

OBRADA KISELIH RUDNIČKIH EFLUENATA I OTPADNIH VODA IZ PRALIŠTA BRODOVA PRIMJENOM CRVENOG MULJA

dr. sc. Višnja Oreščanin

OREŠČANIN j.d.o.o.

A. Jakšića 30, 10000 Zagreb
vorescan@gmail.com

Robert Kollar

Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

Karlo Nađ

Napredna energija d.o.o.
V. Prekrata 43, 10000 Zagreb

U radu je prikazan postupak obrade kiselog efluenta nastalog u toku eksploatacije i prerade bakrene rude kompleksa Borskih rudnika (Bor-Krivelj-Cerovo) pomoću crvenog mulja - otpadnog produkta iz procesa proizvodnje glinice u bivšoj tvornici glinice iz Obrovca te primjena nastalog otpadnog mulja za pročišćavanje otpadnih voda iz prališta brodova. Izvršena je karakterizacija otpadnih voda i crvenog mulja te su utvrđeni optimalni uvjeti uklanjanja ključnih pokazatelja iz otpadnih voda. Rudnička otpadna voda je karakterizirana niskom pH vrijednošću (3,21), visokom koncentracijom sulfata (10830 mg dm^{-3}), visokim vrijednostima željeza (921 mg dm^{-3}), mangana (107 mg dm^{-3}), bakra (92 mg dm^{-3}) i cinka (59 mg dm^{-3}), dok su u otpadnoj vodi iz prališta brodova ključna onečišćivala bakar (34 mg dm^{-3}), cink (59 mg dm^{-3}) i boja (11470 PtCo). Obzirom na visok neutralizacijski i sorpcijski kapacitet crvenog mulja, njegovo miješanje s rudničkom otpadnom vodom u optimalnim omjerima dovodi do neutralizacije oba otpadna produkta te uklanjanja teških metala iz otpadne vode ispod graničnih vrijednosti. Pri optimalnim uvjetima uklanjanja (pH = 8; kontaktno vrijeme = 15 minuta) uklonjeno je više od 99,9% Cr, Mn, Fe, Cu i Zn te 65,5% sulfata. Preostali otpadni mulj je moguće ponovo upotrijebiti za pročišćavanje otpadnih voda iz prališta brodova visoko opterećenih bojama protiv obraštaja, a s jednom dozom mulja je moguće izvršiti pet ciklusa pročišćavanja s učinkovitošću uklanjanja ključnih pokazatelja preko 99%.

Ključne riječi: crveni mulj, kisela rudnička voda, otpadna voda prališta brodova, obrada otpadnih voda

1. UVOD

Kisele rudničke vode nastaju u reakciji sulfidnih minerala iz otvorenih kopova ili jalovišta s cirkulirajućom vodom i kisikom iz zraka pri čemu nastaje sumporna kiselina. Ovaj se proces uvelike ubrzava aktivnošću bakterije *Thiobacillus ferrooxidans*. U kiselim uvjetima metali se oslobađaju iz rude i/ili jalovine u otopinu uzrokujući zakiseljavanje / onečišćenje okolnog tla,

podzemnih voda, kao i vodotokova koji su prijemnici takve otpadne vode. Sukladno navedenom, eksploatacija sulfidnih rudnih ležišta dovodi do značajnog zagađenja izvora pitke vode u području utjecaja zahvata, kao i gubitka poljoprivrednog zemljišta koje više nije pogodno za obradu kako zbog povećanja kiselosti tla tako i visokog opterećenja teškim metalima (Oreščanin i Kollar, 2012.). Kao primjer najbližeg takvog područja

je rudnički kompleks Bor-Krivelj-Cerovo. Otpadne vode kompleksa Borskih rudnika (Bor-Krivelj-Cerovo) i talionice/rafinacije bakra su karakterizirane niskom pH vrijednošću (u prosjeku < 4) te visokim vrijednostima teških metala čije koncentracije variraju ovisno o izvoru onečišćenja. Ako se uzme u obzir cijeli kompleks, može se definirati 7 različitih mjesta nastanka otpadnih voda (Korać i Kamberović, 2006.) a njihov je sastav prikazan u **tablici 1**.

Otpadne vode iz površinskog kopa "Veliki Krivelj" predstavljaju oborinske i podzemne vode koje se skupljaju na dnu površinskog kopa "Veliki Krivelj" iz kojeg se prepumpavaju u Kriveljsku rijeku u količini 2333 m³ dan⁻¹.

Otpadne vode rijeke Saraka nastaju izluživanjem teških metala i ostalih komponenti protokom rijeke Sarake kroz jalovište površinskog kopa „Veliki Krivelj“ s prosječnim dnevnim protokom 3802 m³ dan⁻¹ i ulijevaju se u Kriveljsku rijeku.

Otpadne vode iz površinskog kopa „Bor“ predstavljaju oborinske i podzemne vode koje se skupljaju na dnu površinskog kopa iz kojeg se prepumpavaju u Kriveljsku rijeku u količini 2599 m³ dan⁻¹.

Otpadne vode brane flotacijskog jalovišta 1A "Veliki Krivelj" predstavljaju drenažne otpadne vode brane flotacijskog jalovišta 1A koje se ispuštaju u Kriveljsku rijeku u prosječnoj količini 1944 m³ dan⁻¹.

Otpadne vode brane flotacijskog jalovišta 3A "Veliki Krivelj" predstavljaju drenažne otpadne vode brane flotacijskog jalovišta 3A koje se ispuštaju u Kriveljsku rijeku u prosječnoj količini 3024 m³ dan⁻¹.

Otpadne vode jezera "Robule" nastaju akumulacijom otpadnih voda koje ispiru jalovište površinskog kopa „Bor“. Prosječni dotok ove vode u rijeku Bor je 484 m³ dan⁻¹.

Mješovite otpadne vode iz površinskog kopa „Bor“ i talionice/rafinacijskih postrojenja bakra predstavljaju otpadne vode iz više izvora koji uključuju: otpadne vode iz površinskog kopa „Bor“, otpadne vode iz različitih metalurških procesa i drenažnih voda. Prosječni dotok ove vode u rijeku Bor je 2323 m³ dan⁻¹. Iz **tablice 1** je moguće zaključiti da postoji visoka varijabilnost u sastavu otpadne vode kako između pojedinih izvora, tako i unutar svakog izvora. Otpadne vode su najčešće karakterizirane niskom

pH vrijednošću, a od teških metala najviše vrijednosti u svim navedenim izvorima su nađene za bakar, željezo, mangan i cink. Obzirom da su u otpadnoj vodi iz jezera „Robule“ utvrđene najviše koncentracije teških metala te niska pH vrijednost, upravo je voda iz ovog jezera uzeta za istraživanje u ovom radu.

Istraživanjem koje su proveli Oreščanin i Kollar 2012. je potvrđena niska pH vrijednost (2,63) vode iz jezera „Robule“, dok su od teških metala najviše koncentracije nađene za željezo (610 mg dm⁻³), bakar (82,5 mg dm⁻³), mangan (59 mg dm⁻³) i cink (41,6 mg dm⁻³). Također su potvrđene ekstremno visoke vrijednosti sulfata (12000 mg dm⁻³).

