

Употреба црвеног муља као сорбента катјона тешких метала

Славко Смиљанић

Сажетак: Црвени муљ је главни нуспродукт који настаје у производњи глинице по Бајеровом поступку. То је високо алкална суспензија - циглацрвене боје, хетерогеног хемијског и минералошког састава. Основни елементи у црвеном муљу су: Fe, Al, Si, Ti, Na и Ca и они чине око 90% масе муља. Осим главних елемената, у муљу се може наћи и већи број других елемената, присутних у минорним количинама. Већина елемената је у форми оксида и хидроксида у различитим минералима. Са непрестаним растом потреба за алуминијумом непрекидно се повећава количина емитованог црвеног муља. Годишња количина глобално произведеног црвеног муља већ се процењује на 200 милиона тона, уз претпоставку даљег раста. Висока производња и тек минимална и спорадична употреба црвеног муља условили су стварање великих залиха одложеног црвеног муља, тако да се глобална количина депонованог црвеног муља процењује на више од пет милијарди тона. Одлагање црвеног муља, осим финансијских трошкова, носи са собом и одређене ризике за животну средину. Због тога је безбедно одлагање црвеног муља главни циљ свих произвођача глинице. Како би се смањила депонована количина црвеног муља и на тај начин смањили и ризици и трошкови, улажу се напори у изналажење поступака за његову валоризацију.

Цитирање: Смиљанић С (2023) Употреба црвеног муља као сорбента катјона тешких метала. У: Илић П, Говедар З, Пржуљ Н (уредници) Животна средина. Академија наука и умјетности Републике Српске, Бања Лука, Монографија LV:403–447

Cite as: Smiljanić S (2023) Using red mud as a sorbent for heavy metal cations. In: Ilić P, Govedar Z, Pržulj N (eds) Environment. Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Banja Luka, Monograph LV:403–447

Показано је да се црвени муљ може успешно користити у многим областима, као што су: грађевинарство, металургија, хемијска индустрија, заштита животне средине, пољопривреда и др. Анализирајући патенте везане за употребу црвеног муља, уочава се да се 12% патената односи на третман отпадних вода и отпада.

Хетерогени састав црвеног муља указује на могућност његове примене као композитног сорбента. Примена црвеног муља као јефтиног сорбента је често испитивана и добијени су повољни резултати у сорпцији метала и металоида, радионуклида, фосфата, нитрата, флуорида, боја, фенола и др. Да би се повећао сорпциони капацитет црвеног муља и добио еколошки прихватљивији сорбент, примењују се различите технике третмана. Овим поступцима могу се модификовати физичко-хемијска својства, што може довести до промене хемијског и минералног састава, алкалитета, специфичне површине и порозности, промене броја активних сорпционих места, а може се променити и његово површинско наелектрисање. Модификације црвеног муља ради уклањања различитих врста полутаната показале су обећавајуће резултате.

Многа испитивања су показала да се црвени муљ може употребити као ефикасан и јефтин сорбент за издвајање катјона тешких метала из раствора: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{6+} и за третман отпадних вода и процедурних вода са депонија и из рудника. Приликом уклањања тешких метала из раствора помоћу црвеног муља дешавају се различити феномени преноса масе: физичка и хемијска адсорпција, површинска преципитација, копреципитација, преципитација, јонска измена, комплексирање, хидратација, растварање и др.

Упркос многобројним могућностима примене и бенефитима који из тога произлазе, још немамо значајну употребу црвеног муља.

Кључне ријечи: Црвени муљ, Бајеров процес, валоризација црвеног муља, активација црвеног муља, тешки метали, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} , сорпција, адсорпција, преципитација, копреципитација, површинска преципитација, комплексирање, јонска измена, рН, pH_{PZC} , доза сорбента, контактено време, коегзистентни јони, третман отпадних вода, третман процедурних вода, ефикасност сорпције, капацитет сорпције

12.1. Увод

Црвени муљ је алкална суспензија која настаје приликом производње глинице по Бајеровом поступку. Услед велике потражње за алуминијумом, количина емитованог црвеног муља свакодневно се увећава. Укупна количина црвеног муља одложеног у животну средину процењује се на око пет милијарди тона. Одлагање црвеног муља у животну средину представља потенцијалну опасност услед високог алкалитета, могућег излуживања тешких метала и радионуклида и разношења алкалне прашине. Осим тога, депоновање црвеног муља је и скуп процес.

Да би се смањила количина одложеног црвеног муља, а на тај начин и ризици за животну средину и трошкови депоновања, проучавају се могућности његове употребе. Спектар апликација обухвата различите примене у грађевинарству и производњи грађевинских материјала, металургији, хемијској индустрији, заштити животне средине, пољопривреди и катализи. Све ово указује на чињеницу да би црвени муљ требало посматрати као вредан нуспродукт, а не као отпадни материјал. Међу могућностима употребе црвеног муља јесте његова примена као јефтиног композитног сорбента за третман отпадних вода.

Тешки метали су велики загађивачи животне средине. Они доспевају у животну средину углавном из неконтролисаног одлагања отпада и испуштања отпадних вода. Тешки метали нису биоразградиви, улазе у ланац исхране и могу се акумулирати у ткивима. Већина тешких метала при високим концентрацијама делује токсично на живи свет. Због тога их је потребно уклонити из токова отпада пре испуштања у животну средину. Да би се снизили трошкови третмана отпадних токова, настоје се развити алтернативни поступци третмана. Један од таквих поступака је процес сорпције. Овај поступак је лак за извођење, не захтева скупу опрему, даје задовољавајућу ефикасност, а као погодни сорбенти могу се користити и нуспродукти или отпади из различитих производних делатности.

У овом поглављу размотрене су могућности употребе црвеног муља са различитих локалитета као јефтиног и ефикасног сорбента за уклањање катјона тешких метала (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cr^{6+}) из водених раствора и отпадних вода. Анализирани су утицај различитих процесних параметара (рН, доза сорбента, време контакта, иницијална концентрација метала, присуство коегзистентних јона...) и врсте сорбента на ефикасност сорпције, а разматрани су и механизми уклањања тешких метала. Циљ је заинтересовати научну и стручну јавност за истраживања овог нуспроизвода да би се пронашли нови одрживи поступци за његову валоризацију.

12.2. Црвени муљ

Црвени муљ је главни нуспродукт који настаје приликом производње глинице по Бајеровом поступку. Представља смешу нерастворних једињења оригинално присутних у бокситу и једињења формираних током Бајеровог процеса. То је ситнозрни, високо алкални тиксотропни материјал, хетерогеног састава, у стању суспензије, циглацрвене боје која потиче од високог садржаја гвожђа.

Уобичајени термини у стручној литератури који се користе за овај нуспродукт су црвени муљ (*Red mud*) и бокситни остатак (*Bauxite residue*). Типичан изглед црвеног муља у стању суспензије, исталоженом стању и чврстом стању дат је на Сл. 12.1.



Сл. 12.1. Типични изглед црвеног муља у стању суспензије (лево), након таложења (у средини) и у чврстом стању (десно)

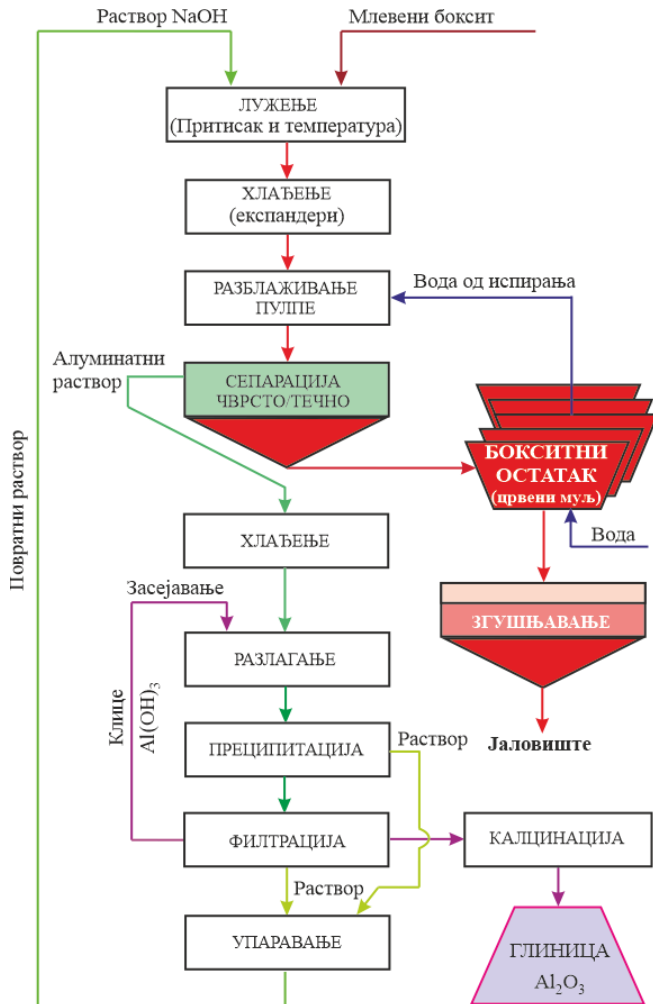
Fig. 12.1. Typical appearance of red mud in suspension (left) and solid (right)

12.2.1. Боксит

Боксити су најважнија сировина за добијање глинице и алуминијума (Archambo and Kawatra 2020). По хемијском саставу, боксит је сложена поликомпонентна сировина богата хидратисаним алуминијум-оксидам. Садржај алуминијум-оксида и хидроксида у бокситу је у опсегу између 45% и 65% (Смиљанић и сар. 2015а). Алуминијум је у бокситима доминантно присутан у једном од три главна минерала: 1) гипсит ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), 2) бемит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) и 3) диаспор ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), који дефинишу тип руде и који су кристалографски различити (Archambo and Kawatra 2020).

12.2.2. Бајеров процес

Хемијска и физичка својства црвеног муља зависе од природе боксита и утицаја Бајеровог процеса на њега. Бајеров процес је разрадио аустро-угарски хемичар Карл Јозеф Бајер (Carl Josef Bayer, 1847–1904. године) у периоду 1887-1892. године (Bayer 1887, 1892). Упрошћена шема Бајеровог процеса приказана је на Сл. 12.2.

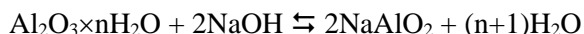


Сл. 12.2. Упрошћена шема Бајеровог процеса (Смиљанић и сар. 2017а)
 Fig. 12.2. Simplified schematic of Bayer process (Smiljanić et al. 2017a)

Суштина Бајеровог поступка своди се на третирање полазне сировине концентрованим раствором NaOH (на повишеној температури и притиску), с

циљем превођења алуминијума из алуминијум-оксида у натријум-алуминат, који је растворан у води. Бајеров поступак је затворени циклус у односу на циркулацију раствора, чију суштину карактерише повратна реакција:

Хидратисани алуминијум оксид + NaOH \rightleftharpoons раствор натријум-алумината



При лужењу боксита равнотежа наведене реакције померена је са лева на десно, а при разлагању алуминатног раствора равнотежа је померена са десна на лево. Пулпа се после лужења прво хлади у експандерима, а потом разблажује водом од испирања црвеног муља. Разблажена пулпа упућује се на одвајање црвеног муља од алуминатног раствора. Одвојени црвени муљ вишестепено се испира водом, а потом се депонује на јаловиште.

12.2.3. Глобална емисија црвеног муља

Количина насталог црвеног муља по тони произведене глинице варира у зависности од типа употребљеног боксита и процесних услова и креће се од 0,3 тоне за висококвалитетне боксите до 2,5 тоне за боксите ниског квалитета (Wang et al. 2008; Archambo and Kawatra 2020; Qi 2021), а количина од 1,5 тоне може се узети као просек (Power et al. 2011; Agrawal and Dhawan 2021). Глобална процена кумулативног раста количине и годишње емисије црвеног муља од 1900. до 2018. године приказана је на Сл. 12.3.



Сл. 12.3. Глобална годишња производња и кумулативна количина црвеног муља између 1900. и 2018. године (Xue et al. 2019; IAI 2020)

Fig. 12.3. Global annual production and cumulative inventory of bauxite residue between 1900 and 2018 (Xue et al. 2019; IAI 2020)

Процењена стопа емисије црвеног муља за 2018. годину износила је око 200 милиона тона (Хуе et al. 2019), а глобална количина депонованог црвеног муља у 2020. години процењена је на преко пет милијарди тона (Qi 2021), уз претпоставку даљег глобално повећања.

12.3. Својства и састав црвеног муља

Црвени муљ је ситнозрна, хетерогена, снажно алкална суспензија, са разноврсним минералшким и хемијским саставом. Одликују га висока рН вредност и електропроводљивост, висок садржај соли и висока густина. Садржај чврсте материје у црвеном муљу креће се 20–80% мас., зависно од поступка одлагања, а у просеку садржи око 70% мас. кристалне фазе и 30% мас. аморфне фазе (Gräfe et al. 2011; Gräfe and Klauber 2011, Смиљанић и сар. 2016, 2017б).

Приликом употребе и управљања црвеним муљем морају се познавати његова физичко-хемијска својства. Типичне вредности за физичко-хемијска својства црвеног муља наведене су у Таб. 12.1. Да би се смањио негативан утицај црвеног муља, потребно је његова својства кориговати на прихватљив ниво (циљне вредности у Таб. 12.1).

Таб. 12.1. Физичко-хемијска својстава (просек и опсег) сировог црвеног муља (Gräfe et al. 2011; Gräfe and Klauber 2011)

Tab. 12.1. Physicochemical properties (average and range) of raw red mud (Gräfe et al. 2011; Gräfe and Klauber 2011)

Својство	Просек	Ст. дев.	Макс.	Мин.	n	Циљна вредност	Јединица
pH	11,3	1,0	12,8	9,2	44	5,6–8,9	-
EC	7,4	6,0	28,4	1,4	46	4	mS/cm
[Na ⁺]	101,4	81,6	225,8	8,9	9	< 7	mmol _e /l
SAR	307,2	233,1	673	31,5	10	< 7	-
ESP	68,9	19,6	91	32,1	10	< 9,5	-
ANC (pH 7,0)	0,94	0,3	1,64	0,68	13	-	-
ANC (pH 5,5)	4,56	-	-	-	1	-	-
PZC	6,9	1	8,25	5,1	11	-	-
Густина	2,5	0,7	3,5	1,6	13	< 1,6	g/cm ³
SSA	32,7	12,2	58,0	10,1	30	-	m ² /g

Ст. дев. = стандардна девијација популације (n); n = величина популације из које је израчунат просек; [Na⁺] = концентрација Na⁺ у раствору изражена као mmol наелектрисања по литру (mmol⁺ l⁻¹); SAR = степен адсорпције натријума; ESP = проценат измењивог натријума; ANC (pH = 7,0) = неутрализациони капацитет нормализован на масу црвеног муља до pH 7 коришћењем јаке киселине; ANC (pH = 5,5) =

неутрализациони капацитет нормализован на масу црвеног муља до рН 5,5 коришћењем јаке киселине; SSA = специфична површина ($m^2 g^{-1}$); PZC = тачка нултог наелектрисања

Хемијске карактеристике црвеног муља и његовог раствора варирају у зависности од класе текстуре, што указује да метод одлагања и старење снажно утичу на физичко-хемијске карактеристике депонованих муљева, па и на њихов алкалитет (Смиљанић и сар. 2017а, 2017б; Smičiklas et al. 2021). Осим тога, и физички параметри, као што су расподела величине честица, специфична површина и густина, значајни су за разумевање његове реактивности.

