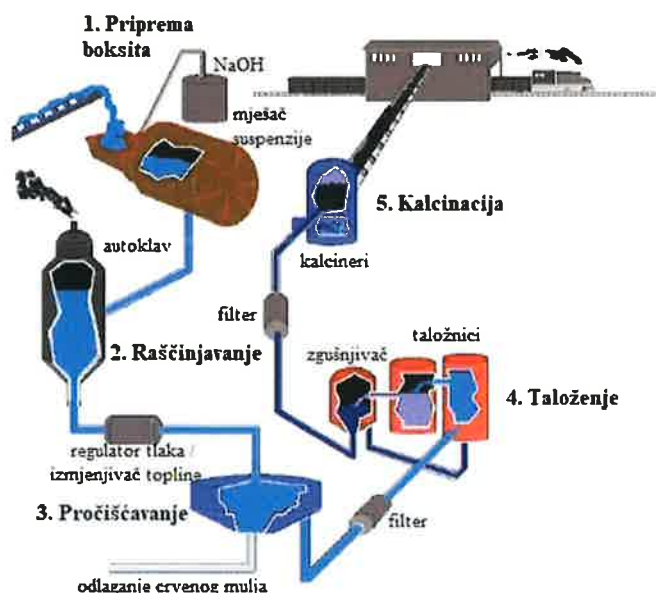
Dva međusobno povezana dijela Bayerovog postupka su [11]:

- luženje boksita otopinom NaOH u cilju dobivanja otopine natrijevog aluminata i
- spontano razlaganje dobivene aluminatne otopine (nakon odvajanja crvenog mulja) uz izdvajanje aluminijevog hidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$ i regeneraciju NaOH.

Bayer je uočio da neizbježnu posljedicu njegovog postupka predstavlja akumulacija značajne količine ostatka - crvenog mulja, koji je prepoznat kao mogući izvor željeza [11]. U osnovi se postupak može prikazati reakcijom (1):



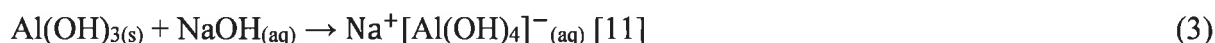
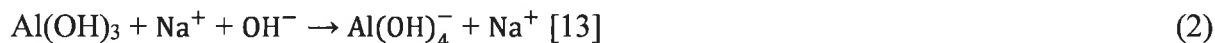
Pri luženju boksita, ravnoteža reakcije (1) je pomaknuta s lijeva na desno, a pri razlaganju aluminatne otopine u suprotnom pravcu. Pojednostavljena shema Bayerovog postupka prikazana je na slici 1.



Slika 1. Bayerov postupak [12]

Bayerov postupak započinje **pripremom boksita** koji se ispire, drobi te melje u mlinovima, smanjujući veličinu čestica i povećavajući kontakt između otopine i boksita kako bi se olakšalo luženje. U mlinovima se dodaju vapno i natrijeva lužina vraćena iz faze filtracije nakon taloženja [2, 13]. Zatim slijedi faza **raščinjavanja** (luženje, digestija) gdje se pripremljeni boksit otapa u koncentriranoj otopini NaOH pri povišenoj temperaturi i tlaku, u autoklavima. Faza raščinjavanja traje nekoliko sati (oko 8 sati), a uvjeti unutar autoklava postavljeni su u skladu sa svojstvima boksita. Prvih nekoliko autoklava služi za predgrijavanje, a u ostalima se provodi raščinjavanje. Temperatura, tlak i koncentracija NaOH u postupku luženja zavise o mineraloškom sastavu boksita. Boksiti s visokim sadržajem hidrargilita mogu se preraditi na 140 °C, dok bemitni boksiti zahtijevaju temperature 200 - 280 °C. Tlak nije važan za postupak kao takav, već je određen tlakom zasićenja pare u postupku. Pri temperaturi od 240 °C tlak iznosi približno 3,5 MPa. Većina minerala aluminijske otapa pod ovim uvjetima, stvarajući aluminatne ione $Al(OH)_4^-$ koji, prema reakcijama (2) - (7) prelaze u otopinu, a zaostaje neotopljeni crveni mulj. Luženjem se dobiva zasićena otopina natrijevog aluminata $NaAlO_2$ [2, 11, 13]. Postupak raščinjavanja boksita može se prikazati reakcijama (2) - (7):

Za hidrargilit:



Za bemit i dijaspor:



Kakvoća boksita ovisi o sadržaju aluminijskih minerala, odnosno aluminijske kao Al_2O_3 i ostalih komponenti od kojih se može izdvojiti SiO_2 [2]. U boksitu sadržaj SiO_2 ne smije prelaziti 5 (3) %, jer djelovanjem NaOH na silikatnu komponentu nastaje teško topljivi natrijev alumosilikat

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, poznat pod nazivom permutit. Vrlo je štetan i nepogodan za dobivanje glinice jer se kroz njega gubi dio NaOH, kao i dio aluminija iz boksita iz kojeg nastaje topljivi NaAlO_2 kao korisna komponenta.

Pod uvjetima u kojima se izvodi luženje boksita, NaOH otapa SiO_2 pri čemu nastaje otopina natrijevog silikata koji može kontaminirati glinicu. Zato je potrebno reducirati prisustvo SiO_2 . Ovaj postupak se provodi prije ili tokom raščinjavanja i uključuje otapanje kaolinita, koji se otapa pri uvjetima ograničenog otapanja hidrargilita. Reakcija silicijevog dioksida iz kaolinita dovodi do značajnog gubitka NaOH, ali kvarc je manje reaktivan pod ovim uvjetima i prelazi u crveni mulj. Desilikacija se zatim odvija taloženjem novoformiranog minerala sodalita [11].

U fazi **pročišćavanja**, netopljivi crveni mulj se odvaja od otopine natrijevog aluminata postupkom taloženja. Otopina se hladi, a čestice veličine > 100 mikrona se odvajaju u taložnicima ili ciklonima te se odvođe na odlagalište. Da bi se postupak taloženja ubrzao i čestice zgusnule, dodaju se kemijski aditivi (flokulanti) [12]. Nakon toga, crveni mulj se pumpa u bazen predviđen za njegovo odlaganje (uz postrojenje). Preostala otopina se, što je moguće bolje, pročišćava prolaskom kroz filtre prije nego se prebaci u taložnike [12].

Iz ohlađene prezasićene otopine natrijevog aluminata dolazi do **taloženja** kristala $\text{Al}(\text{OH})_3$. Da bi se postupak ubrzao, odnosno da bi se potpomogao nastanak većih aglomeriranih kristala dodaju se klice ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Nastali talog se filtrira, a potom koncentrira isparavanjem pri čemu nastaje kolač aluminijevog hidroksida [12].

Reakcija taloženja je obrnuta reakciji otapanja hidrargilita u fazi luženja [2]:



Zadnja faza Bayerovog postupka je **kalcinacija**. U toku postupka kalcinacije polazni $\text{Al}(\text{OH})_3$ prolazi niz faznih transformacija pri čemu se na temperaturama iznad 1100°C dobiva glinica $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, koja predstavlja najpogodniji oblik za elektrolitičko dobivanje aluminija [2]. Tijekom zagrijavanja do temperature dehidracije i kalcinacije odvijaju se reakcije prikazane jednadžbama (10-12) [2]:



Transformacija bezvodnog, higroskopskog $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ započinje već kod 950°C i u potpunosti završava na temperaturi od 1200°C . Dobiveni produkt je glinica - stabilan produkt, nije higroskopsan i kao takav je pogodan za elektrolizu koja se provodi uz kriolit u sustavu rastaljenih soli u cilju dobivanja tehničkog aluminija [2]. U upotrebi su različite tehnologije kalcinacije, uključujući kalcinere s plinskom suspenzijom, kalcinere s fluidiziranim slojem i rotacijske peći [13].

Glinica (slika 2) za dobivanje aluminija treba imati visok stupanj čistoće sa što manjim sadržajem oksida metala koji su elektropozitivniji od aluminija (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 i dr.), jer se oni za vrijeme elektrolize izdvajaju zajedno sa aluminijem na katodi; ograničen sadržaj oksida elektronegativnijih metala (Na_2O do 0,5 %) i vode (do 1 %) jer oni mijenjaju sastav elektrolita;

potrebno je imati odgovarajući granulometrijski i mineraloški sastav zbog elektrolita (krupna glinica propada kroz elektrolit i taloži se na dnu elektrode, a sitna pliva na elektrolitu, sporo se otapa i povećava mehaničke gubitke) [2]. Svjetska godišnja proizvodnja metalurške glinice u 2019. godini iznosi približno 124 mil. t [6].



Slika 2. Metalurška glinica [14]

Elektrolitičkom redukcijom glinice u rastaljenom kriolitu Na_3AlF_6 (uz dodatak AlF_3 , NaF) dobiva se metalni aluminij. Elektroliza se provodi pri $950\text{ }^\circ\text{C}$ uz ugljične elektrode (anoda i katoda). Takav oblik elektrolize naziva se elektroliza u talini ili elektroliza u rastaljenom stanju i najčešći je postupak koji se danas upotrebljava za dobivanje aluminija poznat pod imenom Hall - Héroultov proces [2]. Poznati su podaci da je za dobivanje 1 t aluminija potrebno oko 2 t glinice, što zahtjeva preradu oko 4 t boksita [4].

2.3. Proizvodnja glinice u Hrvatskoj

Tvornica za proizvodnju glinice Jadral izgrađena je na velikom platou podno Velebita i počela je s radom 1978. godine. Tvornica je bila podijeljena u 3 tehnološke cjeline: energana, crveni i bijeli blok. Uz tvorničko postrojenje, izgrađena su i dva bazena za crveni mulj i otpadnu lužinu. Ova je investicija okončala 1981. godine zbog manjka resursa uslijed pogrešnih procjena o količini boksita, neprofitabilne proizvodnje, kao i zbog lošeg upravljanja, jer je tvornica stvarala puno veće troškove u odnosu na dobit. Tvornica je srušena 2008. godine. Na slici 3 prikazan je satelitski snimak bazena s crvenim muljem [15].