Toksikološkom karakterizacijom gore navedene otpadne vode je potvrđen njen izuzetno snažan toksični učinak na različitim test sustavima (Radić et al., 2014). Svega 1% otpadne vode je izazvao 100%-tnu smrtnost *Daphnia magna* test organizma s EC50 od svega 0,21% nakon 24-satne izloženosti. Još jači toksični učinak je potvrđen na luku (*Allium cepa*) gdje je nerazrijeđena rudnička voda izazvala čak snažniji toksični učinak u odnosu na pozitivnu kontrolu, a očitovao se u zastoju rasta i mitotske aktivnosti. 100%-tna i 50%-tna rudnička voda izazvala je također akutnu toksičnost na *Lemna minor* testu, dok je 5%-tna otopina izazvala statistički značajan zastoj u rastu, smanjenu koncentraciju klorofila te peroksidaciju lipida i povećanje vrijednosti parametara komet testa u odnosu na negativnu kontrolu.

Obzirom na tako visok toksični učinak, potrebno je postići vrlo visok stupanj pročišćavanja rudničke otpadne vode s učinkovitosti uklanjanja ključnih pokazatelja iznad 99% kako bi se ista učinila neškodljivom za vodene i kopnene ekosustave. Sumarni prikaz najčešće korištenih postupaka pročišćavanja rudničke otpadne vode dan je u preglednom radu (Johnson i Hallberg, 2005.).

Velik dnevni dotok otpadne vode zahtijeva jeftin, brz i jednostavan, a istovremeno učinkovit postupak obrade. Crveni mulj - nusprodukt proizvodnje glinice Bayerovim postupkom u svom originalnom, a naročito aktiviranom obliku se pokazao veoma učinkovitim u uklanjanju širokog spektra onečišćivala iz otpadnih voda različitih industrijskih sektora (Oreščanin, 2003.; Oreščanin et al., 2001., 2002., 2003.a, 2003.b, 2006.; Barbarić-

Tablica 1: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja onečišćenja otpadnih voda iz različitih izvora u sklopu rudničkog kompleksa Bor-Krivelj-Cerovo

Pokazatelj	Veliki Krivelj	Rijeka Saraka	Površinski kop „Bor“	Flotacijsko jalovište 1A "Veliki Krivelj"	Flotacijsko jalovište 3A "Veliki Krivelj"	Jezero "Robule"	Mješovite otpadne vode
pH	4,4	3,6-7,74	2,49-8,27	6,08-8,12	4,6-8,24	2,97	2,35
Cu (mg dm ⁻³)	127,5	1,86-218	0,028-389	0,043-0,43	0-0,276	55,16	54
Zn (mg dm ⁻³)	3,1	0,12-2,31	0,02-287	0,001-2,61	0,001-1,95	26,5	1,92
Fe (mg dm ⁻³)	0,38	0,21-85	0,15-1834	0,014-4,49	0,009-11	895	323
Ni (mg dm ⁻³)	-	-	0-0,74	0-0,014	0-0,015	0,322	1,05
As (mg dm ⁻³)	-	-	0-1,22	0-0,016	0-0,201	0,001	0,017
Mn (mg dm ⁻³)	-	0,28-28	0,01-20	0,18-1,7	0,348-1,922	125	9,63
SO ₄ ²⁻ (mg dm ⁻³)	360	41-319	2,99-829	59-730	12-700	4145	1670
Cl ⁻ (mg dm ⁻³)	151	8-61	6-720	20-29	12-26	42	22

Mikočević et al., 2004.) uključujući i otpadne vode iz prališta brodova u marinama te kiselih efluenata visoko opterećenih teškim metalima (Paradis et al., 2006.; Rubinos et al., 2011.; Oreščanin, 2015.).

Glavni cilj rada je bio istražiti mogućnost primjene otpada iz jednog industrijskog procesa za obradu vrlo toksičnih otpadnih efluenata iz drugih procesa. S tim u vezi ispitana je neutralizacija i uklanjanje ključnih onečišćivača iz kiselih rudničkih otpadnih voda koje nastaju u procesu eksploatacije i prerade bakrene rude. U tu je svrhu korišten crveni mulj, otpadni produkt proizvodnje glinice s visokim udjelom željeza i aluminija i visokim neutralizacijskim kapacitetom. Također je ispitan sorpcijski/koagulacijski kapacitet nastalog otpadnog mulja za uklanjanje ključnih onečišćivača iz otpadnih voda prališta brodova. Sva tri otpadna produkta u svom izvornom sastavu predstavljaju značajan rizik za prirodu i okoliš te posredno i čovjeka. Međutim, njihovom kombinacijom u optimalnim omjerima dolazi do značajnog smanjenja njihovog štetnog utjecaja na zdravlje čovjeka i okoliš.

2. MATERIJALI I METODE

2.1 Uzorkovanje

Otpadna rudnička voda je uzeta iz jezera „Robule“ u sklopu rudničko-talioničkog kompleksa Bor-Krivelj-Cerovo. Otpadna voda opterećena bojama protiv obraštaja je uzeta iz sustava za prikupljanje otpadnih voda prališta brodova marine Kaštela. Voda je držana na +4°C do analize i eksperimenata pročišćavanja.

Crveni mulj je uzorkovan iz velikog bazena namijenjenog za odlaganje crvenog mulja u sklopu bivše tvornice glinice iz Obrovca. Uzet je površinski uzorak mulja. Procjenjuje se da je na lokaciji odloženo 850 000 tona crvenog mulja (Oreščanin et al., 2001.).

2.2 Priprema uzoraka

2.2.1 Mulj

Uzorak mulja je homogeniziran i podijeljen u poduzorke za različite analize i testove pročišćavanja. Uzorci za određivanje elementalnog sastava su sušeni na 60°C do konstantne težine da se spriječi gubitak hlapivih elemenata te su zatim usitnjeni u tarioniku do veličine čestica <0,071 mm i homogenizirani. Za određivanje ukupnih koncentracija elemenata uzeto je pet uzoraka mulja koji su zatim pripremljeni kao debele mete prešanjem četiriju grama uzorka u pelete promjera 20 mm (15 tona pritiska, 30 sekundi vrijeme pritiska), bez primjene vezivnog materijala. Uzorci su stavljeni u standardne držače uzoraka, zaštićeni Mylar folijom i podvrgnuti analizi metodom fluorescencije X-zraka (Oreščanin et al., 2012.). Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti od navedenih pet mjerenja.