Хемијски и минералoшки састав црвеног муља широм света разликује се у зависности од полазног боксита и услова који владају при његовом лужењу. Основни елементи у црвеном муљу су: Fe, Al, Si, Ti, Na, Ca и на њих отпада око 90% масе муља. Осим главних елемената у црвеном муљу се може наћи и велики број других елемената, присутних у минорним количинама. Већина елемената присутна је у форми оксида и хидроксида у различитим минералима. У црвеном муљу се може наћи и преко 20 минерала (Wang et al. 2008; Power et al. 2011; Klauber et al. 2011; Gräfe et al. 2011; Смиљанић 2013; Смиљанић и сар. 2016; Wang et al. 2019; Das and Mohanty 2019; Archambo and Kawarta 2020; Agrawal and Dhawan 2021). У Таб. 12.2. и 12.3. дати су просечни опсежи за главне елементе и минерале у црвеном муљу.

Таб. 12.2. Типични опсег за главне елементе присутне у црвеном муљу

Tab. 12.2. Typical range for major elements present in red mud

Елемент (n)	Fe ₂ O ₃ (63)	Al ₂ O ₃ (62)	SiO ₂ (63)	TiO ₂ (61)	CaO (76)	Na ₂ O (78)	LOI (46)
Садржај, Avg ± std ^b (Gräfe et al. 2011, 2009)	40,9 ± 15,6	16,3 ± 6,4	9,6 ± 6,7	8,8 ± 4,4	8,6 ± 9,4	4,5 ± 3,3	10,0 ± 2,8

n – број узорака; Avg ± std – просек ± стандардна девијација популације (n)

Таб. 12.3. Типични опсег за главне минерале присутне у црвеном муљу
(Смиљанић и сар. 2017а)

Tab. 12.3. Typical range for major minerals present in red mud (Smiljanić et al. 2017a)

Минерал	Формула	Садржај Просек (IAI 2015)
Хематит	α-Fe ₂ O ₃	10-30
Гетит	α-FeOOH	10-30
Магнетит	Fe ₃ O ₄	0-8
Бемит	γ-AlOOH	0-20
Гипсит	γ-Al(OH) ₃	0-5

Диаспор	$\alpha\text{-AlOOH}$	0-5
Содалит	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot [2\text{NaOH}, \text{Na}_2\text{SO}_4]^1$	4-40
Канкринит	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2[\text{CaCO}_3] \cdot 0[\text{H}_2\text{O}]^2$	0-50
Кварц	SiO_2	3-20
Каолинит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0-5
Рутил	TiO_2	2-15
Анатас	TiO_2	2-15
Перовскит	$\text{CaTi}^{\text{IV}}\text{O}_3$	0-12
Илменит	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_3$	-
Калцит	CaCO_3	2-20
Вевелит	CaC_2O_4^3	-
ТЦА	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	-
Хидро-калумит	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-
Давсонит	$\text{NaAl}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$	0-50
Остали:		
Илит	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{O}]$	-
Мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$	0-15
Спинел и други	MgAl_2O_4	-

¹ Содалит може бити хидратисан са 0–6 молекула воде; ² канкринит може бити хидратисан са 0–2 молекула воде у зависности од присутних јона у јонској решетки: 0 за: 0 за $2 \times \text{CaCO}_3$, 1 за $2 \times \text{NaOH}$ и 2 за Na_2SO_4 ; ³ вевелит је такође познат као калцијум оксалат.

Болдирани називи минерала односе се на минерале који су синтетизовани током Бајеровог процеса.

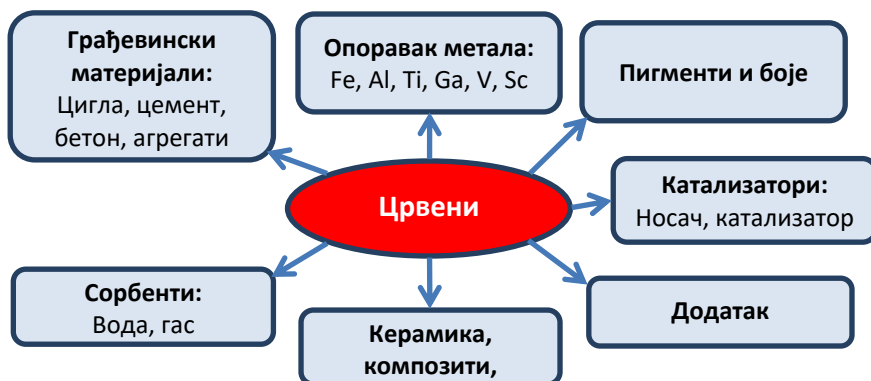
Након прераде боксита, у црвеном муљу заостају нерастворљиви минерали из руде, а појављују се и нове минералне фракције настале у процесу лужења, десиликације и сепарације (Бајерове процесне материје, *Bayeur process characteristic solids*, BPCSs).

12.4. Употреба црвеног муља

Могућности употребе црвеног муља су разноврсне, што иде у прилог мишљењу да га треба сматрати корисним нуспродуктом, а не отпадним материјалом. Показано је да се црвени муљ може успешно користити у многим областима, као што су: грађевинарство, металургија, хемијска индустрија, заштита животне средине, пољопривреда и др. (Wang et al. 2008; Klauber et al. 2011; Liu and Naidu 2014; Pontikes (ed) 2015; Смичиклас и сар. 2015а; Миленковић и сар 2015; Смиљанић и сар. 2015б, 2015ц; Khairul et al. 2019; Rai et al. 2019; Wang et al. 2019; Archambo and Kawarta 2020; Samal 2021;

Silveira et al. 2021; Zinoveev et al. 2021; Qaidi et al. 2022; Agrawal and Dahwan 2022).

Актуелне могућности употребе црвеног муља, које су разматране у већем броју прегледних радова (Paramguru et al. 2004; Wang et al. 2008; Klauber et al. 2011; Samal et al. 2013; Sutar et al. 2014; Khairul et al. 2019; Archambo and Kawarta 2020; Samal 2021; Qaidi et al. 2022), сумиране су на Сл. 12.4.



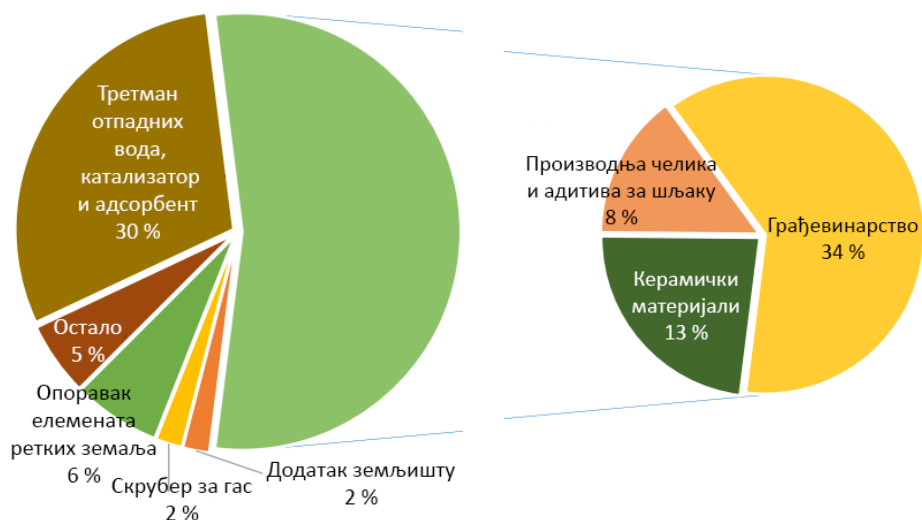
Сл. 12.4. Главне могућности потенцијалне примене црвеног муља (Смиљанић 2013)

Fig. 12.4. The main possibilities of potential application of red mud (Smiljanić 2013)

Клаубер и сарадници анализирали су 734 патента о примени црвеног муља, публикована у периоду од 1964. до 2008. године. Они су коришћење црвеног муља разврстали у три различите области примене, које покривају девет кључних области (*key area*, КА) примене (Klauber et al. 2011):

- I Грађевинска и хемијска примена (КА 1: Нискоградња и високоградња, КА 2: Катализатори и адсорбенти, КА 3: Керамика, пластика, премази и пигменти).
- II Еколошка и агрономска примена (КА 4: Пречишћавање отпадних вода и ефлуената, КА 5: Третман отпадних гасова, КА 6: Примене у пољопривреди).
- III Металуршка примена (КА 7: Опоравак главних метала, КА 8: Адитив за производњу челика и шљаке, КА 9: Опоравак споредних метала).

На Сл. 12.5 приказана је дистрибуција истраживања и патената о употреби црвеног муља у различитим областима за период 1964–2018. године. Уочљиво је да се црвени муљ широко појављује у областима грађевинарства и производње грађевинских материјала, катализе, третмана отпадних вода и као адсорбент (Das and Mohanty 2019; Qaidi et al. 2022).



Сл. 12.5. Укупна употреба црвеног муља за различите примене (патенти и други истраживачки чланци од 1964. до 2018. године (Das and Mohanty 2019; Qaidi et al. 2022)

Fig. 12.5. Overall utilization of red mud for different application (Patents & other research articles from 1964 to 2018) (Das and Mohanty 2019; Qaidi et al. 2022)

Може се уочити да, иако су могућности примене разноврсне, подручја примене могу бити разврстана у неколико основних категорија. Од предложених могућности употребе црвеног муља само неколико техника је нашло примену у пракси, првенствено због економских разлога.

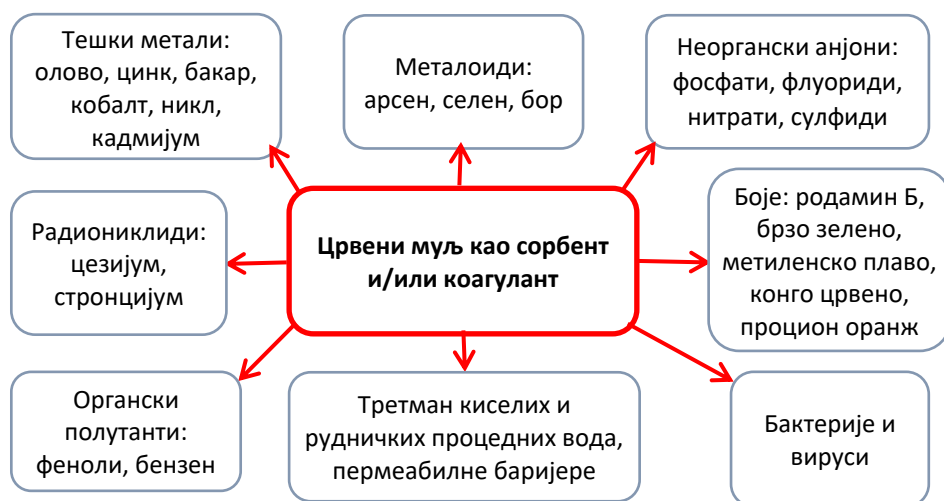
Добар пример одрживе употребе црвеног муља је искуство компаније *Hindalco Industries Ltd.* Као највећи светски произвођач алуминијума, *Hindalco* се обавезао да део природних материјала који се користе у производњи цементног клинкера замени црвеним муљем, са циљем да потроши 2,5 Mt годишње од 4,5 Mt нуспроизвода који се генерише у његове три рафинерије (Qaidi et al. 2022). *Hindalco* је постала прва компанија на свету која је постигла 100% искоришћење црвеног муља, када је њиме заменила 3% природног материјала за производњу цементног клинкера (Hindalco 2022).

Већина истраживања о могућности употребе црвеног муља пажњу усмерава на једну апликацију, тако да и даље заостаје велика количина баласта. Из тог разлога потребни су еколошки прихватљиви и економски одрживи процеси који би у црвеном муљу препознали нову вредност и омогућили његову свеобухватну употребу.

12.5. Употреба црвеног муља у третману отпадних вода

Да би се смањио или елиминисао штетан утицај полутанта у отпадним водама, потребно их је уклонити пре испуштања ефлуента. Међу повољним техникама за уклањање полутаната из отпадних вода је метода сорпције помоћу алтернативних сорбената произведених од различитих отпадних материјала (Bhatnagar and Minocha 2006; Hernandez-Ramirez and Holmes 2008; Bhatnagar and Sillanpää 2010; Ahmaruzzaman 2011; Višekruna et al. 2011; Zhou and Haynes 2011; Singh and Kaushal 2013). С обзиром на то да су ови сорбенти настали од отпада, њихова цена је ниска, па се због тога често називају јефтине сорбенти (*low-cost sorbents*).

Примена црвеног муља као јефтиног сорбента и коагуланта за третман отпадних вода често је испитивана и добијени су повољни резултати у уклањању већег броја полутаната (Wang et al. 2008; Hernandez-Ramirez and Holmes 2008; Bhatnagar and Sillanpää 2010; Ahmaruzzaman 2011; Klauber et al. 2011; Bhatnagar et al. 2011; Zhou and Haynes 2011; Wang et al. 2019; Collin et al. 2020; Liu et al. 2021). Главне могућности примене црвеног муља у третману отпадних вода сумиране су на Сл. 12.6.



Сл. 12.6. Употреба црвеног муља у третману отпадних вода (Смиљанић и сар. 2015а)

Fig. 12.6. Use of red mud in wastewater treatment (Смиљанић и сар. 2015а)

За повећање сорпционог капацитета црвеног муља примењују се различити поступци третмана муља. Овим поступцима могу се модификовати физичко-хемијска својства, што може довести до промене у ефикасности сорпције

(Smiljanić et al. 2010, 2011; Смиљанић 2013; Smičiklas et al. 2014; Смиљанић и сар. 2018; Collin et al. 2020).