Slika 3. Ostaci tvornice Jadral - bazen s crvenim muljem [16]

Što se tiče otpada, crvenog je mulja obogaćenog metalima ostalo oko 850 000 m³, dok je otpadne lužine ostalo oko 650 000 m³. Vrijednost pH je varirala ovisno o mjestu: osušeni dio bazena ima pH = 8,2 - 8,5 jer su alkalije vremenom isprane kišom, dok je u crvenom mulju, koji je prekriven lužinom, pH vrijednost 9 - 10. Proveden je mali opseg remedijacije otpada od ukupno potrebnog. U tablici 1 prikazan je kemijski sastav crvenog mulja iz tvornice Jadral [17].

Tablica 1. Kemijski sastav crvenog mulja iz tvornice Jadral, Obrovac [17]

Element	[%]	Element	[mg / kg]
Na	2,41	V	215
Mg	2,11	Cr	279
Al	9,13	Cu	18
Si	10,14	Zn	65
K	0,61	As	50
Ca	12,04	Rb	4
Ti	3,71	Sr	71
Fe	21,07	Y	187
-	-	Zr	1770
-	-	Pb	21
-	-	Mn	4240
-	-	Ni	13

Obrovačka se sanacija sastojala od dva dijela. Prvi je rušenje preostalih objekata u krugu tvornice, a drugi je sanacija dvaju bazena u koje se odlagao crveni mulj koji se vremenom pretvorio u čvrstu masu (ispod platoa tvornice), u neposrednoj blizini Zrmanje. Tvrtka Teb Ekon d.o.o. iz Zagreba je 2003. godine izradila elaborat o stanju imovine tvornice Jadral u kojem se procjenjuje da je ostalo samo 18 % od cjelokupne opreme - natrijeva lužina, mazut, onečišćeni aluminijev hidrat, strojno ulje, limovi i drugo, drugim riječima – onečišćivači [15, 16].

Preostali aluminijev hidrat (više od 5000 t) odvezio se u tvornicu glinice u Zvorniku i tvornicu cementa u Koromačnom u Istri. Sanacija otpadnih bazena provela se na više načina tijekom pet godina od kojih je prvi korak bio zaštitni zid oko bazena, kako bura više ne bi raznosila lužinu i čestice crvenog mulja, a dodatno je zaštićen i 100 metara širok kameni nasip. Potom su crveni mulj u velikom bazenu podijelili na pola, sve okružili i prekrili kamenim nabačajem, za što je utrošeno oko milijun m³ kamena i građevinskog otpada dovezenog sa šireg zadarskog područja. Sanacija je prestala 2011. godine te do danas nije u potpunosti dovršena [15].

2.4. Globalna proizvodnja crvenog mulja

Crveni mulj čini otpadni mulj u industrijskoj proizvodnji glinice Bayerovim postupkom. U stručnoj literaturi uobičajeni termini za ovaj nusprodukt su crveni mulj (engl. *red mud*) i boksitni ostatak (engl. *bauxite residue*) [11].

Crveni mulj se smatra opasnim otpadom i u Katalogu otpada (izdanje: NN 90 / 2015) se nalazi pod brojem **01 03 10**, crveni mulj iz proizvodnje aluminija koji sadržava opasne tvari koje nisu otpad naveden pod 01 03 07. Pod navedeni ključni broj smatra se ostali otpad od fizikalne i kemijske obrade metalnih mineralnih sirovina, koji sadrži opasne tvari [1]. Prema Katalogu otpada [18] oznaka V#, označava da se radi o otpadu koji u određenim uvjetima može imati opasno svojstvo i za čiju karakterizaciju se mora uzeti u obzir više od jednog ključnog broja te

je potrebno provesti ocjenu o postojanju jednog ili više opasnih svojstava koje može posjedovati takav otpad uzevši u obzir naziv otpada i karakteristična opasna svojstva te vrste otpada za koja posjednik otpada mora znati i koja su propisana Popisom otpada na način propisan posebnim propisom koji uređuje laboratorije za ispitivanje otpada.

Prema Uredbi o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada [19] karakteristična opasna svojstva sukladno Dodatku III. Zakona o održivom gospodarenju otpadom su dana oznakama: H5, H6, H7, H8, H10, H11, H13, H14:

H5 „*Opasan*“: tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti granični rizik za zdravlje. Otpad je opasan za zdravlje: ako sadrži 25 % ili više, jedne ili više tvari klasificiranih kao opasne tvari prema posebnom propisu o otrovima.

H6 „*Otrovno*“: tvari i pripravci (uključujući vrlo otrovne tvari i pripravke) koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti ozbiljni, akutni ili kronični rizik za zdravlje i čak smrt.

H7 „*Karcinogeno*“: tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti rak ili povećati njegovu učestalost.

H8 „*Nagrizajuće*“: tvari i pripravci koje u kontaktu mogu uništiti tkivo.

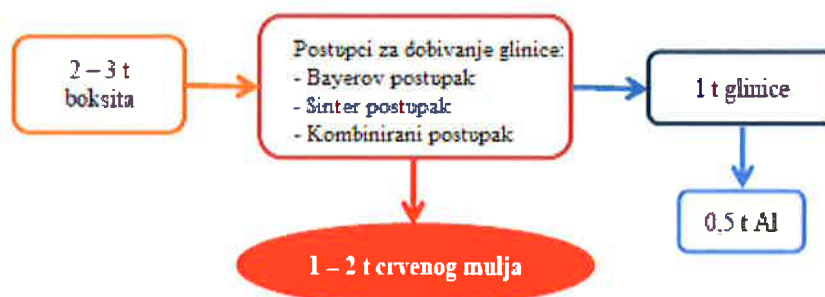
H10 „*Toksično za reprodukciju (Teratogeno)*“: tvari i pripravci koji, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti nenasljedne urođene deformacije ili povećati njihovu učestalost.

H11 „*Mutageno*“: tvari i pripravci koje, ako ih se udiše ili proguta ili ako prodru u kožu, mogu prouzročiti nasljedne genetske defekte ili povećati njihovu učestalost.

H13: tvari i pripravci koji, nakon odlaganja, mogu na bilo koji način proizvesti drugu tvar, npr. ocjeđivanjem, koja ima jedno od svojstava (H1-H12). Otpad ima svojstvo H13 ako vrijednosti parametara u otpadu prelaze sljedeće vrijednosti: živa: 20 mg / kg suhe tvari.

H14 „*Ekotoksično*“: tvari i pripravci koji predstavljaju ili mogu predstavljati neposredan ili posredan rizik za jedan ili više dijelova okoliša.

Količina crvenog mulja povećava se alarmantno zbog naglog porasta globalne potražnje aluminijskih proizvoda u transportu, pakiranju i građevinarstvu. Proizvodnja 1 t glinice obično rezultira stvaranjem 1 - 2 t crvenog mulja pa se količina od 1,5 t može uzeti kao prosjek (slika 4) [11].



Slika 4. Nastanak crvenog mulja obradom boksita [11]

Količina crvenog mulja je 1940. godine iznosila 22 mil. t, što je povezano s godišnjom stopom proizvodnje aluminija od 1 mil. t. Do 1985. godine, količina crvenog mulja porasla je na oko 48,5 mil. t godišnje, a ukupna količina nastalog crvenog mulja dosegla je milijardu tona [20].

Globalna godišnja proizvodnja metalurške glinice u 2017. iznosila je približno 130 mil. t, a stvaranje crvenog mulja je procijenjeno na 182 mil. t (na temelju pretpostavke da se po t proizvedene glinice generira oko 1,4 t crvenog mulja) [21].

2.5. Kemijski i mineraloški sastav crvenog mulja

U crvenom mulju od glavnih minerala prisutni su: hematit, bemit, hidrargilit, rutil, anatas, kvarc, perovskit, ilmenit i različiti desilikacijski produkti. Nakon obrade boksita u crvenom mulju zaostaju netopljivi minerali iz rude. Također se pojavljuju i nove frakcije u procesu raščinjavanja, desilikacije i pročišćavanja pod nazivom Bayerove procesne tvari (engl. *Bayer process characteristic solids* - *BPCSs*). Boksitni minerali, poput hematita, getita, rutila i anatasa, netopljivi su u lužnatim otopinama. Dio originalnog getita se može pretvoriti u hematit, što ovisi o posebnim uvjetima postupka. Bemit i hidrargilit u crvenom mulju predstavljaju neizlužene materijale iz boksita i materijale koji su ponovo istaloženi tokom postupka. Preostali elementi iz boksita su prisutni u mulju samo u manjim količinama [11].

Kada govorimo o mogućnostima upotrebe crvenog mulja ključno je razmatranje kemijskog sastava, kao i fizikalnih karakteristika materijala. Osnovni elementi u crvenom mulju su: Fe, Al, Si, Ti, Na, Ca (oko 90 % mase mulja). Također mogu biti prisutne i ostale komponente s niskim vrijednostima, obično su to metalni oksidi, npr. As_2O_3 , BeO, CdO, Cr_2O_3 , Cu_2O , Ga_2O_3 , PbO, MnO, HgO, NiO, K_2O , ZnO, Sc_2O_3 , ThO_2 , UO, V_2O_5 , ZrO_2 i lantanidi. Nemetalni koji se mogu pojaviti u crvenom mulju su S, C i P. Većina elemenata prisutna je u obliku oksida i hidroksida u različitim mineralima. U crvenom mulju se može naći i preko 20 različitih minerala.

U literaturnim navodima se nalazi dosta informacija o kemijskom i mineraloškom sastavu crvenog mulja [11, 22, 23]. Kemijski i mineraloški sastav crvenog mulja dosta se razlikuje, što u mnogome ovisi o polaznom boksitu i uvjetima luženja [22].