2.2.2. Priprema eluata

Vodeni eluat crvenog mulja i otpadnih muljeva od pročišćavanja rudničke vode i vode iz prališta brodova je pripremljen u skladu s DIN38414-S4 standardom kako slijedi. Osušeni uzorci mulja su suspendirani u redestiliranoj vodi u odnosu kruto:tekuće =1:10 i inkubirani na tresilici (3 o min⁻¹.) u trajanju od 24 sata. Dobiveni eluat je ostavljen da se istaloži u trajanju od 30 minuta, a supernatant je odijeljen od čvrste faze filtracijom korištenjem Millipore vakum filtracijskog sustava i HDPE filtra veličine pora 0,45 µm. Koncentracije elemenata u eluatu nakon odgovarajuće prekonzentracije s amonij pirolidin ditiokarbamatom (APDC) su određene metodom fluorescencije X-zraka (Oreščanin et al., 2012.).

2.2.3. Priprema tekućih uzoraka za analizu teških metala

Za analizu tekućih uzoraka (voda izvornog onečišćenja i voda iz pojedinih faza pročišćavanja te eluat crvenog mulja i otpadnog mulja) je uzeto od 0,1 do 100 cm³ uzorka ovisno o ulaznim koncentracijama te razrijeđeno na 100 cm³ redestiliranom vodom. pH otopine je podešen na 3 dodatkom koncentrirane dušične kiseline i amonijaka. Uzorku je dodano 2 mL 1%-tne svježe pripremljene otopine amonij pirolidin ditio karbamata (APDC). Suspenzija je dobro promiješana i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi 20 minuta kako bi se dovršio proces kompleksiranja. Dobiveni talog je profiltriran kroz Millipore HDPE filter veličine pora 0,45 µm. Tako priređeni uzorci (tanke mete) osušeni su na zraku, zaštićeni Mylar folijom i analizirani (Oreščanin, 2012.).

2.3. Analiza uzoraka

2.3.1. Analiza krutih uzoraka pripremljenih kao debele mete

Dobivene debele mete su analizirane metodom fluorescencije X-zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF). Mete su pobudene na emisiju karakterističnog X-zračenja pomoću rendgenske cijevi s Mo anodom ("Oxford instruments"). Optimalni uvjeti mjerenja su: napon – 40 KV; struja – 900 mA. Registracija X-zraka koje nastaju kao posljedica emisije karakterističnog X-zračenja iz uzorka je vršena pomoću Si "drift" detektora model SXD15C-150-500 proizvođača Canberra (Meriden, USA). Aktivna površina detektora je iznosila 15 mm², debljina 0,5 mm s 13 µm debelim Be – prozorom i rezolucijom od 145 eV na 5,9 keV (55Fe), hlađenje: termoelektrički (peltier). Za obradu signala korišten je DSA 2000 (Canberra). Kolekcija spektra je izvršena pomoću programskog paketa Genie – 2000 (Canberra). Vrijeme snimanja je iznosilo 2000 sekundi. Analiza spektra je provedena pomoću programskog paketa WinAxil (Canberra). Kalibracijski model za kvalitativnu i kvantitativnu

analizu je kreiran na osnovu rezultata mjerenja NIST standardnih referentnih materijala (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA): SRM 2782-Industrial sludge, SRM 2781-Domestic sludge, SRM 2702-Inorganic in marine sediment pripremljenih i mjerenih na isti način i pri istim instrumentalnim uvjetima kao i nepoznati uzorci. Kvantitativna analiza je provedena metodom fundamentalnih parametara.

2.3.2. Analiza tekućih uzoraka pripremljenih kao tanke mete

Dobivene tanke mete su analizirane metodom fluorescencije X-zraka (energy dispersive X-ray fluorescence, EDXRF) korištenjem gore opisanog sustava. Vrijeme snimanja je iznosilo 20 000 sekundi. Za kalibraciju sustava te za kontrolu rezultata mjerenja tankih meta korištene su standardne monoelementalne otopine proizvođača Merck. Raspon koncentracija za pojedini element dobiven je razrjeđivanjem osnovnih standardnih otopina koncentracije 1000 mg dm⁻³. Uzorci standardnih otopina u rasponu koncentracija od 10 do 200 mg dm⁻³ priređeni su za analizu korištenjem istog prekoncentracijskog postupka primijenjenog za prekoncentraciju tekućih uzoraka te mjereni pri istim uvjetima kao i ispitivani uzorci. Za provjeru kalibracije pripremljen je multielementalni standard koncentracije svih mjerenih elemenata 100 mg dm⁻³. Obzirom da se radi o tankim metama koje ne zahtijevaju korekciju matriksa za kvantitativnu analizu korištena je metoda direktne usporedbe.

2.3.3. Određivanje ostalih pokazatelja

Vrijednost pH je određena pomoću instrumenta *Water quality multiparameter monitor – PHT-027* (Kelilong Electron, Fuan Fujian, China).

Boja je određena kolorimetrijski korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA) prema metodi 8025 – "APHA platinum-cobalt standard method" prilagođenoj prema standardnim metodama za analizu vode i otpadne vode ("Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina za određivanje boje koncentracije 500 PtCo jedinica (Cole-Parmer, USA).

Mutnoća je određena prema metodi 8237 – "absorptometric method" korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach). Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna štok otopina formazina od 4000 NTU jedinica (Cole-Parmer).

Ukupna suspendirana tvar je određena gravimetrijski nakon filtracije 100 mL uzorka kroz Millipore (0,45 µm) filter i sušenja do konstantne težine na 105°C.

Sulfati su određeni korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach), a prema metodi "SulfaVer 4" koja je ekvivalentna USEPA metodi 375.4 za otpadne vode.

Donja granica detekcije iznosi 4,9 mg dm⁻³ SO₄²⁻, a standardna devijacija ±0,5 mg dm⁻³ SO₄²⁻.

Mangan je određen korištenjem HACH DR890 kolorimetra (Hach Company, Loveland, Colorado, USA) a prema metodi 8149 – "PAN method". Za kalibraciju kolorimetra te utvrđivanje mjerne nesigurnosti i ponovljivosti korištena je standardna otopina koncentracije 1000 mg dm⁻³ (Merck, Schuchardt, Germany). Donja granica detekcije iznosi 0,002 mg dm⁻³ Mn, a standardna devijacija ± 0,013 mg dm⁻³ Mn.

2.4 Pročišćavanje rudničke otpadne vode

Prije testova pročišćavanja otpadna je voda homogenizirana 10 minuta. U šest čaša od 500 cm³ dodano je 200 cm³ homogenizirane rudničke otpadne vode. U svaki uzorak vode dodavan je crveni mulj uz lagano miješanje (50 o min⁻¹), dok se nisu postigle pH vrijednosti 5, 6, 7, 8, 9 i 10. Suspenzija vode i mulja je miješana 20 minuta na magnetskoj miješalici na 30 o min⁻¹. nakon čega je ostavljena da se istaloži u trajanju od 30 minuta. Tekući dio je dekantiran te je u svakom uzorku određena pH vrijednost, koncentracija sulfata i teških metala.

U svrhu utvrđivanja optimalnog kontaktnog vremena u 200 cm³ otpadne vode dodavan je crveni mulj do pH 8 te je dobivena suspenzija miješana na magnetskoj miješalici na 50 o min⁻¹ u trajanju od 5, 10, 15, 20 ili 30 minuta, nakon čega je slijedilo taloženje u trajanju od 30 minuta te je tekući dio dekantira i analiziran na gore navedene pokazatelje.

