

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Slavko N. Smiljanić

**PROUČAVANJE TRETMANA, FIZIČKO-  
HEMIJSKIH SVOJSTAVA CRVENOG  
MULJA I PARAMETARA SORPCIJE NA  
EFIKASNOST UKLANJANJA JONA  
NIKLA IZ VODENIH RASTVORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Slavko N. Smiljanić

**PROUČAVANJE TRETMANA, FIZIČKO-  
HEMIJSKIH SVOJSTAVA CRVENOG  
MULJA I PARAMETARA SORPCIJE NA  
EFIKASNOST UKLANJANJA JONA  
NIKLA IZ VODENIH RASTVORA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALURGY

Slavko N. Smiljanić

**STUDY OF TREATMENT, PHISICO-  
CHEMICAL PROPERTIES OF RED MUD  
AND SORPTION PARAMETERS ON  
REMOVAL EFFICIENCY OF NICKEL  
IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Mentor:

Dr Dušan Antonović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd.

Komentor:

Dr Ivana Smičiklas, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča,

Članovi komisije:

Dr Boris Lončar, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd,

Dr Aleksandra Perić-Grujić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd,

Dr Branko Đukić, vanredni profesor, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik.

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

*Ova doktorska disertacija rađena je u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Instituta za nuklearne nauke "Vinča" i u laboratorijama Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu. Zahvaljujem se zaposlenima iz ovih institucija na korektnom odnosu.*

*Članovima komisije zahvaljujem se na korektnom odnosu tokom izrade disertacije kao i na učešću u njenoj oceni. Uz kritičko sagledavanje ove disertacije od strane članova komisije nadam se da smo ostvarili dobar pristup izučavanju sorpcije na crvenom mulju.*

*Zahvaljujem se mentoru, dr Dušanu Antonoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu na pruženoj pomoći i saradnji tokom izrade disertacije.*

*Zahvaljujem se komentoru, dr Ivani Smičiklas, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na rukovođenju eksperimentalnim radom, sugestijama i savetima tokom izrade eksperimenata i usmeravanju i nadzoru tokom pisanja disertacije. Posebnu zahvalnost dr Ivani Smičiklas dugujem zbog toga što me je zainteresovala za istraživanje procesa sorpcije.*

*Zahvaljujem se dr Borisu Lončaru, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na pruženoj pomoći tokom izrade disertacije, i velikoj logističkoj pomoći i angažovanju.*

*Zahvaljujem se dr Aleksandri-Perić Grujić, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na pruženoj pomoći tokom izrade disertacije, kao i na velikom broju merenja koje je obavila na AAS-u tokom eksperimentalnog rada.*

*Zahvaljujem se dr Branku Đukiću, vanrednom profesoru Tehnološkog fakulteta u Zvorniku, na velikoj pomoći i podršci tokom izrade disertacije. Posebnu zahvalnost dr Branku Đukiću dugujem zbog velike logističke pomoći tokom izrade eksperimenata.*

*Zahvalnost dugujem i prijateljima i kolegama na podršci i razumevanju.*

*Najveću zahvalnost iskazujem mojoj porodici na pruženoj podršci, razumevanju i veri u mene i moj rad.*

## PROUČAVANJE TRETMANA, FIZIČKO-HEMIJSKIH SVOJSTAVA CRVENOG MULJA I PARAMETARA SORPCIJE NA EFIKASNOST UKLANJANJA JONA NIKLA IZ VODENIH RASTVORA

### REZIME

U ovoj disertaciji proučavana je mogućnost primene crvenog mulja iz Fabrike glinice „Birač“ (Zvornik, severoistočna Bosna i Hercegovina) za izdvajanje jona nikla iz vodenih rastvora u šaržnim uslovima. U tu svrhu je ispitana efikasnost sorpcije u zavisnosti od uslova tretmana mulja i parametara sorpcije (pH, doza sorbenta, kontaktno vreme, inicijalna koncentracija jona nikla), kao i uticaja koegzistentnih jona. Stabilnost opterećenih sorbenata ispitana je u različitim ekstrakcionim rastvorima.

Hemijskim i instrumentalnim metodama utvrđeno je da se ispitivani crveni mulj (BRM) odlikuje raznorodnim sastavom, malom specifičnom površinom i visokim alkalitetom. Po hemijskom sastavu, ispitivani mulj predstavlja heterogenu smešu oksida gvožđa, aluminijuma, silicijuma i titana, pri čemu je oksid gvožđa predstavljao najzastupljeniju komponentu. Glavne kristalne faze u crvenom mulju bile su: hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gipsit i bajerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), sodalit ( $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), anatas i rutil ( $\text{TiO}_2$ ), kao i kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ). Prisustvo hidroksilnih, karbonatnih,  $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}$  i  $\text{Fe-O}$  grupa na površini sorbenta, igra važnu ulogu u vezivanju jona metala.

Radi dobijanja efikasnijeg i ekološki prihvatljivijeg sorbenta primenjeni su ispiranje, termički i kiselinski tretmani. Temeljnim ispiranjem polaznog uzorka dobijen je sorbent (RBRM), istog mineralnog sastava, ali niže pH vrednosti i tačke nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Termički i kiselinski tretmani su, u zavisnosti od temperature tretmana i koncentracije kiseline, izazvali fizičke i hemijske promene uzorka značajne za sorpciju. Najznačajnije promene pri termičkom tretmanu su gubitak gipsita, bajerita i kalcita i strukturna destrukcija i transformacije sodalita.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ispranog uzorka žarenog na  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (RBRM600) značajno je viša od vrednosti polaznog RBRM, a bliska je vrednosti sirovog mulja. Pri kiselinskom tretmanu, porast koncentracije kiseline doveo je do gubitka sodalita i kalcita, i rastvaranja kvarca. Nakon kiselinskih tretmana  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  je značajno opala.

Efikasnost imobilizacije jona nikla varirala je značajno u zavisnosti od primenjenog tretmana i uslova sorpcije. Efikasnost sorpcije nikla je rasla sa povišenjem pH i sniženjem inicijalne koncentracije. Uticaj pH vrednosti na sorpciju nikla bio je najizraženiji u kiselom pH području (1 – 4). Pri inicijalnom pH 4 – 8, efikasnost je bila uglavnom nezavisna od pH, ali uslovljena koncentracijom jona u rastvoru. Porast pH vrednosti iznad 8 doveo je do povećanja efikasnosti procesa, usled precipitacije jona nikla, bez obzira na njegovu polaznu koncentraciju. U ispitivanom pH opsegu, RBRM ima nižu efikasnost imobilizacije od BRM. Termički tretirani sorbenti BRM serije ne pokazuju značajnu promenu efikasnosti u odnosu na polazni uzorak. Generalno, efikasnost žarenih BRM prahova je veća od efikasnosti žarenih uzoraka RBRM serije. Poređenje žarenih RBRM uzoraka, pokazalo je da je u ispitivanom pH opsegu, tretman na 600 °C najpovoljniji za revalorizaciju ispranog crvenog mulja u efikasniji sorbent jona nikla. Kiselinski tretmani nisu se pokazali pogodnim za aktiviranje crvenog mulja, sa stanovišta imobilizacije jona nikla, i efikasnost sorpcije kiselinski tretiranih uzoraka je značajno smanjena u odnosu na polazni uzorak. Pokazano je da ključnu ulogu u efikasnosti različito tretiranih sorbenata ima njihova pH vrednost, kao i da gubitak sodalita pri termičkom i kiselinskom tretmanu nepovoljno utiče na sorpciju nikla.

Povećanjem količine sorbenta povećava se efikasnost procesa, ali se količina nikla sorbovanog po jedinici mase smanjuje. Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena je pokazalo da su brzina reakcije kao i efikasnost procesa pod uticajem sadržaja jona nikla u polaznom rastvoru. Za najniže ispitivane koncentracije uklanjanje je bilo potpuno već nakon 5 minuta kontakta, dok se sa povećanjem inicijalne koncentracije polutanta vreme uravnotežavanja produžilo na 24 h.

Povećanje inicijalne koncentracije katjona dovelo je do povećanja sorbovane količine. Eksperimentalno dobijeni maksimalni kapaciteti sorpcije za BRM, RBRM i RBRM600 sorbenate iznosili su: 27,4 mg/g (0,47 mmol/g), 21,8 mg/g (0,37 mmol/g) i 28,2 mg/g (0,48 mmol/g), respektivno. Eksperimentalni podaci su fitovani pomoću Langmuir-ove i Freundlich-ove jednačine. Oba modela su pokazala visoke koeficijenate regresije, ali je bolje slaganje postignuto sa Langmuir-ovim modelom. Analizirani sorbenti pokazali su dobru efikasnost sorpcije.

Koegzistentni katjoni, na najvišim ispitivanim koncentracijama ( $1 \times 10^{-2}$  mol/L), inhibiraju uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  u sledećem redosledu:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+}$ ,

dok prisustvo  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  ne utiče na proces. Ispitivani anjoni izazvaju pad efikasnosti uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  u nizu: EDTA > hromat > acetat > sulfat, dok fluorid pokazuje blago pozitivan efekat.

U prisustvu citrata došlo je do sniženja efikasnosti sorpcije. Pri odnosima Ni/citrat manjim od ekvimolarnih primećeno je smanjenje efikasnosti u kiselom mediju, dok je negativan uticaj eliminisan porastom pH. Pri višim odnosima liganda, uklanjanje metala je značajno redukovano u celom ispitivanom pH opsegu. Prisustvo citrata značajno menja profil uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  jona, posebno kada su molski odnosi Ni/citrat bili > 1:1. U poređenju sa acetatom i EDTA, citrat pokazuje umeren uticaj na efikasnost uklanjanja jona nikla pomoću crvenog mulja.