U tablici 2 dan je prosječan kemijski sastav glavnih komponenata crvenog mulja, izražen u obliku oksida za često korišteni boksit. Za različite boksite raspon vrijednosti kemijskog sastava crvenog mulja može biti i znatno širi. Prisutni minerali su složeni i obuhvaćaju neke koji su prisutni u boksitu (tablica 3) i druge koji su nastali tokom procesa u autoklavima i desilikacijskim procesima - BPCSs (boldano u tablici 2) [11, 22, 23].

Tablica 2. Prosječan kemijski sastav glavnih komponenata crvenog mulja, izražen u obliku oksida [23]

Komponenta	Udio [mas. %]
Fe_2O_3	5 - 60
Al_2O_3	5 - 30
TiO_2	0,3 - 15
CaO	2 - 14
SiO_2	3 - 50
Na_2O	1 - 10
ostalo	5 - 20

Tablica 3. Prosječni mineraloški sastav crvenog mulja [11, 22]

Mineral	Formula	Prosječan sadržaj [%]
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10 - 30
Getit	$\alpha\text{-FeOOH}$	10 - 30
Magnetit	Fe_3O_4	0 - 8
Bemit	$\gamma\text{-AlOOH}$	0 - 20
Hidrargilit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	0 - 5
Dijaspor	$\alpha\text{-AlOOH}$	0 - 5
Sodalit	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot [2\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{SO}_4]$	4 - 40
Kankrinit	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2[\text{CaCO}_3] \cdot 0[\text{H}_2\text{O}]$	0 - 50
Kvarc	SiO_2	3 - 20
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 - 5
Rutil	TiO_2	2 - 15
Anatas	TiO_2	2 - 15
Perovskit	$\text{CaTi}^{\text{IV}}\text{O}_3$	0 - 12
Ilmenit	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3$	-
Kalcit	CaCO_3	2 - 20
Vevelit	CaC_2O_4^3	-
TCA	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	-
Hidro-kalunit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-
Davsonit	$\text{NaAl(OH)}_2 \cdot \text{CO}_3$	0 - 50
Ostali:		
Ilit	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$	-
Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	0 - 15
Spinel	MgAl_2O_4	-

Minerali koji pripadaju BPCS-u sadrže sljedeće ione: Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , OH^- i CO_3^{2-} , H_3SiO_4^- / $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. U okviru BPCS-a važnu podskupinu čine desilikacijski produkti (engl. *desilication products* - DSP). Najpoznatiji DSP-i su sodalit i kankrinit. Neki od glavnih elemenata u crvenom mulju su $\text{Fe} > \text{Si} > \text{Ti} > \text{Al} > \text{Ca} > \text{Na}$. Uz već navedene glavne minerale, mogu se još naći i kalcit, vevelit, siderit, muskovit, hidrokalunit, ilit i drugi [11].

2.6. Fizikalno - kemijska svojstva crvenog mulja

Prilikom upravljanja crvenim muljem moraju se razumijevati njegova fizikalno - kemijska svojstva. Da bi se smanjio negativan utjecaj crvenog mulja na okoliš, potrebno je korigirati njegova svojstva na prihvatljivu razinu [22].

Crveni mulj je kompaktan, sitnozrni i alkalni materijal s raznolikim mineraloškim i kemijskim sastavom. Veličina čestica je u opsegu od 0,1 - 200 μm , a prosjek čine čestice od 2 - 100 μm . Pojedini autori navode da je u crvenom mulju najviše čestica čija je veličina $< 10 \mu\text{m}$ [11]. pH crvenog mulja varira od 10 do 13,5, tako da ima izrazito lužnatu prirodu koja može naštetiti okolišu [20]. Sadržaj Fe (III) oksida u količini 20 - 40 % ukupne mase je glavni uzročnik crvene boje crvenog mulja [24].

Osim gore navedenih svojstava, crveni mulj ima visok sadržaj soli, visoku električnu provodljivost (zbog iona natrija) i visoku gustoću. Sadržaj čvrste tvari u crvenom mulju kreće

se od 20 - 80 mas. % ovisno od postupka odlaganja, a u prosjeku sadrži oko 70 mas. % kristalne faze i 30 mas. % amorfne faze [22].

Kemijska svojstva crvenog mulja i njegove otopine, uključujući pH, sadržaj Mg, Ca i Na, i samim tim količina zaostalog natrijevog karbonata (engl. *residual sodium carbonate* - RSC), koeficijent adsorpcije natrija (engl. *sodium adsorption ratio* - SAR) i stupanj izmjenjivog natrija (engl. *exchangeable sodium percentage* - ESP) variraju u ovisnosti o klasi teksture. To ukazuje da odlaganje i starenje crvenog mulja imaju znatan utjecaj na fizikalno - kemijska svojstva odlaganog mulja i njegovu lužnatost [22].

Fizikalna svojstva poput raspodjele veličine čestica, specifične površine i gustoće imaju veliku važnost u razumijevanju reaktivnosti crvenog mulja. Specifična površina utječe na brzinu reakcije otapanja, a gustoća na kompaktnost i hidrauličku provodljivost, što u konačnici ima utjecaj na lužnatost [22].

3. ZBRINJAVANJE CRVENOG MULJA

Za većinu postrojenja za dobivanje glinice, odlaganje crvenog mulja predstavlja glavni problem. Kada je ukupna količina nastalog crvenog mulja dosegla količine od milijardu tona, njegova metoda zbrinjavanja postala je važno pitanje budućnosti pri proizvodnje glinice [20].

3.1. Utjecaji odlaganja crvenog mulja na okoliš

Jasno je da stopa stvaranja crvenog mulja i njegov visok alkalitet negativno utječu na okoliš i ljudsko zdravlje, ako ne postoje odgovarajuća rješenja za njegovo zbrinjavanje. Mnoga postrojenja za dobivanje glinice u svijetu još uvijek odlažu crveni mulj u mora ili na kopnene površine. Ove su prakse samo konvencionalna rješenja za skladištenje crvenog mulja. One zapravo neće pomoći umanjivanju i ponovnom korištenju ovog otpada kao vrijednog materijala u smislu ekonomskih, okolišnih i društvenih aspekata. Zbog toga su razvijene različite tehnologije za dugotrajnu sanaciju i upotrebu crvenog mulja, kako bi se sveo na najmanju moguću mjeru do okolišno prihvatljive razine [20].

Crveni mulj se odlaže kao suhi ili polusuhi materijal u bazene za odlaganje crvenog mulja (prirodne ili umjetno stvorene) ili u napuštene rudnike boksita te kao suspenzija s visokom koncentracijom čvrste tvari (30 - 60 %) i visokom ionskom jakošću. Pitanja vezana za okoliš odnose se na dva aspekta: velika količina crvenog mulja i njegova lužnatost [25].

Najvažniji ekološki problemi vezani uz odlaganje crvenog mulja su [5, 25]:

- visoki pH,
- mogućnost prodiranja lužine, teških metala i radionuklida u podzemne vode,
- sigurnosno skladištenje,
- emisije čestica crvenog mulja u zrak [11],
- potreba velikih površina za odlaganje [11].

Navedeni utjecaji se odnose na sirovi crveni mulj. Ukoliko je crveni mulj neutraliziran, ne predstavlja opasnost od visoke lužnatosti [11].

Ekološka katastrofa, Ajka

Velika ekološka katastrofa se dogodila 2010. godine u Mađarskoj kod grada Ajka, kada se otprilike 7 000 000 m³ crvenog mulja izlilo iz jezera gdje se odlagao crveni mulj (slika 5), radi njegovog puknuća. Mulj je dosezao valove od 1 - 2 metra, poplavljujući obližnja sela i gradove. 10 ljudi je umrlo i najmanje je 300 ljudi bilo ozlijeđeno. Zahvaćeno je oko 40 km² zemljišta te više od 300 kuća. Jezero je stavljeno pod državnu kontrolu. Čišćenje je potrajalo godinama i stajalo gotovo 140 milijuna američkih dolara. Osam tisuća ljudi moralo je biti evakuirano, a nekoliko stotina kuća je srušeno. Više stotina hektara zemljišta više nije obradivo, a dio stanovnika odbio se vratiti u to područje [26]. Nakon izlivanja crvenog mulja u Mađarskoj jedna od mjera smanjenja rizika je bilo uklanjanje naslaga zaostalog sloja crvenog mulja s površine tla.



Slika 5. Ekološka katastrofa, Ajka, Mađarska [27]

Proveden je laboratorijski eksperiment [28] čiji je cilj bio je procijeniti koja količina crvenog mulja u tlu nema negativan utjecaj na tlo kao prirodno stanište te procijeniti utjecaj na okoliš uslijed miješanja crvenog mulja i tla. Udio crvenog mulja u tlu se kretao u rasponu 0 - 40 %. Pokusi su se odvijali fizikalno - kemijskim, biološkim i ekotoksikološkim metodama. Miješanje 5 % crvenog mulja i tla značajno je povećalo ukupni sadržaj As, Cr, Ni, Pb i Na u tlu, ali nije premašio mađarske kriterije kvalitete tla. Zaključak eksperimenta je da se crveni mulj može do 5 % pomiješati u tlo bez ikakvih štetnih učinaka na tlo kao prirodno stanište.