12.5.1. Употреба црвеног муља за издвајање катјона тешких метала

Површинска реактивност оксидних минерала у црвеном муљу подстиче (ад)сорпцију и имобилизацију јона тешких метала из водених раствора. Проучавањем научне литературе уочено је да су истраживања усмерена на издвајање различитих јона метала и на различито третирање црвеног муља (испирање, неутрализација, киселински третмани, термички третман/жарење, комбиновани третмани) (Smiljanić et al. 2010, 2011; Bhatnagar et al. 2011; Смиљанић 2013; Smičiklas et al. 2014; Collin et al. 2020). Након сорпције, сорбенти оптерећени тешким металима могу се солидификовати додавањем цемента и адитива, чиме се омогућује њихово безбедно одлагање. У наставку су разматрани неки карактеристични примери употребе црвеног муља у сорпцији катјона тешких метала из водених раствора и отпадних вода.

Нетретирани словачки црвени муљ проучаван је као потенцијални сорбент за уклањање Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Pb^{2+} из водених раствора. Са дозом сорбента од 2 g/l, након 24 h у равнотежавања, постигнуто је релативно високо уклањање тешких метала. Уклањање кадмијума и цинка је углавном приписано површинској преципитација, а бакра и олова преципитацији. TCLP тестови излуживања пре и после сорпције метала показали су да је црвени муљ еколошки прихватљив материјал (Vaclavikova et al. 2005)

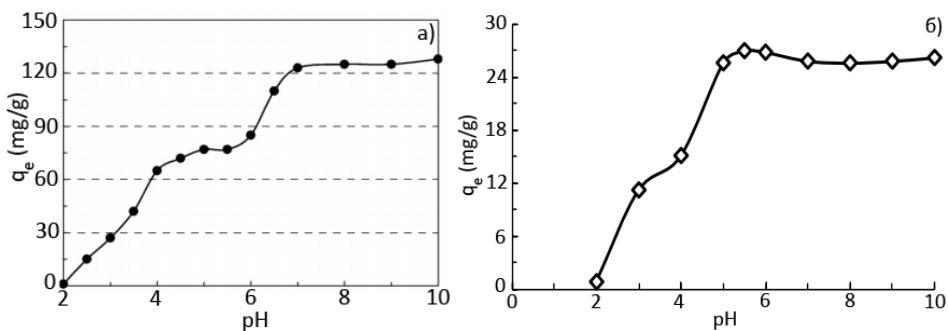
Апак и сарадници су истражили сорпцију јона Pb, Cd и Cu помоћу турског црвеног муља (Etibank Seydisehir Aluminium Plant) и летећег пепела и упоредили својства испраног црвеног муља са киселински и киселинско-термички третираним узорцима. Показано је да ови сорбенти могу послужити као ефикасна и јефтина средства за уклањање тешких метала из воде. Адсорпциони капацитети црвених муљева били су нижи од оних за летећи пепео, при сорпцији истог јона. Примењени третмани, упркос повећању специфичне површине, смањили су ефикасност сорпције јона метала, што је објашњено губитком растворљивих фракција. Селективност према катјонима опадала је у низу: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$ (Apak et al. 1998a).

Сантона и сарадници истражили су сорпцију јона Pb, Cd и Zn на нетретираним (RM_{nt}) и киселински третираном (RM_{a}) италијанском црвеном муљу (Portovesme, Sardinia, Italy) из синтетичких раствора. Показано је да сорпциони капацитет нетретираниог црвеног муља опада у низу: $\text{Zn} \geq \text{Pb} > \text{Cd}$,

и да киселински третман са HCl смањује капацитет сорпције тешких метала за 30%. Резултати истраживања показали су да се црвени муљ може успешно користити за смањење растворљивости и биорасположивости тешких метала у загађеним земљиштима (Santona et al. 2006).

Агравал и сарадници испитали су могућност уклањања Cu^{2+} јона из раствора помоћу летећег пепела (FA), полиметалног морског нодула (*sea nodule residue*, SNR) и црвеног муља (RM). У сврху побољшања ефикасности извршена је киселинска активација морског нодула и црвеног муља разблаженом HCl, док је летећи пепео само испран дестилованом водом. Сорпција бакра повећавала се са повећањем времена, температуре, рН и концентрације сорбента, а смањила са повећањем почетне концентрације бакра. Максимална (ад)сорпција бакра на црвеном муљу била је на рН 5,5. Под оптималним условима ефикасност уклањања јона бакра помоћу црвеног муља била је нижа од ефикасности морског нодула, а мало виша од ефикасности летећег пепела (Agrawal et al. 2004).

Турски црвени муљ (Seydisehir Aluminum Plant, Konya, Turkey), третиран кувањем вишеструко испраног муља у 10% HCl, показао се као успешан сорбент јона Cu и Co из синтетичких водених раствора и загађене речне воде, а примењена техника оцењена је као индустријски примењива и одржива. Ефикасност сорпције повећавала се са повећањем времена, температуре, рН и масе сорбента, а смањила са повећањем почетне концентрације адсорбата (Nadaroglu et al. 2010; Nadaroglu et al. 2012). Ефикасност уклањања металних јона помоћу третираног турског црвеног муља у великој мери зависила је од рН средине (Сл. 12.7).



Сл. 12.7. Ефикасност сорпције јона бакра (а) и кобалта (б) у зависности од иницијалне рН (Nadaroglu et al. 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012)

Fig. 12.7. Removal of copper (a) and cobalt (b) as a function of initial pH (Nadaroglu et al. 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012)

Са повећањем рН вредности раствора повећавају се количине сорбованог бакра и кобалта, а максимална адсорпција постигнута је при иницијалној рН вредности раствора од 5,5 (Сл. 12.8а и 11.8б). Ово се објашњава реакцијама површинског комплексирања које су углавном под утицајем електростатичког привлачења између јона метала и површине сорбента. Када је рН вредност већа од 5,5, јони Cu^{2+} и Co^{2+} могу да почну да преципитирају као $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ због повећања концентрације OH^- јона. Даље повећање рН вредности доводи до преципитације метала и акумулације преципитата на површини црвеног муља, што неповољно утиче на механизам адсорпције (Nadaroglu and Kalkan 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012).

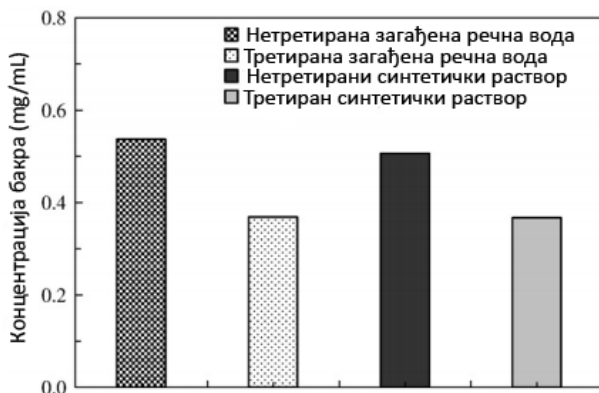
Црвени муљ је композитни сорбент састављен од различитих металних оксида који, када се нађу у воденом раствору, на својој површини развијају наелектрисање услед хидроксилације функционалних група. Површине које поседују високо наелектрисане групе у воденим растворима су веома осетљиве на услове околине, као што је рН. Како се рН водене фазе снижава, површина чврсте фазе обично постаје позитивнија или мање негативна.

Ефикасност сорпције јона бакра и кобалта из раствора повећавала се са повећањем количине сорбента до одређене масе (Nadaroglu et al. 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012). Ово се може приписати повећању броја адсорпционих места и површине, што повећава брзину адсорпције. Међутим, при већим количинама сорбента адсорпциона места на површини сорбента остају незасићена, тако се количина сорбованог бакра по јединици тежине сорбента смањује са повећањем дозе сорбента.

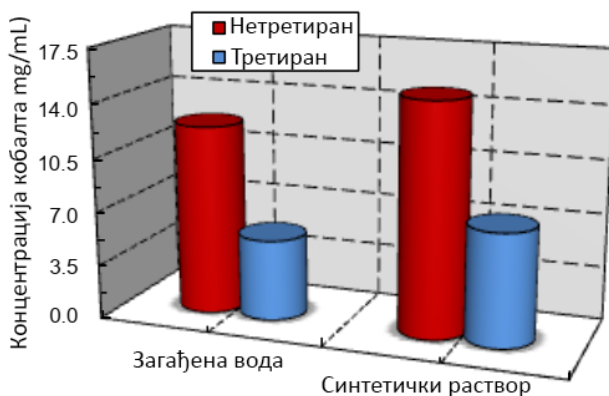
Испитивање утицаја времена контактна на ефикасност сорпције јона бакра и кобалта помоћу активiranог турског муља показало је да се сорпција одвија веома брзо (Nadaroglu et al. 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012). Уклањање јона бакра из раствора рапидно се повећава са временом у првих 30 минута и уклањање се практично завршено за 60 минута (Nadaroglu et al. 2010). Сорпција кобалта била је веома брза на почетку контакта и у првих 15 минута сорбована је највећа количина јона, након чега је сорбована количина кобалта из раствора опадала. Ово се може објаснити чињеницом да је у почетку за адсорпцију био доступан велики број адсорпционих места, док се касније сорпција успорила због исцрпљивања преосталих површинских места и одбојне силе између растворених молекула у маси раствора (Nadaroglu and Kalkan 2012).

Ради испитивања могућности примене сорбента на бази црвеног муља за реалне системе, извршено је третирање загађене речне воде и синтетичких раствора у којима је концентрација јона тешких метала опонашала реално

стање загађене речне воде (Сл. 12.8 и 12.9) (Nadaroglu et al. 2010). Концентрација бакра у узорцима загађене воде и синтетичког раствора након третмана црвеним муљем смањена је са 0,537 на 0,369 mg/ml и са 0,506 на 0,367 mg/ml, респективно (Сл. 12.8), а концентрација кобалта у узорцима загађене воде и синтетичког раствора након третмана црвеним муљем смањена је са 12,307 на 5,256 mg/ml и са 15,104 на 7,307 mg/ml, респективно (Сл. 12.9) (Nadaroglu and Kalkan 2012).



Сл. 12.8. Промена концентрације јона бакра у загађеној води и синтетичком раствору након третмана са црвеним муљем (Nadaroglu et al. 2010)
Fig. 12.8. Variation of copper ions concentration in polluted water and synthetic solution after red mud treating (Nadaroglu et al. 2010)



Сл. 12.9. Промена концентрације јона кобалта у загађеној води и синтетичком раствору након третмана са црвеним муљем (Nadaroglu and Kalkan 2012)
Fig. 12.9. Variation of cobalt ions concentration in polluted water and synthetic solution after red mud treating (Nadaroglu and Kalkan 2012)

Црвени муљеви са различитих локалитета испитивани су као потенцијални сорбенти за уклањање јона никла из водених раствора и отпадних вода (Арак and Ünseren 1987; Zouboulis and Kydros 1993; Lópezet al. 1998; Smiljanić et al. 2010; Hannachi et al. 2010; Smiljanić et al. 2011; Smičiklas et al. 2013; Smiljanić 2013; Smičiklas et al. 2014).

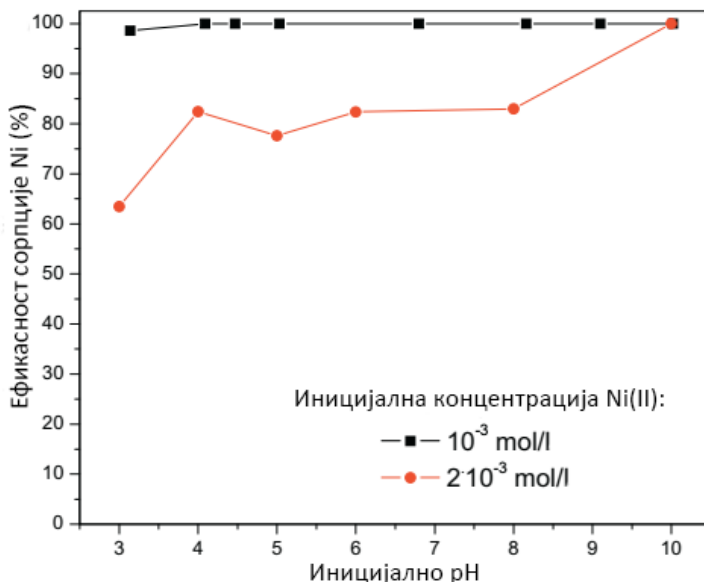
Зоубоулис и Кидрос испитали су потенцијал испраног грчког црвеног муља за уклањање јона никла из разблажених водених раствора. Добијени резултати били су повољни. Утврђено је да је црвени муљ деловао истовремено као алкални регулатор, узрокујући преципитацију никла као нерастворног хидроксида, као адсорбенс формираног никл-хидроксида и као флокулант резултујућих финих честица. Стабилност добијеног муља је била висока, допуштајући његово безбедно одлагање (Zouboulis and Kydros 1993). Због високог садржаја слободне базе, црвени муљ може повисити рН отпадне воде на ниво где се токсични метални хидроксиди лако преципитирају, првобитно у облику fine колоидне дисперзије током процеса који се обично назива *sweeper* флокулација. Додатак црвеног муља у количини од око 5 g/l или више доводи до померања рН према алкалном подручју (рН изнад 8), где се јони никла таложе као нерастворљиви хидроксид. Осим *sweeper* флокулације, хидролизоване јони алуминијума и железа могу изазвати флокулацију помоћу специфичне адсорпције хидролитичких продуката (Zouboulis and Kydros 1993).

Мерење ζ-потенцијала црвеног муља је показало да у присуству јона никла, у рН опсегу између 7 и 9 долази до промене знака ζ-потенцијала. Ова промена знака може се приписати специфичној адсорпцији катјона никл-хидрокси комплекса. Чини се да у овом случају црвени муљ представља адсорбент за растворљиви катјонски никл-хидрокси комплекс, следећи добро дефинисан механизам окарактерисан као површинска преципитација (Zouboulis and Kydros 1993).

Сиров и различито третиран босански црвени муљ (Фабрика глинице „Алумина“ Зворник, Босна и Херцеговина) показао је добра својства у уклањању јона никла из водених раствора (Smiljanić et al. 2010, 2011; Смиљанић 2013; Smičiklas et al. 2013, 2014). Нетретирани црвени муљ из Фабрике глинице „Алумина“ (BRM) показао је високу ефикасност у уклањању јона никла из раствора. Резултати истраживања су показали позитиван утицај високог алкалитета сировог црвеног муља на уклањање Ni^{2+} јона и висок степен имобилизације сорбованог Ni^{2+} јона (Смиљанић 2013; Smičiklas et al. 2013, 2015a).

