Pregled mogućnosti iskorištavanja crvenog mulja kao sekundarne sirovine

Ivić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:017611

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

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







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Preddiplomski studij rudarstva

PREGLED MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA CRVENOG MULJA KAO SEKUNDARNE SIROVINE

Završni rad

Iva Ivić
R4183

Zagreb, 2020.

KLASA: 602-04/20-01/73
URBROJ: 251-70-03-20-2
U Zagrebu, 17.09.2020.

Iva Ivić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju Vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/20-01/73, UR.BR. 251-70-12-20-2 od 22.04.2020. godine priopćujemo temu završnog rada koja glasi:

PREGLED MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA CRVENOG MULJA KAO SEKUNDARNE SIROVINE

Za voditelja ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o završnom ispitu doc. dr. sc. Anamarija Grbeš, docent Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Voditelj

(potpis)

Doc. dr. sc. Anamarija Grbeš

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za završne i diplomske ispite

(potpis)

Doc. dr. sc. Dubravko Domitrović

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Dalibor Kuhinek

(titula, ime i prezime)

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Završni rad

PREGLED MOGUĆNOSTI ISKORIŠTAVANJA CRVENOG MULJA KAO SEKUNDARNE SIROVINE

Iva Ivić

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za rudarstvo i geotehniku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom završnom radu predstavljena je problematika crvenog mulja kao odloženog industrijskog otpada velikih količina, ali i velikih potencijala za iskorištavanje kao sekundarne sirovine. Prikazani su primjeri današnje primjene i tehnologije u razvoju, skupa s njihovim nedostatcima i preprekama.

Ključne riječi: Crveni mulj, sekundarne sirovine, industrijski otpad

Završni rad sadrži: 39 stranice, 8 tablica, 4 slika, 0 priloga, i 58 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Anamarija Grbeš, docent RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Anamarija Grbeš, docent RGNF
Dr. sc. Ivan Sobota, docent RGNF
Dr.sc. Gordan Bedeković, redoviti profesor RGNF

Datum obrane: 28.9.2020., Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

SADRŽAJ

1. UVOD 4
2. CRVENI MULJ I STRATEŠKO-LEGISLATIVNI KONTEKST GOSPODARENJA OTPADOM I ODRŽIVOSTI RESURSA U EUROPSKOJ UNIJI 5
2.1. Europski zeleni plan - Europska industrijska strategija 5
2.2. Industrijski otpad 6
2.3. Eksploatacija mineralnih sirovina i rudarski otpad u EU 6
2.4. Mineralni resursi i opskrba mineralnim sirovinama u EU 7
2.5. Općenito o crvenom mulju 10
2.5.1. Nastanak, svojstva i obrada crvenog mulja 10
2.5.2. Svojstva koja utječu na sigurnost crvenog mulja 11
2.5.3. Europska industrija aluminija i crveni mulj 11
2.5.4. Crveni mulj – otpad, nusprodukt ili sirovina? 14
3. MOGUĆNOSTI UPORABE CRVENOG MULJA KAO SEKUNDARNE SIROVINE 16
3.1. Uporaba crvenog mulja u proizvodnji cementa 16
3.1.1. Cement 16
3.1.2. Primjena crvenog mulja u portland cementu 17
3.1.3. Primjeri uporabe crvenog mulja u Portland cementu 18
3.1.4. Problematika uporabe crvenog mulja u proizvodnji cementnog klinkera 20
3.2. Uporaba crvenog mulja u geotehnici 24
3.3. Ispuna neaktivnih rudarskih radova 24
3.4. CM kao sirovina za proizvodnju sirovog željeza u proizvodnji čelika 25
3.5. Crveni mulj kao izvor rijetkih zemnih elemenata 26
3.5.1. Primjena rijetkih zemnih elemenata u industriji 26
3.5.2. Najpopularnije tehnologije za izdvajanje RZE iz crvenog mulja 27
4. BOKSITI I CRVENI MULJ SREDNJE, JUŽNE I JUGOISTOČNE EUROPE KAO IZVORI RIJETKIH ZEMNIH ELEMENATA 29
4.1. Hrvatski boksiti kao izvor RZE 29
4.2. Crveni mulj Mađarske, Crne Gore i Slovenije kao izvor RZE 30
5. DISKUSIJA 32
6. ZAKLJUČAK 36
POPIS LITERATURE 37

POPIS SLIKA

Slika 2-1 Najveći izvoznici kritičnih sirovina za EU, (Europska Komisija, 2019)..... 9
Slika 2-3 Grafikon ukupne proizvodnje aluminija 2015-2020: Ukupna proizvodnja-318, 430 kt (The Aluminum Association, 2020)..... 13
Slika 3-2. Skica slojeva završnog pokrova na lokaciji saniranog kopa (Aluminium of Greece, 2006)..... 25

POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Kritične sirovine prema odluci Europske komisije iz 2017. (Europska komisija, 2019) 8
Tablica 3-1 USGS proizvodnja cementa 2018.-2019. u kt (USGS, 2020) 16
Tablica 3-2 Usporedba kemijskog sastava Portland cementa i crvenog mulja (International Aluminium Institute, 2020) 18
Tablica 3-3 Uporaba crvenog mulja u današnjoj proizvodnji cementnog klinkera (International Aluminium Institute, 2020). 19
Tablica 3-4. Sastav crvenog mulja koji se koristi u proizvodnji cementa - primjeri mulja iz tvornica glinice u Indiji, Grčkoj, Ukrajini i Kini (World Aluminium, 2020) 20
Tablica 3-5. Rezultati ispitivanja industrijske primjene CM-a u proizvodnji cementnog klinkera (International Aluminium Institute, 2020) 23
Tablica 3-6 Koncentracija RZE u zemljinoj kori (Wikipedia, 2020) 26
Tablica 4-1 Rezultati izluživanja uzoraka hrvatskih boksita (REEBAUX , 2019) 30
Tablica 4-2 Usporedba rezultata analize uzoraka crvenog mulja ispitivanog od Rivera (2019) i crvenog mulja iz Slovenije, Mađarske i Crne gore ispitivanog u REEBAUX projektu (2019) 31

1. UVOD

Predmet ovog rada je upotreba crvenog mulja, nusprodukta procesa proizvodnje glinice iz boksita, kao potencijalne sekundarne sirovine. Donosi se pregled ustaljenih metoda primjene crvenog mulja u industriji, ali se predstavljaju i potencijalne metode koje bi mogle ući u primjenu. Veliki dio literature i izvora u sklopu ovog rada je iz dokumenata Europske komisije, raznih inicijativa na temu pojedinih rješenja za iskorištenje obrađenog crvenog mulja, kao i znanstvenih članaka s rezultatima analize potencijalnih rješenja.

Svrha ovog rada je naglasiti kako otpad, tj. potencijalna sekundarna mineralna sirovina čija obrada danas nije dovoljno ekonomski i tehnološki održiva, lako može u bliskoj budućnosti postati upravo suprotno - iskoristiva i dragocjena. Također se ističe važnost pravilnog zbrinjavanja, smanjenja novonastalog gomilanja te potencijalna ekonomična iskoristivost ovakve vrste otpada, što bi moglo doprinijeti kreiranju kružnog gospodarstva. U ovom radu su obuhvaćene metode koje su najviše istražene, te se u pogledu realizacije europskog kružnog gospodarstva, najviše potiču i financiraju. Moguće primjene obrađenog crvenog mulja su: recirkuliranje lužine (NaOH) i glinice u Bayerov proces, izdvajanje željeza, pridobivanje rijetkih zemnih metala (lantanida, itrija i skandija**),** te galija i titana, u proizvodnji specijalnih cementa, keramike, opeke i mineralne (kamene) vune, u obradi tehnoloških otpadnih voda (npr. kao flokulant, za uklanjanje teških metala), u preradi nafte (kao katalizator), u poljoprivredi, u geotehnici i dr. (Europska Komisija, 2019).

Cilj je prikazati utjecaj svojstava crvenog mulja na mogućnost primjene u potencijalnim tehnologijama, te ukazati na primjere gdje su za takvu problematiku pronađena rješenja. Usto je cilj naglasiti važnost daljnjih istraživanja nusprodukata prerađivačke industrije kao što je crveni mulj, te njihov mogući doprinos budućnosti industrije i tržišta mineralnih sirovina. Ishod ovog rada je prikaz potencijalnih primjena produkata obrade crvenog mulja u različitim gospodarskim djelatnostima te kratak opis hrvatskih ležišta boksita kao potencijalnog izvora rijetkih zemnih elemenata i značajki crvenog mulja regije Srednje Europe i Jugoistočne Europe.

2. CRVENI MULJ I STRATEŠKO-LEGISLATIVNI KONTEKST GOSPODARENJA OTPADOM I ODRŽIVOSTI RESURSA U EUROPSKOJ UNIJI

2.1. Europski zeleni plan - Europska industrijska strategija

Kroz povijest industrija je oduvijek morala ići u korak s vremenom. Prije je to podrazumijevalo samo gospodarski rast i usklađivanje proizvodnog kapaciteta s potražnjom tržišta, a danas su dodatni ciljevi, sukladno konceptu održivog razvoja, racionalno korištenje prirodnih i umjetnih resursa te očuvanje okoliša, uključujući prebacivanje na čišće oblike energije i smanjenje emisija industrije. Upravo s Europskim zelenim planom se nastoji potaknuti i olakšati tranzicija s danas prisutnog linearnog gospodarstva, prema održivom kružnom gospodarstvu. Takav tip gospodarstva podrazumijeva višenamjensku proizvodnju sirovina i njihovih nusprodukata, te njihovu višestruku upotrebu. Ovakav plan je vremenski dugotrajan proces s rokom provedbe do 2050. Kako bi se tranzicija uspješno ostvarila potrebno je već u prvih 5 godina objave plana početi s prvim koracima (Europska Komisija, 2019). Stoga je napravljen Europski zeleni plan za razdoblje od 2019.-2024.

Europski zeleni plan za razdoblje 2019.-2024. donosi akcije u brojnim sektorima industrije i području svakodnevnog života, kojima je cilj zaštiti, očuvati i povećati prirodni kapital EU, a da se pritom ne ugrozi život i zdravlje živog svijeta. Tako je sastavljena i Europska industrijska strategija kojoj je cilj stvoriti globalno konkurentnu, zelenu i digitalnu Europu. Unutar strategije kao glavni pokretač tranzicije navedena je potpuna mobilizacija industrije (Europska Komisija, 2020).

Proizvodnja i potrošnja resursa raste, pa tako i emisije stakleničkih plinova poglavito u nekoliko industrija. Industrije s visokim energetskim zahtjevima, kao što su industrije cementa, kemikalija i čelika su problematične u tom pogledu, a istovremeno su ključne grane europskog gospodarstva. Važno je naglasiti aspekte industrije cementa, aluminija i čelika, obzirom da su one obuhvaćene u ovom završnom radu, kao povoljne grane za uporabu sekundarnih mineralnih sirovina, što je podrobnije opisano u slijedećim poglavljima. Također, veliku ulogu u tranziciji ima obnovljiva energija, te se npr. u pogledu energije generirane snagom vjetra treba istaknuti uloga kritičnih mineralnih sirovina koje su neophodne u gradnji vjetroelektrana. Europski zeleni plan u pogledu poboljšanja energetske učinkovitosti potiče energetsku obnovu građevina, čime bi se uvelike pospješio gospodarski rast, a dugoročno se ulaže u bolje klimatske uvjete na zemlji i smanjuje financijske obveze građana (Europska Komisija, 2019).