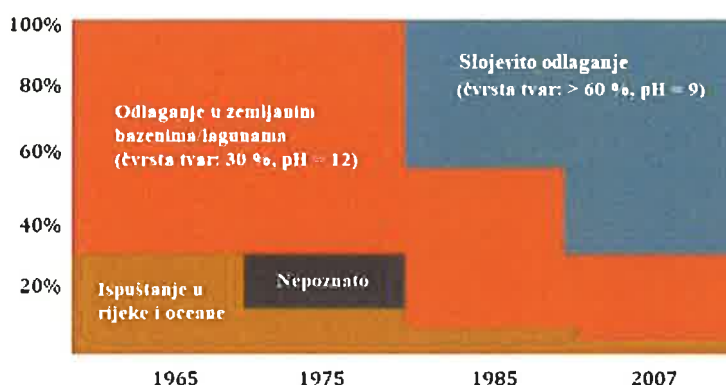
3.2. Upravljanje crvenim muljem

Sigurno odlaganje, obrada i skladištenje velikih količina industrijskog otpada, poput crvenog mulja, predstavlja jedinstvene izazove u gospodarenju otpadom. Metode koje se koriste za skladištenje / odlaganje crvenog mulja u postrojenjima glinice uključuju odlaganje u zemljane bazene / lagune, slojevito odlaganje i odlaganje „kolača“, kao i odlaganje u rijeke / mora. Posljednjih godina preferiraju se načini odlaganja na kopnene površine te se od mokrog načina odlaganja prelazi na suhi [21].

3.2.1. Povijesni pregled

Metode odlaganja crvenog mulja su se postepeno razvijale kroz desetljeća. U krugu starijih Bayerovih postrojenja za proizvodnju glinice često su se pronalazile velike količine nagomilanog crvenog mulja. Povremeno su se za odlaganje crvenog mulja koristila očišćena rudna područja ili kamenolomi te obližnja ušća ili prirodne morske lagune. Nakon popunjavanja svih prikladnih područja u blizini postrojenja, za odlaganje su korištene radne zemljane površine ograđene nasipom. Ove metode odlaganja se posebno odnose na rana europska odlagališta, a neki tipični primjeri su: Bergheim (Njemačka) - odlagalište je prvobitno bilo uz postrojenje, zatim u bivšim rudnicima lignita u blizini postrojenja; Gardanneu (Francuska) - crveni mulj je bio odlagan u obližnjoj dolini, a zatim odlagan cjevovodom do mora; La Barasse (Francuska) - u početku odlagalište se nalazilo uz postrojenje, a zatim je prebačeno u obližnju dolinu iz koje se odlagalo u more cjevovodima [23].

Prije 1980. godine većina crvenog mulja bila je zbrinuta u zemljanim bazenima / lagunama (slika 6) te se ovakva praksa još uvijek provodi u nekim postrojenjima. Zbog usvojenosti konvencija, praksa odlaganja u rijeke i mora je zabranjena 2015. godine [11, 23]. U slučaju zemljanih bazena koja su građena prije tri ili četiri desetljeća, odlagališta su se gradila s nepropusnim dnom u cilju minimaliziranja propuštanja crvenog mulja u tlo i podzemne vode, što prije nije bio slučaj [23]. Od 1980-ih godina trend naginje sve više prema slojevitom odlaganju, kako bi se smanjio potencijal istjecanja lužine u okolinu, smanjila potreba za površinom za odlaganje i povećao oporavak natrijevog karbonata i glinice [23]. U 2007. godini je oko 70 % tvornica glinice koristilo neki od suhih postupaka odlaganja crvenog mulja [11].



Slika 6. Postupci odlaganja crvenog mulja u 17 postrojenja koji predstavljaju 44 % globalne proizvodnje glinice u 2007. godini [29]

Glavne tehnologije odlaganja crvenog mulja su postupci:

- a) mokrog odlaganja: odlaganje u mora/oceane (engl. *marine disposal*) i odlaganje u zemljane bazene / lagune (engl. *lagooning*);
- b) suhog odlaganja: slojevito odlaganje (engl. *dry stacking method*) i odlaganje „kolača“ (engl. *dry cake disposal method*) i
- c) miješani / kombinirani postupak.

Iako navedeni postupci zbrinjavanja imaju različite prednosti i nedostatke, trenutno se postupak slojevitog odlaganja uvelike koristi za dugotrajno odlaganje crvenog mulja u većini postrojenja za dobivanje glinice u svijetu [20].

3.2.2. Postupci mokrog odlaganja

Odlaganje u rijeke i mora

Ovaj postupak odlaganja crvenog mulja zasniva se na ispuštanju neutraliziranog crvenog mulja cjevovodima u rijeke i mora/oceane (slika 7a), što je nekoliko godina korišteno u gotovo cijelom svijetu. Iako su izvješća o procjeni utjecaja na okoliš pokazala da nije bilo štetnih utjecaja na kvalitetu vode i obalne organizme na područjima odlaganja crvenog mulja u Japanu, UNIDO (engl. *United Nations Industrial Development Organisation*) je 80-ih godina prošlog stoljeća donio odluku da se ispuštanje crvenog mulja u rijeke i mora smatra zadnjom prikladnom opcijom ukoliko nije moguće odlaganje na tlu [20, 30]. Kao rezultat toga, zapažen je trend pomaka od odlaganja u mora ili rijeke prema odlaganju u zemljane bazene / lagune ili nekim drugim postupcima. Nakon 1970. godine nema potvrđenih postrojenja koji su odlagali crveni mulj u mora. U današnje vrijeme (2013. godina) samo se 2 - 3 % u svijetu proizvedenog crvenog mulja odlaže u mora [20].



a)



b)

Slika 7. Postupci mokrog odlaganja

a) Odlaganje u rijeku (Gaspereau, Kanada) [31]

b) Odlaganje u umjetno stvoren zemljani bazen (Hamburg, Njemačka) [21]

Odlaganje u neke američke rijeke koristila su postrojenja za proizvodnju glinice Gramercy i Newport, ali su prestale s ovakvim načinom odlaganja sredinom 1970-ih od kad se uvodi postupak odlaganja u zemljane bazene. Ovaj prijelaz je dobrovoljno pokrenula tvrtka Kaiser [20, 32]. Nekoliko postrojenja u Japanu smatralo je da je odlaganje crvenog mulja u more glavni postupak odlaganja, zbog ograničene površine zemljišta za odlaganje. Međutim, 2005. godine ta su se postrojenja obvezala *International Marine Organisation* da će prestati odlagati crveni mulj u more do 2015. godine i da će primjenjivati druge alternativne postupke [20].

Prednosti ovog načina odlaganja su: za odlaganje nije nužno posjedovanje zemljišta, nema potrebe za održavanjem odlagališta, nema negativnog utjecaja na okolno tlo i podzemne vode u vidu prašine i ispuštanja toksičnih komponenata iz mulja, niža cijena, nisu potrebni dodatni postupci obrade mulja prije odlaganja, nema povrata nečistoća u postrojenje. *Nedostaci odlaganja crvenog mulja u mora i rijeke su:* prekrivanje morskog dna i utjecaj na postojeći ekosustav, potencijalno ispuštanje toksičnih spojeva u morsko okruženje, zamućenost vode zbog nastajanja koloidnih aluminijskih i magnezijevih spojeva, nepoznat utjecaj na ekosustav i hranidbeni lanac, nezadovoljstvo okoline i struke, gubitak natrija i glinice u ispuštenom mulju itd. [30].

Odlaganje u zemljane bazene / lagune

Crveni mulj može se odlagati u već postojeće prirodne udubine („bazene“), a u nedostatku prirodnih, mogu se izgraditi na za to pogodnom zemljištu umjetni bazeni za odlaganje crvenog mulja - lagune (slika 7b) [21]. Takva praksa zahtjeva povećano inženjersko znanje, uzimajući u obzir topografiju, obloge i vrstu materijala te složenost konstrukcije. U usporedbi s odlaganjem u mora, ona se danas široko primjenjuje u mnogim postrojenjima u svijetu. Ovi zahtjevi imaju za cilj ublažiti potencijalno istjecanje alkalne vode u tlo i podzemne vode [20].

Odlaganje u bazene je konvencionalni postupak zbrinjavanja u kojoj se crveni mulj izravno pumpa u bazene na kopnu [5, 25]. Sadržaj krute tvari u crvenom mulju je 15 - 30 % (najčešće 18 - 22 %) [32]. Zemljane bazene za odlaganje crvenog mulja je potrebno obložiti glinom debljine 300 - 400 mm kako bi se crveni mulj izolirao od izvornog tla, odnosno bazena. Također se može primijeniti alternativna zaštita korištenjem više slojeva plastike ili geomembranskih materijala za stvaranje brtve između crvenog mulja i glinenog sloja [20].

Odlaganje u bazene se koristi u nekim postrojenjima sa ili bez prethodnog postupka neutralizacije. *Prednosti* uključuju poboljšanu kontrolu prašine uz potrebu nikakvog (ili malog) taloženja i filtracije mulja prije odlaganja. *Nedostatak* je potreba za velikim površinama. Ako se crveni mulj ne neutralizira prije ispuštanja u bazen, on predstavlja opasnost za okolinu, uključujući potencijalne kontakte ljudi i divljih životinja s alkalnim muljem te može doći do onečišćenja površinskih i podzemnih voda [33].

3.2.3. Postupci suhog odlaganja

Slojevito odlaganje

Pri postupku slojevitog odlaganja (slika 8a) crveni mulj prije ispuštanja sadrži 45 - 55 % čvrste tvari, što omogućuje tečenje i stvaranje slojeva jednolike debljine [33]. Crveni mulj se cjevovodima odvodi na odlagalište i nanosi u slojevima što omogućava isparavanje vode. Zatim se crveni mulj konsolidira na 65 % čvrste tvari i stvara određeni kut nagiba odlagališta koji omogućava otjecanje kišnice. Na taj način se smanjuje skladištena tekućina u odlagalištu, smanjuje se rizik od istjecanja i poboljšava strukturni integritet odlagališta. Voda s odlagališta se vraća u postrojenje za ponovnu upotrebu [21]. Cilj ove metode odlaganja je minimalno iskoristiti površinu za odlaganje i dobiti konsolidirani crveni mulj. Konzistencija crvenog mulja ovisi o kutu nagiba odlagališta [34]. Specijalnim vozilom (engl. *amphiroles*) se obrađuje (engl. „*mud farming*“) odloženi crveni mulj te se njime postiže gustoća koja povećava učinkovitost odlaganja. Zbijanjem i istiskivanjem se značajno smanjuje udio vode u površinskim slojevima. Uz to, obrada odloženog crvenog mulja povećava kontakt između zraka i mulja, što pospješuje karbonizaciju i na taj način smanjuje pH crvenog mulja [21].