Nakon utvrđivanja optimalnih parametara uklanjanja pokazatelja kakvoće otpadne vode eksperiment je ponovljen na 5 dm³ otpadne vode u koju je dodavan crveni mulj do pH 8. Nastala suspenzija je miješana na 15 minuta na magnetskoj miješalici 50 o min⁻¹. te ostavljena da se istaloži 30 minuta. Pročišćena voda je dekantirana i analizirana na prethodno navedene pokazatelje, dok je otpadni mulj korišten za pročišćavanje otpadne vode iz prališta brodova.

2.5. Pročišćavanje otpadne vode iz prališta brodova

U svrhu utvrđivanja sorpcijskog/koagulacijskog učinka otpadnog mulja u 200 cm³ otpadne vode dodano je 40 cm³ otpadnog mulja te je dobivena suspenzija miješana 15 minuta pri 50 o min⁻¹ te ostavljena da se istaloži 30 minuta. Pročišćena voda je dekantirana i analizirana, a na otpadni mulj je dodano novih 200 cm³ otpadne vode i postupak ponovljen. S istom dozom mulja izvršeno je šest uzastopnih ciklusa obrade otpadne vode.

Svaki eksperiment je ponovljen 3 puta, a dobiveni rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti od navedena tri mjerenja.

2.6. Statistička analiza

Za obradu podataka je korišten statistički paket STATISTICA 11.0. Statistički značajna razlika u stupnju

uklanjanja pokazatelja između pojedinih pH vrijednosti, vremena uklanjanja te pojedinih ciklusa obrade utvrđena je Newman-Keuls testom. Razina značajnosti (p) je iznosila 0,05.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Karakteristike crvenog mulja

Postupak dobivanja glinice iz boksita Bayerovim postupkom, pri čemu kao nusprodukt nastaje crveni mulj, te detaljna fizikalno-kemijska karakterizacija crvenog mulja iz odlagališta bivše tvornice glinice iz Obrovca su prikazani u prethodnim istraživanjima (Oreščanin, 2003.). Po toni proizvedene glinice nastaje oko 1,35 tona crvenog mulja. Elementarni sastav uzorka crvenog mulja korištenog u ovom radu je prikazan u tablici 2. Iz rezultata je vidljivo da crveni mulj sadrži visok udio željeza (21,07 %), silicija (10,14 %), kalcija (12,04 %) i titana (3,74 %) zaostalih nakon otapanja aluminija iz boksita vrućom 30%-tnom natrijevom lužinom. Osim spomenutih elemenata značajan udio također čini i aluminij (9,13%) koji se nije uspio izdvojiti alkalnom ekstrakcijom. Udio natrija od 2,41% rezultat je zaostale natrijeve lužine u crvenom mulju. Prethodnim istraživanjem (Oreščanin et al., 2002.) je potvrđeno da su teški metali u crvenom mulju čvrsto vezani u strukturi Fe/Mn oksida i rezidualne frakcije te je njihovo izluživanje u okoliš nisko i ne izaziva toksični učinak kako na bakterijskim tako ni na ljudskim stanicama (Oreščanin et al., 2003.a; Oreščanin et al., 2004.). Mulj je karakteriziran relativno visokom pH vrijednošću (9,08) koja potječe od hidrogen karbonata i karbonata natrija i kalija nastalih u reakciji hidroksida ovih elemenata s CO_2 iz zraka (Oreščanin et al., 2001.; Oreščanin, 2003.).

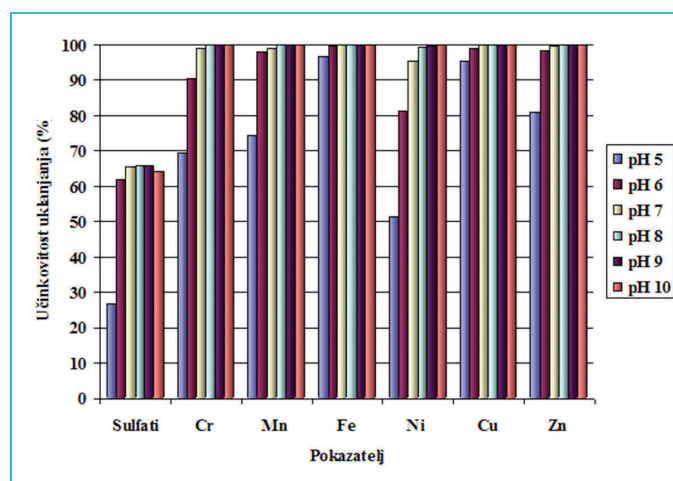
Iako postoje određene razlike u elementarnom sastavu, svi se pokazatelji nalaze unutar svjetskog prosjeka za crveni mulj (Sutar et al., 2014.). Visok udio karbonata te relativno visoka pH vrijednost garantiraju visok neutralizacijski potencijal ovog materijala, dok visok udio željeza i aluminija upućuje na njegova dobra adsorpcijska i/ili koagulacijska svojstva (Oreščanin et al., 2001., 2002., 2003.a, 2003.b, 2006.; Barbarić-Mikočević et al., 2004.). U radu (Bhatnagar et al., 2011.) je dan pregled literaturnih podataka o uspješnoj primjeni crvenog mulja za uklanjanje različitih onečišćivala (metalnih iona, aniona, boja, fenolnih spojeva) iz otpadnih voda.

3.2. Karakteristike i obrada rudničke otpadne vode

Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja otpadne vode prije i nakon obrade crvenim muljem pri različitim pH vrijednostima su prikazane u tablici 3, a učinkovitost uklanjanja pokazatelja kakvoće vode na slici 1. Radi se o kiselom efluentu (pH 3,21) s vrlo visokom koncentracijom sulfata (10830 mg dm^{-3}), željeza (921 mg dm^{-3}), mangana

Tablica 2: Količina elemenata određena u uzorku crvenog mulja iz odlagališta „Obrovac“ korištenog u testovima pročišćavanja kiselih rudničkih voda i otpadnih voda prališta brodova

Element	Jedinica	Koncentracija
Na	(%)	2,41
Mg	(%)	2,11
Al	(%)	9,13
Si	(%)	10,14
K	(%)	0,61
Ca	(%)	12,04
Ti	(%)	3,71
V	(mg kg ⁻¹)	215
Cr	(mg kg ⁻¹)	279
Mn	(mg kg ⁻¹)	4240
Fe	(%)	21,07
Ni	(mg kg ⁻¹)	13
Cu	(mg kg ⁻¹)	18
Zn	(mg kg ⁻¹)	65
As	(mg kg ⁻¹)	50
Rb	(mg kg ⁻¹)	4
Sr	(mg kg ⁻¹)	71
Y	(mg kg ⁻¹)	187
Zr	(mg kg ⁻¹)	1770
Pb	(mg kg ⁻¹)	21



Slika 1: Utjecaj pH na stupanj uklanjanja pokazatelja iz rudničke otpadne vode pomoću crvenog mulja.