2.2. Industrijski otpad

Jedan od ključnih problema industrije, pa i samog društva 21.stoljeća, je zasigurno problem nagomilanog otpada. Iako se u društvu ponajviše naglašavaju problem vezani uz komunalni otpad, poput plastike, papira, stakla i električnog otpada, druga vrsta otpada je daleko problematičnija, ali i prominentnija za budućnost održivog razvoja. Radi se o industrijskom otpadu, jalovini i ostalim zaostatcima industrije i rudarenja. Održivom politikom bi se trebala omogućiti implementacija takvog otpada u korisne svrhe sekundarne industrije. Iako se ulažu napori u svrhu smanjenja stvaranja novog otpada, nažalost danas su rijetke industrije bez otpada, pa je potrebno maksimalno iskoristit njegov gospodarski potencijal. Premda se brojnim laboratorijskim ispitivanjima, ali i industrijskim primjenama ispituje, odnosno dokazuje mogućnost njegovog uvođenja u svakodnevnu industriju, za neke slučajeve još uvijek nema primjenjivog rješenja (Europska Komisija, 2019).

2.3. Eksploatacija mineralnih sirovina i rudarski otpad u EU

Ključnu ulogu u kružnom gospodarstvu svakako može ostvariti otpad rudarske industrije tj. otpad iz istraživanja i eksploatacije mineralnih sirovina, obzirom da sadrži niže koncentracije korisnih kritičnih elemenata, čija rentabilna prerada i ekstrakcija u prošlosti nije bila moguća. Iako količine koje se nalaze u takvom otpadu ne mogu u potpunosti izbaciti primarne sirovine s tržišta, mogu utjecati na količine njihove proizvodnje i reducirati generiranje novog otpada. Mogućnost takvog djelovanja ovisi o nekoliko čimbenika kao što su količina sirovine, koncentracija vrijednih komponenti, njihov mineralni sastav, dostupnost i ekonomičnost tehnologije eksploatacije mineralne sirovine te tržišna potražnja komponenti (Europska Komisija, 2019).

U Direktivi o gospodarenju otpadom od industrija vađenja minerala (*Directive 2006/21/EC,* Europski parlament i vijeće, 2006) određene su mjere, postupci i smjernice za smanjenje svakog negativnog utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje, koji je posljedica gospodarenja rudarskim otpadom. Prema istoj Direktivi, države članice EU trebaju osigurati da operater (nositelj rudarskog zahvata) izradi plan gospodarenja otpadom čiji su ciljevi (Članak 5):

- Sprječavanje ili smanjivanje nastajanja otpada i njegove štetnosti, posebno uzimajući u obzir odabir sustava gospodarenja otpadom u fazi projektiranja rudnika i metode koja će biti korištena za eksploataciju mineralnih sirovina, pri čemu treba nastojati jalovinski materijal nakon eksploatacije vratiti u iskop gdje je takav postupak tehnički i ekonomski izvediv, te u skladu sa zahtjevima propisa iz područja zaštite okoliša, a zahvatom uklonjeni površinski sloj tla iskoristiti za rekultivaciju otkopanih prostora i površina odlagališta jalovine;
- poticanje oporabe rudarskog otpada (jalovine) recikliranjem ili ponovnom uporabom kada je to prihvatljivo za okoliš, sukladno postojećim propisima zaštite okoliša;
- osiguranje kratkotrajnog i dugotrajnog sigurnog odlaganja rudarskog otpada (uključujući minimaliziranje emisija onečišćujućih tvari u okoliš i geotehničku stabilnost odlagališta) propisnim projektiranjem, izgradnjom te upravljanjem odlagališta tijekom njegovog rada i nakon njegovog zatvaranja.

Detaljnije smjernice za gospodarenje otpadom iz eksploatacije mineralnih sirovina sadržane su u dokumentu Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Management of Waste from Extractive Industries (Garbarino et al., 2018).

Isto tako treba uzeti u obzir sastav rudarskog otpada koji je u vrijeme odlaganja definiran kao neiskoristiv, a u budućnosti napretkom tehnologije može predstavljati potencijalni resurs.

2.4. Mineralni resursi i opskrba mineralnim sirovinama u EU

Rudarska industrija se nalazi pod velikim pritiskom uzrokovanim rastom i razvojem današnje tehnologije. Takva tehnologija danas čovjeku olakšava svakodnevne životne potrebe, ali i nudi rješenja novim zahtjevima u područjima astronautike, aeronautike, medicine i ostalih područja znanosti. Budući da u Europi potražnja za određenom skupinom elementa i sirovina raste, a količine istih nisu dovoljno dostupne, uveden je pojam kritičnih sirovina (eng. Crtical raw materials).

Sirovina dobiva status kritične tek kada su ispunjena dva kriterija: sirovina je od posebno velike važnosti za ekonomiju Europske Unije (EU), dok u isto vrijeme postoji visoki rizik manjka opskrbe iste (Europska Komisija, 2019). Nakon što je Europska komisija objavila prvu listu kritičnih elemenata 2011., izdana je druga verzija 2014., te konačna verzija 2017. (Tablica 2-1). U tablici se nalazi 27 kritičnih sirovina, a većina njih je neophodna u

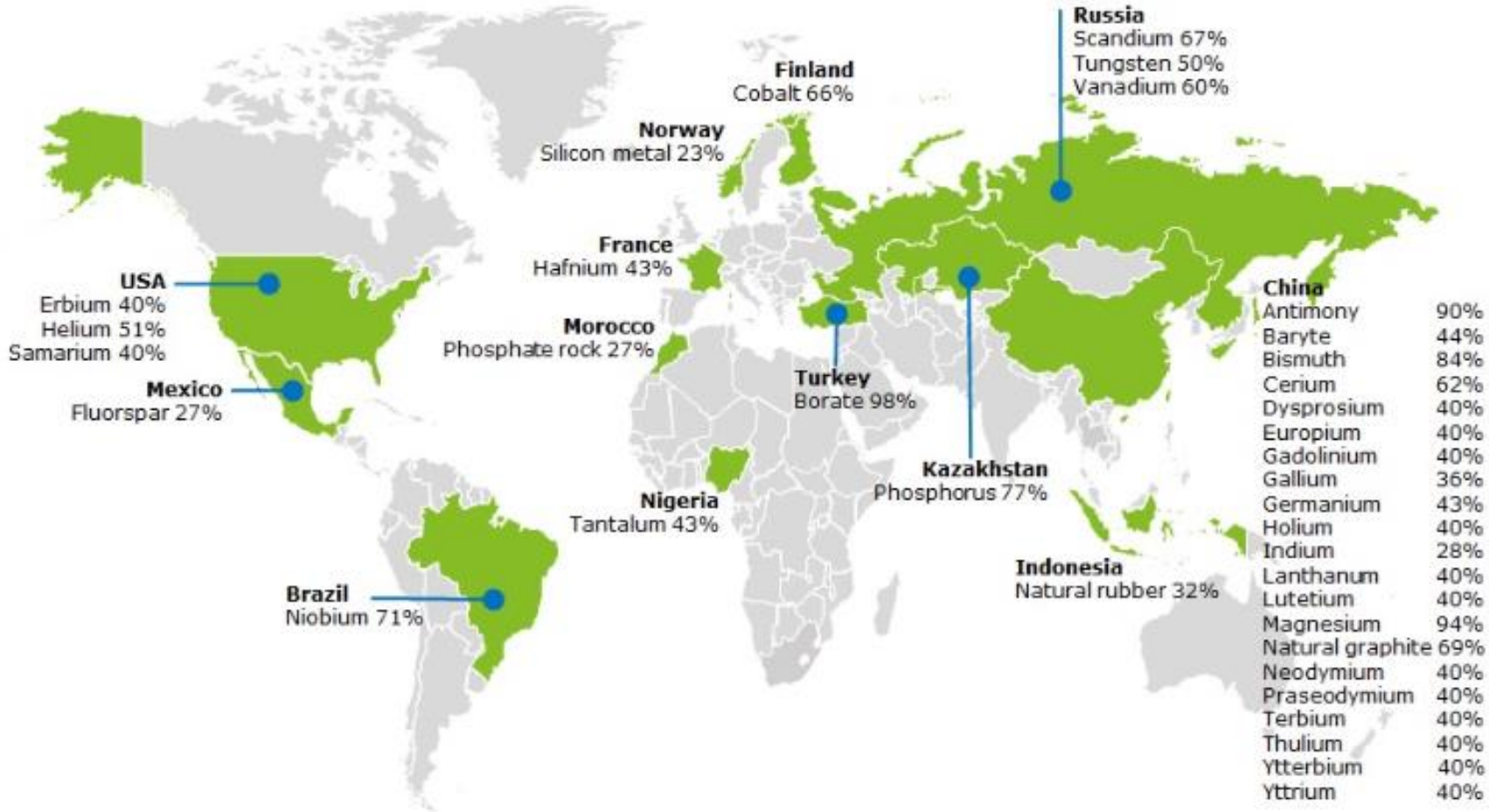
proizvodnji fotonaponskih ćelija, supermagneta, baterija i dr., te u informacijskim tehnologijama (Europska Komisija, 2019).

Slika 2-1 prikazuje zemlje izvoznike kritičnih sirovina. Može se uočiti kako kritične sirovine nisu ravnomjerno raspoređene, nego neke zemlje imaju gotovo svjetski monopol u proizvodnji pojedinih sirovina, a među njima gotovo i nema europskih zemalja. Tako je, na primjer, Kina najznačajniji izvoznik rijetkih zemnih elemenata, Rusija skandija, vanadija i volframa, Brazil niobija, Kazahstan fosfora, Indonezija prirodne gume itd.

Kako neznatnost ležišta kritičnih mineralnih sirovina u Europi može utjecati na održivosti visoke tehnologije u Europi, ali i drugim zemljama, sve više se razmatraju sekundarni izvori kritičnih sirovina kao što su rudarski i industrijski otpad. Praktično rješenje takvog problema unaprijedilo bi industriju na području EU te bi se ujedno reducirao industrijski otpad, što bi u konačnici smanjilo negativan utjecaj na okoliš. Najvažniji faktor od svega je ostvarivanje neovisnosti EU od uvoza takvih sirovina, obzirom da se velike količine kritičnih sirovina uvoze iz samo nekoliko izvora kao što je vidljivo na Slici 2-1. Takav novitet bi također doprinio ravnoteži europske, pa i svjetske ekonomije i smanjio monopol koji trenutno neke države imaju nad ovim sirovinama. Jedan od najzanimljivijih takvih alternativnih izvora rijetkih zemnih elemenata i drugih metala je crveni mulj, što će biti prikazano u nastavku ovoga rada.

Tablica 2-1 Kritične sirovine prema odluci Europske komisije iz 2017. (Europska komisija, 2019)

Kritične mineralne sirovine			
Antimon	Fluorit	VRZE**	Fosfor
Barit	Galij	Magnezij	Skandij
Berilij	Germanij	Prirodni grafit	Silicij
Bizmut	Hafnij	Prirodna guma	Tantal
Borati	Helij	Niobij	Volfram
Kobalt	NRZE*	Metali platine	Vanadij
Koks	Indij	Fosfati	
* Rijetki zemni elementi niske gustoće (eng. *Light Rare Earth Elements*) ** Rijetki zemni elementi visoke gustoće (eng. *Heavy rare earth elements*)			



Slika 2-1 Najveći izvoznici kritičnih sirovina za EU, (Europska Komisija, 2019)

2.5. Općenito o crvenom mulju

2.5.1. Nastanak, svojstva i obrada crvenog mulja

Crveni mulj (CM) je nusprodukt pridobivanja glinice (aluminijev oksid, Al_2O_3) iz boksita tijekom Bayerovog procesa (Europska komisija, 2019). Boksit je ruda aluminija koja, uz minerale aluminija, može sadržavati i brojne druge minerale koji sadrže elemente kao što su željezo, titan, krom, siliciji, rijetki zemni metali itd. (Europska komisija, 2019). Posljedica luženja korištenjem NaOH je crveni mulj visoke pH vrijednosti, što je jedan od glavnih razloga zašto je crveni mulj još uvijek na listi otpada i kao takav predstavlja opasnost za okoliš (Europska komisija, 2019). U današnjim modernim postrojenjima velikih kapaciteta, nastoji se ukomponirati učinkovite tehnologije kojima se smanjuje negativni utjecaj lužnatog ostatka, ali se i dugoročno smanjuju troškovi. Prvi korak u snižavanju pH-a vrijednosti crvenog mulja je njegovo ispiranje vodom i kondenzatima Bayerovog procesa kroz nekoliko navrata. Na taj način se postupno snižava pH vrijednost, a prilikom prvog ispiranja se preljev s dovoljno visokim udjelom NaOH vraća natrag u Bayerov proces, čineći cijeli proces ekonomičnijim (Balomenos et al., 2020).