Prednosti slojevitog odlaganja crvenog mulja su: smanjenje površine potrebne za odlaganje, troškovi održavanja odlagališta su minimalni, natrijeva komponenta i glinica se vraćaju u proces, opasnost od onečišćenja podzemnih voda je minimalna, onečišćenje obližnjih voda i tla je smanjeno povratom male količine onečišćenih voda u postrojenje za Bayerov postupak, omogućena je obrada mulja za alternativnu upotrebu [30]. *Nedostaci* su: pronalaženje dovoljno velikog zemljišta, dugoročno planiranje i financiranje zemljišta za zatvaranje, potrebna je dodatna faza zgušnjavanja ili filtracije prije odlaganja, nečistoće se vraćaju u proces, stvaranje prašine, nemogućnost primjene u područjima s velikom količinom oborina i niskom količinom isparavanja, zbog sabijenosti je otežano razvijanje vegetacije.



a)

b)

Slika 8. Postupci suhog odlaganja

a) Slojevito odlaganje [21]

b) Odlaganje „kolača“ (NALCO, Indija) [35]

Odlaganje „kolača“

Ovaj postupak se temelji na mehaničkom uklanjanju (prešanju) što veće količine vode iz mulja pri čemu nastaje „kolač“ s masenim udjelom čvrste tvari većim od 65 %. „Kolač“ dobiven ovim postupkom ne može se transportirati cjevovodom već se do odlagališta prevozi kamionima ili transporterima (slika 8b). Opasnost za okoliš zbog lužnatosti se dodatno smanjuje ispiranjem ili neutralizacijom „kolača“ na filtrima. Filtracija se najčešće provodi vakuumski. *Prednosti* ovog postupka su: potrebna veličina zemljišta je minimalizirana, opasnost od urušavanja je minimalna, natrijeva i aluminijska komponenta se vraćaju u Bayerov postupak, zbog male veličine pora opasnost od onečišćenja podzemnih voda je vrlo mala, moguće je premještati „kolač“ pomoću običnih građevinskih strojeva. *Nedostaci* ovog načina odlaganja crvenog mulja su: pronalazak prikladnog zemljišta za odlaganje, dugoročno planiranje i financiranje za zatvaranje i prenamjenu odlagališta, stvaranje prašine [30].

Ovaj način odlaganja se uspješno primjenjuje u pilot skali, na primjer, u postrojenju Hindalco (Indija) i postrojenju Aluminiumoxid Stade (Njemačka) s postignutim udjelom čvrste tvari preko 75 % [20].

U tablici 4 su prikazane razlike u metodama odlaganja.

Tablica 4. Razlike u metodama odlaganja [29]

	Odlaganje u rijeke, mora	Odlaganje u bazene / lagune	Slojevito odlaganje	Odlaganje „kolača“
Sadržaj čvrste tvari	30 - 40 %	30 - 40 %	48 - 55 %	> 65 %
Transport	cjevovodima ili brodovima	cjevovodima	cjevovodima (prijašnja upotreba u Ajki, Mađarska)	kamionima (trenutna upotreba u Ajki, Mađarska (2011.))

3.3. Neutralizacija crvenog mulja

Zbog mogućnosti propuštanja toksičnih metala u okoliš, crveni mulj zahtjeva kontrolirano odlaganje u nepropusna odlagališta opasnog otpada, prije čega je potrebno provesti postupak neutralizacije. Neutralizacija je potrebna za prevođenje visoko lužnatog stanja crvenog mulja do stanja manje lužnatosti te manje opasnosti [36]. Neutralizacijom se smanjuje štetan utjecaj na okoliš uzrokovanog njegovim odlaganjem [5, 25, 37].

Neutralizacija kiselinom, morskom vodom, tretiranjem s CO₂, bioremedijacija i sinteriranje, neki su od procesa neutralizacije crvenog mulja. Tretiranje crvenog mulja s kiselim industrijskim otpadom ili jeftinim kiselim materijalima mogu također biti alternativna metoda za neutralizaciju. Optimalna neutralizacija crvenog mulja je do pH vrijednosti 8 [38, 39]. Neutralizacija se smatra potpunom kada tekućina koja se može odvojiti od crvenog mulja ima pH manji od 9 i ukupnu alkalnost manju od 200 mg / L [25].

3.3.1. Neutralizacija kiselinom

Neutralizacija se može provoditi kiselinom. Ovisno o količini mulja određuje se količina kiseline koja se upotrebljava za neutralizaciju pri čemu se smanjuje pH vrijednost [39].

Provedeno je nekoliko ispitivanja o tretiranju crvenog mulja s kiselinama. Upotreba kiseline u svrhu neutraliziranja crvenog mulja unosi velike količine nečistoća u procesni vodeni tok (sulfat u slučaju sumporne kiseline, klorid u slučaju klorovodične kiseline). Stoga se vraćanje vode iz zaostalog taloga u proces proizvodnje smatra neprihvatljivim bez daljnjeg postupka za uklanjanje nečistoća [37]. Teški metali se uklanjaju postupkom koagulacije / flokulacije, za što su potrebne velike količine kiseline i koagulant [15].

3.3.2. Neutralizacija morskom vodom

Ovaj oblik neutralizacije se provodi tako što se crvenom mulju dodaje morska voda pri čemu dolazi do taloženja minerala hidroksida, karbonata ili hidroksikarbonata, što rezultira smanjenjem pH vrijednosti [39]. Neutralizacija morskom vodom ne uklanja hidroksid, ali ga pretvara u lako topljiv oblik. Lužnatost karbonata i bikarbonata uklanja se reakcijom s kalcijem koji tvori aragonit i kalcit. Neutralizacijski učinak kalcijevih i magnezijevih iona u početku je velik, ali brzo opada kada se približi pH 8,5. Neutralizacija se smatra dovršenom kada tekućina koja se može odvojiti od obrađenog crvenog mulja ima pH manji od 9. Crveni mulj neutraliziran morskom vodom može se sigurno izliti u morski okoliš [37].

3.3.3. Neutralizacija ugljikovim dioksidom

Neutralizacija ugljikovim (IV) oksidom provodi se upuhivanjem plinovitog CO₂ u crveni mulj pri čemu nastaje ugljična kiselina koja reagira s osnovnim komponentama crvenog mulja te na taj način dolazi do snižavanja pH vrijednosti [39].

Plinska faza CO₂ ili dimni plinovi koji u svom sastavu imaju CO₂ propuštaju se kroz vodenu suspenziju, kako bi formirali ugljičnu kiselinu u vodenoj fazi. Ugljična kiselina reagira s osnovnim komponentama crvenog mulja snižavajući njegov pH. Samo se alkalne komponente u crvenom mulju neutraliziraju pomoću plinovitog CO₂. Dakle, iako pH vodene faze brzo opada nakon izlaganja CO₂, ubrzo se povećava na neprihvatljive razine kako se alkalne komponente

ispiru iz mulja. Vrijednost pH vode izložene plinovitim CO₂ vjerojatno neće biti ispod 5,5 i stoga brzina neutralizacije čvrstih tvari u vodenoj suspenziji obično nije dovoljno brza da bi udovoljila industrijskim potrebama. Stoga je istražena upotreba tekućeg CO₂ visokog tlaka za smanjenje pH crvenog mulja [5, 37].

3.3.4. Neutralizacija organskim kiselinama (bioremedijacija)

Ovaj postupak se provodi tako što se crvenom mulju dodaje organski supstrat za rast mikroorganizama, koji stvaraju različite organske kiseline i CO₂ (u nekim slučajevima) koji neutraliziraju crveni mulj. Postoje različite vrste organskih supstrata koji se koriste za proizvodnju određene vrste organske kiseline [25, 37]. Supstrati koji se koriste za proizvodnju octene kiseline su vino od grožđa, fermentirane jabuke ili ječam. Supstrati koji se koriste za proizvodnju limunske kiseline su glukoza, fruktoza, saharoza i laktoza. 12 - 18 % saharoze, 3 % 1,2 - propandiola koriste se kao supstrat za proizvodnju mliječne kiseline. Laktoza i glukoza koriste se za proizvodnju propionske kiseline [37].

Bioremedijacija ima potencijal za buduće dugoročno upravljanje crvenim muljem stvarajući održivo rješenje u kojem biljke, mikrobi i drugi organizmi ubrzavaju prirodne procese u pretvaranju crvenog mulja u funkcionalna tla (slika 9) [12].



a)



b)

Slika 9.

a) Početak bioremedijacije, Jamajka, 2005 [33]