(107 mg dm^{-3}), bakra (92 mg dm^{-3}) i cinka (59 mg dm^{-3}). Vrijednosti više od graničnih također su potvrđene za živu, vanadij, krom i nikal. Najviše vrijednosti teških metala u ulaznoj vodi su nađene za željezo, bakar, mangan i cink.

Dodatkom crvenog mulja do pH 5 utvrđeno je statistički značajno sniženje svih mjerenih pokazatelja s učinkovitošću uklanjanja od 51,37% (nikal) do čak 96,59% u slučaju željeza. Pri pH 6 su postignute statistički

Tablica 3: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja rudničke otpadne vode prije i nakon obrade crvenim muljem pri različitim pH vrijednostima i granične vrijednosti (GV) pokazatelja za otpadne vode koje se smiju ispustiti u okoliš.

Pokazatelj	Ulazni efluent	Izlazni efluent						GV
		pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	
pH	3,21	4,97	6,11	7,04	7,91	9,12	9,97	6,5-9
SO ₄ ²⁻ (mg dm ⁻³)	10830	7940	4130*	3740*	3720*	3720*	3880*	250
Hg (mg dm ⁻³)	0,082	0,064	0,027*	0,009*	0,002*	<0,001*	<0,001*	0,01
Pb (mg dm ⁻³)	0,043	0,037	0,023*	0,017*	0,004*	<0,001*	0,005*	0,5
V (mg dm ⁻³)	0,087	0,079	0,057*	0,033*	0,011*	0,004*	0,005*	0,05
Cr (mg dm ⁻³)	12,341	3,771*	1,193*	0,127*	0,009*	0,004*	0,007*	0,5
Mn (mg dm ⁻³)	107,304	27,495*	2,311*	0,972*	0,087*	0,077*	0,083*	2
Fe (mg dm ⁻³)	921,130	31,372*	3,049*	0,471*	0,053*	0,032*	0,027*	2
Ni (mg dm ⁻³)	1,970	0,958*	0,371*	0,087*	0,011*	0,004*	<0,001*	0,5
Cu (mg dm ⁻³)	91,671	4,282*	0,958*	0,077*	0,009*	0,004*	<0,001*	0,5
Zn (mg dm ⁻³)	58,637	11,273*	0,944*	0,138*	0,037*	0,031*	0,057*	2

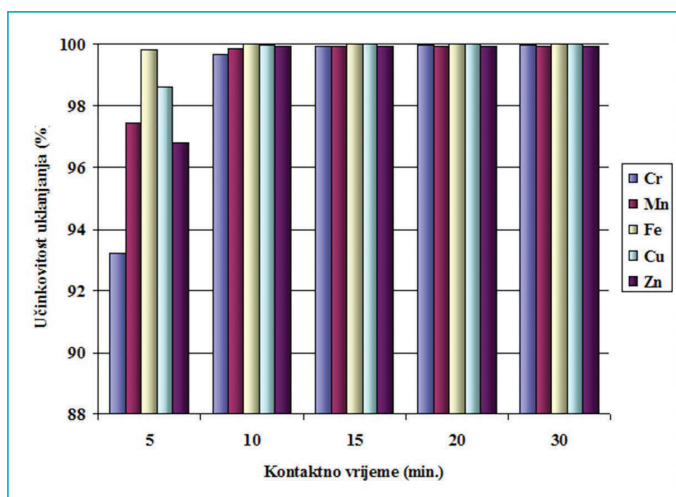
* statistički značajno niže u odnosu na ulazne vrijednosti na $p < 0,05$

značajno niže vrijednosti svih mjerenih pokazatelja u odnosu na ishodišne koncentracije. Uklonjeno je 61,87% sulfata taloženjem u formi gipsa pomoću kalcija oslobođenog iz crvenog mulja (Oreščanin et al., 2002.). Stupanj uklanjanja pokazatelja s visokim ulaznim koncentracijama se kretao od 90,33% (krom) do 99,67% (željezo). Zbog multielementarnog i multimineralnog sastava crvenog mulja vjerojatno je uključeno više mehanizama u uklanjanju navedenih pokazatelja među kojima su koagulacija/flokulacija, sataloženje s oksihidroksidima željeza i aluminijske soli te adsorpcija na oksihidrokside željeza i aluminijske soli (Oreščanin et al., 2001.; Oreščanin et al., 2002.). Porastom pH vrijednosti do 7 koncentracije svih mjerenih pokazatelja osim sulfata su spuštene ispod graničnih, propisanih za otpadne vode

koje se smiju ispustiti u okoliš. Daljnjim porastom pH vrijednosti do 9 uočen je lagani pad koncentracija svih mjerenih pokazatelja, dok je pri pH 10 uočen lagani porast vrijednosti amfoternih elemenata. Međutim, Newman-Keuls testom nije nađena statistički značajna razlika između vrijednosti pokazatelja izmjerenih pri pH 8 u odnosu na pH vrijednosti 9 i 10. Sukladno tome svi su daljnji testovi pročišćavanja provedeni pri pH 8. Pri pH 8 i kontaktnom vremenu od 15 minuta je uklonjeno preko 99,9 % Cr, Mn, Fe, Cu i Zn te 99,4 % Ni.

Na slici 2 je prikazana učinkovitost uklanjanja ključnih pokazatelja iz rudničke otpadne vode pomoću crvenog mulja ovisno o kontaktnom vremenu. U prvih pet minuta uklonjeno je preko 93% kroma, oko 97% Mn i Zn, preko 98% Cu te više od 99% Fe, a vrijednosti željeza i cinka su spuštene ispod graničnih vrijednosti (tablica 4), dok su koncentracije svih pet pokazatelja bile statistički značajno niže od ulaznih vrijednosti. Nakon 10-minutne obrade pri pH 8 vrijednosti svih pet ključnih pokazatelja su spuštene ispod graničnih, a učinkovitost uklanjanja se kretala od 99,92% (Mn) do 99,99% (Fe). Daljnjim porastom kontaktnog vremena na 15 minuta utvrđeno je statistički značajno smanjenje koncentracija Cr, Mn i Cu u odnosu na 10-minutnu obradu, a učinkovitost uklanjanja svih pet pokazatelja bila je veća od 99,9%. Daljnjim porastom kontaktnog vremena na 20 i 30 minuta nije utvrđeno statistički značajno sniženje koncentracija ni jednog od pet mjerenih pokazatelja u odnosu na kontaktno vrijeme od 15 minuta. Sukladno navedenom, u daljnjim eksperimentima pročišćavanja korišteno je kontaktno vrijeme od 15 minuta.

Ponavljanjem eksperimenta na 5 dm³ otpadne vode pri optimalnim uvjetima obrade (pH 8; $t=15$ minuta) ulazne vrijednosti pokazatelja (tablica 5) su smanjene



Slika 2. Utjecaj kontaktnog vremena na stupanj uklanjanja pokazatelja iz rudničke otpadne vode pomoću crvenog mulja.