Nadležna tijela poput Europske Unije, pa tako i Republike Hrvatske, uvela su niz postupaka za kontrolu industrijskih uvjeta, otpada i nusprodukta. Ovakve tehnologije i industrijski postupci najčešće su nužni za dobivanje radne dozvole za neki pogon, a nazivaju se Najboljim raspoloživim tehnologijama (NRT ili eng. Best available technology, BAT). Najbolje raspoložive tehnologije definirane su i Direktivom o industrijskim emisijama (Directive 2010/75/EU, Europska Komisija) koja propisuje preventivne mjere s ciljem: spriječavanja ili smanjenja emisija onečišćujućih tvari ili energije u okoliš (zrak, vodu i tlo) koje su posljedica djelatnosti iz sektora energetike, industrije i gospodarenja otpadom, izbjegavanja ili smanjenja nastajanja otpada, te racionalnog gospodarenja resursima. Primjeri NRT-a u procesu zbrinjavanja crvenog mulja su: njegovo odvodnjavanje prije odlaganja postupkom filtracije u vakuum filtrima ili visokotlačnim filtarskim prešama gdje se stvara filtarski kolač s udjelom tekuće faze od 10% do 30%, te prekopavanje (tzv. „frezanje“) na odlagalištu crvenog mulja korištenjem posebnih stojeva - tzv. amphirola, što naposljetku rezultira padom pH vrijednosti odloženog crvenog mulja ispod 11. Izlažući crveni mulj povoljnim vremenskim uvjetima, njegova vlažnost pada i ispod 20 % ovisno o području zbrinjavanja crvenog mulja. Isto tako vrijedno je spomenuti primjer obrade odloženog crvenog mulja prekopavanjem i neutralizacijom koristeći morsku vodu na

lokacijama tvornica glinice u Australiji, gdje pH vrijednost mulja pada ispod 10, a njegova vlažnost je između 20 i 30 % (Balomenos et al., 2020).

2.5.2. Svojstva koja utječu na sigurnost crvenog mulja

Iz perspektive toksikologije, crveni mulj ima vrlo visok pH te sadrži brojne teške metale u niskim koncentracijama što može uzrokovati različite štetnosti u interakciji s ljudima i okolišem. Visok pH odnosno lužnatost crvenog mulja ima nagrizajuća svojstva, a u kontaktu s prirodnim i drugim materijalima može doći do izluživanja sastojaka tih materijala. Osim glavnih metalnih oksida prisutnih i u boksitima, u crvenom mulju također se nalaze niske koncentracije elemenata u tragovima poput arsena, berilija, kadmija, kroma, bakra, galija, olova, mangana, žive, nikla, kalija. Neki od njih imaju veliki utjecaj na zdravlje i opstanak živoga svijeta te su neki od njih kancerogeni. Najveću opasnost predstavljaju arsen, kadmij, olovo i živa, te krom koji u povoljnim uvjetima oksidira iz stanja Cr(III) u Cr(VI) - heksavalentni krom koji je definiran kao toksičan i karcinogen (Wikipedia, 2020).

Osim lužatosti i sadržaja teških metala, u crvenom mulju može doći do pojave niske radioaktivnosti. Naime, u mnogim ležištima mineralnih sirovina se nalaze prirodno radioaktivni materijal (NORM[1]) kao što su uran-238 i torij-232, te se uslijed proizvodnje glinice, koncentracije takvih materijala blago povise u jalovini odnosno crvenom mulju (Pontikes et al., 2011).

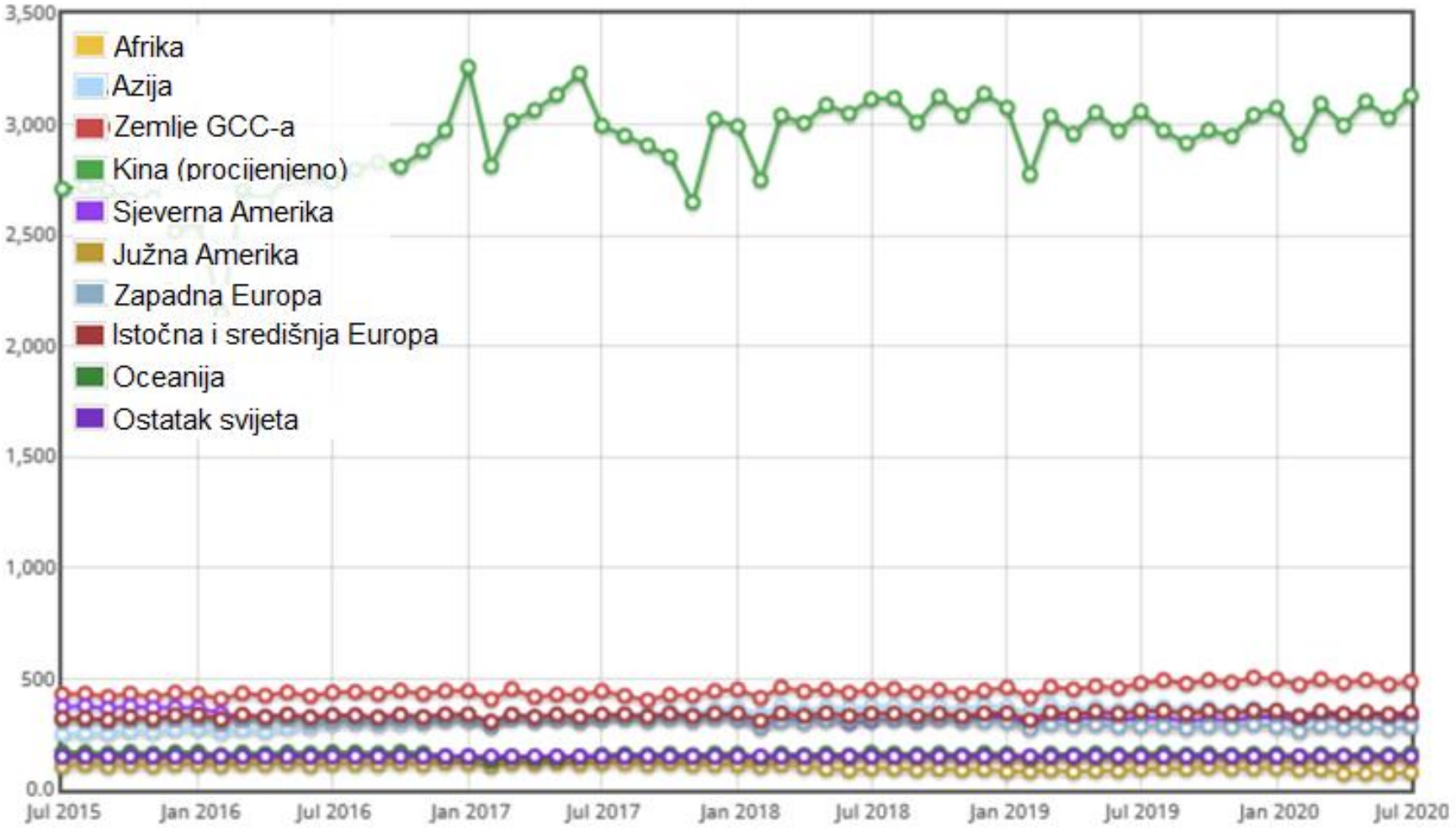
2.5.3. Europska industrija aluminija i crveni mulj

Već je od 1960-tih sve do danas objavljeno više od 700 patenta, od kojih je mali broj implementirano u industriju (Europska Komisija, 2019). Neki od razloga zašto su brojni patenti na čekanju su: već spomenuti zakoni i šifriranje crvenog mulja kao otpada, što predstavlja prepreku za neometani transport, konkurentne primarne mineralne sirovine, velika ulaganja u preinake i nova postrojenja te društveno negativna slika o crvenom mulju kao sirovini. Unatoč takvim uvjetima, CM je našao primjenu u nekolicini tvornica cementnog klinkera (TRL 9), u proizvodnji sirovog željeza te u raznim projektima laboratorijske razine za izdvajanje kritičnih elemenata poput skandija, itrija, cerija, lantana, dosežući Razinu tehnološke spremnosti (eng. TRL-Tehnical readiness level) (Europska

[1] NORM- prirodno radioaktivni materijal, eng. Naturally occuring radioactive material

Komisija, 2019). Iako su mnoge od ovih tehnologija obećavajuće i u laboratorijskim uvjetima daju očekivane rezultate, u industrijskom postrojenju nisu testirane. Stoga je važno uzeti u obzir integrirano postrojenje, gdje bi se u jednom postrojenju ili na minimalnoj udaljenosti nalazili pogoni za izdvajanje korisnih komponenti i stvaranje materijala spremnih za tržište. Trenutno je crveni mulj pronašao ulogu kao sekundarna sirovina samo u cementnoj industriji, geotehnici te ponekim građevnim materijalima.

Danas se crveni mulj generira u više od 60 tvornica glinice diljem svijeta, a postoji oko 50 napuštenih odlagališta crvenog mulja. Trenutna proizvodnja CM unutar Europske Unije je 6,8 Mt/god, dok je deponirani otpad dosegao više od 250 Mt (suho stanje). Crveni mulj obrađen već spomenutom uporabom NRT-a ali i neobrađeni crveni mulj, dosežu ukupne odložene količine od 7 milijuna tona godišnje u Europi, od kojih je gotovo polovina obrađena nekom od NRT-a. Tvornice koje koriste najnovije tehnologije su Mytilineos u Grčkoj, ALTEO u Francuskoj, ETI u Turskoj te tvornice u Irskoj koje koriste metodu prekopavanja crvenog mulja na otvorenom odlagalištu. Procjenjuje se da se na svaku tonu proizvedenog aluminija stvori 0,9-1,5 tona crvenog mulja (Europska komisija, 2019). Proizvodnja aluminija je u zadnjem desetljeću konstantna (izuzev Kine s blagim oscilacijama) (Slika 2-3). Nesumnjivo je da je tržište aluminija široko zastupljeno, pa ako se nastavi ovakav trend tržišta proizvodnja aluminija će ostati stabilna. Stoga je realno očekivati podjednake količine generiranja crvenog mulja uz postojeće tehnologije.



Slika 2-2 Grafikon ukupne proizvodnje aluminija 2015-2020 u kt; Ukupna proizvodnja - 318 430 kt (The Aluminum Association, 2020)

2.5.4. Crveni mulj – otpad, nusprodukt ili sirovina?

Sukladno ideji održivog gospodarenja otpadom, nastala je kategorizacija otpada prema vrsti, nastanku i opasnosti. Prema tehničkim smjernicama za razvrstavanje otpada (Notice 2018/C 124/01, Europska Komisija, 2018) i prema hrvatskom Pravilniku o katalogu otpada (NN 90/2015), crveni mulj je sukladno svojstvima svrstan u dvije kategorije (podgrupe):

1. crveni mulj iz proizvodnje aluminija koji ne sadržava opasne tvari (ključni broj 01 03 09)
2. crveni mulj iz proizvodnje aluminija koji sadržava opasne tvari (ključni broj 01 03 10*)

U skladu s Direktivom 2008/98/EC (Europska komisija, 2018), crveni mulj se može smatrati nusproduktom koji nije otpad ako su ispunjeni slijedeći uvjeti:

- Upotreba CM je osigurana, npr. u industriji kao sekundarna sirovina, te je u skladu s propisima (u pogledu samog proizvoda, zaštite okoliša i zdravlja ljudi);
- Proizvodnja crvenog mulja nije primarni cilj;
- CM nastaje kao sastavni dio proizvodnog procesa;
- CM se može upotrijebiti izravno, npr. u industrijskom procesu, bez potrebe za daljnjom obradom

Crveni mulj gubi status otpada, odnosno kao nusprodukt postaje sekundarna sirovina koja se ne smatra otpadom ako ispunjava slijedeće uvjete (Directive 2008/98/EC, čl. 6):

- CM koristi se u specifične svrhe, npr. u cementnoj industriji kao konstantna sekundarna sirovina;
- Postoje konstantno tržište i potražnja za CM kao sekundarnom mineralnom sirovinom;
- CM ispunjava sve tehničke zahtjeve za specifičnu namjenu i u skladu je sa postojećim zakonskim propisima i standardima primjene u industriji;
- Uporaba CM-a neće dovesti do negativnih utjecaja na okoliš i ljudsko zdravlje.