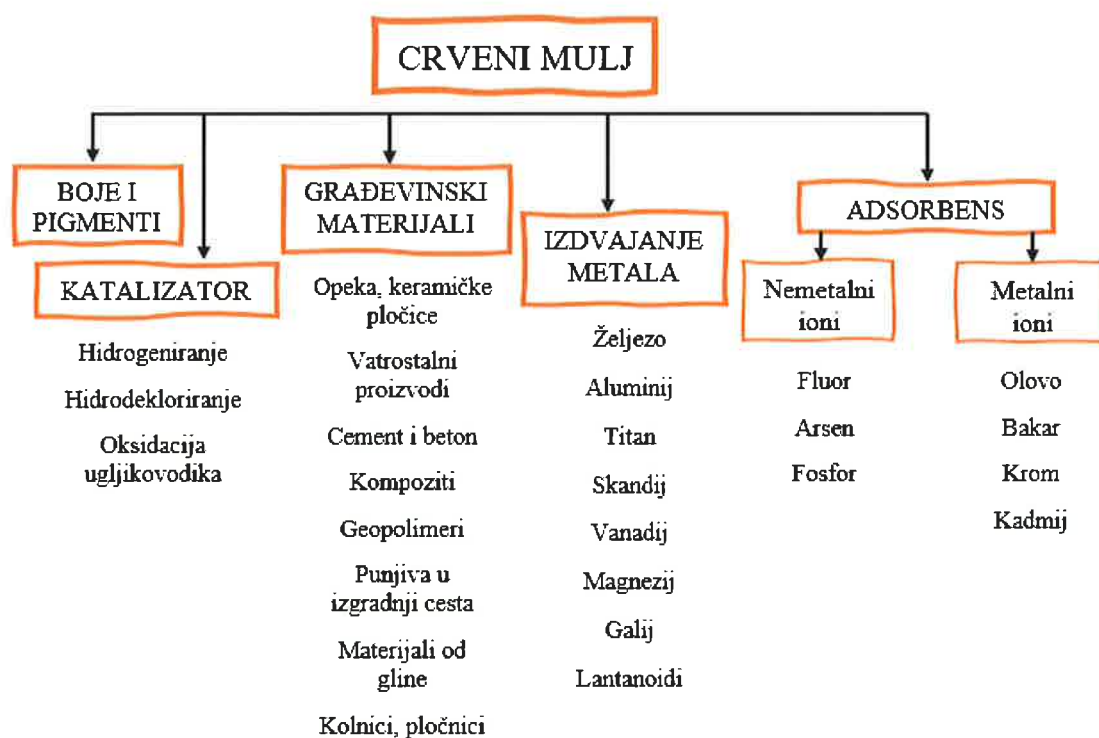
b) Razvoj bioremedijacije, Jamajka, 2011 [33]

3.3.5. Sinteriranje

Sinteriranje crvenog mulja se može provesti za ispiranje NaOH, ali trošak bi bio vrlo velik zbog povišene potrošnje energije potrebne za sinteriranje crvenog mulja na visokoj temperaturi. No, mehanizam se može koristiti za izradu opeka i blokova od crvenog mulja [5, 37].

4. MOGUĆNOSTI UPOTREBE CRVENOG MULJA

Opsežna istraživanja upotrebe crvenog mulja provodila su se u nekoliko područja, kao što je: izrada građevinskog materijala (opeka, cement, beton i geopolimeri), za sanaciju tla, kontrolu onečišćenja (djeluje kao adsorbens za pročišćavanje industrijskih plinova, koagulant u otpadnim vodama, katalizator za hidrogenirani ugljen) te za boje i pigmente (slika 10) [25].



Slika 10. Moguća upotreba crvenog mulja [40]

4.1. Građevinski materijali

Najveća upotreba crvenog mulja je u proizvodnji građevinskih materijala poput cementa, opeke, geopolimera i staklokeramike te na taj način doprinosi smanjenju količine odloženog crvenog mulja [41].

Geopolimeri - Geopolimer je pojam koji obuhvaća klasu sintetičkih aluminosilikatnih materijala s potencijalnom upotrebom u brojnim područjima, u osnovi kao zamjena za portland cement i za proizvodnju naprednih visokotehnoloških kompozita te za primjenu u keramici. Napredni visokotehnološki kompoziti su materijali koji se koriste u svemirskoj i zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, petrokemiji i obradi otpadnih voda itd [37].

Tako se ugljične epoksidne / fenolne i silikafenolne komponente koriste u svemirskoj industriji, a svi kompoziti poput stakloplastike se koriste za izradu plovila itd [37].

Geopolimerizacija je egzotermna reakcija koja se odvija pri temperaturi od 100 °C pri atmosferskom tlaku i rezultira nastajanjem čvrstih, kompaktnih materijala koji imaju specifičnu trodimenzionalnu polimernu strukturu. Produkti nastali geopolimerizacijom su geopolimeri.

Proces se bazira na kemijskoj reakciji koja se odvija između čvrstih materijala koji su bogati alumosilikatima i alkalne otopine natrijevog silikata. Crveni mulj se pokazao kao adekvatan materijal za proizvodnju geopolimera zbog visokog udjela alumosilikata. Proces proizvodnje geopolimera u svrhu konstrukcijskih materijala teče kroz sljedeće faze: miješanje čvrste i tekuće faze, prenošenje mase u kalup, sušenje u kalupu, sušenje izvan kalupa u sušionici [42].

Giannopoulou i suradnici [37] analizirali su geopolimerizaciju crvenog mulja i troske nastale iz proizvodnje feronikla s ciljem razvoja naprednih anorganskih polimernih materijala s izuzetnim fizikalnim i mehaničkim svojstvima. Razvoj geopolimera i njihova praktična upotreba je izazovan proces zbog mnogih industrijskih i tehničkih nedostataka, uključujući njihovu trajnost i nedostatak normi prilagođenih geopolimerima [41].

Cement - Dikalcijev silikat koji je prisutan u crvenom mulju može imati ulogu u kristalizaciji kod proizvodnje cementnih blokova. Čestice dimne prašine uglavnom se sastoje od SiO_2 i Al_2O_3 i mogu se koristiti za apsorpciju vode iz crvenog mulja te za povećanje aktivnog udjela silicija u cementu. Upotreba tako proizvedenog cementa smanjuje potrošnju energije pri proizvodnji i poboljšava snagu i nosivost te otpor na djelovanje sulfata na cement. U pravilu beton proizveden s crvenim muljem ima jednako dobra ili čak bolja svojstva od uobičajeno korištenog betona [5, 37, 43].

Provedena su istraživanja mogućnosti pripreme morta zamjenom cementa s industrijskim nusproizvodima, kao što su silicijeva prašina i crveni mulj [44].

Opeka - Sveučilište Banaras Hindu (BHU), Indija pripremilo je blokove crvenog mulja koristeći HINDALCO crveni mulj [5]. Od mješavine crvenog mulja, lebdećeg pepela, vapna i portland cementa, nakon sušenja proizvedeni su blokovi visoke čvrstoće.

Također su pripremili opeku i blokove od crvenog mulja niske gustoće koja ima različitu čvrstoću na drobljenje. Koristili su i mješavinu crvenog mulja, letećeg pepela i aditiva uz žarenje pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$, stvarajući opeku koja sadrži 14 % kapaciteta apsorpcije vode [5]. Na slici 11, kao primjer, prikazan je objekt izgrađen od opeke nastale upotrebom crvenog mulja.



Slika 11. Upotreba opeke od crvenog mulja, Jamajka [23]

Glina - E. Kalkan, Ataturk University, Turska proučavao je moguću upotrebu crvenog mulja kao materijala za stabilizaciju [25, 37]. Rezultati ispitivanja pokazuju da zbijeni uzorci gline

koji sadrže crveni mulj i cement imaju visoku tlačnu čvrstoću i smanjenu hidrauličku vodljivost u usporedbi s uzorcima prirodne gline. Slijedom toga zaključeno je da se crveni mulj i cement mogu koristiti za stabilizaciju obloga od gline u geotehničkim primjenama.

Na National Institute of Technology, Rourkela, Orissa, Indija [24, 37] istraživao je crveni mulj kao dodatka glini za keramičku industriju ili kao vezivo morta u proizvodnji kamenih proizvoda [25, 37].

Plastika - Za polivinil klorid (PVC) crveni mulj se koristi kao punilo koje ima utjecaj na poboljšanje svojstava čvrstoće i kao učinkovit i jeftin toplinski stabilizator, što punjenim PVC predmetima produljuje vijek trajanja za dva do tri puta. Također, budući da je fluidnost crvenog mulja bolja od drugih punila, ovakva plastika ima vrlo dobra svojstva prerade i obrade. Plastika izrađena od crvenog mulja i PVC-a koristi se za solarne grijače vode i plastične konstrukcijske profile [37].

Punilo za izgradnju cesta - Crveni mulj iz postupka sinteriranja se u velikim količinama koristi kao visokokvalitetni osnovni materijal za izgradnju cesta, što je veoma obećavajuća upotreba jer vodi velikoj potrošnji crvenog mulja. J.Z. Qi je 2005. godine predložio korištenje crvenog mulja kao osnovnog materijala za izgradnju cesta te je na temelju njegovog rada, u Zibou, u provinciji Shandong, izgrađena autocesta širine 15 m i dužine 4 km [5, 37, 43]. Testirana je stabilnost i čvrstoća ceste i zaključeno je da cesta napravljena od crvenog mulja ispunjava zahtjeve za čvrstoćom autoceste. Na slici 12, kao primjer, prikazana je cesta izgrađena od crvenog mulja u Grčkoj [45].



Slika 12. Cesta izgrađena od crvenog mulja [46]

Rudarstvo - Mješavina crvenog mulja, vapna, čestica lebdećeg pepela i vode može se koristiti u rudnicima za sprječavanje urušavanja zemlje. Najčešće se koristi u podzemnoj eksploataciji boksita, gdje se pokazalo da je ova vrsta punila pouzdana i može efektivno smanjiti troškove, povisiti sigurnost i povećati sveukupnu korisnost rudarenja [5, 37, 43].

4.2. Izdvajanje metala iz crvenog mulja

Crveni mulj uglavnom sadrži komponente kao što su Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O i K_2O . Zbog ogromnih količina crvenog mulja vrednuju se i elementi poput Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti i Zr. Oni su vrijedni i obilni sekundarni resursi. Stoga je od velikog značaja izdvajanje metala, posebice lantanida [37, 43].

Izdvajanje željeza - Mnogi znanstvenici diljem svijeta su provodili istraživanja o izdvajanju željeza zbog njegove velike zastupljenosti u crvenom mulju. Postupci recikliranja željeza iz crvenog mulja mogu se podijeliti na postupke magnetizirajućeg prženja, redukcijskog taljenja, direktne magnetske separacije i ekstrakcije izluživanjem [43].