Stabilnost sorbovanih katjona je zavisila od vrste sorbenta, sorbovane količine i sastava ličing rastvora. Količine izluženih jona nikla pomoću TCLP2 rastvora iz različito opterećenih sorbenata su rasle sa povećanjem prethodno sorbovane količine, ali su procenti desorbovanog nikla opadali. Termički tretirani uzorci su pokazali izuzetnu stabilnost u destilovanoj vodi, izuzev BRM800 i BRM900 uzorka opterećenih niklom pri pH 2, dok su u kiselom TCLP2 rastvoru pokazali desorpciju od 11 % do 22 % u zavisnosti od vrste sorbenta. Pri desorpciji nikla iz RBRM600 zasićenog sorbenta, u različitim rastvorima, maksimalne desorpcije su postignute u: EDTA (25,3 %), TCLP2 (12,9 %), destilovanoj vodi na pH 2 (7,96 %) i u rastvoru  $\text{Cu}^{2+}$  jona (3,83 %), dok je u neutralnim i alkalnim uslovima, kao i u rastvorima različitih koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  jona, desorpcija zanemarljiva. Rezultati desorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona ukazuju na postojanje jakih veza između katjona teškog metala i površine crvenog mulja.

Dobijeni rezultati su pokazali da se bosanski crveni mulj može koristiti kao jeftino i efikasno sredstvo za uklanjanje nikla iz vodenih rastvora.

**Ključne reči:** crveni mulj, sorpcija nikla, površinska precipitacija, pH, tačka nultog naelektrisanja, doza sorbenta, kontaktno vreme, kapacitet sorpcije, koegzistentni joni, desorpcija.

Naučna oblast: \_\_\_\_\_

Uža naučna oblast: \_\_\_\_\_

UDK: \_\_\_\_\_

Posebna klasifikaciona oznaka: \_\_\_\_\_

STUDY OF TREATMENT, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF RED MUD  
AND SORPTION PARAMETERS ON REMOVAL EFFICIENCY OF NICKEL IONS  
FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

This dissertation investigated possibilities of using red mud from alumina factory "Birač" (Zvornik, North-East Bosnia and Herzegovina), for uptake of nickel ions from aqueous solution, in batch conditions. For this purpose, sorption efficiency was examined as a function of red mud treatment conditions and sorption parameters (pH, sorbent dose, contact time, initial sorbate concentration), as well as the presence of coexisting ions. The stability of the loaded sorbents was studied in different leaching solutions.

Chemical and instrumental analyses have shown that investigated red mud (BRM) was of heterogeneous composition, with low surface area and high alkalinity. By chemical composition, investigated red mud was a mixture of oxides of iron, aluminum, silicon and titan, where the major component was iron oxide. The main crystalline phases were found to be: hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gibbsite and bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), sodalite ( $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ), quartz ( $\text{SiO}_2$ ), anatase and rutile ( $\text{TiO}_2$ ), as well as calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). The presence of hydroxyl, carbonate,  $\text{Si}(\text{Al})\text{-O}$  and  $\text{Fe-O}$  groups on the surface of the sorbent, play an important role in metal ion binding.

In order to obtain more efficient and environmentally benign sorbents, rinsing, thermal and acid treatments were applied. By rinsing the raw red mud, a sorbent (RBRM), with the same mineral compositions, but lower pH and the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), was obtained. Thermal and acid treatments, depending on heating temperature and acid concentration, caused physical and chemical changes important for the sorption. The most significant changes provoked by the thermal treatments are: decomposition of gibbsite, bayerite and calcite and structure destruction and transformations of sodalite.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of rinsed mud heated at 600 °C (RBRM600) is significantly higher than the value of starting RBRM and approaches the value of the raw sample. In acid treatments, the increase of the acid concentration led to a loss of

sodalite and calcite, and dissolution of quartz. After acid treatments, pH<sub>pzc</sub> decreased considerably.

The efficiency of nickel ions immobilization varied significantly depending on the applied treatment and sorption conditions. The sorption efficiency increased with pH increase and initial concentration decrease. The influence of pH on the sorption of nickel was the most pronounced in the acidic pH range (1 – 4). At initial pH 4 – 8, the efficiency was largely pH independent, but dependant on the concentration of ions in the solution. Increase of pH above 8 led to increased process efficiency, due to precipitation of nickel, regardless of its initial concentration. In the tested pH range, RBRM had lower immobilization efficiency than BRM. Thermally treated sorbents of BRM series did not show a significant change in efficiency, compared to the initial sample. Generally, the efficiency of BRM annealed powders was higher than the efficiency of annealed RBRM samples. Comparison of the annealed RBRM sorbents have revealed that in the entire tested pH range, heating at 600 °C was the favorable treatment for reuse of washed red mud as a more efficient nickel sorbent. Acid treatments were not suitable for the activation of red mud, from the aspect of nickel ions immobilization, and the sorption efficiencies of acid treated samples were significantly reduced compared to the initial sample. It was shown that the most important parameter for the efficiency of differently treated sorbents was their pH value, and that the decomposition of sodalite during thermal and acid treatments had an adverse effect on the sorption of nickel.

By increasing the amount of sorbent, process efficiency increased, but the quantity of nickel sorbed per unit mass decreased. Investigation of the effect of contact time showed that the reaction rate and the efficiency of the process were under the influence of nickel ion content in the initial solution. For the lowest investigated concentration, removal was completed after 5 minutes of contact, while with the increase of initial pollutant concentration equilibrium time was extended to 24 h.

The increase of the initial concentration of cations has led to increased uptake. The experimentally determined maximum sorption capacities for BRM, RBRM and RBRM600 sorbents were: 27.4 mg/g (0.47 mmol/g), 21.8 mg/g (0.37 mmol/g) and 28.2 mg/g (0.48 mmol/g), respectively. The experimental data were fitted using Langmuir's and Freundlich's equations. Both models showed high coefficients of regression, but

better fit was achieved with the Langmuir's model. Investigated sorbents have shown good sorption efficacy.

Coexistent cations, at the highest tested concentration ( $1 \times 10^{-2}$  mol/L), inhibited the removal of  $\text{Ni}^{2+}$  in the following order:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+}$ , while the presence of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  did not affect the process. Investigated anions caused decreased  $\text{Ni}^{2+}$  removal efficiency in the order: EDTA > chromate > acetate > sulfate, whereas the presence of fluoride slightly improved sorption.

The presence of citrate decreased sorption efficiency. At ratios between Ni/citrate less than equimolar, reduction efficiency was observed in acidic media, but the negative impact was eliminated with the pH increase. At higher ligand ratios, metal removal was significantly reduced in the whole investigated pH range. The presence of citrate significantly changed the profile of nickel removal, especially when the molar ratios of Ni/citrate were > 1:1. Compared to acetate and EDTA, citrate showed a moderate effect on the nickel removal by red mud.

Stability of sorbed cations was dependent on the type of sorbent, the previously sorbed amount and the composition of leaching solution. Quantities of nickel ions, leached from differently loaded sorbents using TCLP2 solution, increased with the increase of previously sorbed amounts, but the percentages of desorbed nickel were reduced. Thermally treated samples showed remarkable stability in distilled water, except BRM800 and BRM900 nickel loaded samples at pH 2, while in acidic TCLP2 solution desorption was in the range 11 % – 22 %, depending on the type of sorbent. The maximum desorption from fully loaded RBRM600 sorbent, was achieved using EDTA (25.3 %), followed by TCLP2 (12.9 %), distilled water at pH 2 (7.96 %) and the solution of  $\text{Cu}^{2+}$  ions (3.83 %). In the neutral and alkaline conditions, as well as in solutions of different  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations, desorption was negligible. The results of  $\text{Ni}^{2+}$  desorption experiments indicate strong bounds between heavy metal cations and the surface of red mud.

The obtained results showed that the Bosnian red mud can be used as a cheap and efficient matrix for removal of nickel ions from aqueous solutions.

**Key words:** red mud, sorption nickel, surface precipitation, pH, point of zero charge, sorbent dose, contact time, sorption capacity, coexisting ions, desorption.

## SADRŽAJ:

### IZVOD

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. TEORIJSKI DEO</b> .....	3
2.1. CRVENI MULJ .....	3
2.1.1. Boksit .....	3
2.1.2. Bayer-ov proces proizvodnje glinice .....	4
2.1.3. Globalna produkcija crvenog mulja .....	7
2.1.4. Svojstva crvenog mulja .....	8
2.1.4.1. Hemijski i mineraloški sastav .....	9
2.1.4.2. Alkalitet crvenog mulja .....	11
2.1.4.3. Površinsko naelektrisanje crvenog mulja .....	12
2.1.5. Odlaganje crvenog mulja i uticaj na životnu sredinu .....	15
2.1.6. Mogućnosti upotrebe crvenog mulja .....	16
2.1.6.1. Primena crvenog mulja za imobilizaciju katjona teških metala iz vodenih rastvora .....	18
2.1.7. Mehanizmi sorpcije katjona teških metala na crvenom mulju .....	23
2.2. NIKL .....	26
2.1.8. Nikl u životnoj sredini .....	26
2.1.9. Upotreba nikla .....	28
2.1.10. Uticaj nikla na zdravlje ljudi .....	29
2.1.11. Tehnološki postupci za izdvajanje jona nikla iz vodenih rastvora i otpadnih voda .....	30
2.3. SORPCIJA .....	33
2.3.1. Sorpcija jona iz rastvora .....	34
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	38
3.1. KORIŠĆENE HEMIKALIJE I REAGENSI .....	38
3.2. PRIPREMA SORBENATA .....	39
3.2.1. Crveni mulj .....	40
3.2.2. Termički tretirani crveni mulj .....	41
3.2.3. Kiselinski tretirani crveni mulj .....	42