Kao krajnji cilj se uzima postizanje upravo gore spomenutog statusa sekundarne sirovine odnosno nusprodukta, koji je u skladu s [2]REACH smjernicama te [3]ECHA registracijom ili licenciranjem u pogledu samog sastava crvenog mulja.

Zbog postojeće legislative i kategorizacije crvenog mulja kao otpada, stvaraju se prepreke u implementaciji istog na višoj industrijskoj razini te razmjeni CM među zemljama kao industrijski važne sekundarne sirovine. Važno je razlikovati crveni mulj u obliku emulzije, koji nije obrađen upotrebom NRT-a i koji zbog svojih svojstava nije uporabljiv u industriji, a odlaže se kao takav na posebnim odlagalištima i crveni mulj obrađen NRT-om koji je spreman za potencijalne industrijske uporabe. U daljnjim poglavljima ovog rada biti će predstavljene tehnologije koje koriste upravo takav obrađeni crveni mulj, kako bi se minimalizirali negativni utjecaji na kvalitetu proizvoda, sigurnost uporabe i proizvodnju istih.

[2] REACH - Registracija, procjena, autorizacija i ograničavanje kemikalija je uredba Europske unije od 18. prosinca 2006. REACH se bavi proizvodnjom i uporabom kemijskih tvari i njihovim potencijalnim utjecajima na zdravlje ljudi i okoliš.

[3] ECHA - Europska agencija za kemikalije

3. MOGUĆNOSTI UPORABE CRVENOG MULJA KAO SEKUNDARNE SIROVINE

3.1. Uporaba crvenog mulja u proizvodnji cementa

3.1.1. Cement

Cement je vezivni materijal, koji je sastavna komponenta u proizvodnji betona i mortova skupa s prirodnim ili umjetnim agregatima. *"Cement je zajednički naziv za sva veziva s izrazito hidrauličkim svojstvima, što znači da se vežu i stvrdnjavaju u dodiru s vodom, svejedno da li se nalaze na zraku ili pod vodom, jer reakcijom s vodom daju stabilne ili netopljive produkte (sve vrste cementa i hidraulično vapno)*." (Vrkljan i Klanfar, 2010)

U 2019. svjetska je proizvodnja hidrauličkog cementa dosegla 4,1 milijardi tona, s najvećom proizvodnjom koncentriranom u Kini i Indiji, koja iznosi više od 60 % ukupne svjetske proizvodnje. U skladu s time, najveća proizvodnja klinkera u 2019. je bila također u Kini i Indiji tj. više od 60 % ukupne proizvodnje od 3,7 milijardi tona (Tablica 3-1).

Tablica 3-1 USGS proizvodnja cementa 2018.-2019. u kt (USGS, 2020)

Država	Proizvodnja cementa 2018	Proizvodnja cementa 2018	Proizvodnja klinkera 2018	Proizvodnja klinkera 2019
SAD	87 000	89 000	103 000	103 000
Brazil	53 000	55 000	60000	60 000
Kina	2 200 000	2 200 000	2 000 000	1 970 000
Egipat	81 200	760 000	480 000	48 000
Indija	300 000	320 000	280 000	280 000
Indonezija	75 200	74 000	78 000	780 000
Iran	58 000	60 000	80 000	81 000
Japan	55 300	54 000	53 000	53 000
Koreja	57 500	55 000	50 000	50 000
Rusija	53 700	57 000	80 000	80 000
Turska	72 500	51 000	90 000	92 000
Vijetnam	90 000	95 000	90 000	90 000
Ostali	870 000	900 000	720 000	720 000
Σ	4 050 000	4 100 000	3 700 000	3 700 000

Čisti Portland cement je hidraulički cement kojeg dobivamo miješanjem minerala klinkera i dodatka gipsa koji regulira vrijeme vezanja cementa. *"Međusobni odnos glavnih minerala u klinkeru određuje svojstva cementa. Stoga se sastav sirovine podešava tako da se dobije klinker s određenim udjelom glavnih minerala i na taj način se reguliraju svojstva te proizvode cementi s izraženom ranom čvrstoćom, niskom toplinom hidratacije ili otpornošću na sulfate i kiseline*" (Vrkljan i Klanfar, 2010). Čisti Portlandski cementni klinker (eng. - *ordinary Portland cement clinker*) dobiva se sinteriranjem u peći pod visokim temperaturama i tlakovima. Glavna mineralna sirovina za proizvodnju cementa je vapnenac, rjeđe lapor, koji je izvor $CaCO_3$. Zagrijavanjem u komori za predzagrijavanje dolazi do razlaganja kalcijevog karbonata pri temperaturama iznad 900 °C prema jednadžbi:

$$CaCO_3 + \text{toplina} \rightarrow CaO + CO_2. \qquad (4\text{-}1)$$

Na taj se način oslobađa kalcijev oksid tj. živo vapno CaO. Takav produkt zatim ide u peć za sinteriranje gdje reakcijom sa sirovinama kao što su glina, pijesak, tufovi, boksit, rude željeza, gips i dr. dolazi do stvaranja ključnih mineralnih faza cementa alita, belita, aluminata i ferita (Vrkljan i Klanfar, 2010). Upravo se u obliku ova četiri minerala pojavljuju sastavni oksidi cementa prikazani u tablici (3-2). Novonastali materijal naziva se klinker – užarene kuglice koje pri izlasku iz peći na temperaturi od 1450 °C direktno idu na hlađenje. Nakon toga se klinker melje i usitnjava na željenu veličinu i najčešće miješa s gipsom kako bi se usporilo vrijeme hidratacije pojedinih mineralnih faza: alita, belita, aluminatne faze te feritne faze. Takav problem se rješava na razne načine kao na primjer proizvodnjom klinkera s manjim udjelom alita, dodatkom troske pri mljevenju, obzirom da je ona sačinjena većinom od belita, dodatkom pucolana (leteći pepeo, silicijska prašina te tufovi) jer oni pri hidrataciji cementa vežu vapno. Takve cemente nazivamo Portland cementima s dodacima (Vrkljan i Klanfar, 2010).

3.1.2. Primjena crvenog mulja u portland cementu

Uz odgovarajuću mješavinu primarnih sirovina, dodatak CM-a ne narušava stvaranje mineralnih faza cementa u dodatku od čak 12,5 % kao što je vidljivo u primjeru iz Brazila u poglavlju 3.4.2. Iako ovakav udio CM-a ima neke pozitivne učinke poput porasta čvrstoće, u ovom slučaju se treba također uzeti u obzir da nema podataka o stvaranju Cr(IV) stoga se ovakav uzorak iz sigurnosnih razloga treba dodatno razmotriti. U slučajevima iz Grčke dokazano je kako ovako nastali cement udovoljava svim zahtjevima kategorija CEM I 42.5N i CEM I 52.5N. Aluminatni modul je u mnogim tvornicama koje koriste CM porastao s 1,1

na 1,2-1,3. Pri takvom odnosu sastav glavnih mineralnih faza klinkera alita i belita ostao je nepromijenjen, što je utvrđeno rendgenskom difrakcijom i mineraloško-petrografskim ispitivanjima, kao i ispitivanjima fizičko-mehaničkih svojstava nastalog cementa. Ovakvim djelovanjem je dokazana ekonomičnost i energetska učinkovitost uporabe CM u odnosu na trosku. Štoviše utvrđeno je kako upravo zbog visokog udjela Al i Fe oksida, CM djeluje kao mineralizator unutar peći za sinteriranje te tako snižava temperaturu pri kojoj se $CaCO_3$ razlaže na CaO i CO_2 (International Aluminium Institute, 2020) .

Sudeći prema broju laboratorijskih istraživanja te objavljenih radova na temu uporabe CM-a, može se zaključiti kako CM predstavlja veliko područje interesa za brojne proizvođače, potrošače u cementnoj industriji i u krajnjem slučaju države odgovorne za svoj okoliš i sigurnost građana.

3.1.3. Primjeri uporabe crvenog mulja u Portland cementu

Crveni mulj pronašao je svoju ulogu u nekolicini cementara Europe i svijeta. Pretpostavlja se da se godišnje od 1 000 000 do 1 500 000 tona crvenog mulja koristi u proizvodnji Portland Cement klinkera. Neke od cementara koje koriste CM nalaze se u Kini, Indiji, Rusiji, Gruziji, Moldaviji, Cipru i Grčkoj (International Aluminium Institute, 2020).

Razlog tomu je visoki udio aluminijevih i željeznih oksida, ali u nekim slučajevima i SiO_2, obzirom da su oni ključni sastojci za stvaranje tipičnih mineralnih faza cementa (Tablica 3-2). Prema Tablici 3-2 vidljivo je kako su gotovo svi oksidi koji su sastavne komponente u proizvodnji Portland cementa, ujedno zastupljeni i u crvenom mulju u dovoljnom udjelu da on udovolji zahtjevima cementne industrije.

Tablica 3-2 Usporedba kemijskog sastava Portland cementa i crvenog mulja (International Aluminium Institute, 2020)

Spojevi	Udio u Portland cementu (%)	Udio u crvenom mulju (%)
Al_2O_3	2-6	5-30
Fe_2O	1-6	5-60
SiO_2	15-25	3-50
Cao	55-75	2-14
MgO	≤ 5	-
Na_2O+K_2O	≤ 1.5	za Na_2O 1-10
SO_3	1,5-3,5	-

Uvođenjem nove sirovine koja nije tipična sirovina za proizvodnju cementa, očekuje se uvođenje velikih promjena u samom procesu, prilagodba postrojenja, dodatne kontrole procesa, pa i proračuni udjela pojedinih sastojka. Upravo suprotno, cementarama koje primjenjuju CM u proizvodnji klinkera nisu bile potrebne nikakve velike promjene postrojenja koje bi uzrokovale velike troškove (International Aluminium Institute, 2020). Dakako, da ne postoje problemi, CM bi se koristio u brojnim cementarama u proizvodnji klinkera. Slijede primjeri gdje su takvi problemi premostivi uporabom CM-a od 3 do 5 % u proizvodnji cementnog klinkera (Tablica 3-3).

Tablica 3-3 Uporaba crvenog mulja u današnjoj proizvodnji cementnog klinkera (International Aluminium Institute, 2020).

Izvor CM-a	Korisnik	Količine (t/god)
Mykolayiv, Ukrajina	6 cementara	Oko 25 000
Distomon, Grčka	Titan cementara, Patras Aget	80 000
Kina	Lokalne cementare	-
Indija	40-tak cementara	Više od 900 000

Mykolayiv tvornica glinice je opskrbljivala čak 10 cementara u količinama od oko 250 000 t/godišnje, no zbog ekonomske situacije u regiji smanjila je opskrbu na njih 6. To su trenutno cementare u Ukrajini, Rusiji, Moldaviji, Gruziji i Bjelorusiji s transportnom rutom na udaljenosti do čak 1200 km. Tvornica nastoji održati konstantan sadržaj CM-a, kako bi se nastavila nesmetana suradnja s cementnom industrijom i proizvodnja cementa s već poznatim sastavom CM-a. Tipičan sastav CM-a Mykolayiv tvornice u razdoblju 2016.-2019. je prikazan u Tablici 3-4. Sada je poznato da sirovina CM-a koja se dostavlja iz Mykolayiv tvornice ne stvara dodatne napore u postrojenju za proizvodnju klinkera pa ne iziskuje dodatnu opremu. Aluminijev oksid u udjelima od 12-20 % u CM-u povećava udio alitne faze za 1-2 %. Ovakva je pojava poželjna kada su primarne sirovine unutar mješavine s kalcijevim karbonatom osiromašene komponentom aluminija, čime je onemogućeno postizanje čvrstoće cementa u prvim danima stvrdnjavanja (International Aluminium Institute, 2020).