Утицај иницијалне рН вредности на имобилизацију Ni^{2+} помоћу нетретираних босанског црвеног муља приказан је на Сл. 12.10. Имобилизација Ni^{2+} јона из

раствора почетне концентрације 10^{-3} mol/l је тренутна, док су за вишу концентрацију Ni^{2+} јона (2×10^{-3} mol/l) карактеристична два спорија корака процеса. За више почетне концентрације катјона (2×10^{-3} mol/l) мали раст иницијалне рН са 3 на 4 условио се раст ефикасности сорпције са 64% на 82%. Потом је ефикасност сорпције остала релативно стабилна (~80%) у рН опсегу 4-8 и рапидно се повећава до 100% са даљим повећањем рН до 10 (Smičiklas et al. 2013; Смиљанић 2013).

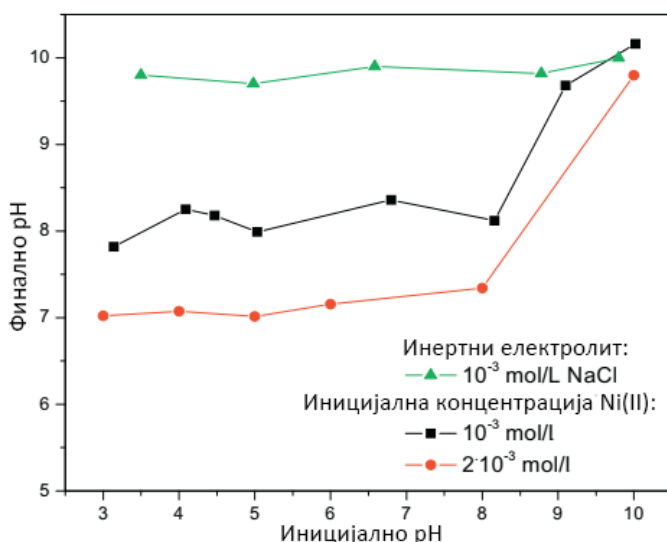


Сл. 12.10. Утицај иницијалне рН вредности на ефикасност сорпције Ni^{2+} помоћу нетретираног босанског црвеног муља (Smičiklas et al. 2013)

Fig. 12.10. The influence of initial pH on Ni^{2+} removal efficiency by nontreated Bosnian red mud (Smičiklas et al. 2013)

Нетретирани босански црвени муљ (BRM) поседовао је висок алкалитет и показао је висок пуферски капацитет. У иницијалном рН опсегу од ~3 до ~8, финалне рН вредности су биле близу 8 или 7 за ниже и више иницијалне концентрације, респективно (Сл. 12.11).

Са повећањем иницијалне рН вредности од 8 до 10 нагло се повећала финална рН вредност. Значајан пад финалне рН вредности, у односу на слепу пробу, био је очигледно резултат уклањања никла из раствора, вероватно помоћу комбинације механизма преципитације и специфичне сорпције катјона. Пошто се преципитација нерастворљивог $\text{Ni}(\text{OH})_2$ одвија при рН изнад 8, главни механизам уклањања катјона из раствора ниже иницијалне концентрације највероватније је преципитација Ni^{2+} јона.



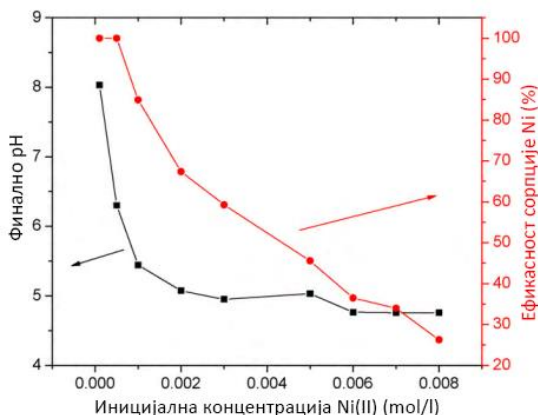
Сл. 12.11. Утицај иницијалне рН вредности на финалну рН вредност након сорпције Ni^{2+} помоћу нетретираног босанског црвеног муља (Smičiklas et al. 2013)

Fig. 12.11. The influence of initial pH on the final pH values after Ni^{2+} sorption by nontreated Bosnian red mud (Smičiklas et al. 2013)

Вишеструко испирање црвеног муља водом може допринети снижењу његовог алкалитета. Темељно испран босански црвени муљ (RBRM) био је и даље економичан сорбент за уклањање Ni^{2+} из водених раствора (Smiljanić et al. 2010). Испитивање утицаја иницијалне рН вредности на ефикасност сорпције Ni^{2+} из раствора концентрације 10^{-3} mol/l, помоћу RBRM сорбента, показало је највећу рН зависност у опсегу 1-3, када је уклањање Ni^{2+} јона порасло, од 3,5% до 87%. Оштро повећање финалне рН вредности указује на висок киселинско неутрализациони капацитет испитиваног узорка RBRM. Област иницијалне рН 4–7 била је окарактерисана стабилном финалном рН вредношћу (~6,5) и релативно стабилном сорпцијом Ni^{2+} јона (90–95%). Даљи пораст иницијалне рН 8–12 био је праћен порастом финалне рН вредности, док је уклањање Ni^{2+} јона било завршено (Smiljanić et al. 2010).

Нижa сорпција метала у киселим медијима може бити повезана са прогресивним растварањем растворљивих компоненти сорбента, или настаје због конкуренције H^+ катјона са Ni^{2+} јонима за расположива сорпциона места на RBRM. Оба ова фактора узрокују повећање рН. Финалне рН вредности на платоу биле су ниже у Ni^{2+} раствору него у инертном електролиту због отпуштања сорбованих H^+ јона, што указује на специфичну сорпцију Ni^{2+} на површини RBRM (Smiljanić et al. 2010).

Иницијална концентрација јона метала снажно је утицала на сорпциону кинетику и равнотежно време. Додатак од 5 g/l RBRM, при иницијалном рН 5, изазвао је 100%-но уклањање из раствора концентрације 10^{-4} - 5×10^{-4} mol/l, док се са даљим повећањем концентрације Ni^{2+} јона до 8×10^{-3} mol/l, ефикасност смањила до 26% (Сл. 12.12). Иако са повећањем иницијалне концентрације никла ефикасност сорпције опада, апсолутни износи уклоњеног јона никла су повећани (Smiljanić et al. 2010).

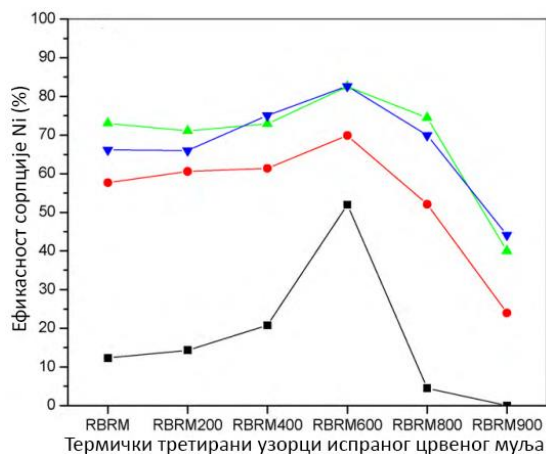


Сл. 12.12. Однос између иницијалне концентрације и ефикасности сорпције Ni^{2+} помоћу испраног босанског црвеног муља (●) и равнотежне рН (■) (Smiljanić et al. 2010)

Fig. 12.12. The relationship between initial cation concentration, Ni^{2+} removal efficiency by rinsed Bosnian red mud (●) and equilibrium solution pH (■) (Smiljanić et al. 2010)

У складу са подацима приказаним на Сл. 12.12, преципитација $\text{Ni}(\text{OH})_2$ може представљати претежан механизам уклањања катјона само за најнижу испитивану почетну концентрацију, где су равнотежне рН вредности раствора биле ~ 8 . Уклањање Ni^{2+} јона из концентрованијих раствора било је пропраћено значајним отпуштањем протона, потврђујући растућу улогу механизма специфичне сорпције катјона код виших концентрација метала (Smiljanić et al. 2010).

Могућност за побољшање сорпционе ефикасности црвеног муља из Фабрике глинице „Алумина“ Зворник била је испитана жарењем спрашеног RBRM узорка у распону 200 – 900°C (Сл. 12.13) и утврђено је да је оптимална температура жарења износила 600°C , услед искључивања воде из фазе гипсита и бајерита, што је довело до повећања порозитета и специфичне површине и до пораста рН вредности те, последично, до пораста ефикасности сорпције (Smiljanić et al. 2010).



Сл. 12.13. Однос између температуре жарења испраног босанског црвеног муља узорка и ефикасности сорпције Ni^{2+} при различитим иницијалним рН вредностима (■ – рН 2, ● – рН 3, ▲ - рН 4 и ▼ - рН 5) (Smiljanić et al. 2010)

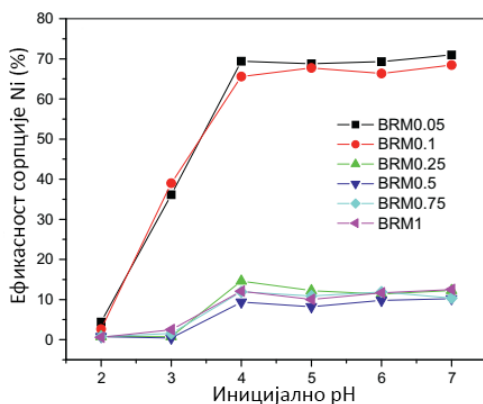
Fig. 12.13. The relationships between temperature treatments of rinsed Bosnian red mud, and Ni^{2+} removal efficiency from the solution of different initial pH (■ – pH 2, ● – pH 3, ▲ - pH 4, and ▼ - pH 5) (Smiljanić et al. 2010)

Иако су све финалне рН вредности након сорпције никла на испраном и термички третираном муљу порасле у односу на иницијалне, рН вредности мерене у дестилованој води биле су више у поређењу са вредностима добијеним након сорпције Ni^{2+} (рН након сорпције је био померен наниже 1–4 рН јединице, зависно од иницијалне рН вредности). Ово указује да су комплекси унутрашње сфере формирани између површинских група и Ni^{2+} јона пропраћени отпуштањем H^+ јона допринели у укупним механизма уклањања за све истраживане сорбенте (Smiljanić et al. 2010).

Утицај рН средине на ефикасност уклањања Ni^{2+} из водених раствора испитана је и на термички третираном (200–900° С) оригиналном црвеном муљу из Фабрике глинице „Алумина“ Зворник. У зависности од примењеног узорка сорбента, ефикасност процеса се рапидно повећала од 0,5–28,9% на 53,8–84,7% са растом иницијалне рН од 2 до 3, а додатни раст рН вредности до 6 није изазвао значајне промене ефикасности (Milenković et al. 2012). Такво понашање може бити повезано са пуферским капацитетом црвеног муља (Smiljanić et al. 2010). Вредности рН измерене после постизања равнотеже најниже су за почетну рН вредност (рН 2) и износиле су око 4, независно од узорка, а за иницијалне рН у опсегу 3–6, финалне рН су биле у опсегу 6–7,5 (Milenković et al. 2012).

Иако термички третмани изазивају физичке и хемијске промене у црвеном муљу, заостали NaOH након лужења боксита делимично покрива разлике између физичко-хемијских особина жарених узорака (Milenković et al. 2012; Smiljanić 2013). Укупне перформансе жарених узорака оригиналног босанског црвеног муља унапређене су у односу на испран црвени муљ.

Црвени муљ из Фабрике глинице „Алумина“ (Зворник, Босна и Херцеговина) размотрен је и као сорбент Ni^{2+} јона из водених раствора након киселинског третмана са HCl. Повећање концентрације киселине током третмана негативно је утицало на уклањање Ni^{2+} јона из раствора (Сл. 12.14). Ефикасност сорпције Ni^{2+} јона помоћу киселински третираних узорака црвеног муља зависила је од почетне рН вредности раствора само у опсегу 2–4. Са даљим растом иницијалне рН од 4 до 7 ефикасност је зависила од примењеног сорбента. Раст почетне рН на 3 резултирао је значајним повећањем ефикасности сорпције за узорке BRM0.05 и BRM0.1 (36% и 39%, респективно). Даљи раст рН на 4 довео је до више сорпције Ni^{2+} помоћу свих третираних узорака, с тим да је за BRM0.05 и BRM0.1 сорбенте ефикасност значајно порасла (69% и 65%), док је ефикасност узорака BRM0.25–BRM1 и даље била ниска (10–13%) (Smičiklas et al. 2014). Са повећањем рН од 2 до 3, финална рН вредност је порасла за све сорбенте, али је и даље била испод 7 и остала је испод 7 са даљим растом иницијалне рН, што елиминише допринос механизма преципитације хидроксида никла у укупном механизму сорпције (Smičiklas et al. 2014).