3.2.4. Isprani crveni mulj .....	42	4.2.1.7. pH <sub>PZC</sub> vrednost .....	63
3.2.5. Termički tretirani isprani crveni mulj .....	42	4.2.2. Karakterizacija ispranog crvenog mulja .....	65
3.3. KARAKTERIZACIJA SORBENATA .....	43	4.2.3. Karakterizacija termički tretiranih sorbenata .....	68
3.3.1. Hemijska analiza .....	43	4.2.4. Karakterizacija kiselinski tretiranih sorbenata .....	73
3.3.2. Rendgenska difrakciona analiza – XRD .....	43	4.3. ISPITIVANJE UTICAJA VRSTE SORBENTA I PARAMETARA	
3.3.3. Termalna analiza – TGA/ DTA/DSC .....	44	PROCESA NA EFIKASNOST SORPCIJE .....	77
3.3.4. Infracrvena spektroskopska analiza – FTIR .....	44	4.3.1. Ispitivanje uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora i vrste sorbenta na	
3.3.5. Određivanje specifične površine uzoraka – S <sub>p</sub> .....	44	sorpciju jona nikla .....	77
3.3.6. Određivanje pH .....	45	4.3.1.1. Raspodela jonskih vrsta nikla u zavisnosti od pH rastvora .....	78
3.3.7. Određivanje tačke nultog naelektrisanja – pH <sub>PZC</sub> .....	45	4.3.1.2. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću BRM sorbenta .....	78
3.4. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI UKLANJANJA JONA NIKLA IZ		4.3.1.3. Uticaj inicijalne pH vrednosti na sorpciju jona nikla pomoću RBRM	
VODENIH RASTVORA U ZAVISNOSTI OD VRSTE SORBENTA I		sorbenta .....	83
PARAMETARA PROCESA .....	46	4.3.1.4. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću termički tretiranih	
3.4.1. Ispitivanje uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora i vrste sorbenta .....	48	BRM i RBRM sorbenata .....	84
3.4.2. Ispitivanje uticaja količine sorbenta .....	48	4.3.1.5. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću kiselinski tretiranih	
3.4.3. Ispitivanje uticaja vremena kontakta .....	48	BRM .....	91
3.4.4. Ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije jona nikla .....	49	4.3.1.6. Uticaj tretmana sorbenta na efikasnost sorpcije jona nikla .....	94
3.4.5. Ispitivanje uticaja koegzistentnih jona na sorpciju jona nikla .....	49	4.3.2. Uticaj količine sorbenta .....	95
3.4.5.1. Ispitivanje uticaja koegzistentnih jona na sorpciju jona nikla pomoću		4.3.3. Uticaj kontaktnog vremena .....	97
RBRM600 .....	49	4.3.4. Uticaja polazne koncentracije jona nikla .....	101
3.4.5.2. Ispitivanje uticaja citratnog anjona na sorpciju jona nikla pomoću BRM ...	50	4.4. UTICAJ KOEGZISENTNIH JONA NA SORPCIJU JONA NIKLA .....	110
3.4.6. Ispitivanje desorpcije jona nikla .....	51	4.4.1. Uticaj koegzistentnih katjona .....	111
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	53	4.4.1.1. Uticaj alkalnih i zemnoalkalnih metala .....	111
4.1. KARAKTERIZACIJA BOKSITA .....	53	4.4.1.2. Uticaj teških metala .....	113
4.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA SORBENTA .....	54	4.4.2. Uticaj koegzistentnih anjona .....	116
4.2.1. Karakterizacija crvenog mulja .....	54	4.4.2.1. Uticaj fluorida, sulfata, hromata, acetata i EDTA .....	117
4.2.1.1. Hemijska analiza .....	54	4.4.2.2. Uticaj citrata .....	120
4.2.1.2. XRD analiza .....	55	4.5. DESORPCIJA JONA NIKLA .....	130
4.2.1.3. Termalna analiza .....	57	4.5.1. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od sorbovane količine .....	130
4.2.1.4. FTIR analiza .....	61	4.5.2. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od vrste sorbenta .....	132
4.2.1.5. Specifična površina .....	62	4.5.3. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od sastava ličing rastvora .....	135
4.2.1.6. pH vrednost .....	62	<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	139



<b>6. LITERATURA</b> .....	143
<b>BIOGRAFIJA</b> .....	172

## SPISAK TABELA:

Tabela 2.1. Tipičan hemijski i mineraloški sastav boksitne rude.

Tabela 2.2. Sumarni prikaz hemijskih i fizičkih karakteristika crvenog mulja.

Tabela 2.3. Hemijski i mineraloški sastav crvenog mulja. Materije koje nastaju kao posledica Bayer-ovog procesa su boldirane.

Tabela 2.4.  $pH_{PZC}$  vrednosti za različite uzorke crvenog mulja.

Tabela 2.5. Pregled primene crvenog mulja za imobilizaciju katjona teških metala iz vodenih rastvora i otpadnih voda.

Tabela 4.1. Hemijski sastav boksita sa lokaliteta Milići (Bosna i Hercegovina).

Tabela 4.2. Hemijski sastav uzorka BRM.

Tabela 4.3. Hemijski sastav uzorka RBRM.

Tabela 4.4. Hemijski sastav uzorka RBRM600.

Tabela 4.5. Ekvilibraciona vremena pri imobilizaciji jona teških metala različitim sorbentima na bazi crvenog mulja.

Tabela 4.6. Parametri Langmuir-ove jednačine za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente.

Tabela 4.7. Parametri Freundlich-ove jednačine za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente.

Tabela 4.8. Pregled kapaciteta sorpcije jona nikla iz vodenih rastvora i otpadnih voda, pomoću komercijalnih i alternativnih sorbenata.

Tabela 4.9. Efikasnost desorpcije nikla iz BRM i termički tretiranih BRM uzoraka.

Tabela 4.10. Efikasnost desorpcije nikla iz RBRM i termički tretiranih RBRM uzoraka.

Table 4.11. Efikasnost desorpcije  $Ni^{2+}$  i finalne pH vrednosti u funkciji sastava ličing rastvora.

## SPISAK SLIKA:

Slika 2.1. Tipičan izgled crvenog mulja deponovanog na jalovište.

Slika 2.2. Šematski prikaz „crvene strane“ Bayer-ovog procesa.

Slika 2.3. Prikaz produkcije crvenog mulja pri rafinaciji boksita.

Slika 2.4. Aproximativna područja tačke nultog naelektrisanja za individualne minerale, uobičajno prisutne u crvenom mulju.

Slika 2.5. Mogućnosti potencijalne primene crvenog mulja.

Slika 2.6. Šematski prikaz površine suvog oksida (a), i površine oksida u rastvoru (b).

Slika 2.7. Šematski prikaz površine oksida u rastvoru posle disocijacije.

Slika 2.8. Šematski prikaz površine oksida u rastvoru posle disocijacije H<sub>2</sub>O, pri niskom pH (a) i visokom pH (b).

Slika 2.9. Izgled BRM sorbenta: (a) – nakon sušenja, (b) – prilikom drobljenja, (c) – nakon mlevenja.

Slika 2.10. Horizontalni laboratorijski šejker, korišćen pri eksperimentima sorpcije.

Slika 4.1. XR-difraktogram uzorka boksita sa lokaliteta Milići.

Slika 4.2. XR-difraktogram BRM sorbenta (H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc, A – anatas, R – rutil).

Slika 4.3. TG/DTA kriva za BRM uzorak.

Slika 4.4. DSC kriva za uzorak BRM.

Slika 4.5. FTIR spektar BRM sorbenta.

Slika 4.6. pH vrednost BRM sorbenta, pri različitim odnosima čvrsto/tečno.

Slika 4.7. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja BRM sa 0,1 mol/L (■), 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (▲) NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Slika 4.8. XR-difraktogram RBRM sorbenta (H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc, A – anatas, R – rutil).

Slika 4.9. pH vrednost RBRM sorbenta, pri različitim odnosima čvrsto/tečno.

Slika 4.10. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja RBRM sa 0,1 mol/L (■), 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (▲) NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Slika 4.11. Gubitak mase BRM u zavisnosti od temperature i vremena žarenja.

Slika 4.12. XR-difraktogrami temperaturno tretiranih uzoraka RBRM: a) RBRM200, b) RBRM400, c) RBRM600, d) RBRM 800, e) RBRM900. (H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc, Cr – niskotemperaturni karnegit, N – nefelin)

Slika 4.13. Odnos između temperature žarenja BRM i RBRM sorbenata i izmerenih pH vrednosti. Odnos čvrsto/tečno = 1:2,5.

Slika 4.14. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja RBRM600 sa 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (■) NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Slika 4.15. Odnos između koncentracije HCl i finalne pH vrednosti rastvora nakon tretmana BRM.

Slika 4.16. XR-difraktogrami kiselinski tretiranih uzoraka BRM: a) BRM0,05; b) BRM0,1; c) BRM0,25; d) BRM0,5; e) BRM0,75; f) BRM1. (H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc).

Slika 4.17. Određivanje pH<sub>PZC</sub> kiselinski tretiranih uzoraka BRM. Inerni elektrolit – 0,1 mol/L NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Slika 4.18. Distribucija jonskih vrsta nikla u zavisnosti od pH rastvora.

Slika 4.19. Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja jona nikla pomoću BRM.

Slika 4.20. Uticaj inicijalne pH vrednosti na finalnu pH vrednost u inertnom elektrolitu i rastvorima nikla, nakon uravnotežavanja sa BRM.

Slika 4.21. Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost sorpcije jona nikla RBRM sorbentom i finalne pH vrednosti.

Slika 4.22. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije jona nikla iz 2×10<sup>-3</sup> mol/L rastvora termički tretiranim BRM.

Slika 4.23. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije nikla iz 2×10<sup>-3</sup> mol/L rastvora, termički tretiranim RBRM.

Slika 4.24. Uticaj inicijalne pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije jona nikla upotrebom RBRM600.

Slika 4.25. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije nikla iz 1×10<sup>-3</sup> mol/L rastvora, pomoću kiselinski tretiranih uzoraka BRM.

Slika 4.26. Uticaj doze sorbenta na efikasnost sorpcije nikla i finalnu pH vrednost.

Slika 4.27. Uticaj doze sorbenta na sorbovanu količinu jona nikla.

Slika 4.28. Uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja jona nikla sorbentima BRM i RBRM.

Slika 4.29. Uticaj vremena kontakta na pH vrednost rastvora, nakon sorpcije jona nikla sorbentima BRM i RBRM.

Slika 4.30. Uticaj inicijalne koncentracije jona nikla na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b).

Slika 4.31. Izoterme sorpcije jona nikla pomoću BRM, RBRM i RBRM600 sorbenata.

Slika 4.32. Fitovanje eksperimentalnih podataka korišćenjem linearizovane Langmuir-ove (a), i Freundlich-ove (b) jednačine.

Slika 4.33. Uticaj koncentracije  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

Slika 4.34. Uticaj koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

Slika 4.35. Uticaj koncentracije neorganskih i organskih anjona na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

Slika 4.36. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja jona nikla iz Ni/citratnih rastvora (a), i finalne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.