Grčka integrirana tvornica Mytilineos u Distomonu najveća je takva u Europskoj Uniji koja proizvodi istovremeno glinicu i aluminij. U razdoblju od 2012.-2015. utrošeno je oko 22 000 t CM-a u tvornici cementa TITAN. S godinama porasla je uporaba, ali i broj

potrošača. Uz TITAN, i tvornica Aget Patras sudjeluje u godišnjoj potrošnji CM-a iz tvornice Mytilineos, u iznosu od 80 000 t/god.

Već nekoliko godina tvornica glinice koristi visokotlačne filtarske preše za izdvajanje zaostale lužine i ostvarivanje vlažnosti od samo 24-28 %. Dodatnim sušenjem na otvorenom izlaganjem sunčevoj toplini, ta se razina kroz 20-tak dana spusti do zavidnog udjela od samo 16-18 %. Na taj način, u kombinaciji s povoljnim mineraloškim sastavom, CM se može uspješno utrošiti u udjelu do 3 % u proizvodnji cementnog klinkera (International Aluminium Institute, 2020). Prosječni sastav CM iz tvornice Mytilineos, utrošenog u 2015./2016. u svrhu proizvodnje cementa, prikazan je u Tablici 3-4.

Trenutno se u Indiji koristi preko 800 000 t/god CM kao zamjena za laterite sličnog mineralnog sastava, kaolinit i boksit niže kvalitete. U Indiji se također instaliraju visokotlačne filtarske preše, pa je CM i ovdje s udjelom vlage od oko 21,2 %. Tako se CM iz Hindalco tvornica glinice (Belagavi, Muri, Renukoot and Utkal) koristi u preko 40 cementara diljem Indije (International Aluminium Institute, 2020).

Tablica 3-4. Sastav crvenog mulja koji se koristi u proizvodnji cementa - primjeri mulja iz tvornica glinice u Indiji, Grčkoj, Ukrajini i Kini (World Aluminium, 2020)

Komponenta	Belgavi Udio (%)	Mytilineos Udio (%)	Mykolayiv Udio (%)	Shandong Udio (%)
Al_2O_3	17,4	15,2	14	9
Fe_2O_3	36,5	42	48	Veoma nisko
SiO_2	17,1	6,9	-	8
K_2O	0,7	-	-	-
Na_2O	6,4	2,8	3	3
TiO_2	7,3	6,1	-	4
CaO	-	12,5	-	8
Vlaga	≈ 20	< 25	< 20	-

3.1.4. Problematika uporabe crvenog mulja u proizvodnji cementnog klinkera

Kako bi se osiguralo konstantno i konkurentno tržište uporabe CM-a u cementnoj industriji, CM mora zadovoljiti neke od zahtjeva koje druge primarne sirovine već jesu. Važno je primijetiti kako će mnogi odabrati jeftiniji i dostupniji materijal bez "upitne" pozadine poput CM-a. Da bi se smanjio faktor rizika za kupca mineralne sirovine i korisnike cementa proizvedenog s udjelom CM-a, potrebno je osvijestiti tu "upitnu" pozadinu kako bi se pronašla valjana rješenja za takve probleme i u konačnici "osvijetlio obraz" CM-a kao

primarne sirovine u proizvodnji cementa u očima javnosti. Neki od problema vezanih uz uporabu CM-a u proizvodnji klinkera su: vlažnost crvenog mulja, ograničenja vezana uz propise o otpadu i transport, lužnatost, nastanak heksavalentnog kroma u cementu te radioaktivnost (International Aluminium Institute, 2020).

- Vlažnost

Udio vlage u crvenom mulju može uzrokovati probleme u samom transportu sirovine, ali i tijekom gorenja u peći za sinteriranje iziskujući tako veće količine energije potrebne za evaporaciju vode. Danas je to gotovo zanemariv problem u većini tvornica glinice, obzirom da koriste visokotlačne filtere, a neke koriste i dodatno sušenje na odlagalištima glinice. Danas vrijednosti vlage u CM iznose oko 24 %, ali mogu ići i niže (International Aluminium Institute, 2020).

- Ograničenja vezana uz propise o otpadu i transport

Već ranije spomenuta problematika klasifikacije CM-a, ne kao sekundarne sirovine već potencijalno kao otpada, uzrokuje dodatne probleme u pogledu ispunjavanja zahtjeva zakonskih propisa, između ostalog i onih vezanih za transport. Transportni troškovi rastu dodatno ako je CM klasificiran kao opasan otpad, obzirom da je procedura tada kompliciranija. Danas sve europske tvornice glinice proizvode CM koji je klasificiran kao neopasni otpad ili nusprodukt. Rješavanju ove problematike svakako pridonosi smanjenje lužnatosti, obzirom da ona ima negativan utjecaj na aluminijska transportna sredstva (pojava korozije). Isto tako bitno je da se transportna sredstva koja se koriste odgovaraju sigurnosnim zahtjevima kako ne bi došlo do rasipanja prašine CM-a tijekom transporta ili curenja (International Aluminium Institute, 2020).

- Lužnatost (Na_2O)

Visoki pH stvara probleme po pitanju same kvalitete proizvodnje, sigurnosti, ali i najvažnije stavke, zdravlja konzumenata takvog cementa. Sama lužnatost utječe na reakcije unutar peći za sinteriranje i samu čvrstoću materijala s vremenom. Također, utjecaj lužine na teške metale koji se nalaze u CM može dovesti do istjecanja istih u okoliš s vremenom. Prihvatljiv i danas korišten udio Na_2O iznosi do 3 %, a pH je također moguće dovesti ispod 11,5 (International Aluminium Institute, 2020).

- Heksavalentni krom (Cr(VI))

Jedan od najvećih sigurnosnih problema jest stvaranje heksavalentnog kroma. Krom u cementu potječe iz različitih izvora materijala primarne sirovine. Uvjeti unutar peći za sinteriranje određuju koliko će se heksavalentnog kroma stvoriti u oksidacijskoj atmosferi. Utjecaj lužine dakako igra važnu ulogu, baš kao i okruženje u završnom mljevenju klinkera, skupa s gipsom. Danas se koriste neki od materijala kako bi se smanjio udio topljivog heksavalentnog kroma, iako neki od njih imaju ograničenu dostupnost i definitivno utječu na sami cement. Najviše se koriste željezni sulfat, a uz njega slijede manganov sulfat, kositreni sulfat i kositreni klorid (International Aluminium Institute, 2020).

- Radioaktivnost

Svakako da se na sami spomen radioaktivnih minerala u društvu javlja negodovanje oko uporabe materijala, te je važno spomenuti i prisutnost ^{238}U kao i ^{232}Th. Ispitivanja su pokazala kako je radioaktivnost crvenog mulja ispod propisanih granica za građevinske materijale. Prema Smjernicama za zaštitu od radijacije Europske unije 112 (The EU Radiation Protection Guideline 112) dozvoljene vrijednosti za građevinski materijal su 0,3-1 mSv/god. Tako su istraživanjem prema Nuccetelli et al. (2015), u CM-u (korištenom u udjelu od 5%) utvrđene: prosječna vrijednost radionuklida od 0,02 mSv/god i najviša vrijednost istih od 0,055 mSv/god. Možemo primijetiti kako su ove vrijednosti daleko ispod dozvoljene granice (International Aluminium Institute, 2020).

Zaključno se može reći kako uz odgovarajuću mješavinu primarnih sirovina, dodatak CM-a u odgovarajućem udjelu ne narušava stvaranje mineralnih faza cementa. Na primjer, prema ispitivanjima provedenim na Sveučilištu u Brazilu taj udio može iznositi čak 12,05 % (tablica 3-5). Štoviše, prema rezultatima tih ispitivanja, dodatkom CM-a došlo je do porasta tlačne čvrstoće, ali u ovom slučaju se treba uzeti u obzir da nema podataka o stvaranju Cr(IV) stoga se ovakav uzorak iz sigurnosnih razloga treba dodatno razmotriti. Ispitivanjima provedenim na Sveučilištu u Patrasu (Grčka) dokazano je kako ovako nastali cement udovoljava zahtjevima kategorija CEM I 42.5N i CEM I 52.5N (Tablica 3-5).

Tablica 3-5. Rezultati ispitivanja industrijske primjene CM-a u proizvodnji cementnog klinkera (International Aluminium Institute, 2020)

Istraživačko tijelo	Tsakiridis et al. NTUA	Vangelatos Sveučilište u Patrasu	Vangelatos Sveučilište u Patrasu	Vangelatos Sveučilište u Patrasu	Lourenco et al. Sao Carlos Sveučilište u Brazilu
Porijeklo	Mytilineos	Mytilineos	Mytilineos	Mytilineos	Pocos de Caldas
Fe_2O_3	40,8 %	Nema dostupnih podataka, ali radi se o sličnom CM kao i iz istraživanja Tsakirids et al.			25,4 %
Al_2O_3	19,95 %				23,3%
SiO_2	6,8 %				17,4 %
TiO_2	5,8 %				2,4 %
Na_2O	2,7 %				11 %
Udio CM-a	3,5 %	1 %	3%	5%	12,05 i 6,45 %
Vrijeme stvrdnjavanja	Blago produljeno bez značajnih posljedica	Zanemarivi pomaci			
Tlačna čvrstoća	Iznad prosjeka za 28-ti i 90-ti dan	Nakon 28 dana iznosi 55-63 MPa kategorija CEM I 42.5N Čvrstoća nakon 2 dana >20 MPa spada u CEM I 52.5N			Porast od 10 MPa dodatkom CM-a
Gips s klinkerom	Dodatak od 5 %				Dodatak od 5 %
Vlažnosti		28-32% (danas su i niže)			
Nevezani CaO		1% ali nešto viša temp od 1550 °C	1 % pri 1450°C	1 % pri 1450°C	
Udio Cr		Promjena ukupnog Cr(III) u Cr(VI) konstantna u rasponu od 32-35 % Prihvatljiva uporaba CM-a do 5 %			

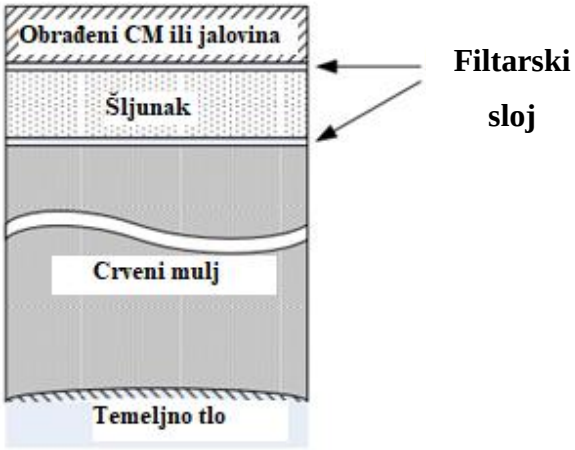
3.2. Uporaba crvenog mulja u geotehnici

Crveni mulj kao geotehnički materijal pripada u sitnozrnati materijal niske plastičnosti, visoke optimalne vlažnosti te niske maksimalne suhe gustoće prema Proctorovu pokusu. Obzirom da je CM materijal niske hidrauličke provodljivosti, on predstavlja dobar materijal za nasipe. Bez zbijanja, CM ima visoku posmičnu čvrstoću u dreniranim uvjetima u usporedbi s ostalim sitnozrnatim materijalima, ali je sklon likvefakciji ukoliko nije izvedeno zbijanje materijala. Zbijanje CM-a ne odstupa puno od sklonosti zbijanju glina, te posjeduje visoku otpornost na eroziju. Treba naglasiti kako CM treba biti tretiran prije uporabe, kako visoka lužnatost ne bi utjecala na okoliš (Gore, 2015). Povoljna je uporaba CM-a u kombinaciji s tipičnim geotehničkim materijalima poput gline, obzirom da i ona ima nisku hidrauličku provodljivost te može minimalizirati kontakt CM-a sa padalinama i okolnim tlom. Takva uporaba je popularna za pristupne ceste tvornicama glinice, obzirom da je materijal lako dostupan u okruženju tvornice (Evans, 2016). Vlaženjem ceste postiže se optimalna gustoća, pa samim time i poboljšava zbijanje pristupnog puta, ali i smanjuje emisije CM-a u okoliš.