Tablica 4: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja rudničke otpadne vode prije i nakon obrade crvenim muljem ovisno o kontaktnom vremenu, granične vrijednosti (GV) pokazatelja za otpadne vode koje se smiju ispustiti u okoliš.

Element (mg dm ⁻³)	Prije obrade	Nakon obrade					GV
		5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	
Cr	12,341	0,836*	0,043*	0,008*	0,004*	0,004*	0,5
Mn	107,304	2,747*	0,132*	0,088*	0,071*	0,071*	2
Fe	921,130	1,971*	0,074*	0,051*	0,030*	0,030*	2
Cu	91,671	1,273*	0,037*	0,006*	0,003*	0,003*	0,5

* statistički značajno niže u odnosu na ulazne vrijednosti na $p < 0,05$

Tablica 5: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja rudničke otpadne vode prije i nakon obrade crvenim muljem, granične vrijednosti (GV) pokazatelja za otpadne vode koje se smiju ispustiti u okoliš i učinkovitost uklanjanja. $V=5$ L; $pH=8$; $t=15$ minuta.

Pokazatelj	Ulazni efluent	Izlazni efluent	GV	Učinkovitost uklanjanja (%)
pH	3,21	7,88*	6,5-9	-
SO ₄ ²⁻ (mg dm ⁻³)	10830	3740*	250	65,47
Hg (mg dm ⁻³)	0,082	0,001*	0,01	98,78
Pb (mg dm ⁻³)	0,043	0,005*	0,5	88,37
V (mg dm ⁻³)	0,087	0,009*	0,05	89,66
Cr (mg dm ⁻³)	12,341	0,008*	0,5	99,94
Mn (mg dm ⁻³)	107,304	0,063*	2	99,94
Fe (mg dm ⁻³)	921,130	0,037*	2	100,00
Ni (mg dm ⁻³)	1,970	0,013*	0,5	99,34
Cu (mg dm ⁻³)	91,671	0,007*	0,5	99,99
Zn (mg dm ⁻³)	58,637	0,031*	2	99,95

* statistički značajno niže u odnosu na ulazne vrijednosti na $p < 0,05$

od 3 (sulfati) pa do preko 24000 puta (željezo). Stupanj uklanjanja glavnih onečišćivala Cr, Mn, Fe, Cu i Zn je bio viši od 99,9%. Svi pokazatelji pročišćene vode osim sulfata su zadovoljavali izlazne vrijednosti za ispušt u okoliš.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti da se crveni mulj pokazao veoma učinkovitim za neutralizaciju/uklanjanje ključnih onečišćivala iz kiselih rudničkih otpadnih voda koja je u granicama ili viša u odnosu na prethodno objavljena istraživanja. Sličan stupanj uklanjanja ključnih pokazatelja iz vode jezera „Robule“ je postignut (Oreščanin i Kollar, 2012.) kombinacijom neutralizacije vapnom i elektrokoagulacije pomoću elektroda od željeza i aluminija, pri čemu su postignute sljedeće učinkovitosti uklanjanja: SO₄²⁻=70,83%, Hg=98,36%, Pb=97,50%, V=98,43%, Cr=99,86%, Mn=97,96%, Fe=100,00%, Co=99,96%, Ni=99,78%, Cu=99,99% i Zn=99,94%.

Pavlović et al (2007.) su taloženjem pomoću 1M NaOH u kaskadnom linijskom reaktoru nakon četiri sata obrade uklonili 99,30% bakra, 99,99% željeza,

99,24% mangana, 72,30% cinka i 76,30% nikla iz kiselih otpadnih voda rudničkog kompleksa „Bor“.

Primjenom elektrolize uklonjeno je više od 92% bakra iz kisele rudničke vode iz otvorenog kopa „Cerovo“, a ulazna koncentracija bakra je smanjena sa 1300 mg dm⁻³ na ispod 0,1 mg dm⁻³.

Obradom kisele rudničke otpadne vode s dodatkom 10% crvenog mulja postignuta je zadovoljavajuća pH vrijednost, a koncentracije ključnih onečišćivala su spuštene ispod graničnih (Paradis et al., 2006.). Slični rezultati (Fytas, 2010.) su dobiveni primjenom kemijski i fizički obrađenog crvenog mulja (tvz. Bauxsol™).

3.3. Karakteristike i obrada otpadne vode iz prališta brodova pomoću otpadnog mulja

Budući da je u prethodnim istraživanjima potvrđen bolji sorpcijski/koagulacijski kapacitet crvenog mulja nakon obrade sulfatnom kiselinom i neutralizacije pri pH 8 u odnosu na originalni crveni mulj (Oreščanin et al., 2001.), u ovom je radu također provjerena mogućnost korištenja otpadnog mulja nakon obrade rudničke vode

Tablica 6: Vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja otpadne vode iz prališta brodova prije i nakon svakog ciklusa obrade otpadnim muljem i granične vrijednosti (GV) pokazatelja za otpadnu vodu koje se smiju ispustiti u okoliš.

Pokazatelj	Prije obrade	GV	1. ciklus	2. ciklus	3. ciklus	4. ciklus	5. ciklus
pH	7,27	6,5-9	7,79	7,56	7,43	7,41	7,37
Boja (PtCo)	11470	bez	8*	11*	17*	24*	31*
Mutnoća (NTU)	1870	bez	2*	4*	7*	11*	13*
UST (mg dm ⁻³)	1320	35	4*	4*	6*	7*	11*
Cr (mg dm ⁻³)	1,934	0,5	0,011*	0,018*	0,027*	0,061*	0,098*
Fe (mg dm ⁻³)	12,347	2	0,021*	0,034*	0,067*	0,093*	0,121*
Cu (mg dm ⁻³)	57,935	0,5	0,024*	0,047*	0,098*	0,117*	0,183*
Zn (mg dm ⁻³)	34,627	2	0,039*	0,064*	0,087*	0,104*	0,139*
Pb (mg dm ⁻³)	0,847	0,5	0,009*	0,014*	0,038*	0,072*	0,093*

* statistički značajno niže u odnosu na ulazne vrijednosti na $p < 0,05$

Tablica 7: Rezultati analize eluata crvenog mulja te otpadnog mulja nastalog pročišćavanjem rudničke otpadne vode (Otpadni mulj 1) i otpadne vode od pranja brodova (Otpadni mulj 2) i granične vrijednosti pokazatelja za eluat otpada koji se smije odložiti na odlagalište inertnog otpada.

Pokazatelj	Crveni mulj	Otpadni mulj 1	Otpadni mulj 2	Granična vrijednost
pH	9,08	7,88	7,34	-
V (mg dm ⁻³)	0,014	0,023	0,027	-
Cr (mg dm ⁻³)	0,031	0,109	0,181*	0,5
Mn (mg dm ⁻³)	0,024	0,111*	0,122*	-
Fe (mg dm ⁻³)	0,112	0,227*	0,318*	-
Ni (mg dm ⁻³)	0,003	0,027	0,33	0,4
Cu (mg dm ⁻³)	0,003	0,413*	1,247*	2
Zn (mg dm ⁻³)	0,005	0,211*	1,651*	4
Pb (mg dm ⁻³)	0,001	0,007	0,031*	0,5

* statistički značajno niže u odnosu na ulazne vrijednosti na $p < 0,05$

za uklanjanje boje i teških metala iz otpadne vode od pranja brodova.