Slika 4.37. Uticaj inicijalne pH vrednosti i molskog odnosa Ni/citrat na efikasnost sorpcije nikla (a), i ravnotežne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.

Slika 4.38. Uticaj inicijalne koncentracije nikla i molskog odnosa Ni/citrat na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.

Slika 4.39. Sorpcione izoterme nikla na BRM, u zavisnosti od molskog odnosa Ni/citrat.

Slika 4.40. FTIR spektralna analiza čvstih faza dobijenih nakon uravnotežavanja BRM sa slepom probom (destilovana voda, pH 5) i različitim količinama  $\text{Ni}^{2+}$  i citrata u rastvoru, pri inicijalnom pH 5.

Slika 4.41. Količine otpuštenog  $\text{Ni}^{2+}$  jona (a) i efikasnost desorpcije (b) u TCLP2 rastvoru, u zavisnosti od prethodno sorbovane količine  $\text{Ni}^{2+}$ .

Slika 4.42. pH vrednosti nakon desorpcije jona nikla u TCLP2 rastvoru, u funkciji prvobitno sorbovane količine jona nikla.

Slika 4.43. pH vrednosti nakon desorpcije nikla u destilovanoj vodi iz BRM i termički tretiranih BRM (a), i RBRM i termički tretiranih RBRM uzoraka (b). (Sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  je izvedena pri inicijalnim pH 2 – ■, pH 3 – ●, pH 4 – ▲ i pH 5 – ▼).

Slika 4.44. Efikasnost desorpcije nikla u TCLP2 rastvoru i pH vrednost nakon desorpcije, iz BRM i termički tretiranih BRM (a), i RBRM i termički tretiranih RBRM (b) sorbenata.

Slika 4.45. Odnos između inicijalne pH vrednosti vodenog rastvora i pH vrednosti nakon desorpcije iz BRM600 sorbenta zasićenog niklom.

## NOMENKLATURA:

$q_e$  – količina sorbata sorbovana po g sorbenta pri ravnoteži (mg/g),

$V$  – zapremina rastvora (L),

$m$  – masa sorbenta (g),

$C_i$  – inicijalna koncentracija sorbata u rastvoru (mg/L) ili (mmol/L),

$C_e$  – ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru (mg/L) ili (mmol/L),

$Q_0$  – (mmol/g) maksimalni sorpcioni kapacitet,

$K_L$  – Langmuir-ova konstanta (L/mmol) ili (L/mg),

$R_L$  – separacioni faktor,

$t$  – vreme (h),

$\Delta G$  – promena Gibbs-ove slobodne energije (kJ/mol),

$R$  – univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK),

$T$  – temperatura (°C),

$K_F$  – Freundlich-ova konstanta (odnosi se na sorpcioni kapacitet) (mmol/g) ili (mg/g),

$1/n$  – Freundlich-ova konstanta (odnosi se na intenzitet),

$n$  – eksponent u Freundlich-ovoj izotermi.

## 1. UVOD

Razvojem ljudske civilizacije, porastom populacije, a posebno ubrzanim tehnološkim i tehničkim razvojem, dolazi do povećanja negativnih uticaja na životnu sredinu, koji se manifestuju kroz porast broja izvora zagađenja. Među značajne zagađivače spadaju i teški metali koji dospevaju u životnu sredinu iz nekontrolisano ispuštenih otpadnih materija. Ne postoji opšte prihvaćena definicija teških metala, ali možemo reći da se pod pojmom „teški metali“ podrazumeva grupa metala i metaloida čije je atomski broj veći od 21, a specifična masa (gustina) veća od 5 kg/L. Teški metali nisu biorazgradivi i mogu se akumulirati u tkivima. Većina teških metala (Cd, Pb, Ni, As, Cr, Hg ...) spadaju u štetne i opasne materije koje u većim koncentracijama deluju toksično, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. U poslednjih dvadeset godina sazreva javna svest o potrebi zaštite životne sredine od uticaja teških metala, jer je njihova koncentracija, naročito u vodi i zemljištu, svakog dana sve veća. Zbog toga, ove opasne materije je potrebno ukloniti iz tokova otpada pre ispuštanja u životnu sredinu.

Nikl je teški metal koji zbog svojih svojstava ima široke mogućnosti upotrebe. Nekontrolisano ispuštanje otpada koji sadrži nikl može dovesti do nesagledivih posledica, jer je nikl toksičan metal i veoma štetno utiče na stanje životne sredine.

Da bi se sprečilo zagađenje životne sredine usled industrijskih delatnosti, potrebno je primeniti odgovarajuće tehnike tretmana za nastale otpadne materije i otpadne vode koje se ispuštaju iz procesa proizvodnje. Često je izgradnja odgovarajućih postrojenja za tretman otpadnih materija i otpadnih voda skup proces, koji dodatno povećava cenu proizvoda. U nastojanju da se pronađu ekonomski što povoljniji postupci tretiranja nastalih otpada i sprečavanja njihovog negativnog uticaj na životnu sredinu, vrše se obimna istraživanja i napor da se razviju alternativni postupci tretmana. Ovi postupci često uključuju i revalorizaciju određenih otpadnih materija (industrijskog i poljoprivrednog otpada ili nusprodukata iz procesa proizvodnje).

Crveni mulj je otpadni produkt koji nastaje prilikom proizvodnje glinice (polufabrikata za proizvodnju aluminijuma) iz boksitne rude. Najčešće se odlaže na posebnim lokacijama u vidu visokoalkalne suspenzije. Karakteriše ga veoma raznorodan hemijski i mineralni sastav. Količina emitovanog crvenog mulja svakodnevno se uvećava, a njegovo odlaganje je potencijalna opasnost po okruženje

usled visokog alkaliteta, mogućeg izluživanja teških metala i radioaktivnosti. U novije vreme, ovaj otpadni produkt postao je aktuelan u naučnim krugovima zahvaljujući ispitivanjima mogućnosti njegove primene. Sprovedena su brojna istraživanja, što je rezultiralo određenim patentima i izvesnom komercijalizacijom. Jedna od mogućih upotreba crvenog mulja je njegova primena kao jeftinog kompozitnog sorbenta za tretman otpadnih voda, na što upućuje njegov kompleksan hemijski i mineraloški sastav.

U ovom radu, istraživanje je usmereno u pravcu izdvajanja jona nikla iz vodenih rastvora pomoću crvenog mulja. Primena crvenog mulja u ovu svrhu nije do sada detaljno izučavana. Poznavanje sorpcionih svojstava crvenog mulja prema jonima  $\text{Ni}^{2+}$  od velike je važnosti za hemiju životne sredine, zbog izučavanja procesa migracije jona metala u prirodi i pronalaženja tehnoloških rešenja za njihovu imobilizaciju, kao i za razumevanje složenih mehanizama sorpcije pod različitim uslovima.

Naučni ciljevi ove disertacije su:

- Ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava crvenog mulja iz fabrike glinice „Birač“;
- Ispitivanje mogućnosti primene ovog materijala u imobilizaciji jona  $\text{Ni}^{2+}$  šaržnim postupkom, pri različitim uslovima uravnotežavanja (inicijalno pH, koncentracija jona metala, količina sorbenta, vreme kontakta);
- Ispitivanje mogućnosti neutralizacije i aktivacije originalnog crvenog mulja (ispiranjem, kiselinskim i termičkim tretmanima) u svrhu dobijanja ekološki prihvatljivijih i/ili efikasnijih sorbenata;
- Korelacija uslova tretmana i fizičko-hemijskih svojstava dobijenih uzoraka sa sorpcijom jona  $\text{Ni}^{2+}$  iz vodenih rastvora i utvrđivanje optimalnih uslova tretmana;
- Ispitivanje uticaja koegzistentnih katjona i organskih i neorganskih anjona na efikasnost uklanjanja jona nikla iz vodenih rastvora;
- Utvrđivanje mehanizama sorpcije jona  $\text{Ni}^{2+}$  u zavisnosti od svojstava sorbenta i drugih uslova sorpcije;
- Ispitivanje stabilnosti imobilisanih jona  $\text{Ni}^{2+}$  u rastvorima različitog sastava i pH vrednosti.

## 2. TEORIJSKI DEO

### 2.1. CRVENI MULJ

Crveni mulj je nusprodukt iz procesa proizvodnje glinice, koji nastaje preradom boksita po Bayer-ovom postupku. Njegova cigla-crvena boja uslovljena je visokim sadržajem gvožđa. Uobičajni termini u stručnoj literaturi koji se koriste za ovaj nusprodukt su crveni mulj (*eng.* red mud) i boksitni ostatak (*eng.* bauxite residue). Tipičan izgled crvenog mulja, odloženog na jalovište, prikazan je na Slici 2.1.



Slika 2.1. Tipičan izgled crvenog mulja deponovanog na jalovište.

Izvor: <http://allin1 dot com/hungary-toxic-ajka-alumina-red-sludge-spill.html>

#### 2.1.1. Boksit

Boksit je najvažnija ruda aluminijuma na kojoj se bazira skoro celokupna svetska proizvodnja glinice i aluminijuma. Po hemijskom sastavu, boksit je složena polikomponentna sirovina bogata hidratanim aluminijum oksidom. Osnovne komponente boksita su minerali: aluminijuma (Al), gvožđa (Fe), silicijuma (Si), titana (Ti), kalcijuma (Ca) i magnezijuma (Mg). Boksit sadrži u manjim količinama i minerale niza drugih elemenata. Aluminijum je u boksitu prisutan uglavnom u obliku hidratanih oksida: gibsita (hidrargilit) –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bemita –  $\text{AlOOH}$  i diaspora –  $\text{AlOOH}$  [1-3]. Tipičan hemijski i mineraloški sastav boksitne rude prikazan je u Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Tipičan hemijski i mineraloški sastav boksitne rude (modifikovano iz [1] i [3]).