3.3. Ispuna neaktivnih rudarskih radova

Obrađeni CM, smanjene lužnatosti i vlažnosti, predstavlja dobar materijal kao ispuna u sanaciji starih rudarskih radova. Zbog veoma male hidrauličke provodljivosti ne predstavlja ugrozu za okoliš te kvalitetu i sigurnost podzemnih voda. U projektu s planom sanacije područja starog površinskog kopa boksita Kleisoura (Grčka) to je i dokazano terenskim istraživanjima uporabom crvenog mulja optimalne suhe gustoće. Napravljena su dva probna polja: prvo polje je napravljeno samo od CM-a, dok je drugo na gornjem sloju sadržavalo jalovinu, a na dnu polja su se nalazili lizimetri. Pomoću njih je utvrđeno da od godišnje količine oborina na području probnog polja, koja je iznosila 570 mm, u oba slučaja precipitirana količina u lizimetru je iznosila 15 i 17 mm. Za sami kop Kleisoura je na temelju meteoroloških uvjeta kroz prošlost utvrđeno da nije potrebno ugrađivati lizimetre, obzirom da bi precipitacija trebala biti minimalna. Kako bi se maksimalno spriječilo procjeđivanje vode kroz ugrađeni crveni mulj, saniranom kopu je onemogućen pristup površinske vode skretanjem toka vode oborinskim kanalom. Slika 3-2 prikazuje raspored slojeva unutar saniranog kopa. Najdonji sloj sadržava crveni mulj koji ima ulogu nepropusne barijere. Iznad tog sloja, kao drenažni sloj djeluje sloj šljunka kojem je uloga odvodnja vode koja je prošla

prvi sloj. A najgornji sloj je obrađeni CM, skupa s jalovinom, kako bi se poboljšali uvjeti za rast vegetacije. Nakon 3 godine trajanja pokusa, vegetacija je narasla s minimalnim udjelom metala u biljkama (Aluminuim of Greece, 2006).



Slika 3-1. Skica slojeva završnog pokrova na lokaciji saniranog kopa (Aluminium of Greece, 2006)

3.4. CM kao sirovina za proizvodnju sirovog željeza u proizvodnji čelika

U primjeru ENEXAL RTD projekta, utrošen je crveni mulj iz tvornice AoG (Aluminuim of Greece) u proizvodnji sirovog željeza i mineralne vune, u procesu s minimalnom količinom otpada. Najprominentnija tehnologija za pridobivanje mineralne vune i sirovog željeza je pirometalurška obrada u električnim lučnim pećima procesom karbotermičke redukcije crvenog mulja. Ovim procesom se proizvede sirovo željezo prikladno za uporabu u sekundarnoj industriji čelika koja može apsorbirati velike količine ovakvog produkta obzirom da je tržište čelika veliko. U procesu taljenja sirovog željeza se izdvajaju metali u tragovima poput vanadija, nikla i kroma. Dobivena mineralna vuna imala je termički koeficijent provodljivosti k = 0,034 W/mK (UNI EN 12667), što približno odgovara materijalu iz primarne industrije mineralne vune, a isto tako je pokazala visoku mehaničku otpornost. Tijekom projekta je utrošeno 30 tona crvenog mulja unutar dvije godine, te je proizvedeno više od 5 tona sirovog željeza. Unatoč tome prikladno je naglasiti kako se, uz današnju još uvijek skupu električnu energiju, ovakav proces pokazao ekonomski marginalno opravdan (Balomenos et al., 2016).

3.5. Crveni mulj kao izvor rijetkih zemnih elemenata

Rijetki zemni elementi (eng. *rare-earth elements* – REE, dalje u tekstu RZE) danas u EU, ali i drugdje u svijetu su veoma tražena sirovina, ali predstavljaju i visoki rizik opskrbe. Čini ih skupina od 17 kemijski slična elementa: lantanidi, itrij i skandij. Iako su prilično zastupljeni u zemljinoj kori, njihova disperzija u samoj kori stvorila je ležišta niske koncentracije istih, pa je stoga i njihova eksploatacija otežan posao. Stoga se javlja potreba za pronalaženjem novih tehnologija koje bi omogućile lakše pridobivanje RZE iz potencijalnih sekundarnih izvora. Takav sekundarni izvor predstavlja i crveni mulj, obzirom da boksiti i RZE nerijetko dijele ležišta. Od RZE, najčešću pojavnost u ležištima boksita imaju: skandij, itrij, lantan i cerij. Koncentracija navedenih elemenata u zemljinoj kori je prikazana u Tablici 3-6.

Tablica 3-6 Koncentracija RZE u zemljinoj kori (Wikipedia, 2020)

Element	Koncentracija u zemljinoj kori (ppm)
Itrij	33
Skandij	22
Lantan	39
Cerij	66,5
Neodimij	41,5

3.5.1. Primjena rijetkih zemnih elemenata u industriji

- Skandij se koristi za osvjetljenje visokog intenziteta, npr. u živinim lampama korištenim u fotografskoj i televizijskoj industriji (Chemicool, 2020). Također se koristi u alkalijskim baterijama, kao katalizator, u keramici, kao radioaktivni traser i u poljoprivredi. Sc-Al slitina se koristi za razne primjene u aeronautici, astronautici, sportskoj opremi poput bicikala i motorima u brodovima, kao veoma lagan materijal ali otporan na koroziju (Ahmad, 2003).
- Itrij se koristi u raznim slitinama poput aluminijskih i magnezijevih, radarima, laserima za rezanje metala, LED lampama, lećama za fotoaparate, medicini, elektrotehnici (Royal Society of Chemistry, 2020).
- Cerij se koristi u slitina cerija, lantana i neodimija koje imaju primjenu u upaljačima i sličnim uređajima takve primjene. Također je našao primjenu u novijim izvedbama pirolitičkih pećnica, katalitičkim konverterima, pigmentima, štednim žaruljama te televizijskim ekranima (Royal Society of Chemistry, 2020).

- Lantan se koristi u anodama u niklovim baterijama hibridnih vozila, za profesionalna osvjetljenja npr. studia i kino projektora, u specijaliziranoj optici te u kombinaciji s niklom gdje čini slitinu koja se koristi u vozilima na vodikov pogon (Royal Society of Chemistry, 2020).
- Neodimij ima veoma bitnu ulogu u slitini sa željezom, od koje se proizvode veoma jaki permanentni (trajni) magneti. Upravo zbog ovakvih magneta je omogućena proizvodnja elektroničkih uređaja poput mobitela, mikrofona, zvučnika i elektroničkih instrumenata. Uporaba ovakvih magneta je također prisutna u automobilskim brisačima te turbinama vjetroelektrana. Neodimij u kombinaciji s praseodimijom se koristi za proizvodnju posebne vrste stakla didimija, čija je uporaba prisutna u zaštitnim naočalama u industriji stakla i UV svjetiljkama. Neodimijsko staklo se isto tako koristi u laserima (Royal Society of Chemistry, 2020).

3.5.2. Najpopularnije tehnologije za izdvajanje RZE iz crvenog mulja

Kao izvor za promatranje inovativnih tehnologija za ekstrakciju RZE iz crvenog mulja, korištena je doktorska disertacija autora Rodolfa Andresa Marina Rivere iz 2019., te su u nastavku teksta navedeni podaci o tehnologijama za ekstrakciju iz tog rada:

1) Izluživanje kiselinama s prethodnom CO_2 neutralizacijom

   Nakon obavljene neutralizacije koristeći CO_2, CM je podvrgnut procesu izluživanja kiselinom. Unatoč prethodnoj obradi CM-a, većina mineralnih faza je ostala nepromijenjena, odnosno nije došlo do izdvajanja skandija, itrija niti neodimija, te su ostali vezani uz glavne metale poput aluminija i željeza. Kako bi se poboljšala učinkovitost procesa potrebno je povećati količine kiseline koja se koristi (H_2SO_4), a time se povećavaju i troškovi procesa. Ovo je jedan od glavnih razloga zašto ovakva metoda još nije našla primjenu u industriji, obzirom da količine i kvaliteta izdvojenog proizvoda ne pokrivaju troškove samog pogona (Rivera, 2019).

2) Suho razlaganje s više-stupanjskim izluživanjem

   Ovakva metoda se pokazala znatno učinkovitijom od direktnog izluživanja crvenog mulja, obzirom da se suhim razlaganjem otapa samo 5% silicija (maseni udio). Na taj način se sprječava formacija silika gela koji je jedna od glavnih prepreka u učinkovitoj ekstrakciji RZE. Ponavljanjem procesa izluživanja, koristeći HCl u 5 stupnjeva,

koncetracija RZE se povećala sa 7 na 19 mg/l, tj. duplo u odnosu na jednostupanjsko izluživanje. Suhim razlaganjem se koristi recirkulacija kiseline, pa su i manji troškovi pogona, a koncentracija RZE se znatno povećava. Pokazalo se kako je simultani proces izluživanja RZE i TiO_2 korištenjem H_2SO_4 ekonomski korisniji. Izluživanjem koristeći H_2SO_4, koncentracija Sc se povećala sa 5 na 14 mg/l, dok se koncentracija Yt, La te Ny povećala u prosjeku sa 3 na 8 mg/l. Isto tako je utrošak vode smanjen za 60% u odnosu na uobičajene metode izluživanja kiselinama (Rivera, 2019).

3) Izluživanje kiselinama prethodno pirometalurški obrađenog CM-a

Već spomenuta pirometalurška obrada u električnim lučnim pećima procesom karbotermičke redukcije crvenog mulja pokazala se kao pogodna priprema CM-a za daljnje procese izluživanja kiselinama pod visokim tlakom. Ekonomski je ova metoda profitabilna, obzirom da se pirometalurškom obradom pridobiva prvo željezo, a zatim se izluživanjem generiraju visoke koncentracije skandija. Ekstrakcija skandija pomoću H_2SO_4 je najučinkovitija metoda, te se njome izdvaja 90% Sc, a koristeći HCl izdvaja se 79% Sc, što je ekonomski neopravdano obzirom da su potrebne velike količine kiseline. Izdvajanje aluminija je također visoko i iznosi 14-17 g/l, što je moguće postići koristeći i HCl i H_2SO_4 (Rivera, 2019).