Сл. 12.14. Утицај иницијалне рН вредности на ефикасност сорпције Ni^{2+} киселински третираним узорцима босанског црвеног муља (иницијална концентрација Ni(II) : 10^{-3} mol/l) (Smičiklas et al. 2014)

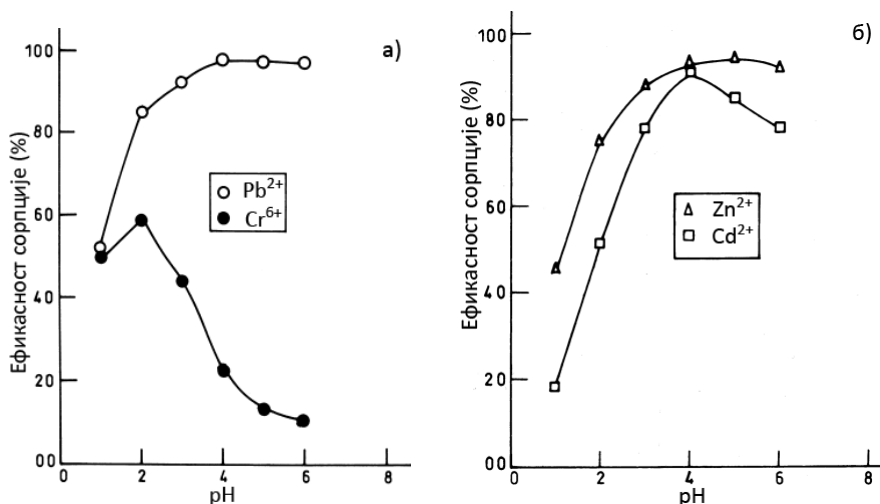
Fig. 12.14. The influence of initial pH on Ni^{2+} sorption efficiency by acid treated Bosnian red mud samples (Initial Ni(II) concentration 10^{-3} mol/l) (Smičiklas et al. 2014)

Ниска сорпција никла у киселој средини повезана је са присуством јона водоника, који изазивају укупно позитивно наелектрисање на површини честица црвеног муља и делују као конкуренти за активна места на површини сорбента. Већи утицај рН у распону 2–4 на перформансе BRM0.05 и BRM0.1 повезан је са присуством содалита и калцита. Парцијално растварање ових фаза при ниском почетном рН изазива и вишу равнотежну рН вредност и већу ефикасност уклањања Ni^{2+} . Равнотежне рН вредности биле су ниже од pH_{PZC} испитиваних сорбената, што указује да је специфична сорпција на позитивно наелектрисаним површинама била једна од оперативних механизма уклањања јона из раствора (Smičiklas et al. 2014). Надаље, поред рН зависно наелектрисане површине карактеристичне за Fe-, Al-, Ti- и Si- носеће оксиде и хидроксиде, содалит показује перманентно негативно наелектрисану површину (Grafe et al. 2011), што може бити још један разлог за знатно ефикаснију сорпцију Ni(II) помоћу BRM0.05 и BRM0.1, јер овај минерал није растворен приликом третирања црвеног муља ниском концентрацијом киселине. Уклањање Ni^{2+} помоћу свих третираних узорака било је мање у поређењу са оним добијеним помоћу сировог црвеног муља (Smiljanić 2013; Smičiklas et al. 2013). Киселински третман концентрованијом киселином условио је губитак главних пуферујућих минерала, содалита и калцита, што се негативно одразило на ефикасност сорпције никла, услед смањења капацитета пуферовања. Узорак BRM0.05 био је ефикаснији у погледу сорпције и стабилности и уједно и еколошки бенигнији од првобитног црвеног муља због ниже алкалности и садржаја водорастворних јона.

Испитивање утицаја иницијалне концентрације никла (у распону 10^{-4} mol/l до 8×10^{-3} mol/l) на ефикасност уклањања помоћу киселински третираних узорака црвеног муља показало је снажну зависност од почетног садржаја никла и од примењеног сорбента (Smičiklas et al. 2014). И у овом случају BRM0.05 је показао најбоље перформансе. BRM0.1 је такође ефикасан у нижем опсегу концентрација, док је нешто нижа ефикасност уочена за више концентрације. Перформансе BRM0.25–BRM1 сорбената су генерално лоше, чак и у случају разблажених Ni^{2+} раствора. Веће количине сорбованих катјона доводе до смањења равнотеже рН, потврђујући ослобађање протона са активних површинских локација и формирање комплекса унутрашње сфере (Smičiklas et al. 2014). Пошто су забележене рН вредности биле испод 8, преципитација никл-хидроксида при употреби киселински третираних узорака мало је вероватна.

Индијски црвени муљ (Hindustan Aluminium Company (HINDALCO), Renukoot, India), третиран водоник-пероксидом, а потом, након вишеструког испирања, жарен на 500° C, показао је добре перформансе при издвајању јона Pb и Cr (Gupta et al. 2001) те Cd и Zn (Gupta and Sharma 2002). Сорпција јона олова и

хрома и кадмијума и цинка у зависности од рН вредности приказана је на Сл. 12.15 (Gupta et al. 2001; Gupta and Sharma 2002). Процент адсорпције испитиваних јона повећавао се са повећањем рН до одређене вредности, а затим је опадао (хром, кадмијум) или је остао уједначен (олово, цинк). Максимално уклањање јона олова и хрома десило се при рН 4,0 и 2,0, респективно (Gupta et al. 2001), у случају кадмијума на рН 4,0, и између рН вредности 4,0–6,0 за Zn^{2+} (Gupta and Sharma 2002). Варијације у уклањању испитиваних тешких метала (олова и хрома, и кадмијума и цинка), у зависности од рН, могу се објаснити површинским наелектрисањем црвеног муља. Утврђено је да је PZC композитног сорбента износила 3,2. У таквим околностима највише олова, кадмијума и цинка адсорбује се на рН 4,0 (Gupta et al. 2001; Gupta and Sharma 2002). Међутим, у случају хрома (Cr^{6+}) постизање максималног степена адсорпције Cr^{6+} на црвеном муљу десило се при ниском рН, што може бити последица неутрализације негативног површинског наелектрисања вишком водоникових јона, чиме се олакшава дифузија дихроматних јона ($[Cr_2O_7]^{2-}$) и њихова адсорпција на припремљеном сорбенту. Значајно смањење адсорпције Cr^{6+} при вишим рН је вероватно због обиља OH^- јона. Уклањање ових јона било је скоро потпуно при ниским концентрацијама, док је при вишим концентрацијама износило 60–65% (Gupta et al. 2001).



Сл. 12.15. Утицај иницијалне рН вредности на сорпцију јона олова и хрома (а) и цинка и кадмијума (б) помоћу активираниог индијског црвеног муља (Gupta et al. 2001; Gupta and Sharma 2002)

Fig. 12.15. Effect of initial pH on the sorption of lead and chromium and zinc (a) and cadmium ions (b) by activated Indian red mud (Gupta et al. 2001; Gupta and Sharma 2002)

Индијски црвени муљ из рафинерије глинице NALCO, Damanjodi (Orissa, India), након делимичне неутрализације помоћу CO_2 и жарења на 500°C , показао је ефикасност у сорпцији Zn^{2+} јона. Након третмана, рН суспензије црвеног муља смањена је, а специфична површина је повећана. Уклањање Zn^{2+} било је фаворизовано са повећањем масе сорбента и продужењем времена контакта, те при киселим условима до рН 6, док се ефикасност сорпције смањивала са даљим повећањем рН, штавише, долазило је до делимичног растварања црвеног муља у раствору (Sahu et al. 2011).

Схи и сарадници показали су да калцинација црвеног муља побољшава капацитет сорпције јона бакра, цинка, арсена и фосфата из отпадне воде са фарме свиња третиране SBR реактором. Црвени муљ калцинисан на 900°C показао је повећање сорпционог капацитета за бакар, цинк и арсен, а висока рН вредност погодовала је уклањању јона метала и фосфата. Предложени механизам адсорпције бакра и цинка укључивао је реакције површинског комплексирања, а механизам уклањања фосфата и арсена укључивао је и копреципитацију (Shi et al. 2009).

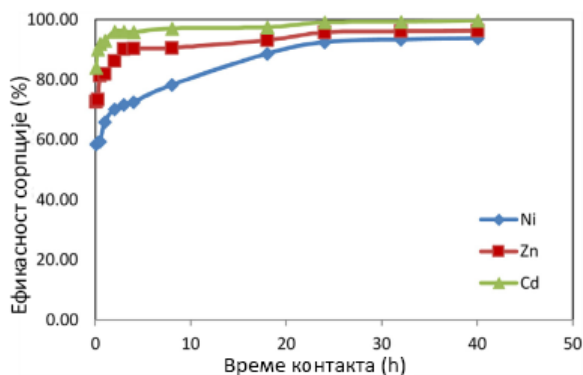
Испран и филтриран шпански црвени муљ (SanCiprián plant) показао је ефикасност у уклањању Cd^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} из процедурних вода напушеног рудника. Припремљен црвени муљ најпре је испитиван у синтетичким растворима како би се утврдили оптимални услови, након чега су извршена испитивања са стварним процедурним водама. Уклањање јона метала повећавало са повећањем рН, времена контакта и дозе сорбента, а смањивао се са растом иницијалне концентрације метала. Присуство коегзистентних јона сузбијало је издвајање тешких метала, а двовалентни јони су имали негативнији утицај од моновалентних јона (Ayala and Fernandez 2019).

Повећање рН у опсегу 2–6 значајно је утицало на капацитет сорпције тешких метала на црвеном муљу. Максимално уклањање јона десило се у рН опсегу 4–6, а највећи утицај рН на ефикасност изазвало је повећање рН са 2 на 4. Остварене ефикасности сорпције јона метала при рН 6 су износиле: 93,2%, 96,0% и 72,1% за Zn^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} , респективно (Ayala and Fernandez 2019). Коначне рН вредности при овом испитивању биле су у опсегу 4,2–7,3. У овом рН не долази до таложења металног хидроксида, а као највероватнији механизам уклањања металних јона може се навести адсорпција тешких метала на површини црвеног муља (Ayala and Fernandez 2019).

Сличан утицај рН на уклањање тешких метала уочен је и за уклањање цинка помоћу индијског црвеног муља (Gupta et al. 2001; Gupta and Sharma 2002; Sahu et al. 2011), те за сорпцију никла помоћу сировог босанског црвеног муља (Smičiklas et al. 2014), испраног и жареног босанског муља (Smiljanić et

al. 2011) и киселински активираниог босанског црвеног муља (Smičiklas et al. 2013).

Значајно уклањање металних јона примећено је у првих пет минута контакта. Након пет минута контакта многе функционалне групе су већ повезане са металним јонима и стога се брзина адсорпције смањује. Ово се дешава зато што су површински активна места црвеног муља у почетку била празна, док је концентрација тешких метала била висока. Максимална ефикасност сорпције тешких метала после 24 h мешања била је 95,7%, 99% и 92,4% за Zn, Cd и Ni, респективно (Сл. 12.16) (Ayala and Fernandez 2019).



Сл. 12.16. Утицај времена контаката на ефикасност сорпције јона метала помоћу испраног шпанског црвеног муља (Ayala and Fernandez 2019)

Fig. 12.16. Effect of contact time on the sorption efficiency of metals ions by rinsed Spanish red mud (Ayala and Fernandez 2019)

Сличан утицај је раније пријављен за адсорпцију јона никла на нетретираном црвеном муљу (Smičiklas et al. 2014) и на црвеном муљу неутралисаном морском водом (Grudić et al. 2013), CO₂ (Sahu et al. 2011) и киселином (Smičiklas et al. 2014).

Пад ефикасности сорпције тешких метала са повећањем почетне концентрације метала објашњен је тенденцијом засићења расположивих активних места на површини сорбента од стране металних јона. Са повећањем иницијалне концентрације метала количина сорбованих метала по јединици масе сорбента у почетку расте линеарно, а потом при одређеној иницијалној концентрацији престаје да буде линеарна. Ово се може објаснити чињеницом да адсорбент има ограничен број активираних места и да ће, изнад одређене концентрације, постати засићен. И други аутори су саопштили слично понашање за уклањање Cd, Zn, Co и Ni помоћу црвеног

муља (Gupta nad Sharma 2002, Smiljanić et al. 2010; Nadaroglu and Kalkan 2012; Smičiklas et al. 2013).

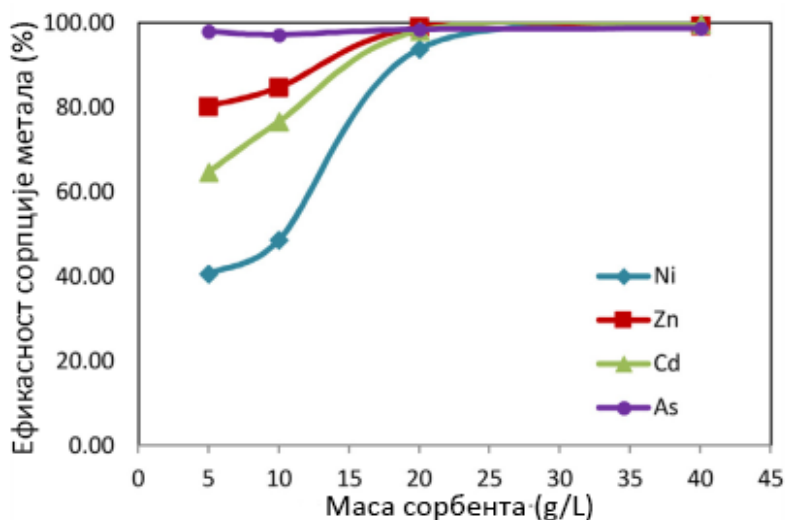
Како се количина сорбованог метала повећавала, коначна рН вредност раствора је опадала, чиме се потврђује да се јони H^+ ослобађају из активних места формирањем комплекса унутрашње и спољашње сфере (Ayala and Fernandez 2019). Луо и сарадници сматрају да се удео комплекса унутрашње сфере повећава како концентрација метала у раствору опада због чињенице да је више хидроксилних група доступно на површини црвеног муља (Luo et al. 2011).

Са повећањем масе сорбента прогресивно је расла количина сорбованих метала, међутим, количина сорбованог метала по јединици масе сорбента (mg/g) прогресивно се смањивала. Овај резултат аутори објашњавају флокулацијом чврсте фазе, што резултира смањењем расположиве површине, а самим тим и мањим бројем активних места за адсорбовање тешких метала (Ayala and Fernandez 2019). Сличне резултате су саопштили и други истраживачи за уклањање Ni^{2+} (Smiljanić et al. 2011) и Zn^{2+} (Sahu et al. 2011). Повећање ефикасности сорпције са повећањем дозе сорбента може се приписати повећању површине и доступности више места везивања за адсорпцију.

Отпадне воде уопште, а посебно процедурне воде, могу садржати различите јоне који могу утицати на (ад)сорпцију тешких метала на црвени муљ. Ради истраживања утицаја којона на ефикасност сорпције коришћена је серија бинарних раствора припремљена мешањем једног од тешких метала који су проучавани (Zn, Cd или Ni) са другим металима (K, Na, Cu, Ca, Mg, Zn, Cd и Ni) при рН 5. Сорпција јона испитиваних метала (Zn, Cd и Ni) опадала је са повећањем концентрације коегзистентних металних јона (Ayala and Fernandez 2019). Разлог за ово смањење сорпције је због тога што је у раствору постојало више катјона који се такмиче за ограничен број активних места на површинама сорбента. Овај феномен је уочљивији што је већа концентрација којона, јер су многа активна места била заузета овим јонима. Никл је био метал који је највише погођен присуством којона, а најмање Cd. Којон са највећим утицајем на смањење ефикасности сорпције био је цинк. Присуство Na^+ и K^+ није показало значајан утицај на уклањање јона тешких метала (Ayala and Fernandez 2019). То је зато што је сорпција моновалентних јона обично неспецифична, а селективност моновалентних јона је генерално много нижа од оне код мултивалентних јона. Слични резултати су саопштени и за утицај коегзистентних јона на уклањање никла помоћу вишеструко испраног па жареног босанског црвеног муља. Коегзистентни катјони на највишим испитиваним концентрацијама инхибирани су уклањање Ni^{2+}

следећим редоследом: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+}$, док присуство Na^+ и K^+ није утицало на ефикасност процеса (Smiljanić et al. 2011).