Upotreba crvenog mulja u proizvodnji čelika je od 70 000 - 100 000 t / god (2012.), isključujući Kinu [23]. Željezne rude koje se inače koriste u proizvodnji željeza i čelika imaju udio željeza obično 55 - 70 %, dok je za usporedbu tipičan raspon željeza u crvenom mulju 3 - 42 %. Uspjeh je postignut u Kini, posebno u postrojenjima u Južnoj Kini, gdje crveni mulj može dostići udio željeza i do 42 %. Značajno je da je uspjeh postignut i korištenjem tehnike magnetske separacije kao prve faze obrade koncentrirane frakcije željeza. Istraživanja u Rusiji koristila su crveni mulj i bentonit s niskim alkalnim vrijednostima koja su bila učinkovita u povećanju sadržaja željeza, poboljšavajući kvalitetu aglomeracije i na taj način doprinoseći u proizvodnji peleta željezne rude [23]. University of Central South je proizvodio čelik s izdvojenim željezom iz crvenog mulja [37, 43].

Izdvajanje skandija i titana - Provedena su mnoga istraživanja [46], patenti i implementacije za izdvajanje Sc i Ti iz crvenog mulja. Uglavnom su korišteni hidrometalurški ili kombinirani pirohidrometalurški procesi, ali niti jedan od navedenih procesa nije dosegnoo industrijske razmjere. U današnje vrijeme utjecaj „zero waste“ koncepta potiče mnogobrojna istraživanja u pronalasku inovativnih, zelenijih (engl. „greener“) i ekonomski održivih postupaka za izdvajanje metala iz crvenog mulja.

Istraživanja na izdvajanju skandija i titana, provedena su upotrebom Brønsted kiselog ionskog tekućeg 1-etil-3-metilimidazolijev hidrogensulfata koji se pokazao kao dobro sredstvo za otapanje metala iz crvenog mulja, a budući da nije selektivan prema željezu, može se postići i visoki stupanj iskorištenja Sc (i do 80 % ekstrakcije) [46].

Izdvajanje Al_2O_3 i Na_2O - Uzimajući u obzir visok sadržaj aluminija i natrija u crvenom mulju, samo njihovim izdvajanjem možemo ih u potpunosti iskoristiti. Zhong i suradnici izdvojili su Al_2O_3 i Na_2O iz crvenog mulja, metodom sub-taline soli (engl. *Sub-Molten Salt Method*), sa stopom izdvajanja Al_2O_3 od 88 % [37]. Nakon dealuminizacije, crveni mulj se podvrgava tretmanu s NaOH kako bi se uklonio natrij u obliku Na_2O iz crvenog mulja.

4.3. Primjena crvenog mulja u obradi otpadnih voda

Crveni mulj je vrsta industrijskog otpada s jakom adsorpcijom, koristi se za obradu otpadnih voda koje se ispuštaju u različitim industrijama i može pružiti znatne prednosti u kontroli onečišćenja okoliša. Za pročišćavanje otpadnih voda koriste se različite metode, poput koagulacije i flokulacije, flotacije, filtracije, izmjene iona, aerobnog i anaerobnog tretmana,

naprednog procesa oksidacije, ekstrakcije otapalima, adsorpcije, elektrolize, redukcije mikroorganizama i aktivnog mulja [47].

4.3.1. Uklanjanje metalnih iona

Ioni metala su onečišćivači vode koji predstavljaju ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju u cijelom svijetu. Upotreba crvenog mulja za uklanjanje iona metala iz vode široko je istraživano područje od strane raznih istraživača.

Uklanjanje olova - Pb može spriječiti stvaranje krvnih stanica i akumulirati se u ljudskom tijelu, rezultirajući kroničnim trovanjem. Štoviše, ovaj element može probiti moždano tkivo kroz krv i uzrokovati ozljede mozga. Sadržaj Pb u vodi ne bi trebao prelaziti vrijednost veću od 0,05 mg / L.

L. Yu, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing je istraživao uklanjanje Pb iz vodenih otopina pomoću crvenog mulja. Istraživanjem je ustanovljeno da temperatura ima značajan utjecaj na adsorpciju, odnosno da se povećanjem temperature ubrzava proces adsorpcije [47].

Uklanjanje bakra – Cu u otpadnim vodama se nalazi iz tvornica kao što su: topionice, pogoni za preradu metala, strojne proizvodnje, organske sinteze i drugih industrija u Kini, a najveća količina Cu se ispušta iz postrojenja za obradu metala, koje sadrže 10 - 100 mg / L Cu. Ova vrsta ispuštanja otpadnih voda ozbiljno utječe na kvalitetu vode. Sadržaj Cu od 0,01 mg / L vode može spriječiti samo čišćenje vode, dok sadržaj Cu iznad 3 mg / L stvara određeni miris. Ako se otpadne vode koje sadrže Cu koriste za navodnjavanje poljoprivrednih površina, nakupljanje Cu u tlu i usjevima uzrokovat će slabiji rast usjeva. Kritična koncentracija Cu u vodi za navodnjavanje iznosi 0,6 mg / L. Visoki sadržaj Cu iona može kontaminirati biljke i negativno utjecati na ljude [47].

Y. Yu, Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore istraživao je uklanjanje Cu iz vodenih otopina pomoću crvenog mulja. Istraživanjem je ustanovljeno da se brzina uklanjanja Cu^{2+} povećava porastom pH koji je uzrokovan otapanjem lužnatih tvari u crvenom mulju [47].

Uklanjanje kroma - Cr ne treba zanemariti jer su spojevi Cr^{6+} toksični zbog velike topljivosti i pokretljivosti u vodi. Neki su istraživači [47] istražili upotrebu crvenog mulja kao adsorbensa za uklanjanje Cr iz vodenih otopina. Istražen je aktivirani crveni mulj kao adsorbens za uklanjanje Cr^{6+} iz industrijskih otpadnih voda.

4.3.2. Uklanjanje nemetalnih iona

Uklanjanje fluora - Postupci uklanjanja prekomjernih fluoriranih tvari u vodi uključuju adsorpciju, ionsku izmjenu, taloženje, elektrolizu i elektrodijalizu. Crveni mulj se može koristiti kao jeftin adsorbens za uklanjanje fluorida u otpadnim vodama.

Crveni mulj koji je aktiviran pomoću HCl, ima sposobnost adsorpcije fluora. Učinak je veći nego kod korištenja sirovog crvenog mulja, što dokazuje stopa adsorpcije od 82 %.

Uklanjanje arsena - As je vrlo toksičan i ima široku primjenu u industrijskoj i poljoprivrednoj proizvodnji. Onečišćenje arsenom uzrokuje ozbiljne probleme u okolišu posebno kod onečišćenja vode. Stoga je neophodno pronalaženje metode za uklanjanje As iz vode. Tretiranje otpadnih voda koje sadrže As i pročišćavanja pitke vode su od praktične važnosti. Brojni istraživači [47] su istraživali uklanjanje As iz vodenih otopina pomoću crvenog mulja.

4.3.3. Uklanjanje boja iz vode

Otpadne boje uglavnom su vrlo toksične za vodeni svijet. Problemi sa zdravljem ljudi, kao što su alergija, dermatitis, iritacija kože, rak i mutacije, povezani su s onečišćenjem vode otpadnom bojom. Tekstilne industrijske boje su organski onečišćivači vode. Boje se obično ne podvrgavaju fotodegradaciji i oksidacijskoj razgradnji. Stoga uklanjanje boja iz otpadnih voda s crvenim muljem je od velike važnosti za pročišćavanje vode [47].

Metilen plava boja uklonjena je upotrebom lebdećeg pepela i crvenog mulja, dok je za uklanjanje kongo crvene boje korišten aktivirani crveni mulj.

4.4. Tretiranje otpadnih plinova

Otpadni plinovi NO_x , SO_x i H_2S koji nastaju u raznim industrijama, dovode do ozbiljnog onečišćenja zraka. Lužnati crveni mulj može pročititi i adsorbirati te plinove. Dostupno je nekoliko istraživanja o upotrebi crvenog mulja za pročišćavanje otpadnih plinova koji su uspoređeni s drugim primjenama, to su: odsumporavanje i dekarbonizacija [47].

4.5. Crveni mulj kao koagulant, adsorbens i katalizator

Crveni mulj može se koristiti kao katalizator hidrogeniranja, hidrodekloriranja i oksidacije ugljikovodika. Korištenje crvenog mulja kao katalizatora može biti dobra alternativa postojećim komercijalnim katalizatorima. Njegova svojstva poput sadržaja željeza u obliku Fe_2O_3 , velike površine i niske cijene čine ga potencijalnim katalizatorom za mnoge reakcije [25].

Istraživanja su pokazala da je crveni mulj najpoželjniji katalizator za jednokratnu upotrebu u proizvodnji ugljena i nafte, dok su se druga istraživanja odnosila na nove aplikacije crvenog mulja kao koagulanta i adsorbensa za obradu vode i plina [37].

4.6. Boje i pigmenti

Utvrđeno je da se crveni mulj može koristiti kao jeftini pigment za obojeni beton, budući da je crveni mulj bogat željezom. Također, ujednačen i izdržljiv beton u boji može se dobiti upotrebom bijelog cementa s 11 % žarenog crvenog mulja. Crvena boja može se pojačati kalcinacijom u rasponu od 600 do 800 °C. Otkriveno je da takav postupak pretvara aluminijske hidrokside (getit i bemit) i glinene minerale u pucolanske smjese koje mogu potrošiti kalcijev hidroksid proizveden hidratacijom cementa. Dakle, moguće je razviti novu smjesu za beton: pucolanski pigment [25]. Crveni mulj iz Birača, industrije glinice (Srbija) se može koristiti kao pigment u industriji građevinskih materijala za standardne betonske smjese [5, 48]. Crveni mulj se smatra sekundarnim izvorom za Ti, koji je fotokatalizator i primjenjuje se u industriji bijelog pigmenta [46].