Element (kao oksid)	Sadržaj, mas. %			Glavne mineralne faze	Formula
	Min.	Prosek	Maks.		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	26 – 60	70	Gibsit (hidrargilit) Bemit Diaspor	Al(OH) <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×3H <sub>2</sub> O) γ-AlOOH (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O) AlOOH (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	10 – 35	65	Hematit Getit Magnetit Limonit	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-FeOOH Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> HFeO <sub>2</sub> ×H <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub>	0,1	2 – 4	25	Anatas Rutil Ilmenit	TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> TiFeO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	0,1	4 – 8	15	Kaolinit Kvarc Šamozit Halozit	Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> SiO <sub>2</sub> 4FeO×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×3SiO <sub>2</sub> ×4H <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>

## 2.1.2. Bayer-ov proces proizvodnje glinice

Od nekoliko postojećih postupaka za proizvodnju glinice, osnovni i dominantan je tzv. hidrometalurški – Bayer-ov postupak, čijom primenom se proizvodi preko 95 % glinice u svetu. Postupak je razradio austrijski hemičar Karl Josef Bayer (Karl Jozef Bajer), u periodu 1887 – 1892. godine. Dva međusobno povezana procesa čine osnovu Bayer-ovog postupka [4,5]: (I) luženje boksita rastvorom NaOH u cilju dobijanja rastvora natrijum-aluminata, i (II) spontano razlaganje dobijenog aluminatnog rastvora (nakon odvajanja od čvrstog ostatka) uz izdvajanje aluminijum-hidroksida i regeneraciju NaOH.

Bayer je primetio da neizbežnu posledicu njegovog procesa predstavlja akumulacija značajne količine ostatka, koji je prepoznat kao mogući izvor gvožđa [5].

Proces se suštinski može predstaviti sledećom povratnom reakcijom:

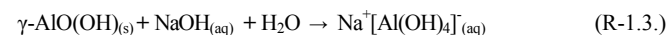
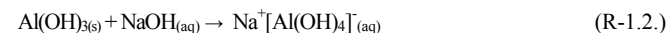


Pri luženju boksita, ravnoteža navedene reakcije je pomerena sa leva na desno, a pri razlaganju aluminatnog rastvora ravnoteža je pomerena u suprotnom pravcu.

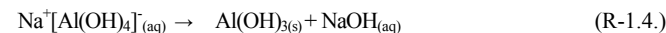
Proces luženja je najsloženiji i najvažniji u Bayer-ovoj tehnologiji. U ovom procesu usitnjena boksitna ruda se rastvara u koncentrovanom rastvoru natrijum-hidroksida na

povišenoj temperaturi i pritisku, u autoklavima. Pod ovim uslovima se rastvara većina minerala aluminijuma, obrazujući aluminatne jone (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) koji prelaze u rastvor (Jednačine: R-1.2. i R-1.3.), a zaostaje nerastvorni crveni mulj. Pulpa posle luženja se prvo hladi u ekspanderima, a potom razblažuje vodom od ispiranja crvenog mulja. Razblažena pulpa upućuje se na odvajanje crvenog mulja od aluminatnog rastvora, taloženjem i dekantovanjem u zgušnjivačima, kao i filtracijom. Odvojeni crveni mulj se višestepeno ispira vodom, a potom se deponuje na jalovište. Nakon odvajanja čvrstih materija, vrši se precipitacija aluminijum trihidroksida (gibsit – Al(OH)<sub>3</sub>) iz aluminatnog rastvora (Jednačina R-1.4.). Taloženje se postiže hlađenjem rastvora i zasejavanjem gibsitom. Gibsit se uklanja i pere, a zatim žari, pri čemu se pretvara u glinicu – bezvodni aluminijum trioksid (Jednačina R-1.5.). Navedeni procesi mogu se sažeto prikazati na sledeći način [5-7]:

Ekstrakcija (luženje):



Precipitacija (taloženje):



Kalcinacija:

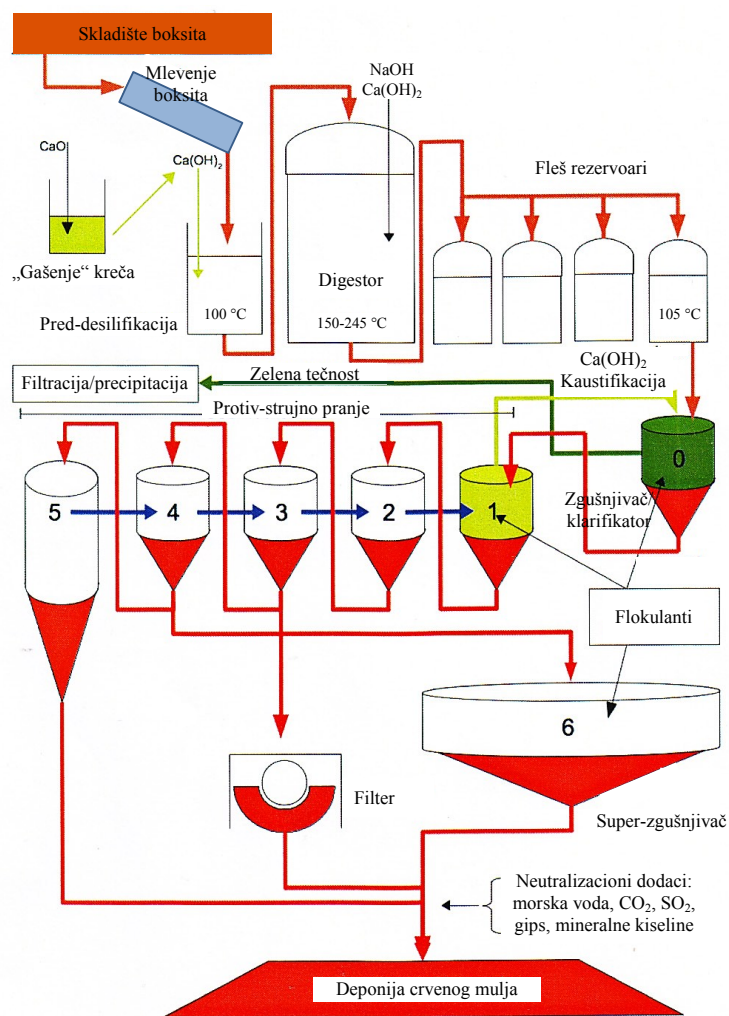


Temperatura, pritisak i koncentracija NaOH u procesu luženja zavise od mineraloškog sastava boksita [8].

Pod uslovima u kojima se izvodi luženja boksita, kaustična soda takođe rastvara silicijum dioksid, obrazujući rastvor natrijum silikata koji može kontaminirati glinicu. Zato je neophodno redukovati prisustvo silicijum dioksida. Ovaj proces se uopšteno sprovodi tokom ili pre digestije i uključuje rastvaranje kaolinita, koji se rastvara pod uslovima ograničenog rastvaranja gibsit. Reakcija silicijum dioksida iz kaolinita dovodi do značajnog gubitka kaustične sode, ali kvarc je mnogo manje reaktivan pod ovim uslovima i prelazi u crveni mulj. Desilifikacija se zatim odigrava precipitacijom novoformiranog minerala sodalita [2,3].

Najviše proizvođača glinice dodaje kreč u nekoj od faza procesa, i kreč formira nekoliko jedinjenja koja završe u crvenom mulju [9].

Pored navedenih osnovnih procesa, Bayer-ov postupak sadrži i niz drugih operacija. Šematski prikaz osnovnih procesa dat je na Slici 2.2. [10].



Slika 2.2. Šematski prikaz „crvene strane“ Bayer-ovog procesa [10].

Hemijska i fizička svojstva crvenog mulja zavise od prirode boksita i uslova pri odvijanju Bayer-ovog procesa [10-12]. Operacije u postrojenjima koje utiču na svojstva crvenog mulja se često nazivaju „crvena strana“, a obuhvataju: mlevenje boksita, pred-desulfikaciju, luženje (digestiju), bistenje i protiv-strujno pranje i dekantovanje u seriji zgušnjivača. Sledeći korak je zgušnjavanje i/ili filtriranje pre odlaganja crvenog mulja na odgovarajuće jalovište [7,10].

Upravljanje crvenim muljem počinje u trenutku razdvajanja zelene tečnosti od čvrstog ostatka, nakon luženja. Ovo se postiže u zgušnjivaču. Da bi se pospešio proces separacije i sprečila kontaminacija rastvora, dodaju se flokulanti i aditivi. Nakon odvajanja tečnosti, ostatak donjeg toka se prenosi na protiv-strujno pranje i dekantiranje u zgušnjivačima sa kosim dnom, gde se ostaci ispiraju u nekoliko faza. Ostatak se obično filtrira ili tretira u finalnom zgušnjivaču konusnog tipa ili super-zgušnjivaču, da se povećao sadržaj čvrste materije pre nego što se transportuje na jalovište [7,10]. Neke rafinerije praktikuju dodavanje različitih neutralizacionih dodataka pre odlaganja.

### 2.1.3. Globalna produkcija crvenog mulja

Nakon luženja, količina ostatka nastalog po toni proizvedene glinice varira u zavisnosti od tipa rude i procesnih uslova, i kreće se od 0,3 tone za visoko kvalitetne boksite, do 2,5 tone za boksite lošeg kvaliteta [13]. Mnogi autori ističu da se po toni proizvedene glinice produkuje 1 – 2 tone crvenog mulja, pa se količina od 1,5 tone može uzeti kao prosek [14]. Šematski prikaz odnosa količina rude, produkovanog crvenog mulja i finalnog proizvoda dat je na Slici 2.3.



Slika 2.3. Prikaz produkcije crvenog mulja pri rafinaciji boksita.

Kada podaci o proizvodnji glinice nisu direktno dostupni, godišnja vrednost proizvodnje mulja se procenjuje primenom faktora 2 na vrednost proizvedenog aluminijuma [15]. Zbog varijacija u procesu proizvodnje i kvalitetu boksita, u rafinerijama širom sveta, predloženi faktori treba da budu samo informativnog karaktera.

Na osnovu procene rasta proizvodnje crvenog mulja, od započinjanja proizvodnje glinice do 2007. godine [7], zaključeno je da je za prvih 90 godina proizvodnje glinice generisano milijardu tona crvenog mulja (1985. god.), a za samo 15 narednih godina proizvedeno je drugih milijardu tona. U 2007. god., godišnja proizvodnja crvenog mulja je bila oko 120 miliona tona i globalni inventar je porastao na blizu 2,7 milijardi tona. Ovaj trend produkcije crvenog mulja se nastavlja, i svi podaci ukazuju da će 3 milijarde tona biti premašeno pre 2015. godine.