4. BOKSITI I CRVENI MULJ SREDNJE, JUŽNE I JUGOISTOČNE EUROPE KAO IZVORI RIJETKIH ZEMNIH ELEMENATA

4.1. Hrvatski boksiti kao izvor RZE

U povijesti su se hrvatski boksiti eksploatirali u svrhu dobivanja glinice za proizvodnju aluminija, no danas su sva kvalitetna ležišta gotovo iscrpljena a kopovi "ugašeni". Kopovi su se nalazili na području Istre u dolini Mirne gdje je otkopano oko 11,5 milijuna tona, te oko Obrovca, Drniša, Sinja te Imotskog. Takva pojavnost nije nimalo neobična, obzirom da su boksiti tipična ruda krškog podneblja nastala precipitacijom u krškim vrtačama ispranog površinskog sloja crvenice karbonatnih stijena. Na području Obrovca postojala je tvornica glinice koja je započela s radom 1978. ali se ubrzo pokazala kao neekonomično ulaganje, obzirom da su se rezerve boksita dobre kvalitete brzo iscrpile, pa je i sama tvornica glinice izgubila na važnosti te je zatvorena bez ikakvih priprema i sanacije 1981. godine (Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, 2020). Nažalost, zaostala su i dva nesanirana bazena u kojima je odložena velika količina crvenog mulja i otpadne lužine (u većem bazenu oko 720 000 m^3, a u manjem oko 30 000 m^3 crvenog mulja, te oko 1 milijun m^3 otpadne lužine u oba odlagališta). Sanacija odlagališta započela je 2006. g., međutim, radovi na sanaciji su obustavljeni krajem 2012. g. i sanacija do danas nije u potpunosti završena, tako da je u malom bazenu ostalo oko 35 000 m^3 crvenog mulja koji je prekriven slojem nepropusne gline i kamenjem ukupne debljine od 2 metra, u velikom bazenu crveni mulj je prekriven kamenim materijalom, a preostala količina otpadne lužine nakon provedenog postupka isparavanja lužine i stabilizacije/solidifikacije zaostalih soli iznosi 300 000 m^3 (Bezik, 2019). Lokalno stanovništvo još uvijek strahuje od ekološke katastrofe, zbog čega se često medijski povlači pitanje konačnog uklanjanja bazena i sanacije cjelokupne lokacije bivše tvornice glinice. Boksiti na području Hrvatske su analizirani pod pokroviteljstvom projekta RedMud Europske Komisije, kojem je svrha pronaći ekonomično rješenje za iskorištenje jalovine rudarske i metaloprerađivačke industrije.

U Tablici 4-1 su prikazani rezultati izluživanja uzoraka hrvatskih boksita korištenjem zlatotopke, u svrhu izdvajanja RZE koji su vezani jakim vezama za refraktorne minerale, te RZE koji su vezani uz minerale glina, odnosno topive mineralne faze. Za analizu izluživanja uzeti su uzorci boksita, mase od 15 g, te je dobivena okvirna procjena o pojavnosti topivih RZE i budućim mogućnostima izluživanja koristeći ovo otapalo (REEBAUX, 2019). Prema Tablici 4-1 vidljivo je da je topivost RZE u zlatotopki varijabilna čak za ista ležišta što je

rezultat različite raspodjele pojedinih mineralnih faza po horizontima istog ležišta (REEBAUX, 2019).

Tablica 4-1 Rezultati izluživanja uzoraka hrvatskih boksita (REEBAUX , 2019)

Lokacija	ID Uzorka	Σ RZE u uzorku (ppm)	Σ RZE izluženih zlatotopkom (ppm)	Netopivo u zlatotopki (%)	Topivo u zlatotopki (%)
Vrace	VR-1	868,07	155,06	82,14	17,86
Mamutovac	MAM-1	517,66	330,15	36,22	63,78
	RB-1	430,54	93,15	78,36	21,64
Rudopolje	RB-2	433,77	169,98	60,88	39,12
	RB-3	846,17	468,48	44,64	55,36
	TOS-1-D	959,17	349,37	63,58	36,42
	TOS-1-G	1439,2	614,66	57,29	42,71
Tošići-Dujići	TOS-1-S	1082,23	340,31	68,55	31,45
	TOS-2	3495,85	1854,16	46,96	53,04
	TOS-3	2338,26	1076,92	59,94	46,06
	TOS-4	1299,75	760,55	41,48	58,52
Jukići- Đidare	JUK-D	101,81	279,76	72,54	27,46
Stari gaj	SGT-1	403,08	206,08	48,87	51,13
	SGT-2	598,58	329,29	44,99	55,01

4.2. Crveni mulj Mađarske, Crne Gore i Slovenije kao izvor RZE

Prema inicijalnim analizama u projektu REEBAUX (2019) koji analizira uzorke crvenog mulja iz Mađarske, Crne Gore i Slovenije (tablica 4-2), može se uočiti kako su koncentracije itrija i neodimija u tom CM-u gotovo dvostruko, a lantana i preko dvostruko više no u crvenom mulju iz Mytilineos S.A. - Aluminium of Greece (Agios Nikolaos, Grčka) koji je istraživao Rivera (2019) za primjenu tehnologija ekstrakcije rijetkih zemnih elemenata. Isto se ne može reći za koncentracije skandija koje su ipak nešto niže u crvenom mulju iz REEBAUX-a (Tablica 4-2).

U tablici 4-2, također se može uočiti da je sadržaj silicijevog dioksida veći u uzorcima CM-a ispitivanih u sklopu projekta REEBAUX, te se treba uzeti u obzir već spomenuti problem stvaranja silika gela prilikom izluživanja kod crvenog mulja visokog sadržaja Si. Spomenuta metoda suhog razlaganja s višestupanjskim izluživanjem se pokazala

učinkovitom kod ovakvih slučajeva. Isto tako, udio Na_2O je znatno veći u CM-u istraživanom u projektu REEBAUX, što svakako nije pozitivna pojava u procesu izluživanja te je potrebno sniziti lužnatost uzoraka. S druge strane, znatno niže koncentracije oksida željeza u crvenom mulju REEBAUX analiza nego kod grčkog crvenog mulja, u konačnici smanjuju količinu potrebnog otapala prilikom izluživanja (REEBAUX, 2019).

Tablica 4-2 Usporedba rezultata analize uzoraka crvenog mulja ispitivanog od Rivera (2019) i crvenog mulja iz Slovenije, Mađarske i Crne gore ispitivanog u REEBAUX projektu (2019)

Komponenta	Rivera (2019)		REEBAUX (2019) Min.-Max. ; Srednja vrijednost masnenog udjela komponente u uzorku CM s odlagališta		Komentar (usporedba srednjih vrijednosti)
Fe_2O_3	46,7	wt%	12,3-42,1 ; 36	wt%	Niža vrijednost
Al_2O_3	18,1	wt%	11,3-31,1 ; 18,1	wt%	Ista vrijednost
CaO	8,5	wt%	1,9-22,9 ; 8	wt%	Slična vrijednost
SiO_2	7,3	wt%	8,5-25,2 ; 12,2	wt%	Viša vrijednost
TiO_2	5,8	wt%	1,7-6,9 ; 4,2	wt%	Niža vrijednost
Na_2O	2,8	wt%	2,1-9,3 ; 6,6	wt%	Viša vrijednost
LOI	8,5	wt%	N/A	wt%	-
Sc	121 ±10	g/t	35-124 ; 100,5	ppm (g/t)	Niža vrijednost
Y	76±10	g/t	58,2-224 ; 147,7	ppm (g/t)	Skoro dvostruka vrijednost
La	114±10	g/t	83,3-408 ; 235,9	ppm (g/t)	Više nego dvostruka vrijednost
Nd	99±10	g/t	66,3-283,2 ; 181,9	ppm (g/t)	Skoro dvostruka vrijednost
ΣRZE	N/A		0-1781,7 ; 1201,7	ppm (g/t)	-

wt% - oznaka jedinice za maseni udio (%)

5. DISKUSIJA

Tvornice glinice i aluminija u Europi su mnogobrojne, ali tek nekolicina pogona je uključena u projekte pronalaska inovativnih rješenja za kružnu ekonomiju i utjecaj ove industrije na okoliš. Razlozi tomu su mnogobrojni, ali kao i u svakoj preradi mineralnih sirovina, učinak primarno ovisi o samoj mineralnoj sirovini. Kako bi se boksit koristio u svrhu pridobivanja aluminija, on mora imati dovoljno visok udio aluminijevih minerala odnosno Al-oksida (što je viši sadržaj Al_2O_3 i niži sadržaj SiO_2, to je boksit kvalitetniji). No, da bi crveni mulj postao sekundarna sirovina, boksitna ruda treba udovoljiti kvantitativno te kvalitativno i sadržajem ostalih prisutnih minerala i elemenata. Boksitna ležišta su varijabilnog sastava te je za svako ležište potrebno provesti pojedinačne tehnološke planove prerade crvenog mulja, a poglavito ekonomske učinkovitosti. Optimalan tehnološki plan sažima višestruke prethodno navedene prerađivačke procese CM-a u svrhu postizanja minimalne količine otpada.

Danas je tehnološki opravdana uporaba CM-a samo u cementnoj industriji, geotehničkoj uporabi te ponekim industrijama keramike, dok je prerada u proizvodnji željeza te ekstraktivnoj industriji RZE još uvijek na pokusnoj ili laboratorijskoj razini. Uporaba CM-a u cementnoj industriji predstavlja veliki korak u rješavanju problema nagomilanog otpadnog CM-a. No, masneni udio CM-a u klinkeru još uvijek je nizak i stoga uporaba CM-a u ovu svrhu nije dostatna kako bi se utrošile postojeće količine CM na odlagalištima i one koje svakodnevno nastaju. Povećanjem njegovog udjela se ugrožava sigurnost, ali i kvaliteta uporabe cementa, te je znatnije povećanje njegovog udjela u cementnom klinkeru zasada nemoguće. Sudeći prema podacima aktivnih tvornica glinice u Europi, postotak cementara koje koriste CM još uvijek je mali. Najveće prepreke su zasigurno: kompliciranа zakonska regulativa povezana s takvom uporabom CM-a, njegova svojstva koja bitno mogu utjecati na sigurnost proizvodnje i finalnog proizvoda, ali i postojanost količina i kvalitete CM-a dostavljenog pojedinim cementarama. Prijevoz CM-a na veće distance se pokazao neisplativ, pa bi se on trebao odvijati na što manjoj udaljenosti.

Iako se izdvajanje RZE pokazalo kao najprofitabilnija tehnologija, zbog njihove niske koncentracije u ležištima boksita te čvrstih veza s glavnim mineralnim fazama boksita, još uvijek nema industrijski prihvaćenog obrasca primjene ovakvog procesa. Učinkovitost tehnologija izdvajanja RZE iz crvenog mulja uvelike ovisi o jakosti kristalne veze RZE s glavnim boksitnim mineralima, sadržaju silicija zbog stvaranja neželjenog silika gela te udjela Na_2O koji iziskuje dodatne postupke neutralizacije uzorka CM u svrhu izluživanja.

Važno je primijetiti kako se ova tehnologija ne može samostalno primjenjivati ekonomično, zbog razloga i prepreka navedenih u prethodnim poglavljima. Potrebne količine kiseline u procesu ekstrakcije RZE iz crvenog mulja nadilaze predviđene dobitke takve tehnologije.

Analiza izluživanja hrvatskih boksita ukazala je na pojavnost RZE, te mogućnost ekstrakcije istih postupkom izluživanja, ali je i ukazala na negativna svojstva hrvatskih ležišta koja ostavljaju ekonomsku učinkovitost ovakve ideje i dalje upitnom. Iako je ova analiza obuhvatila manji broj uzoraka, ukazala nam je na različitosti među pojedinim ležištima hrvatskih boksita, ali i u unutar samih ležišta. S druge strane, rezultati analize prikazani u Tablici 4-2 pružili su uvid u posljedice različitosti sastava ulaznog boksita u Bayerov proces, ali i utjecaja različitih značajki procesa proizvodnje glinice u Grčkoj, te u Mađarskoj, Sloveniji i Crnoj Gori (viši udio Na_2O). Ovakva usporedba svakako indicira koliko je složen postupak izdvajanja RZE iz sirovine kao što je CM, čiji sastav u prvom redu ovisi o značajkama proizvodnog procesa u kojem nastaje kao nusproizvod (proces proizvodnje glinice) i značajkama ulazne sirovine u taj proces tj. boksita, polimineralne rude veoma složenih međusobnih odnosa mineralnih faza.