5. ZAKLJUČAK

Sveobuhvatna upotreba crvenog mulja dobivenog iz procesa industrijske proizvodnje glinice i dalje je svjetski problem. Trenutna razina tehnologije i prakse, kapacitet potrošnje i sekundarna iskorištenost su nedovoljni. Za sigurno odlaganje crvenog mulja treba smanjiti troškove odlaganja i poboljšati učinkovitost. Nagomilavanje nije temeljni način rješavanja problema crvenog mulja. Samo ekonomičnim i održivim korištenjem, ljudi mogu dugoročno i učinkovito riješiti problem.

Razne su mogućnosti upotrebe crvenog mulja. Kod izdvajanja metala crvenog mulja postoji mnogo problema poput velikih troškova i potrošnje energije, postavljajući prepreke industrijskom razvoju. Stoga moramo promicati industrijalizaciju procesa izdvajanja plemenitih metala, optimizirati složene procese i razvijati nove. Iskorištavanje resursa crvenog mulja je najučinkovitiji način za rješavanje problema sa zalihama crvenog mulja. Crveni mulj se može koristiti i za proizvodnju građevinskih materijala, boja i pigmenata, u obradi otpadnih voda. Relevantne tehnologije uvelike bi pridonijele iskorištenju crvenog mulja.

6. LITERATURA

- [1] Pravilnik o Katalogu otpada (NN br. 94/13), dostupno na: http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Upute/OTP_D_Katalog_otpada_2015.pdf (28.8.2020.)
- [2] N. Dolić, Metalurgija aluminija, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2015.
- [3] Z. Lenhard, Metalurgija obojenih metala II, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2008.
- [4] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/bayer-process> (5.6.2020.)
- [5] S. Patel, B.K. Pal, Current status of an industrial waste: red mud an overview, IJLTEMAS, 4 (2015) 8, 1-16.
- [6] <http://www.world-aluminium.org> (4.6.2020.)
- [7] T. Ivanek, Utjecaj parametara anodizacije aluminija na strukturu oksidne prevlake, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2016.
- [8] H. Bergsdal, A. H. Strømman, E. G. Hertwich, The aluminium industry, environment, technology and production, 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=1 (20.2.2019.)
- [9] Hydro: aluminium, environment and society, Oslo, 2012., dostupno na: <https://www.scribd.com/document/236557085/Aluminium-Environment-and-Society-1> (15.7.2019.)
- [10] J. Mikić, M. Sudar, Crveni mulj kao baza za sintezu željezovitih cemenata, Journal of Engineering & Processing Management, 2 (2010) 1, 19-26.
- [11] S. N. Smiljanić, Proučavanje tretmana, fizičko-hemijskih svojstava crvenog mulja i parametara sorpcije na efikasnost uklanjanja jona nikla iz vodenih rastvora, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, 2013.
- [12] A. Tabereaux, Hungarian red mud disaster: Addressing environmental liabilities of alumina residue storage & disposal, Light Metal Age, 68 (2010) 5, 22-24.
- [13] <http://bauxite.world-aluminium.org/refining/process/> (8.2.2020.)
- [14] <https://www.aluminazv.ba/category-products/8> (14.1.2020.)
- [15] D. Bezik, Utjecaj crvenog mulja i drugih ostataka iz proizvodnje aluminija na okoliš, Seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb 2019.
- [16] J. Samokovlija Dragičević, Uklanjanje bivše tvornice glinice Jadral u Obrovu, Građevinar, 56 (2004) 10, 645-648.
- [17] V. Oreščanin, R. Kollar, K. Nađ, Obrada kiselih rudničkih efluenata i otpadnih voda iz prališta brodova, Hrvatske vode, 25 (2017) 102, 215-224.
- [18] Izvod iz Pravilnika o katalogu otpada (NN 90/15), dostupno na: http://www.haop.hr/sites/default/files/uploads/dokumenti/021_otpad/Upute/OTP_D_Katalog_otpada_2015.pdf (10.9.2020.)
- [19] Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada (NN, br 178/2004), dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2005_04_50_963.html (10.9.2020.)
- [20] C. P. Tran, Red mud minimisation and management for the alumina industry by the carbonation method, dostupno na: https://www.academia.edu/20448019/Red_Mud_Minimisation_and_Management_for_the_Alumina_Industry_by_the_Carbonation_Method

- [21] <https://www.lightmetalage.com/news/industry-news/smelter/article-addressing-the-challenge-of-bauxite-residue/> (14.7.2020.)
- [22] S. Smiljanić, G. Ostojić, Lj. Vasiljević., Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja na parametre alkaliteta, *Zaštita Materijala*, **58** (2017) 4, 515 - 529.
- [23] K. Evans, The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **2** (2016), 316-331.
- [24] L. Wang, N. Sun, H. Tang, W. Sun, A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis, *Minerals*, **9** (2019) 362, 1-19.
- [25] S. Rail, K.L. Wasewar, J. Mukhopadhyay, C. K. Yoo, H. Uslu, Neutralization and utilization of red mud for its better waste management, *Arch. Environ. Sci.*, **6** (2012), 13-33.
- [26] http://prometia.eu/wp-content/uploads/2014/02/17_Hakkinen_LUT.pdf (20.5.2020.)
- [27] <https://www.theatlantic.com/photo/2011/09/a-flood-of-red-sludge-one-year-later/100158/> (14.1.2020.)
- [28] É. Ujaczki, O. Klebercz, V. Feig, M. Molnár, Á Magyar, N. Uzinger, K. Gruiz, Environmental toxicity assessment of the spilled Ajka red mud in soil microcosms for its potential utilisation as soil ameliorant, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **59** (2015) 4, 253-261.
- [29] J. Szépvölgyi, Properties disposal and utilization of red mud, dostupno na: http://okopoliszklaszter.hu/download/eloadasok/icemt_2011.05.24_02.janos.szepvolgyi.pdf
- [30] G. Power, M. Gräfe, C. Klauber, Bauxite residue issues; I. Current management disposal and storage practices, *Hydrometallurgy*, **108** (2011) 1-2, 33-45.
- [31] <https://www.youtube.com/watch?v=-RCzftTtDSs> (14.7.2020.)
- [32] Bauxite Residue Management: Best Practice, July 2015, dostupno na: http://bauxite.worldaluminium.org/fileadmin/user_upload/Bauxite_Residue_Management_Best_Practice_English_Compressed.pdf (22.3.2020.)
- [33] K. Evans, E. Nordheim, K. Tsesmelis, Bauxite residue management, *Light Metals 2012* Ed. by: C. E. Suarez, TMS, 2012.
- [34] https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-48176-0_131 (9.9.2020.)
- [35] S. Samal, A. K. Ray, A. Bandopadhyay, Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - A review, *International Journal of Mineral Processing*, **118** (2013), 43-55.
- [36] S. Rai, K. L. Wasewar, D. H. Lataye, R. S. Mishra, S. P. Puttewar, M. J. Chaddha, P. Mahindiran, J. Mukhopadhyay, Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology, *Waste Management & Research*, **30** (2012) 9, 922-930.
- [37] H. Sutar, S. Chandra Mishra, S. Kumar Sahoo, A. Prasad Chakraverty, H. Sekhar Maharana, Progress of red mud utilization: an overview, *American Chemical Science Journal*, **4** (2014) 3, 263-264.
- [38] https://www.academia.edu/39256866/Red_mood (20.5.2020.)
- [39] T. Benko, Predviđanje kemijskih vrsta kompjuterskim modeliranjem za trokomponentni sustav, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [40] S. Rai, S. Bahadure, M. J. Chaddha, A. Agnihotri, Disposal practices and utilization of red mud (bauxite residue): a review in Indian context and abroad, *Journal of Sustainable Metallurgy*, **6** (2019), 1-8, dostupno na: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40831-019-00247-5>
- [41] M.A. Khairul, J. Zanganeh, B. Moghtaderi, The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud, *Resources, conservation & recycling*, **141** (2019), 483-498.
- [42] B. Zlatičanin, M. Vukević, M. Krgović, I. Bošković, M. Ivanović, R. Zejak, Karakteristike geopolimera na bazi crvenog mulja kao komponente sirovinske mješavine, *Zaštita materijala*, **53** (2012) 4, 292-298.

- [43] K. Deelwal, K. Dharavath, M. Kulshreshtha, Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction, *International Journal of Advances in Engineering & Technology*, **7** (2014) 3, 1053-1059.
- [44] M. Šahinagić – Isović, M. Čećez, Mortovi s dodatkom lokalnih industrijskih nusproizvoda, *Građevinar*, **71** (2019) 1, 1-7.
- [45] https://pdfs.semanticscholar.org/411c/23c96e719d5e00b3475b5bb83f799695fd28.pdf?_ga=2.64492527.1774870009.1599151293-1429398057.1591446069 (2.9.2020)
- [46] C. Bonomi, A. Alexandri, J. Vind, A. Panagiotopoulou, P. Tsakiridis D. Papias, Scandium and titanium recovery from bauxite residue by direct leaching with a brønsted acidic ionic liquid, *Metals*, **8** (2018) 834, 1-17.
- [47] L. Wang, G. Hu, F. Lyu, T. Yue, H. Tang, H. Han, Y. Yang, R. Liu, W. Sun, Application of red mud in wastewater treatment, *Minerals*, **9** (2019) 281, 1-22.
- [48] K. Deelwal, K. Dharavath, M. Kulshreshtha, Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction, *IJAET*, **7** (2014) 3, 1053-1059.

ŽIVOTOPIS

OSOBNİ PODACI:

Ime i prezime: Lidija Pinotić

Datum i mjesto rođenja: 11. rujna 1996., Sisak

Adresa: Kneza Branimira 12, 44 010 Sisak Caprag

Kontakt: 0989875199

E-mail: lidijapinotic@gmail.com

OBRAZOVANJE:

2011. - 2015. Tehnička škola Sisak, smjer Ekološki tehničar

2015. - 2018. Sveučilište u Zagrebu Geotehnički fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Inženjerstvo okoliša - prekid

2018. - danas, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

VJEŠTINE:

Strani jezici: Engleski jezik

Vozačka dozvola: B kategorija

Rad na računalu: MS Office (Word, Excel, Power Point)