#### 2.1.4. Svojstva crvenog mulja

Uopšteno, crveni mulj je kompaktni, sitnozrni, tiksotropni i alkalni materijal, sa raznosvrnim mineraloškim i hemijskim sastavom.

Sadržaj čvrste materije u crvenom mulju se kreće od 20 – 80 mas. %, u zavisnosti od postupka odlaganja i u proseku sadrži oko 70 mas. % kristalne faze i 30 mas. % amorfne materije [16,17].

Veličina čestica crvenog mulja je u opsegu od 0,1 – 200  $\mu\text{m}$ , sa prosečnom veličinom čestica od 2 do 100  $\mu\text{m}$  [18,19]. Pojedini autori ističu da je u crvenom mulju najviše čestica čija je veličina < 10  $\mu\text{m}$  [3,16].

Prosečna pH vrednost za crveni mulj od  $11,3 \pm 1,0$ , koju je saopštio M. Gräfe sa saradnicima na osnovu rezultata iz 44 studije [16], niža je od očekivane. Razlog tome je što su u prosek uključene i pH vrednosti starih crvenih muljeva koji su delimično neutralisani atmosferskim  $\text{CO}_2$  [20].

Nekoliko studija je pokazalo da crveni mulj ima sposobnost da neutrališe kiseline [21,22], kao i da se uspešno može koristiti za neutralizaciju kiselih otpadnih i proceđenih voda iz rudnika [23-25].

Tipične karakteristike crvenog mulja su navedene u Tabeli 2.2. [16,17].

Tabela 2.2. Sumarni prikaz hemijskih i fizičkih karakteristika crvenog mulja [16,17].

Svojstvo	Min.	Maks.	Prosečna vrednost	SD <sup>a</sup>	n <sup>b</sup>	Ciljna vrednost	Jedinica
pH	9,7	12,8	11,3	1,0	44	5,6 – 8,9	–
EC	1,4	28,4	7,4	6,0	46	4	mS cm <sup>-1</sup>
[Na <sup>+</sup> ]	8,9	225,8	101,4	81,6	9	< 7	mmol <sub>L</sub> ·L <sup>-1</sup>
SAR	31,5	673	307,2	233,1	10	< 7	–
ESP	32,1	91	68,9	19,6	10	< 9,5	–
ANC, (pH 7,0)	0,68	1,64	0,94	0,3	13	–	–
ANC, (pH 5,5 <sup>c</sup> )	–	–	4,56	–	1	–	–
PZC <sup>d</sup>	5,1	8,25	6,9	1,0	11	–	(pH)
$\rho$	1,6	3,5	2,5	0,7	13	< 1,6	g cm <sup>-3</sup>
Sp	10,0	50,0	32,7	12,2	30	–	m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

Objašnjenja uz tabelu:

<sup>a</sup> SD = standardna devijacija populacije (n).

<sup>b</sup> n = veličina populacije iz koje je izračunat prosek.

<sup>c</sup> Samo jedna studija je citirana u ovoj tabeli.

<sup>d</sup> Merenja uključuju crveni mulj sa i bez dodatih flokulanata.

EC = Elektroprovodljivost.

[Na<sup>+</sup>] = koncentracija Na<sup>+</sup> u rastvoru izražena kao mmol naelektrisanja po litru (mmol<sub>L</sub>·L<sup>-1</sup>).

SAR = koeficijent adsorpcije natrijuma:  $[\text{mmol Na L}^{-1}]/([\text{mmol Ca}^{2+}\text{L}^{-1}] + [\text{mmol Mg}^{2+}\text{L}^{-1}])^{1/2}$ .

ESP = Procenat izmenjivog natrijuma:  $\text{ESP}/(\text{ESP} + 100) = 0,015 \text{ SAR}$ .

ANC (pH = 7,0) kiselo neutralizacioni kapacitet normalizovan na težinu crvenog mulja do pH 7 korišćenjem jake kiseline.

ANC (pH = 5,5) kiselo neutralizacioni kapacitet normalizovan na težinu crvenog mulja do pH 5,5 korišćenjem jake kiseline. Samo jedna studija je kvantifikovana u ovoj tabeli.

PZC = Tačka multog naelektrisanja. Merenja uključuju crveni mulj sa i bez dodatih flokulanata.

$\rho$  = gustina suve materije, referiše se i kao zapremninska gustina (eng. BD).

Sp = specifična površina m<sup>2</sup>/g (eng. SSA).

Vrednosti koje je potrebno postići da bi se crveni mulj bezbedno odlagao u životnu sredinu označene su kao ciljne vrednosti. Na osnovu podataka prikazanih u Tabeli 2.2., vidi se da su realna svojstva crvenog mulja daleko od ciljnih vrednosti.

##### 2.1.4.1. Hemijski i meneraloški sastav

Nakon prerade boksita, u crvenom mulju zaostaju nerastvorljivi minerali iz rude, a pojavljuju se i nove frakcije nastale u procesu luženja, desulfuracije i separacije, poznate kao Bayer-ove procesne materije (eng. Bayer process characteristic solids – BPCSs) [13,16,17]. Boksitni minerali nerastvorljivi u kaustičnom rastvoru su obično hematit i getit, zajedno sa titan dioksidom (anatom i rutilom). Deo originalnog getita se može pretvoriti u hematit, u zavisnosti od specifičnih uslova procesa. Gibsit i bemit u crvenom mulju će biti mešavina neizluženog materijala iz boksita i materijala koji je ponovo precipitiran tokom procesa. Mala količina bemitu takođe može biti prisutna, ako



proces nije projektovan da izdvoji ovaj vid glinice. Preostali elementi iz boksita su prisutni u muljevima samo u manjim količinama ili tragovima.

Prikaz hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja dat je u Tabeli 2.3. [16]. Navedene vrednosti za tačke nultog naelektrisanja pojedinih minerala su preuzete iz dostupne literature [26-29].

Tabela 2.3. Hemijski i mineraloški sastav crvenog mulja. Materije koje nastaju kao posledica Bayer-ovog procesa su boldirane (modifikovano iz [16]).

Element (n) <sup>a</sup>	Sadržaj			Mineral	Formula	PZC <sup>c</sup>
	Min	Avg ± SD <sup>b</sup>	Max			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (63)	6,8	40,9 ± 15,6	71,9	Hematit	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,7 – 9,8
				Getit	$\alpha$ -FeOOH	7,5 – 8,5
				Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (62)	2,12	16,3 ± 6,4	33,1	Bemit	$\gamma$ -AlOOH	8,2
				Gibsit	$\gamma$ -Al(OH) <sub>3</sub>	5,0
				Diaspor	$\alpha$ -AlOOH	6,4
				<b>Sodalit</b>	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].[2NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>d</sup>	n/d <sup>f</sup>
SiO <sub>2</sub> (63)	0,6	9,6 ± 6,7	23,8	<b>Kankrinit</b>	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].2[CaCO <sub>3</sub> ].0[H <sub>2</sub> O] <sup>e</sup>	n/d <sup>f</sup>
				Kvarc	SiO <sub>2</sub>	< 2,0
				Rutil	TiO <sub>2</sub>	4,6
TiO <sub>2</sub> (61)	2,5	8,8 ± 4,4	22,6	Anatas	TiO <sub>2</sub>	5,9 – 6,3
				<b>Perovskit</b>	CaTi <sup>IV</sup> VO <sub>3</sub>	8,1
				Ilmenit	Ti <sup>IV</sup> Fe <sup>II</sup> O <sub>3</sub>	n/d
				<b>Kalcit</b>	CaCO <sub>3</sub>	8,3
				<b>Perovskit</b>	CaTi <sup>IV</sup> VO <sub>3</sub>	8,1
CaO (76)	0,6	8,6 ± 9,4	47,2	<b>Vevelit</b>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>g</sup>	n/d
				<b>TCA</b>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub>	n/d
				<b>Hidrokalumit</b>	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> .CO <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	n/d
				<b>Sodalit</b>	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].[2NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>d</sup>	n/d <sup>f</sup>
				<b>Kankrinit</b>	Na <sub>6</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ].2[CaCO <sub>3</sub> ].0[H <sub>2</sub> O] <sup>e</sup>	n/d <sup>f</sup>
Na <sub>2</sub> O (78)	0,1	4,5 ± 3,3	12,4	<b>Davsonit</b>	NaAl(OH) <sub>2</sub> .CO <sub>3</sub>	n/d
				Ostali:		
LOI (46)	4,4	10,0 ± 2,8	21,1	Ilit – (K,H <sub>3</sub> O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O]		-
				Muskovit – KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub>		-
				i drugi.		

Objašnjenje uz tabelu:

<sup>a</sup> n - broj uzorka.

<sup>b</sup> Avg ± SD – prosek ± standardna devijacija populacije.

<sup>c</sup> PZC – tačka nultog naelektrisanja korespondentnog minerala. n/d – nije određeno

<sup>d</sup> Sodalit može biti hidratisan sa 0 – 6 molekula vode.

<sup>e</sup> Kankrinit može biti hidratisan sa 0 – 2 molekula vode u zavisnosti od prisutnih jona u jonskoj rešetci: 0 za 2xCaCO<sub>3</sub>, 1 za 2xNaOH, i 2 za Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

<sup>f</sup> Tačka nultog naelektrisanja za desilifikacione produkte sodalit i kankrinit nije još utvrđena. Kao tekosilikati, njihov PZC može biti sličan onom kod feldspata, ~ 2 – 2,4.

<sup>g</sup> Vevelit je takođe poznat kao kalcijum oksalat.

Minerali koji se mogu okarakterisati kao Bayer-ove procesne materije sadrže prvenstveno sledeće jone: Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> i CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. U okviru BPCSS-a važnu podgrupu predstavljaju desilifikacioni produkti (*eng.* Desilication products – DSP). Najpoznatiji DSP-i su sodalit i kankrinit.