Kako bi se opravdala uporaba CM-a kao sekundarne sirovine unutar nekog pogona, njegova primjena prije svega mora biti ekonomična. Primjenu CM-a kao sekundarne sirovine, na financijski profitabilan način, ostvaruju trenutno samo velike tvornice glinice, gdje je utrošak CM-a u industriji količinski i kvalitativno konstantan. Obrada CM-a u industriji čelika, odnosno za pridobivanje sirovog željeza, još uvijek nema konkurentnu poziciju na tržištu, budući da je primarna sirovina visokog udjela samog željeza lako dostupna. Također samostalna proizvodnja mineralne vune iz crvenog mulja u primjeru Grčke se pokazala kao nedostatna, stoga je potrebno kombinirati dodatnu tehnologiju poput proizvodnje sirovog željeza kako bi se pokrili troškovi proizvodnje. Također, bitno je naglasiti kako se u slučaju proizvodnje mineralne vune iz grčkih boksita radi o visokom udjelu željeza u rudi, pa samim tim i u CM-u, za razliku od područja država promatranih u REEBAUX analizama gdje sudeći po udjelu željeza, tehnologija obrade crvenog mulja u svrhu proizvodnje sirovog željeza i mineralne vune bi teško bila isplativa. Nužno je primijetiti kako se troškovi proizvodnje proizvoda poput mineralne vune mogu "pokriti" samo u slučaju postojanja dovoljno velikog tržišta za takvu namjenu. Ranije spomenuti Europski zeleni plan kao rješenje u poboljšanju energetske učinkovitosti navodi energetsku obnovu građevina. Ako bi se u zemljama s potrebom energetske obnove građevina, implementirao pogon za proizvodnju kamene vune iz CM-a, njena proizvodnja i uporaba u građevinske namjene bila bi opravdana te ekonomski isplativa. U industriji je još uvijek

prisutan problem proizvođača i konzumenata gdje oni radije biraju novu/primarnu sirovinu, nego recikliranu sekundarnu sirovinu. Razlog tomu je zasigurno i negativna slika sekundarnih sirovina kao i CM-a u društvu kao opasnog otpada, a mogla bi se promijeniti pozitivnim primjerima sigurne uporabe takvih sirovina u industriji.

Zatrpavanje starih rudarskih kopova upotrebom crvenog mulja se danas koristi u mnogim regijama u kojima je rudarska industrija ostavila otvorene i nesigurne površinske kopove. Na primjeru terenskih pokusa na grčkim površinskim kopovima, upotrebom CM-a iz njihovih tvornica glinice, potvrđeno je kako je uporaba CM-a ~~mulja~~ u svrhu zatvaranja starih kopova sigurna u slučaju odabira područja povoljnih oborinskih prilika. Voda koja se procjeđivala kroz probno polje crvenog mulja, bila je minimalna te kao takva ne predstavlja opasnost za okoliš. Također je za svaku uporabu crvenog mulja u ovakve svrhe nužno promatrati koliki je udio teških metala u crvenom mulju koji bi se mogao akumulirati u biljkama i ostalim živim bićima, kako bi se pravovremeno donijele ispravne odluke i mjere s ciljem sprječavanja štetnih utjecaja na okoliš, uključujući mogućnost ekološke katastrofe. U pokusima s grčkim crvenim muljem, nakon 3 godina kontinuiranog praćenja koncentracija teških metala u biljkama utvrđeno je da su te koncentracije ispod dopuštenih graničnih vrijednosti, te prikazano kako je moguća pravilna i sigurna primjena CM-a u svrhe zatvaranja starih kopova.

Uporaba CM-a u industriji cementnog klinkera je također nekoć bila na razini laboratorijskog ispitivanja i pokusne proizvodnje u pogonu, a danas je na tržištu takav klinker konkurenta sirovina. Tako je i za očekivati kako će se napretkom istraživanja i financijskom stimulacijom raznih projekata, postupci izdvajanja RZE, ako ne u skoroj onda u daljoj budućnosti, također naći u svakodnevnim industrijskim pogonima prerade crvenog mulja. Spomenute tehnologije se ne odnose na preradu CM-a koji stoji na odlagalištima poput spomenutog pokraj Obrovca, iz jednostavnog razloga jer trenutno tako male količine ne osiguravaju dugoročno iskorištenje otpada (sirovine). Ako bi se u budućnosti osigurali uvjeti koji su ekonomično i tehnološki minimalno zahtjevni, te ako bi se ostvarila tržišna konkurentnost sekundarnog proizvoda i u ovakvim manjim količinama, možda bi se počeo iskorištavati CM sa upravo takvih odlagališta. Naravno da se u obzir treba uzeti i velika količina zaostale lužine još uvijek prisutne u odlagalištu, koja otežava tehnološki proces u praktičnom smislu, ali i u pogledu ranije spomenutih zakonskih prepreka. Dotad CM ostaje otpad koji se koristi u nekim industrijama, ali u većini slučajeva završava na odlagalištu. Stoga je važno osigurati preradu CM-a na način da se smanje njegova opasna svojstva,

osigurati pravilno zbrinjavanje otpada, minimalizirati emisiju onečišćujućih tvari u okoliš i kontakt sa živim bićima.

6. ZAKLJUČAK

Cilj završnog rada je bio naglasiti potencijal crvenog mulja kao moguće sekundarne sirovine. Taj potencijal je naglašen u preko 700 objavljenih znanstvenih radova na tu temu, ali i praktičnim ostvarenjima primjene crvenog mulja kao sekundarne sirovine. Bitno je istaknuti kako namjena rada nije bila promocija nepromišljene uporabe CM-a koji je klasificiran kao opasni otpad, već pregled mogućnosti održive industrijske uporabe CM-a klasificiranog kao nusprodukt. Prikazano je sigurno korištenje CM-a poglavito u građevnim materijalima, koji su svakodnevno u ljudskom okruženju, ali i u drugim djelatnostima poput geotehnike i rudarstva, te učinkoviti postupci za izdvajanje vrijednih sastojaka iz CM-a.

Osvještavanje javnosti, državnog vodstva, pa tako i Europske Unije, bitan je korak u poticanju znanosti na pronalazak konačnih rješenja. Iako se pregledom tehnologija u konačnici prikazalo kako su mnoge prominentne opcije danas još uvijek neiskoristive, ne znači da jednog dana neće imati praktičnu primjenu uslijed unaprjeđenja postupaka prikazanih u radu. S dosadašnjim saznanjima najvećih prepreka, lakše će se doći do rješenja istih, i ostvarenja novih područja primjene sekundarnih mineralnih sirovina. Potreba za smanjenjem nagomilanog industrijskog otpada ali i, isto tako bitna, potreba za pronalaskom izvora vrijednih i slabo koncentriranih sirovina, omogućavaju plodno tlo za rađanje mnogobrojnih inicijativa. Takve inicijative nas pripremaju za industriju budućnosti, gdje će se u konačnici brojna ležišta kritičnih mineralnih sirovina iscrpiti, odnosno dostupnost, kvaliteta i kvantiteta istih smanjiti. Brojna rješenja su već danas, a pogotovo će biti u budućnosti, na postojećim jalovištima tj. odlagalištima, gdje godinama leže zaostale sirovine, danas neisplative za eksploataciju zbog niske vrijednosti i koncentracije, dok će se u budućnosti ta jalovišta možda eksploatirati kao vrijedan izvor mineralnih sirovina.

POPIS LITERATURE

AHMAD, Z., 2003. The properties and application of scandium-reinforced aluminum, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 55, str. 35–39.

ALUMINIUM OF GREECE, 2006. Rehabilitation of abandoned bauxite surface mines using alumina red mud as filler (REFILL), LIFE Project Number LIFE03 ENV/GR/000213, Layman's report.

THE ALUMINUIM ASSOCIATION, 2020, PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION URL: https://www.aluminum.org/ Pristupljeno 23.8.2020.

BALOMENOS, E., BEAULIEU, S., EVANS, K., LEROY, C., ROSANI, D., TENTES, G., TORMO, E., 2020. Bauxite Residue (BR) produced by Alumina refineries in Europe – Draft Technical reference document, Europska Komisija.

BALOMENOS, E., DAVRIS, P., PONTIKES, Y., PANIAS, D., 2016. Mud2Metal: Lessons Learned on the Path for Complete Utilization of Bauxite Residue Through Industrial Symbiosis, J. Sustain. Metall., DOI 10.1007/s40831-016-0110-4.

CHEMICOOL, 2020. Scandium Element Facts, Chemicool Periodic Table. URL: https://www.chemicool.com/elements/scandium.html Pristupljeno: 11.9.2020.

GARBARINO, E., ORVEILLON, G., SAVEYN, H. G. M., BARTHE, P., EDER, P., 2018. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Management of Waste from Extractive Industries, European Commission, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN: 978-92-79-77179-8.

BEZIK, D., 2019. Utjecaj crvenog mulja i drugih ostataka iz proizvodnje aluminija na okoliš, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet/Biološki odsjek, Seminarski rad

EUROPSKA KOMISIJA, 2006. Direktiva 2006/21/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 15. ožujka 2006. o gospodarenju otpadom od industrija vađenja minerala i o izmjeni

Direktive 2004/35/EZ - Izjava Europskog parlamenta, Vijeća i Komisije, Službeni list Europske unije.

EUROPSKA KOMISIJA, 2008. Direktiva 2008/98/EZ Europskog parlamenta i Vijeća od 19. studenoga 2008. o otpadu i stavljanju izvan snage određenih direktiva Članak 6., Službeni list Europske unije.

EUROPSKA KOMISIJA, 2018. Obavijest Komisije o tehničkim smjernicama za razvrstavanje otpada (2018/C 124/01), Službeni list Europske unije

EUROPSKA KOMISIJA, 2019. Recovery of critical and other raw materials from mining waste and landfills: State of play on existing practices, EUR 29744 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-76-08568-3, doi:10.2760/600775, JRC116131.

EUROPSKA KOMISIJA, 2019. Europska industrijska strategija, Nova industrijska strategija za globalno konkurentnu, zelenu i digitalnu Europu, 2020, Službeni list Europske unije.

EUROPSKA KOMISIJA, 2019. Europski zeleni plan, Komunikacija Komisije Europskom i odboru regija, Bruxelles, 11.12.2019. COM(2019) 640 final, Službeni list Europske unije

EVANS, K., 2016. The History, Challenges and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue, 2016, J. Sustain. Metall., vol.2, 316–331 (2016) DOI 10.1007/s40831-016-0060

GORE, M., 2015., Geotechnical Characterization of Bauxite Residue, The University of Texas at Austin, Doktorska disertacija, br. str. 287

Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, 2020. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=8503, Pristupljeno 23. 8. 2020.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2020. Opportunities for using bauxite residue in Portland Cement clinker production, International Aluminium Institute publikacije, Stručni rad, br. str. 63.

NUCCETELLI, C., PONTIKES, Y., LEONARDI, F., TREVISI, R., 2015. New perspectives and issues arising from the introduction of (NORM) residues in building materials: A critical assessment on the radiological behaviour. Construction & Building Materials, 82, 323-331.

PONTIKES,Y., ANGELOPOULOS, G. N., BLANPAIN, B., 2011. Radioactive elements in Bayer's process bauxite residue and their impact in valorization options, K.U. Leuven, Belgium University of Patras, Greece, ppt prezentacija temeljena na radu: Environmental aspects on the use of Bayer's process Bauxite Residue in the production of ceramics, Advances in Science and Technology: Vol. 45. International Ceramics Congress and 4th Forum on New Materials. Acireale, Sicilja, Italija, 4-9, Lipanj 2006 (str. 2176-2181)

REEBAUX, 2019. Bauxite-related resources in the ESEE region and REE – focus on Croatia, Hungary, Montenegro and Slovenia. Annual report.

RIVERA, R.M., 2019. Innovative technologies for rare earth element recovery from bauxite, KU Leuven, Science, Engineering & Technology Uitgegeven in eigen beheer, Rodolfo Marin Rivera, Celestijnenlaan 200F, 3001 Leuven, België, Doktorska disertacija, br.str. 191.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, Periodic Table. URL: <https://www.rsc.org/periodic-table> Pristupljeno: 23.8.2020.

US GEOLOGICAL SURVEY, 2020. Cement Data Sheet - Mineral Commodity Summaries 2020. URL: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-cement.pdf

VRKLJAN, D., KLANFAR, M., 2010. Cementne mineralne sirovine, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str.1, str.13

WIKIPEDIA, 2020. Abundance of elements in Earth's crust. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust> Pristupljeno 23.8.2020.