Испитивање третмана депонијских процедурних вода испраним шпанским црвеним муљем показало је да је црвени муљ ефикасан у истовременом уклањању више тешких метала, при чему је уклоњено више од 99% Cd, Ni, Zn и As. Степен уклањања метала из процедурне воде постепено се повећавао како се повећавала доза сорбента, постижући скоро потпуно уклањање тешких метала већ при дози сорбента 20–25 g/l (Сл. 12.17) (Ayala and Fernandez 2019).



Сл. 12.17. Утицај дозе сорбента на ефикасност третмана процедурних вода коришћењем шпанског испраног црвеног муља (Ayala and Fernandez 2019)

Fig. 12.17. Effect of sorbent dosage on efficiency treatment of leachate using Spanish rinsed red mud (Ayala and Fernandez 2019)

Луо и сарадници су испитали ефикасност и механизам сорпције кадмијума помоћу кинеског црвеног муља (Shandong Aluminum Industry Co. Ltd., Shandong, China). Испитивања су спроведена на оригиналном црвеном муљу (RM-original), киселински третираном црвеном муљу са 0,1 М HCl (RM-acidified) и црвеном муљу самлевеном у кугличном млину (RM-nano). И киселински третман и млевење су значајно побољшали сорпцију Cd и олакшали трансформацију Cd у фракције које се теже екстрахују, а третман млевењем је дао боље резултате. Ово истраживање је указало на потенцијалну примену црвеног муља за ремедијацију земљишта контаминираног кадмијумом. Показано је да кадмијум на површинама

црвеног муља формира и комплексе унутрашње сфере, попут XCdOH (X представља површинске групе на црвеном муљу), иако су комплекси спољашње сфере били примарна врста. (Luo et al. 2011).

Истраживање о могућности ремедијације рудничке воде (из рударских области као што је Freiburger Revier у Erzgebirge, Немачка) контаминираних тешким металима помоћу активних геохемијских баријера показало је да је црвени муљ поред летећег пепела показао најбоље резултате за уклањање цинка, кадмијума, никла и мангана, при чему је Cd био најјаче везан на сорпционим местима. Главни механизми уклањања метала из раствора у овом случају су адсорпција и преципитација (Zoumis et al. 2000).

Свеж (FRM) и одлежао (ARM) босански црвени муљ показао је добра својства за неутрализацију киселих рудничких процедних вода (*Acid mine drainage*, AMD) и имобилизацију тешких метала. AMD је била карактеристично кисела са рН од 3,28, високим садржајем Mn (175,3 mg/l) и Zn (152,3 mg/l) и ниским нивоом неколико других метала (Al, Pb, Cu, Cd, Co, Cr, Fe и Ni) (Smičiklas et al. 2021).

Након третмана AMD са FRM и ARM у количини од 50 g/l, коначни рН AMD је доведен на вредности од 7,76 и 7,52, концентрација Zn и Mn је знатно смањена (99,7–99,4% и 42,2–39,2%, респективно), док су концентрације осталих токсичних елемената спуштене испод граница детекције. Свеж црвени муљ (FRM) показао је незнатно већи капацитет неутрализације и уклањања тешких метала од ARM-а, што указује да је рН црвеног муља значајнији фактор од специфичне површине честица (Smičiklas et al. 2021). Након излагања AMD-у, узорци FRM и ARM само делимично су неутралисани, тако да је задржавање катјона у остацима и даље веома снажно, док је истовремено уочено смањено излуживање токсичних елемената (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se и Zn) из црвеног муља након неутрализације. Секвенцијална екстракција је открила повећану доступност сорбованих метала из AMD-а у односу на метале садржане у RM, што представља потенцијални ризик за животну средину током одлагања или примене при снижењу рН (Smičiklas et al. 2021).

Црвени муљ из Фабрике глинице „Алумина“ (Зворник, Босна и Херцеговина) показао се и као одличан стабилизациони агенс за имобилизацију тешких метала из рудничке јаловине рудника олова и цинка (Дошић и сар. 2017).

Истраживање могућности примене црвеног муља у третману индустријских отпадних вода показало је да је овај материјал већ након испирања и сушења ефикасан у сорпцији јона тешких метала, али да је у прашкастој форми неприкладан за употребу на индустријском нивоу (Kim and Bae 1998). Из тог

разлога, проучавања су била усмерена и на производњу сорбента у форми пелета (гранула) (Kim et al. 2000, 2002; Han et al. 2002). Испитивана је ефикасност два типа пелет сорбента припремљеног од црвеног муља (зрнасти и здробљени). Материјали добијени синтеровањем црвеног муља са различитим адитивима, на повишеним температурама били су ефикасни у уклањању Pb^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} из водених раствора и отпадних вода (Kim et al. 2000, 2002).

Такође, кинески црвени муљ (Shandong Aluminum Cop. Ltd., China), након превођења у гранулисани (зрнасти) облик (GRM), показао је висок потенцијал за уклањање кадмијума из водених раствора (Zhu et al. 2007).

Ефикасна сорпција Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} у шаржним и у континуалним условима остварена је применом агрегата од шпанског црвеног муља и 8% (v/v) $CaSO_4$. У континуалним експериментима адсорпције у којим је третиран секундарни ефлуент из градског постројења за пречишћавање отпадних вода ефикасности пречишћавања за P, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , NH_4^+ и NO_3^- износиле су 100%, 100%, 68%, 56%, 18% и 2,5%, респективно. На основу приказаних резултата евидентно је да је агрегирани црвени муљ погодан за третман отпадних вода, посебно оних чији су главни загађивачи фосфор и/или тешки метали (López et al. 1998).

Понекад композитни сорбенти припремљени од чврстог отпада могу бити коришћени у релативно широком рН опсегу, због разноврсних конституената, док чисти хемијски коагуланти могу функционисати само унутар ограниченог рН опсега.

Црвени муљ се такође може употребити као коагулант (Orescaninet al. 2001, 2002, 2006). Резултати су показали да црвени муљ може бити коришћен као јефтино решење за уклањање тешких метала из властите отпадне базе и других отпадних вода, после парцијалног растварања разблаженом сумпорном киселином и неутрализације властитом отпадном базом. Добијени коагулант је показао низ предности у поређењу са комерцијалним Al и Fe солима. Проучаван је и сорпциони капацитет овог коагуланта за уклањање јона бакра, цинка и олова из водених раствора, као и утицај EDTA на сорпцију тешких метала.

Ефикасност имобилизације опадала је у низу: $Cu > Pb > Zn$. Присуство EDTA највише је утицало на сорпцију бакра (Orescanin et al. 2002), што је у сагласности са резултатом до ког су дошли Гучлу и Апак (Güçlü and Apak 2000). Коагулант синтетисан третирањем црвеног муља помоћу HCl такође је успешно коришћен за уклањање јона олова и кадмијума из синтетичких раствора (Lee et al. 2009).

Преглед употребе сорбената на бази црвеног муља за имобилизацију катјона тешких метала, са процесним параметрима и капацитетима/ефикасностима сорпције, на основу података из литературе, сумиран је у Таб. 12.4.

Таб. 12.4. Преглед примене црвеног муља за имобилизацију катјона тешких метала из водених раствора и отпадних вода
Tab. 12.4. Overview of the application of red mud for the immobilization of heavy metal cations from aqueous solutions and waste water

Јон	RM сорбент / третман црвеног муља	Иницијална конц. метала (mg/l или mol/l)	pH вредност	Капацитет сорпције (mg/g) или ефикасност (%)	Референца
Pb ²⁺	RM/H ₂ O ₂ /жарење на 500° C	100–1000	4–6	66,9 (50° C) 70,24 (40° C) 71,3 (30° C)	Gupta et al. 2001
Pb ²⁺	RM/прање до неутралног	-	6	165,8	Apak et al. 1998a
Pb ²⁺	RM/прање врелом водом/HCl/прање	-	4,4	117,3	Apak et al. 1998a
Pb ²⁺	RM/прање врелом водом /HCl/прање/жарење на 600° C	-	5,7	138,8	Apak et al. 1998a
Pb ²⁺	RM/испирање/HCl	6,2–1200	5–5,5	173,4	Apak et al. 1998b
Pb ²⁺	RM/адитиви/ жарење на 1200° C	20	5–6	17,2	Kim et al. (2002)
Pb ²⁺	RM/адитиви/ жарење на 600° C	20	5–6	17,2	Han et al. 2002
Pb ²⁺	RM/нетретиран	20–400	7	100%	Vaclavikova et al. 2005
Pb ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ /неутрализација отпадном базом	100	8–9	98,695	Orescanin et al. 2002
Pb ²⁺	RM/нетретиран	124–622	5,5–5,9	389,54	Santona et al. 2006
Pb ²⁺	RM/дупло прање са HCl/испирање	124–622	5,5–5,9	159,54	Santona et al. 2006
Cr ⁶⁺	RM/H ₂ O ₂ /жарење на 500° C	100–1000	2	35,66 (30° C)	Gupta et al. 2001
Cd ²⁺	RM/неутрализација са 8% CaSO ₄	2000	4,7–6,2	10,57	López et al. 1998
Cd ²⁺	RM/прање до неутралног	-	6	66,8	Apak et al. 1998a

Cd ²⁺	RM/прање врелом водом/HCl/прање	-	4,2	46,9	Apak et al. 1998a
Cd ²⁺	RM/прање врелом водом/HCl/прање/жарење на 600° C	-	5,9	66,8	Apak et al. 1998a
Cd ²⁺	RM/H ₂ O ₂ /жарење на 500° C	2–200	4	13,04	Gupta and Sharma 2002
Cd ²⁺	RM/адитиви/жарење на 600° C	20	6,15 инци.	6,62	Han et al. 2002
Cd ²⁺	RM/нетретиран	20–400	6	68	Vaclavikova et al. 2005
Cd ²⁺	RM/адитиви/жарење на 400° C/жарење на 900° C	5–400	6	38,2 (20° C) 43,4 (30° C) 52,1 (40° C)	Zhu et al. 2007
Cd ²⁺	RM/нетретиран	67–337	5,5–5,9	151,74	Santona et al. 2006
Cd ²⁺	RM/дупло прање са HCl/испирање	67–337	5,5–5,9	102,28	Santona et al. 2006
Cd ²⁺	RM/оригинал RM/ацидификован RM/млевен	0,01–10 mmol/l	6,5	0,16 mmol/g 0,19 mmol/g 0,21 mmol/g	Luo et al. 2011
Cd ²⁺	RM/испирање	5–300	5	12,579	Ayala and Fernandez 2019
Cu ²⁺	RM/неутрализација са 8% CaSO ₄ .	2000	5,6–6,2	19,72	López et al. 1998
Cu ²⁺	RM/прање до неутралног	-	6	75,2	Apak et al. 1998a
Cu ²⁺	RM/прање врелом водом/HCl/прање	-	4,5	35,2	Apak et al. 1998a
Cu ²⁺	RM/прање врелом водом/HCl/прање/жарење на 600° C	-	5,7	65,2	Apak et al. 1998a
Cu ²⁺	RM/нетретиран	-	-	18,18	Shi et al. 2009
Cu ²⁺	RM/жарење на 900° C	-	-	65,17	Shi et al. 2009
Cu ²⁺	RM/прање/HCl	2–369	5–5,5	60,5–67,2	Apak et al. 1998b
Cu ²⁺	RM/адитиви/жарење на 600° C	20	5,64 инци.	6,56	Han et al. 2002
Cu ²⁺	RM/нетретиран	400	6	50%	Vaclavikova et al. 2005
Cu ²⁺	RM/нетретиран	20–180	6	100%	Vaclavikova et al. 2005

Cu ²⁺	RM/HCl/прање	10–25	5,5	2,28	Agrawal et al. 2004
Cu ²⁺	RM/прање/HCl/ прање	190,65	5,5	5,35	Nadaroglu et al. 2010
Cu ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	4,260	-	97,93–98,45%	Orescanin et al. 2001
Cu ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	100	8–9	99,347	Orescanin et al. 2002
Cu ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	4,260 0,219 0,650	-	97,95% 94,06% 97,85%	Orescanin et al. 2006.
Zn ²⁺	RM/неутрализација са 8% CaSO ₄	2000	6,9–7,8	12,59	López et al. 1998
Zn ²⁺	RM/жарење на 900° C	-	-	99,20	Shi et al. 2009
Zn ²⁺	RM/H ₂ O ₂ /жарење на 500° C	2–200	5	14,52	Gupta and Sharma 2002
Zn ²⁺	RM/нетретиран	20–400	7	133	Vaclavikova et al. 2005
Zn ²⁺	RM/CO ₂ /жарење на 500° C	20	6	14,92	Sahu et al. 2011
Zn ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	10,900	-	97,45–99,75%	Orescanin et al. 2001
Zn ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	100	8-9	95,002	Orescanin et al. 2002
Zn ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	10,900 2,378 2,720	-	99,52% 97,06% 99,48%	Orescanin et al. 2006
Zn ²⁺	RM/нетретиран	3–196	5,5–5,9	179,17	Santona et al. 2006
Zn ²⁺	RM/дупло прање са HCl/испирање	3–196	5,5–5,9	103,97	Santona et al. 2006
Zn ²⁺	RM/испирање	5–300	5	12,048	Ayala and Fernandez 2019
Co ²⁺	RM/прање дест. водом/ HCl/прање	1000	5	9,0252	Nadaroglu and Kalkan. 2012
Co ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ / неутрализација отпадном базом	0,040	-	97–99,9%	Orescanin et al. 2001

Ni ²⁺	RM/испирање	500	pH _i 5, pH _f 9	160	Zouboulis and Kydros (1993)
Ni ²⁺	RM/неутрализација са 8% CaSO ₄	2000	7,5–7,9	10,95	López et al. 1998
Ni ²⁺	RM/нетретиран	10–100	5	13,69	Hannachi et al. 2010
Ni ²⁺	RM/H ₂ SO ₄ /неутрализација отпадном базом	0,2 0,039 0,166	-	98% 79,487% 96,385%	Orescanin et al. 2001
Ni ²⁺	RM/вишеструко испран обичном водом	10 ⁻⁴ -5 10 ⁻⁴ mol/l 8*10 ⁻³ mol/l	5	100% 26%	Smiljanić et al. 2010
Ni ²⁺	RM/жарење	2*10 ⁻³ mol/l	3	84,7%	Milenković et al. 2012
Ni ²⁺	RM/вишеструко испирање/жарење	2*10 ⁻³ mol/l	5	83%	Smiljanić et al. 2010
Ni ²⁺	RM/HCl 0,05M RM/HCl 0,1 M	1*10 ⁻³ mol/l	4	69% 65%	Smičiklas et al. 2014
Ni ²⁺	RM/нетретиран	1*10 ⁻³ mol/l 2*10 ⁻³ mol/l	4	100% 82%	Smičiklas et al. 2013
Ni ²⁺	RM/испирање	5–300	5	11,062	Ayala and Fernandez 2019

Разлике у хемијском и минералашком саставу узорака црвеног муља узетих са различитих локалитета и разлике у примењеним условима третмана резултирају разликама у погледу сорпционих својстава. Н основу доступне литературе показује се да је мали број истраживања имао систематски приступ у проучавању утицаја процесних параметара и поступака третмана црвеног муља на ефикасност сорпције, чему је потребно посветити пажњу у даљим истраживањима.