Zastupljenost glavnih elemenata u crvenom mulju najčešće sledi niz: Fe > Si > Ti > Al > Ca > Na. Ovi elementi su uglavnom prisutni u formi oksida i hidroksida. Crveni mulj u svom sastavu može sadržati i preko 20 minerala. Najvažnije mineralne frakcije nastale nakon prerade boksita bemitnog tipa su: hematit, getit, bemit, anatas i rutil, kvarc, sodalit ili kankrinit, kalcijum aluminijum silikat, kalcijum-silikat, gips, tri-kalcijum aluminat. Pored ovih komponenti u njemu se mogu naći i sledeći minerali: kalcit, vevelit i/ili apatit, gibsit, ilmenit, perovskit, siderit, muskovit, hidrokalumit, ilit i dr. [13,16,17]. Od ostalih manje važnih konstituenata značajno je pomenuti: V, Ga, Cr, P, Mn, Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Mg, Zr, Hf, Nb, U, Th, K, Ba, Sr, retke zemlje i dr.

Varijacije u hemijskom sastavu različitih crvenih muljeva su velike [3,16].

#### 2.1.4.2. Alkalitet crvenog mulja

Uprkos višestepenom protivstrujnom pranju, crveni mulj i dalje zadržava snažan alkalitet. Sposobnost materija u crvenom mulju da održe koncentraciju alkalnih anjona u rastvoru, poznata je kao puferški kapacitet crvenog mulja. Ove materije su prisutne i u rastvorljivom i u čvrstom obliku.

Dodavanje kreča pre, tokom i posle luženja, dovodi do formiranja velikog broja BPCSS-a, koje doprinose značajnom kapacitetu puferovanja crvenog mulja [7,16,30]. pH vrednost uslovljena je prvenstveno prisustvom kalcijum karbonata, tri-kalcijum aluminata i hidrokalumita. Pored toga, postoji niz drugih reakcija koje se javljaju tokom i pre digestije. Jedna od najvažnijih je solubilizacija filosilikatnih minerala (gline), npr. kaolinata. Rastvaranje ovih minerala rezultira aluminatnim i silikatnim jonima u rastvoru. Tečnost iz digestora, koja predstavlja rastvor proizveden tokom procesa luženja, takođe sadrži Na<sup>+</sup> jone u visokoj koncentraciji. DSP-i predstavljaju čvrste alkalne materije koje su stabilne dok je rastvor alkalni, ali se rastvaraju u neutralnom i kiselom rastvoru, oslobađajući natrijumove, hidroksidne, aluminatne i silikatne jone u rastvor. Na ovaj način DSP-i deluju kao alkalni pH pufer [7].

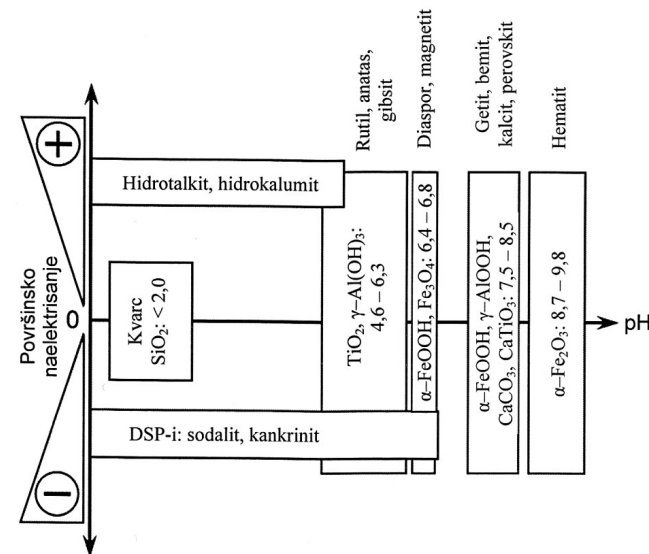
Pri sekvencijalnom ispiranju crvenih muljeva vodom, utvrđeno je da se masa čvrstih materija smanjila ali ne i pH vrednost, kao ni koncentracije  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{OH}^-$  u rastvoru [21]. Ovaj jednostavan eksperiment je pokazao da je pH rastvora crvenog mulja puferovan pomoću alkalnih materija, kao i da se pH nije promenio sve dok se ove materije nisu potpuno rastvorile, a proizvodi njihovih reakcija uklonili.

### 2.1.4.3. Površinsko naelektrisanje crvenog mulja

Mineralni sastojci crvenog mulja ne pojavljuju se obavezno kao diskretne čestice, i mogu biti fizički povezani sa drugim mineralima. Za ove heterogene prirodne agregate često se upotrebljava izraz „čestice crvenog mulja“. Hemija površine čestica je veoma komplikovana. Većina minerala i oksida koji se nalaze u crvenom mulju pokazuje kiselo/bazni tip ponašanja u vodenim rastvorima [29]. Uzimajući u obzir mobilnost protona i dugo vreme uravnotežavanja, pretpostavlja se da je površina prirodnih agregata uključena u reakcije razmene protona [31]. Sodaliti, jedinjenja tipa zeolita, sa izuzetno visokim kapacitetom jonske izmene, mogu imati značajan uticaj na površinska svojstva crvenog mulja [6].

Površinsko naelektrisanje utiče i na fizička i na hemijska svojstva čestica [16,32]. Karakteristike površinskog naelektrisanja mogu biti predstavljene pomoću tačke nultog naelektrisanja (*eng.* point of zero charge – PZC). Tačka nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost rastvora ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) pri kojoj je ukupno površinsko naelektrisanje sorbenta jednako nuli, odnosno broj pozitivno naelektrisanih centara jednak je broju negativno naelektrisanih centara.

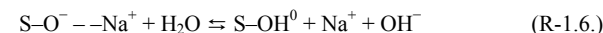
PZC vrednost crvenog mulja počiva na sadržaju i PZC vrednosti njegovih konstituenata, a povezana je i sa tipom flokulanata [31,33]. U sirovom crvenom mulju istovremeno postoje površine sa promenljivim naelektrisanjem (Fe-, Al- i Ti-oksidi +  $\text{SiO}_2$ ), trajno negativno naelektrisane površine (koje proizilaze iz DSP-a) i trajno pozitivno naelektrisane površine (kao hidrokalamiti i hidrotalkiti). Dakle, prepoznata su dva porekla naelektrisanja mineralne površine: promenljivo ili pH zavisno naelektrisanje i stalno ili pH nezavisno naelektrisanje [16]. Slika 2.4. daje aproksimativni prikaz područja nultog naelektrisanja površine za pojedinačne minerale uobičajno prisutne u crvenom mulju [16].



Slika 2.4. Aproksimativna područja tačke nultog naelektrisanja za individualne minerale, uobičajno prisutne u crvenom mulju [16].

Naelektrisanje koje proističe iz mineralne površine ili kristalne strukture se distribuira kroz sloj kiseonika strukture minerala i proteže u rastvor, gde stvara električni ili difuzioni dvojni sloj. Debljina ovog sloja zavisi, između ostalog od jonske jačine, odnosno koncentracije i naelektrisanja katjona i anjona u rastvoru.

Hematit, najzastupljeniji od svih minerala, ima najvišu tačku nultog naelektrisanja, oko 8,7 – 9,8 (Tabela 2.3.). Na  $\text{pH} > 10$ , sve mineralne površine su negativno naelektrisane i stoga će odbijati anjone i privlačiti katjone. U odsustvu alternativnih katjona u rastvoru, hematit može izmeniti elektrostatički vezan  $\text{Na}^+$  na svojoj površini za proton i time doprineti puferском kapacitetu crvenog mulja:



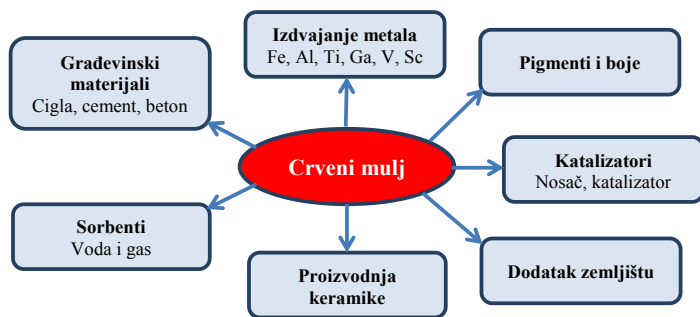
gde je  $\text{S-O}^-$  – deprotonovano površinsko mesto na hematitu [10]. Slične reakcije izmene su moguće i na ivičnim mestima drugih minerala.



I pored pozitivnih rezultata, ne sme se zanemariti eventualni negativan uticaj crvenog mulja na životnu sredinu usled izluživanja teških metala [55,56] i povećane radioaktivnost [56,57]. Pri svakoj primeni crvenog mulja neophodno je pratiti parametre koji predstavljaju potencijalnu opasnost.

### 2.1.6. Mogućnosti upotrebe crvenog mulja

Mogućnosti upotrebe crvenog mulja su raznovrsne, što ide u prilog mišljenju da ga treba smatrati korisnim, a ne otpadnim materijalom. Veliki broj istraživanja je preduzet u cilju razvoja pogodnih tehnika za korišćenje crvenog mulja [58]. Podaci o komercijalnom iskorišćavanju crvenog mulja su šturi ili nedostupni, a dostupna rešenja su patentirana i zaštićena, pa je teško govoriti o isplativosti njegove primene. Krajem prošlog veka dati su predlozi moguće upotrebe crvenog mulja iz velikih rafinerija („Kaiser Aluminium & Chemical Co.“, Gramercy, Luizijana; „Nikolaev Alumina Plant“, Nikolaev, Ukrajina; „Euralumina Plant“, Sardinija, Italija), kako bi se odlaganje svelo na najmanju meru [59-61]. Ovi predlozi se mogu svrstati u tri kategorije: (I) široka upotreba (rekultivacija deponija, rudnika, kamenoloma, melioracija zemljišta, izrada nasipa i dr.), (II) specifična upotreba (proizvodnja građevinskih materijala, dodaci raznovrsnim materijalima, adsorbenti i dr.) i (III) regeneracija metala. Aktuelne mogućnosti upotrebe crvenog mulja, sumirane u revijalnim radovima [3,13,49,62-64], prikazane su na Slici 2.5.



Slika 2.5. Mogućnosti potencijalne primene crvenog mulja.