Kao što je vidljivo iz **tablice 6**, otpadne vode od pranja brodova su karakterizirane visokim vrijednostima boje, mutnoće i suspendirane tvari (UST), a koncentracije teških metala su prelazile granične vrijednosti od 2,1 (olovo) do 116 puta (bakar). Kako je prikazano u radu Gerić et al (2015.) visoke vrijednosti teških metala i organskih pokazatelja su rezultirale značajnim toksičnim učinkom ovih voda na humane stanice koji se očitovao u statistički značajnom smanjenju preživljenja stanica, povećanom broju mikronukleusa te parametara komet testa u odnosu na negativnu kontrolu.

Nakon prvog ciklusa obrade otpadnim crvenim muljem vrijednosti svih mjerenih pokazatelja su značajno spuštene ispod graničnih propisanih za ispust u okoliš, a stupanj uklanjanja svih pokazatelja je bio veći od 99%. U petom ciklusu pročišćavanja uklonjeno je 99,73% boje,

99,30% mutnoće, 99,17% UST, 94,93% Cr, 99,02% Fe, 99,68% Cu, 99,60% Zn i 91,12% Pb. Dobiven je bistar efluent, bez boje i mirisa. Nakon šestog ciklusa (rezultati nisu prikazani) koncentracija bakra ($0,437 \text{ mg dm}^{-3}$) u izlaznom efluentu se približila graničnoj vrijednosti od $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ te je stoga potvrđeno da je s istom dozom otpadnog mulja moguće izvršiti pet uzastopnih ciklusa pročišćavanja otpadne vode do zadovoljavajućih vrijednosti za ispust u okoliš.

Prethodnim istraživanjima je potvrđeno da sulfatom kiselinom aktivirani crveni mulj ima visok sorpcijski/koagulacijski kapacitet za uklanjanje boje i teških metala iz otpadnih voda visoko opterećenih bojama protiv obraštaja kako u laboratorijskim uvjetima (Oreščanin et al., 2001., 2002.) tako i u pilot postrojenju i industrijskom uređaju (Oreščanin, 2003.; Oreščanin et al., 2003.b). U laboratorijskim uvjetima uklonjeno je oko 98% bakra te preko 99% cinka i olova iz otpadnih voda, a s istom

dozom crvenog mulja provedeno je pet uzastopnih ciklusa pročišćavanja. U industrijskom uređaju uklanjanje sva tri elementa nakon petog uzastopnog ciklusa obrade bilo je preko 99% (Oreščanin et al., 2003.b).

3.4. Analiza eluata mulja

Analizom eluata otpadnog mulja utvrđeno je smanjenje pH vrijednosti te lagani porast koncentracija teških metala u odnosu na eluat crvenog mulja (tablica 7). Međutim, te su vrijednosti u oba uzorka otpadnog mulja bile značajno niže u odnosu na granične propisane za mulj koji se smije odložiti na odlagalište inertnog otpada. Prethodnim istraživanjem je dokazano da eluat otpadnog mulja nastao pročišćavanjem otpadne vode iz prališta brodova aktiviranim crvenim muljem ne izaziva toksični učinak kako na bakterijskim test sustavima tako ni na ljudskim stanicama (Oreščanin et al., 2003.a; Oreščanin et al., 2004.). Obzirom da se radi o sličnim koncentracijama kao i u spomenutom radu, moguće je preliminarno zaključiti da spomenuti otpadni mulj u slučaju kontakta s atmosferijama neće izazvati toksični učinak. Međutim, za donošenje konačnog zaključka potrebno je izvršiti njegovu detaljnu fizikalno-kemijsku i toksikološku karakterizaciju, pri čemu je potrebno koristiti bar jedan biljni test sustav.

4. ZAKLJUČCI

Rezultati provedenog laboratorijskog istraživanja su potvrdili mogućnost višestruke primjene crvenog mulja za obradu otpadne vode iz različitih sektora (kisele rudničke otpadne vode, otpadne vode iz prališta brodova). Sva tri otpadna produkta u svom izvornom obliku predstavljaju potencijalnu opasnost za prirodu i okoliš te posljedično i za ljudsko zdravlje. Međutim, miješanje rudničke vode i crvenog mulja pri optimalnim uvjetima dovodi do neutralizacije oba otpadna produkta te do uklanjanja teških metala iz otpadne vode ispod graničnih vrijednosti, čime se značajno smanjuje njen toksični učinak. Štoviše, zaostali otpadni mulj predstavlja vrlo aktivan koagulant pogodan za uklanjanje boje i teških metala iz otpadnih voda koje nastaju na pralištima brodova. Preliminarni rezultati su potvrdili da se s jednom dozom mulja može izvršiti pet uzastopnih ciklusa obrade otpadne vode do zadovoljavajućih vrijednosti za ispušt u okoliš. Analizom eluata je potvrđeno da nastali otpadni mulj ne predstavlja potencijalnu opasnost za okoliš. Iz navedenog je moguće zaključiti da se teški metali čvrsto vežu za mineralne faze crvenog mulja te ne predstavljaju opasnost za okoliš. Međutim, konačni zaključak se može donijeti tek nakon provedbe toksikoloških ispitivanja uključujući vrlo osjetljive biljne test sustave. ■

LITERATURA

- Bhatnagar A.; Vilar VJ.; Botelho CM.; Boaventura, RA. (2011.): A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology*, 32(3-4), 231-249.
- Barbarić-Mikočević Z.; Oreščanin V.; Bolanča Z.; Lulić S.; Rožić, M. (2004.): Heavy metals in the products of deinking flotation of digital offset prints. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(1-12), 2883-2895.
- Fytas, K. (2010.): Use of permeable reactive barriers to treat acid mine effluents, *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 24(3), 206-2015.
- Gerić M.; Gajski G.; Oreščanin V.; Kollar R.; Franekić J.; Garaj-Vrhovac, V. (2015.): Toxicological assessment and management options for boat pressure-washing wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 164 – 170.
- Gorgievski M.; Božić D.; Stanković V.; Bogdanović, G. (2009.): Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine "Cerovo". *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 716-721.
- Johnson D.B.; Hallberg, K.B. (2005.): Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.
- Korać M.; Kamberović, Z. (2006.): Characterization of wastewater streams from Bor Site. 4th Balkan Conference on Metallurgy, Zlatibor, Serbia, September 27-29, 411-421.
- Oreščanin V.; Nađ K.; Valković V.; Mikulić N.; Meštović, O. (2001.): Red mud and waste base: raw materials for coagulant production. *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 19(3), 419-428.
- Oreščanin V.; Tibljaš D.; Valković, V. (2002.): A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 20(2), 233-245.
- Oreščanin, V. (2003.): Mineraloška, kemijska i toksikološka svojstva koagulanta proizvedenog korištenjem crvenog mulja i otpadne lužine kao sirovina. Doktorska disertacija. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno matematički fakultet, 129 str.
- Oreščanin V.; Durgo K., Franekić Čolić J., Nađ K.; Valković, V. (2003.a.): Physical, chemical, and genotoxic properties of waste mud by-product of waste water treatment. *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 21(1), 123-132.
- Oreščanin V.; Nađ K.; Kukec L.; Gajski A., Sudac, D.; Valković, V. (2003.b.): Trace element analysis of water and sediment before/after passing a waste water treatment plant. *Journal of Trace Microprobe Techniques*, 21(2), 325-334.
- Oreščanin V.; Kopjar N.; Durgo K.; Garaj Vrhovac V.; Franekić Čolić J.; Ramić S.; Nađ K.; Valković, V. (2004.): Toxicological characterization of the new water cleaning product and its waste by-product. *Journal*