12.5.2. Механизми сорпције катјона тешких метала на црвеном муљу

Механизми сорпције катјона тешких метала на сорбентима базираним на црвеном муљу изузетно су сложени и у функцији више фактора, као што су: физичко-хемијских својстава сорбента, врста катјона, врста и концентрација коегзистентних јона, као и низа процесних параметара. Због тога што су најважнија сорпциона места на црвеном муљу на металним оксидима и хидроксидима и аморфним алуминосиликатима извесно је да различити оксиди и алумосиликати везују тешке метале помоћу различитих механизма. Рана саопштења о механизмима уклањања тешких метала

помоћу сорбената на бази црвеног муља разматрају четири механизма: површинску преципитацију, флокулацију помоћу адсорпције на продуктима хидролизе, хемијску адсорпцију и јонску измену (Арак and Ünseren 1987; Zouboulis and Kydros 1993). Од ових механизма, површинска преципитација и физичка и семи-хемијска адсорпција вероватно имају доминантне улоге у уклањању јона тешких метала, а осим њих заступљена је и копреципитација.

Механизми сорпције могу се проучавати и на основу рН вредности. Истраживачи се слажу да је специфична сорпција путем формирања површинских комплекса унутрашње сфере највероватнији механизам имобилизације катјона тешких метала при рН нижој од pH_{PZC} , док при рН вредностима вишим од pH_{PZC} површинска преципитација преузима примат приликом уклањања (Арак et al. 1998a; Vaclavikova et al. 2005; Santona et al. 2006; Hannachi et al. 2010; Smiljanić et al. 2010, 2011; Luo et al. 2011; Nadaroglu and Kalkan 2012; Smičiklas et al. 2013; Ayala and Fernander 2019). Присуство центара са променљивим површинским наелектрисањем и висока рН вредност снажно фаворизују специфичну сорпцију (хемисорпцију) катјона тешких метала. Веће концентрације метала у раствору доводе до површинске преципитације/копреципитације (Zhou and Haynes 2010). Са растом вриједности рН адсорпција на оксидима неминовно прелази у преципитацију. Више информација о механизмима сорпције може се добити применом секвенцијалне екстракције (Orescanin et al. 2002; Santona et al. 2006; Luo et al. 2011; Smičiklas et al. 2015b).

12.6. Закључак

Црвени муљ је масован нуспродукт који настаје у производњи глинице по Бајеровом поступку. То је високо алкална суспензија циглацрвене боје са вриједношћу рН често више од 12, а одликује се разнородним хемијским и минералošким саставом. Основни елементи у црвеном муљу су: Fe, Al, Si, Ti, Na и Са и они чине око 90% масе муља. Већина елемената присутна је у форми оксида и хидроксида у различитим минералима. Честице црвеног муља представљају сложене хетерогене агрегате састављене у неким случајевима и од двадесетак минерала.

Црвени муљ се у животну средину најчешће одлаже на посебним локацијама. Годишња количина глобално произведеног црвеног муља процењује на 200 милиона тона, уз претпоставку даљег раста, а глобална количина одложеног црвеног муља процењује се на више од пет милијарди тона.

Одлагање црвеног муља, осим финансијских трошкова, носи са собом и одређене ризике, па је његово безбедно одлагање главни задатак свих произвођача глинице. Да би се смањили ризици од црвеног муља за животну средину, неопходни су његово правилно одлагање и/или одговарајући третман. Како би се смањила количина црвеног муља који се одлаже и на тај начин смањили и ризици и трошкови, улажу се напори у изналажење поступака за његову валоризацију. Захваљујући његовом хемијском и минералошком саставу, отварају се могућности за различите видове валоризације. Валоризацијом овог отпада постигли би се вишеструки бенефити.

Показано је да се црвени муљ може успешно користити у многим областима: грађевинарство, металургија, хемијска индустрија, заштита животне средине, пољопривреда и др. Једна од могућих употреба црвеног муља је његова примена као јефтиног композитног сорбента за третман отпадних вода. Примена црвеног муља као *low-cost* сорбента у третману вода веома често је испитивана и добијени су повољни резултати у сорпцији метала и металоида, радионуклида, фосфата, нитрата, флуорида, боја и фенола и др. Најчешће коришћени поступци третмана су испирање, киселински третман, неутрализација угљен-диоксидом и морском водом, жарење и комбинације ових третмана.

Анализа ефикасности издвајања тешких метала из раствора помоћу црвених муљева са различитих локалитета и разноврсно третираних муљева показала је да се црвени муљ може употребити као ефикасан и јефтин сорбент за издвајање катјона тешких метала Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} и Cs^{2+} из раствора и за третман отпадних и процедурних вода са депонија и из рудника. Приликом уклањања тешких метала из раствора помоћу црвеног муља дешавају се различити феномени преноса масе: физичка и хемијска адсорпција, површинска преципитација, копреципитација, преципитација, комплексирање, јонска измена, хидратација, растварање и др. Велики број процесних параметара (рН, доза сорбента, време контакта, иницијална концентрација метала, присуство коегзистентних јона...) и врсте сорбента утичу на ефикасност процеса сорпције тешких метала. Процесни параметри морају се оптимизовати да би се постигли најбољи резултати.

Упркос многобројним могућностима примене и бенефитима који из тога произилазе, још нема значајније употребе црвеног муља. Више фактора ограничава његово веће коришћење, а међу значајним су: његова разнородност, цена, трошкови прераде, ризик који настали производи носе, али и предрасуде. Иако је валоризација црвеног муља на ниском нивоу, реално је очекивати да ће његова употреба у будућности бити већа.

Литература

- Ayala J, Fernández B (2019) Treatment from abandoned mine landfill leachates. Adsorption technology. *J. Mater. Res. Technol.* 8(3):2732–2740. doi:10.1016/j.jmrt.2019.04.009
- Agrawal A, Sahu KK, Pandey BD (2004) A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes, *AIChE J.* 50:2430–2438. doi:10.1002/aic.10206
- Agrawal S, Dhawan N (2021) Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. *Miner. Eng.* 171:107084. doi:10.1016/j.mineng.2021.107084
- Apak R (2012) Adsorption of Heavy Metal Ions on Soil Surfaces and Similar Substances: Theoretical Aspects – In: *Encycl. Surf. Colloid Sci.* (2nd Ed.), 484–509. doi:10.1002/chin.201351234
- Apak R, Güçlü K, Turgut MH (1998b) Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud, *J. Colloid. Interf. Sci.* 203:122–130. doi:10.1006/jcis.1998.5457
- Apak R, Tütem E, Hügül M, Hizal J (1998a) Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Res.* 32:430–440. doi:10.1016/S0043-1354(97)00204-2
- Apak V, Ünseren E (1987) Treatment of waste water and effluents with solid industrial wastes for the adsorptive removal of heavy metal contaminants. In: *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems* (Edited by Y.A. Attia), Elsevier, Amsterdam, 765–771.
- Archambo M, Kawatra, SK (2020) Red Mud: Fundamentals and New Avenues for Utilization. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 42:427–450. doi:10.1080/08827508.2020.1781109
- Archambo MS, Kawatra SK (2022) Extraction of Rare Earths from Red Mud Iron Nugget Slags with Oxalic Acid Precipitation. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 43(5):656–663, doi:10.1080/08827508.2021.1927729
- Ahmaruzzaman M (2011) Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Adv. Colloid Interface Sci.* 166:36–59. doi:10.1016/j.cis.2011.04.005
- Bayer KJ (1888) Precipitation of pure Al(OH)₃ from sodium aluminate solution by seeding, Imperial Patent Office of Germany, 17. jan. (1887) Patent No: 43977, USA (1888) No: 382505, Britain No: 10093.
- Bayer KJ (1892) The pressure leaching of bauxite with NaOH to obtain sodium aluminate solution, Imperial Patent Office of Germany, 31. jan. (1892) Patent No: 65604, USA (1892) No:515895. Britain No: 5296.
- Bhatnagar A, Minocha AK (2006) Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutants from water – A review. *Indian J. Chem. Technol.* 13(3):203–217. Доступно на: <https://hal.science/hal-02082916>, Приступљено: 10. децембра 2022

- Bhatnagar A, Sillanpää M (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chem. Eng. J.* 157:277–296. doi:10.1016/j.cej.2010.01.007
- Bhatnagar A, Vilar VJP, Botelho CMS, Boaventura RAR (2011) A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* 32:231–249. doi:10.1080/09593330.2011.560615
- Vaclavikova M, Misaelides P, Gallios G, Jakabsky S, Hredzak S (2005) Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155:517–525. doi:10.1016/S0167-2991(05)80179-X
- Višekruna A, Štrkalj A, Marinić Pajc LJ (2011) The Use of Low Cost Adsorbents for Purification Wastewater. *Holist. Approach Environ.* 1(1):29–37. <https://hrcak.srce.hr/66337>
- Güçlü K, Apak R (2000) Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* 228(2):238–252. doi:10.1006/jcis.2000.6974
- Gräfe M, Klauber C (2011) Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy* 108(1–2):46–59. doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.005
- Gräfe M, Power G, Klauber C (2009) Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry, CSIRO Document DMR–3610, may 2009. p. 50.
- Gräfe M, Power G, Klauber C (2011), Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy* 108 (1–2):60–79. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.004
- Grudić V, Perić Đ, Blagojević Z, Vesna L. Vukašinović-Pešić V, Brašanac S, Mugoša B (2013) Pb(II) and Cu(II) Sorption from Aqueous Solutions Using Activated Red Mud – Evaluation of Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Models. *Pol. J. Environ. Stud.* 22(2):377–385.
- Gupta VK, Gupta M, Sharma S (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. *Water Res.* 35(5):1125–1134. doi:10.1016/s0043-1354(00)00389-4
- Gupta VK, Sharma S (2002) Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud. *Environ. Sci. Technol.* 36(16):3612–3617. doi:10.1021/es020010v
- Das B, Mohanty K (2019) A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. *Renew. Energy.* 143(C):1791–1811. doi:10.1016/j.renene.2019.05.114
- Дошић А, Глигорић М, Смиљанић С, Томашевић Пилиповић Д, Слијепчевић Н, Керкез Ђ, Далмација Б (2017) Црвени муљ у стабилизацији отпадног муља из рудника, Зборник радова Меморијални научни скуп из заштите животне средине „Доцент др Милена Далмација“, Природно математички факултет Нови Сад, 2017. стр 11

- Zinoveev D, Pasechnik L, Fedotov M, Dyubanov V, Grudinsky P, Alpatov A (2021) Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media—A Review. *Recycling* 6(2):38. doi:10.3390/recycling6020038
- Zouboulis AI, Kydros KA (1993) Use of red mud for toxic metals removal – the case of nickel, J. Chem. Technol. Biot. 58:95–101. doi:10.1002/jctb.280580114
- Zoumis T, Calmano W, Förstner U (2000) Demobilization of Heavy Metals from Mine Waters. *Acta Hydroc. Hydrob.* 28(4):212–218. doi:10.1002/1521-401X(20004)28:4<212::AID-AHEH212>3.0.CO;2-U
- Zhou YF, Haynes RJ (2010) Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low cost adsorbents and immobilizing agents. *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 40(11):909–977. doi:10.1080/10643380802586857
- Zhou YF, Haynes RJ (2011) A Comparison of inorganic solid wastes as adsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. *Water Air Soil Poll.* 218(1–4):457–470. doi:10.1007/s11270-010-0659-7
- Zhu C, Luan Z, Wang Y, Shan X (2007) Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM). *Sep. Purif. Technol.* 57(1):161–169. doi:10.1016/j.seppur.2007.03.013
- International Aluminium Institute (IAI), World Aluminium, European Aluminium Association (July 2015) Bauxite residue management, Best practice, 1–31. Доступно на: www.world-aluminium.org, Приступљено: 10. децембра 2022
- International Aluminium Institute IAI. World Aluminum Production. Доступно на: www.World-aluminium.Org/statistics/aluminaproduction/#data, Приступљено: 24. јуна 2022
- Kim JS, Bae JH (1998) Utilization of red mud for treatment of toxic industrial wastewater, *J. Korean Soc. Env. Eng.* 20:543–556.
- Kim JS, Han SW, Hwang IG, Bae JH, Choi WZ (2000) Synthesis of pellet-type red mud adsorbents for removal of heavy metal. *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* 9(1):44–51. www.osti.gov/etdeweb/biblio/20221220
- Kim JS, Han SW, Hwang IG, Bae JH, Tokunaga S (2002) A study on removal of Pb²⁺ ion using pellet-type red mud adsorbents. *Environ Eng. Res.* 7(1):33–37. doi:10.4491/eer.2002.7.1.033
- Klauber C, Gräfe M, Power G (2011) Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization, *Hydrometallurgy* 108(1–2):11–32. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.007
- Khairul MA, Zanganeh J, Moghtaderi B (2019) The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. *Resour. Conserv. Recycl.* 141:483–498. doi:10.1016/j.resconrec.2018.11.006
- López E, Soto B, Arias M, Núñez A, Rubinos D, Barral MT (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* 32(4):1314–1322. doi:10.1016/S0043-1354(97)00326-6