- of *Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(5), 1277-1290.
- Oreščanin V., Nađ K., Mikelić L., Mikulić N., Lulić, S. (2006.): Utilization of Bauxite Slag for the Purification of Industrial Waste Waters. *Process Safety and Environmental Protection - Part B*, 84(B4), 265-269.
- Oreščanin V., Kollar, R. (2012.): A combined CaO/ electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(8), 1186-1191.
- Oreščanin, V. (2015.): Obrada otpadnih voda iz proizvodnje tiskanih pločica pomoću crvenog mulja i ozona. *Hrvatske vode*, 23(93), 191-200.
- Paradis M.; Duchesne J.; Lamontagne A.; Isabel, D. (2006.): Using red mud bauxite for the neutralization of acid mine tailings: a column leaching test. *Canadian Geotechnical Journal*, 43(11), 1167-1179.
- Pavlović J.; Stopić S.; Friedrich, B.; Kamberović, Z. (2007.): Selective removal of heavy metals from metal-bearing wastewater in a cascade line reactor. *Environmental Science nad Pollution Resersearch*, 14(7), 518-522.
- Radić S., Vujčić V.; Cvetković Ž.; Cvjetko P.; Oreščanin, V. (2014.): The efficiency of combined CaO/ electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity. *Science of the total environment*, 466-467, 84-89.
- Rubinos D., Díaz-Fierros F., Barral, M.T. (2011.): Neutralization and Decontamination of Acid Leachates using Bauxite Red Mud. – In: Rüde, R. T., Freund, A. & Wolkersdorfer, Ch.: *Mine Water – Managing the Challenges*. – p. 441 – 445; Aachen, Germany.
- Sutar H., Mishra SC.; Sahoo, SK. Progress of Red Mud Utilization: An Overview. Chakraverty AP., Maharana, HS. (2014.): *American Chemical Science Journal*, 4(3): 255-279.

Treatment of Acidic Mine Effluents and Wastewater from Ship Cleaning Facilities by Application of Red Mud

Abstract. The paper presents a procedure for treating acidic effluent generated during the exploitation and processing of copper ore at the Bor mining complex (Bor-Krivelj-Cerovo) by application of red mud, a waste by-product of the alumina production process at the now-defunct alumina plant in Obrovac, and the application of the generated waste mud to treating wastewater from ship cleaning facilities. The characterisation of wastewater and red mud was carried out, resulting in the determination of optimal conditions for the removal of key indicators from wastewater. The acidic mine wastewater is characterised by a low pH value (3.21), high sulfate concentration (10,830 mg dm⁻³), high values of iron (921 mg dm⁻³), manganese (107 mg dm⁻³), copper (92 mg dm⁻³) and zinc (59 mg dm⁻³), whereas the key pollutants in the wastewater from ship cleaning facilities include copper (34 mg dm⁻³), zinc (59 mg dm⁻³) and paint (11470 PtCo). Considering a high neutralisation and adsorption capacity of red mud, its mixing with mine drainage wastewater in optimal ratios leads to the neutralisation of both waste by-products and the removal of heavy metals from wastewater to below their limit values. Under the optimal removal conditions (pH = 8; contact time = 15 minutes), more than 99.9% of Cr, Mn, Fe, Cu and Zn as well as 65.5% of sulfates were removed. The remaining waste mud can be reused in the treatment of wastewater from ship cleaning facilities which has a high load of anti-fouling paint. A single mud dosage is sufficient for five treatment cycles and has a key indicator removal efficiency rate of over 99%.

Key words: red mud, acid mine drainage, wastewater from ship cleaning facilities, wastewater treatment

Behandlung von sauren Abwässern aus dem Bergbau und der Schiffswaschanlage mit Rotschlamm

Zusammenfassung. Im Beitrag werden ein Verfahren zur Behandlung von sauren, bei der Kupfergewinnung und -verarbeitung im Kupferbergbaukomplex Bor-Krivalj-Cerovo anfallenden Abwässern mit Rotschlamm, Abfallprodukt aus der Tonerdegewinnung in der ehemaligen Tonerdefabrik Obrovac, und die Verwendung von Abfallschlamm in der Behandlung von Abwässern aus Schiffswaschanlagen dargestellt. Die Charakteristika von Abwasser und Rotschlamm sind beschrieben und die optimalen Bedingungen für die Abwasserreinigung bestimmt. Das Bergbauabwasser ist durch niedrigen pH-Wert (3,21), hohen Sulfat- (10830 mg dm⁻³), Eisen- (921 mg dm⁻³), Mangan- (107 mg dm⁻³), Kupfer- (92 mg dm⁻³) und Zinkgehalt (59 mg dm⁻³) charakterisiert, während im Abwasser aus Schiffswaschanlagen Kupfer (34 mg dm⁻³), Zink (59 mg dm⁻³) und Farbe (11470 PtCo) die wichtigsten Schmutzstoffe sind. Dank der hohen Neutralisierungs- und Sorptionskapazität des Rotschlammes führt das Vermischen vom Rotschlamm mit Bergbauabwasser in einem optimalen Verhältnis zur Neutralisierung beider Abfallprodukte und Entfernung von Schwermetallen aus dem Abwasser, so dass die Konzentrationen unter dem Grenzwert liegen. Bei der optimalen Verhältnis (pH-Wert = 8; Kontaktzeit = 15 Minuten) wurde mehr als 99,9% Cr, Mn, Fe, Cu und Zn sowie 65,5% Sulfat entfernt. Der Restschlamm kann zur Reinigung vom in Schiffswaschanlagen anfallenden und mit Antifoulingfarben stark belasteten Abwasser wiederverwendet werden. Eine Schlamm dosis reicht für fünf Reinigungszyklen, womit über 99% der wichtigsten Schadstoffe entfernt wird.

Schlüsselwörter: Rotschlamm, saures Bergbauwasser, Abwasser aus Schiffswaschanlage, Abwasserbehandlung