- Lee JR, Hwang IG, Bae JH (2009) Leaching of iron and aluminium from red mud and preparation of coagulants. *Clean Tech.* 15(1):38–41. 1598–9712
- Liu Q, Zhou X, Huang J, Luo Z, Shao Z, Wang L, Wei Y, Luo Y (2021) Research statue on adsorption properties and mechanism of heavy metal ions using red mud. *Chem. Ind. Eng. Prog.* 40(6):3455–3465. doi:10.16085/j.issn.1000-6613.2020-1352
- Liu Y, Naidu R (2014) Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals. *Waste Manag.* 34(12):2662–2673. doi:10.1016/j.wasman.2014.09.003.
- Luo L, Ma C, Ma Y, Zhang S, Lv J, Cui M (2011) New insights into sorption mechanism of cadmium on red mud. *Environ. Pollut.* 159(5):1108–13. doi:10.1016/j.envpol.2011.02.019
- Milenković A, Smiljanić S, Smičiklas I, Šljivić-Ivanović M (2012) Removal of Ni(II) ions by temperature treated red mud from aluminum industry, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 24–28 September, Belgrade, Serbia, Proceedings. 2:636–638.
- Миленковић А, Смиљанић С, Смичиклас И, Шљивић-Ивановић М, Јовић М, Димовић С (2015) Развој штедљивих технологија кроз валоризацију црвеног муља из индустрије алуминијума, *Ekologika* 22(80):591–595.
- Nadaroglu H, Kalkan E (2012) Removal of cobalt (II) ions from aqueous solution by using alternative adsorbent industrial red mud waste material. *Int. J. Phys. Sci.* 7(9):1386–1394. doi:10.5897/IJPS11.1748
- Nadaroglu H, Kalkan E, Demir N (2010) Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 251(1–3):90–95. doi:10.1016/j.desal.2009.09.138
- Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG (1994) Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Eur. J. Soil Sci.* 45(4):419–429. doi:10.1111/j.1365-2389.1994.tb00527.x
- Orescanin V, Nad K, Mikelic L, Mikulic N, Lulic S (2006) Utilization of bauxite slag for the purification of industrial wastewaters, *Trans IChemE, Part B. Process Saf. Environ. Prot.* 84(B4):265–269. doi:10.1205/psep.05163
- Orescanin V, Nad K, Valkovic V, Mikulic N, Meštrovc O (2001) Red mud and waste base: raw materials for coagulant production, *J. Trace Microprobe T.* 19(3):419–428. doi.org/10.1081/TMA-100105056
- Orescanin V, Tibljas D, Valkovic V (2002) A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal. *J. Trace Microprobe T.* 20(2):233–245. doi:10.1081/TMA-120003726
- Paramguru RK, Rath PC, Misra VN (2004) Trends in red mud utilization – a review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 26(1):1–29. doi:10.1080/08827500490477603
- Power G, Gräfe M, Klauber C (2011) Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy* 108(1–2):33–45. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.006
- Pontikes Y (Editor) (2015) Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Conference, Leuven, Belgium (5–7/10/2015.):27–385.

- Rai S, Bahadure S, Chaddha MJ, Agnihotri A (2019) Disposal Practices and Utilization of Red Mud (Bauxite Residue): A Review in Indian Context and Abroad. *J. Sustain. Metall.* 6:1–8. doi:10.1007/s40831-019-00247-5
- Samal S (2021) Utilization of Red Mud as a Source for Metal Ions—A Review. *Materials* 14(9):2211. doi:10.3390/ma14092211
- Samal S, Ray AK, Bandopadhyay A (2013) Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India — A review. *Int. J. Miner. Process.* 118:43–55. doi:10.1016/j.minpro.2012.11.001.
- Santona L, Castaldi P, Melis P (2006) Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 136(2):324–329. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.022.
- Sahu RC, Patel R, Ray BC (2011) Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO₂. *Desalination* 266:93–97. doi:10.1016/j.desal.2010.08.007
- Silveira NCG, Martins MLF, Bezerra ACS, Araújo FGS (2021) Red Mud from the Aluminium Industry: Production, Characteristics, and Alternative Applications in Construction Materials—A Review. *Sustainability.* 13(22) 12741. doi:10.3390/su132212741
- Singh U, Kaushal RK (2013) Treatment of wastewater with low cost adsorbent – A review. *VSRD Int. J. Tech. Non-Tech. Res.* 4(3):33–42.
- Smiljanić S, Smičiklas I, Perić-Grujić A, Lončar B, Mitrić M (2010) Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions. *J. Chem. Eng.* 162(1):75–83. doi:10.1016/j.cej.2010.04.062
- Smiljanić S, Smičiklas I, Perić-Grujić A, Šljivić M, Đukić B, Lončar B (2011) Study of factors affecting Ni²⁺ immobilization efficiency by temperature activated red mud. *J. Chem. Eng.* 168(2):610–619. doi:10.1016/j.cej.2011.01.034
- Смиљанић С (2013) Проучавање третмана, физичко-хемијских својстава црвеног муља и параметара сорпције на ефикасност издвајања јона никла из водених раствора. Докторска дисертација, Универзитет у Београду – Технолошко металуршки факултет, Београд.
- Смиљанић С, Дошић А, Томић М (2015ц) Црвени муљ као сировина за добијање гвожђа, IV међународни конгрес „Инжењерство, екологија и материјали у процесној индустрији“, Јахорина 04–06 март 2015. Република Српска, Босна и Херцеговина, 937–958.
- Смиљанић С, Ђуковић Ј, Глигорић М, Томић М, Васиљевић Љ, Мићић В, Пејовић Б, Дошић А, Обреновић З (2015) Пројекат: Преглед могућности утилизације црвеног муља, Универзитет у Источном Сарајеву, Технолошки факултет Зворник.
- Смиљанић С, Остојић Г, Васиљевић Љ (2017а) Утицај хемијског и минералног састава црвеног муља на параметре алкалитета, Заштита материјала 58(4):515–529. doi:10.5937/ZasMat1704515S
- Смиљанић С, Остојић Г, Васиљевић Љ (2017б) Утицај минералног састава црвеног муља на алкалитет, В међународни конгрес „Инжењерство,

- екологија и материјали у процесној индустрији“, Јахорина 15–17 март 2017. Република Српска, Босна и Херцеговина, 1346–1364.
- Смиљанић С, Остојић Г, Дошић А (2018) Испитивање утицаја третмана и минералошког састава на тачку нултог наелектрисања црвеног муља, Заштита материјала 59(1):7–20. doi:10.5937/ZasMat1801007S
- Смиљанић С, Остојић Г, Пејовић Б, Дошић А (2017ц) Одређивање тачке нултог наелектрисања црвеног муља, V међународни конгрес „Инжењерство, екологија и материјали у процесној индустрији“, Јахорина 15–17 март 2017. Република Српска, Босна и Херцеговина, стр 1365–1379.
- Смиљанић С, Пејовић Б, Мићић В (2015б) Црвени муљ као материјал за изградњу путева, IV међународни конгрес „Инжењерство, екологија и материјали у процесној индустрији“, Јахорина 04–06 март 2015. Република Српска, Босна и Херцеговина, стр 917–936.
- Смиљанић С, Смичиклас И. Јовић М, Шљивић-Ивановић М, Тодоровић Д, Јанковић М, Ђуковић Ј, Глигорић М, Томић М, Тадић Г, Васиљевић Љ, Игљатовић М, Радић М, Дамјановић В, Остојић Г, Стојановић К, Рајић Д, Риђошић М, Петковић Д (2016) Пројекат: Карактеризација црвеног муља из фабрике глинице Алумина као полазна основа за истраживања могућности употребе, Универзитет у Источном Сарајеву, Технолошки факултет Зворник.
- Smičiklas I, Jović M, Janković M, Smiljanić S, Onjia A (2021) Environmental Safety Aspects of Solid Residues Resulting from Acid Mine Drainage Neutralization with Fresh and Aged Red Mud. Water Air Soil Pollut. 232:490. doi:10.1007/s11270-021-05442-3
- Smičiklas I, Jović M, Šljivić-Ivanović M, Milenković A, Smiljanić S (2015б) Metal speciation in bauxite residue with implications to its use as an immobilization agent, Proceedings of the Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, Leuven, Belgium, October 5–7.2015:241–247.
- Smičiklas I, Smiljanić S, Perić-Grujić A, Šljivić-Ivanović M, Antonović D (2013) The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. J. Chem. Eng. 214:327–335. doi:10.1016/j.cej.2012.10.086
- Smičiklas I, Smiljanić S, Perić-Grujić A, Šljivić-Ivanović M, Mitrić M, Antonović D (2014) Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. J. Chem. Eng. 242:27–35. doi:10.1016/j.cej.2013.12.079
- Смичиклас И, Смиљанић С, Шљивић-Ивановић М, Јовић М, Димовић С, Миленковић А (2015а) Развој ресурсно-штедљивих технологија кроз валоризацију црвеног муља из индустрије алуминијума, Међународна научна конференција Животна средина и адаптација привреде на климатске промене, Књига апстраката, Београд 22–34. април 2015: стр 179
- Sutar H, Mishra SC, Sahoo SK, Chakraverty AP, Maharana HS (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview. Am. Chem. Sci. J. 4(3):255–279. doi:10.9734/ACSJ/2014/7258

- Shi L, Peng X, Luan Z, Wei N, Wang Q, Zhao Y (2009) Use of activated red mud to remove phosphate and heavy metals from the effluent of biologically treated swine wastewater, *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Sci. Circumst.* 29(11):2282–2288
- Han SW, Kim DK, Hwang IG, Bae JH (2002) Development of pellet-type adsorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions using red mud. *J. Ind. Eng. Chem.* 8(2):120–125. Доступно на: http://uci.kci.go.kr/resolution/result.do?res_cd=G704-000711.2002.8.2.016&res_svc_cd=, Приступљено: 10. децембра 2022
- Hannachi Y, Shapovalov NA, Hannachi A (2010) Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents. *Korean J. Chem. Eng.* 27:152–158. doi:10.1007/s11814-009-0303-7
- Hernandez-Ramirez O, Holmes SM (2008) Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *J. Mater. Chem.* 18(24):2751–2761. doi:10.1039/B716941H
- Hindalco (2022) Доступно на: <https://www.hindalco.com/Press-Releases/hindalcosupply-1.2-mn-mt-of-red-mud-to-ultratech-two-flagship-aditya-birla-group>. Приступљено: 20. август 2022
- Collin GJ, Yun Hin TY, Vigneswar K, Gianluca LP (2020) Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review. *Environ. Eng. Res.* 25(6):795–806. doi:10.4491/eer.2019.374
- Qaidi SMA, Tayeh BA, Isleem HF, de Azevedo ARG, Ahmed HU, Whittington WE (2022) Sustainable utilization of red mud waste (bauxite residue) and slag for the production of geopolymer composites: A review. *Case Stud. Constr. Mater.* 16:e00994. doi:org/10.1016/j.cscm.2022.e00994
- Qi Y (2021) The neutralization and recycling of red mud – a review. *J. Phys. Conf. Ser.* 1759:012004. doi:10.1088/1742–6596/1759/1/012004
- Wang C, Zhang X, Sun R, Cao Y (2020) Neutralization of red mud using bio-acid generated by hydrothermal carbonization of waste biomass for potential soil application. *J. Clean. Prod.* 271:122525. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122525.
- Wang L, Hu G, Lyu F, Yue T, Tang H, Han H, Yang Y, Liu R, Sun W (2019) Application of Red Mud in Wastewater Treatment, *Minerals.* 9(5):281. doi:10.3390/min9050281
- Wang L, Sun N, Tang H, Sun W (2019) A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis. *Minerals.* MDPI AG. 9(6):362. doi:10.3390/min9060362
- Wang S, Ang HM, Tadé MO (2008) Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere* 72(11):1621–1635. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.05.013
- Xue S, Wu Y, Li Y, Kong X, Zhu F, William H, Li X, Ye Y (2019) Industrial wastes applications for alkalinity regulation in bauxite residue: A comprehensive review. *J. Cent. South Univ.* 26(2):268–288. doi:10.1007/s11771-019-4000-3

Using red mud as a sorbent for heavy metal cations

Slavko Smiljanić

Summary

Red mud is the main by-product of the production of alumina according to the Bayer process. It is a highly alkaline, brick-red suspension. It is characterized by a diversity of chemical and mineralogical composition. The main elements in red mud are Fe, Al, Si, Ti, Na, Ca, and they account for about 90% of the mass of the mud. In addition to these, a large number of other components can be found in minor quantities. Most elements are present in the form of oxides and hydroxides in various minerals.

The demand for aluminum is constantly growing, the amount of discharged red mud is continually increasing. The annual amount of red mud produced globally, is already estimated at 200 million tons, and further growth is expected. High production rates and only minimal and sporadic utilization of red mud have resulted in the accumulation of large quantities of disposed red mud, so that the global red mud stockpile is estimated at more than 5 billion tons.

In addition to financial costs, the disposal of red mud also poses certain risks to the environment. For this reason, the safe disposal of red mud is one of the main concerns of all alumina producers. Reducing the amount of red mud that is disposed of, and consequently reducing the risks and costs, requires constant efforts to find procedures for its valorization.

The possibilities of valorization of red mud are diverse. It has been shown that red mud can be successfully used in many areas, such as construction, metallurgy, chemical industry, environmental protection, agriculture, etc. Analyzing the patents related to the use of red mud, it can be observed that 12% of the patents refer to the wastewater and waste treatment.

The heterogeneous composition of red mud indicates the possibility of its application as a composite sorbent. The application of red mud as a low-cost sorbent has been extensively investigated, and favorable results have been obtained in the sorption of metals and metalloids, radionuclides, phosphates, nitrates, fluorides, dyes and phenols, etc. In order to increase the sorption capacity of red mud and obtain a more environmentally friendly sorbent, various treatment techniques are applied. These treatment techniques can modify the physical and chemical properties, which can lead to a change in alkalinity, specific

surface area and porosity, a change in the number of active sorption sites, and its surface charge can also be changed. Modifications of red mud to remove various types of pollutants have shown promising results.

Many studies have shown that red mud can be used as an efficient and low-cost sorbent for removing heavy metal cations from solutions, such as Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{2+} , as well as for the treatment of waste water and leachate from landfills and mines. During the removal of heavy metals from solutions using red mud, various mass transfer phenomena occur: physical and chemical adsorption, surface precipitation, co-precipitation, ion exchange, precipitation, complexation, hydration, dissolution, etc.

Despite the numerous possibilities of application and the benefits that arise from it, we still do not have a significant utilization of red mud.

Keywords: Red mud, Bayer process, valorization of red mud, activation of red mud, heavy metals, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{6+} , sorption, adsorption, precipitation, coprecipitation, surface precipitation, complexation, ion exchange, pH, pHPZC, dose sorbents, contact time, coexisting ions, wastewater treatment, leachate treatment, sorption efficiency, sorption capacity