Pregled 734 dostupna patenta iz oblasti primene crvenog mulja, publikovana u periodu od 1964. do 2008. godine [62], pokazuje da se najveći broj odnosi na primenu u građevinarstvu (33 %), kao i katalizi i adsorpciji (13 %). Po 12 % patenata odnosi se na tretman voda i otpada, i upotrebu u proizvodnji keramike, pigmentata, plastike i različitih prevlaka. Za izdvajanje osnovnih metala iz crvenog mulja (Fe, Ti, Al, Na) vezano je 9 % patentiranih rešenja, a manji broj (2,5 – 7 %) obuhvata proizvodnju čelika, remedijaciju zemljišta, tretman gasova, izdvajanje elemenata u tragovima i dr. Najveći broj patentnih rešenja potiče iz 70-tih godina prošlog veka, i od tada broj patenata generalno opada, izuzev aplikacija vezanih za remedijaciju zemljišta.

Istraživanja o mogućnostima primene crvenog mulja u tretmanu voda počinju ranih 80-ih godina prošlog veka [65] i dostižu najveći intenzitet u poslednjih nekoliko godina [66]. Sprovedena su istraživanja o mogućnosti primene crvenog mulja kao sorbenta i koagulanta za tretman otpadnih voda i za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora, i dobijeni su povoljni rezultati u pogledu njegove upotrebe za uklanjanje: fosfata [38,67-83], nitrata [69,70,84], fluorida [85,86], boja [35,87-91], fenola [92-96], bakterija i virusa [97], metaloida bora [98], selena [71] i arsena [83,99-107], teških metala koji u vodenim rastvorima egzistiraju u anjonskom obliku [34,107,108], katjona teških metala [34,37,38,40,83,109-132] i radionuklida [39,129,133]. Na osnovu citirane literature, evidentno je da crveni mulj može biti pogodan sorbent za uklanjanje polutanata iz vode i otpadnih voda.

Da bi se povećao sorpcioni kapacitet crvenog mulja primenjuju se različiti tretmani. Uobičajni postupci tretmana su: višestruko ispiranje, neutralizacija, kislinski tretman i termički tretman. Ovim postupcima mogu se povećati specifična površina, poroznost i broj aktivnih sorpcionih mesta, a može se promeniti i njegov površinski naboj.

Iako je publikovan veliki broj radova o mogućim primenama ovog otpada, još uvek nisu pronađena rešenja koja bi trajno rešila problem bezbednog odlaganja ili njegove ponovne upotrebe. Istraživačke napore otežava i raznovrsnost različitih uzoraka u pogledu hemijskog sastava i drugih fizičko-hemijskih svojstava.

### 2.1.6.1. Primena crvenog mulja za imobilizaciju katjona teških metala iz otpadnih voda i vodenih rastvora

Uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora i otpadnih voda pomoću crvenog mulja predstavlja perspektivno područje istraživanja. Pregled naučne literature publikovane u ovoj oblasti, pokazuje da su ispitivanja usmeravana kako na različite zagađivače iz ove grupe tako i na različite tretmane crvenog mulja (ispiranje, neutralizacija, kiselinski tretmani, žarenje, kombinovani tretmani).

Netretirani slovački crveni mulj je bio proučavan kao potencijalni sorbent za uklanjanje katjona  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iz vodenih rastvora u prisustvu 0,01 mol/L  $\text{NaNO}_3$  [120]. Najbolji rezultati su postignuti u imobilizaciji jona kadmijuma i cinka, a značajno uklanjanje je takođe primetno za jone bakara i olova.

Isprani grčki crveni mulj imao je visok potencijal za uklanjanje jona nikla iz vodenih rastvora [37], a drugo istraživanje je pokazalo da je kapacitet crvenog mulja prema jonima nikla iz vodenih rastvora zanemarljivo niži od kapaciteta drugih ispitanih alternativnih sorbenata (kalcinisanog fosfata i mulja iz čeličane) [125].

Upoređena su svojstva ispranog crvenog mulja sa kiselinski i kiselinsko-termički tretiranim uzorcima [40]. Navedeni tretmani, uprkos povećanju specifične površine, smanjili su efikasnost sorpcije jona teških metala, što je objašnjeno gubitkom rastvorljivih frakcija, a selektivnost prema katjonima opadala je u nizu:  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Pb}$ .

Istraživanje sorpcije teških metala na netretiranom i kiselinski-tretiranom crvenom mulju, sprovedeno je i u cilju procene efikasnosti ovih sorbenata u smanjenju rastvorljivosti i bioraspoloživosti metala u zagađenom zemljištu [132]. Rezultati su pokazali da sorpcioni kapacitet crvenog mulja opada u nizu:  $\text{Zn} \geq \text{Pb} > \text{Cd}$ , a da kiselinski tretman smanjuje kapacitet sorpcije teških metala za 30 %.

Sa druge strane, neke studije pokazale su pozitivan efekat kiselinske aktivacije na sorpciona svojstva uzoraka. Tretirani crveni mulj bio je efikasan u imobilizaciji jona bakra [121]. Ovaj zaključak podržava i drugo istraživanje [122], u kome su joni bakra imobilisani iz sintetičkih vodenih rastvora i zagađene rečne vode. Kiselinski tretiran turski crveni mulj takođe je pokazao visok sorpcioni kapacitet prema jonima kobalta, a tehnika je ocenjena kao industrijski primenjiva i održiva [126].

Dobri rezultati su ostvareni pri izdvajanju jona olova i hroma [34], kao i kadmijuma i cinka [111], pomoću crvenog mulja tretiranog vodonik-peroksidom a potom žarenog na 500 °C. Indijski crveni mulj, neutralisan pomoću  $\text{CO}_2$  i potom kalcinisan na 500 °C, može se upotrebiti za sorpciju  $\text{Zn}^{2+}$  jona iz otpadne vode [123]. Kalcinacija crvenog mulja u velikoj meri poboljšava i kapacitet sorpcije jona bakra i cinka iz otpadne vode [83].

Sprovedena su i istraživanja remedijacije vode iz rudnika kontaminirane teškim metalima, upotrebom industrijskih otpadnih materijala. Crveni mulj je, pored letećeg pepela, pokazao najbolje rezultate za uklanjanje cinka, kadmijuma, nikla i mangana [131]. Istraživanje mogućnosti primene crvenog mulja u tretmanu industrijskih otpadnih voda, pokazalo je da je ovaj materijal već nakon ispiranja i sušenja efikasan u sorpciji jona teških metala, ali da je u praškastoj formi neprikladan za upotrebu na industrijskom nivou [116]. Iz tog razloga, proučavanju su bila usmerena i na proizvodnju sorbenta u formi peleta. Materijali dobijeni sinterovanjem crvenog mulja sa različitim aditivima, na povišenim temperaturama, bili su efikasni u uklanjanju  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$  iz vodenih rastvora i otpadnih voda [117-119]. Druga studija je takođe pokazala visok potencijal granularnog (zrnastog) crvenog mulja (GRM) za uklanjanje kadmijuma iz vodenih rastvora [124]. Efikasna sorpcija  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ , takođe je ostvarena i primenom agregata od španskog crvenog mulja i 8 % (v/v)  $\text{CaSO}_4$ , stabilnih u vodenoj sredini [38].

Pažnja je takođe posvećena i dobijanju koagulanta iz crvenog mulja i kaustične tečnosti iznad mulja [127-129]. Rezultati su pokazali da crveni mulj može biti korišćen kao jeftino rešenje za uklanjanje teških metala iz vlastite otpadne baze i drugih otpadnih voda, posle parcijalnog rastvaranja razblaženom sumpornom kiselinom i neutralizacije vlastitom otpadnom bazom. Dobijeni koagulant je pokazao niz prednosti u poređenju sa komercijalnim Al i Fe solima. Proučavan je i sorpcioni kapacitet ovog koagulanta za uklanjanje jona bakra, cinka i olova iz vodenih rastvora, kao i uticaj EDTA na sorpciju teških metala. Efikasnost imobilizacije opadala je u nizu:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn}$ . Pronađeno je da među tri testirana metala, EDTA najviše utiče na sorpciju bakra [128], što je u saglasnosti i sa rezultatima drugih istraživanja [115]. Koagulant sintetisan tretiranjem crvenog mulja pomoću HCl takođe je uspešno korišćen za uklanjanje jona olova i kadmijuma iz sintetičkih rastvora [130].

Potencijalna primena crvenog mulja u imobilizaciji radioaktivnih jona bila je tema nekoliko naučnih radova. Crveni mulj ispran vodom, kiselinski i kiselinsko-termički aktivirani uzorci ispitani su kao sorbenti radioaktivnih jona stroncijuma i cezijuma. Visoka efikasnost izdvajanja Sr<sup>90</sup> postignuta je upotrebom ispranog mulja, kao i kiselinski tretiranim sorbentom, dok je kiselinsko-termički tretirani uzorak pokazao znatno manju efikasnost izdvajanja. Sa druge strane, kiselinsko-termički tretman se pokazao kao povoljan pri izdvajanju Cs<sup>137</sup>. Zaključeno je da se termičkim tretmanom smanjuje broj –SOH reaktivnih površinskih centara, odgovornih za visoki afinitet crvenog mulja prema Sr<sup>90</sup> [133]. Jak afinitet prema protonima i sorpcija radionuklida Cs<sup>137</sup> i Sr<sup>90</sup> primećeni su i upotrebom turskog crvenog mulja [39]. Koagulant dobijen iz crvenog mulja može se uspešno primeniti za tretman otpadnih voda iz nuklearne elektrane [129]. Za radionuklide Mn<sup>54</sup>, Ag<sup>110</sup>, Sb<sup>125</sup> efikasnost uklanjanja je bila 100 %, za Co<sup>58</sup> i Co<sup>60</sup> preko 97 %, dok je za Cs<sup>134</sup> i Cs<sup>137</sup> iznosila preko 70 %.

Literaturni pregled upotrebe sorbenata na bazi crvenog mulja za imobilizaciju katjona teških metala, sa procesnim parametrima i kapacitetima sorpcije/efikasnosti sumiran je u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Pregled primene crvenog mulja za imobilizaciju katjona teških metala iz vodenih rastvora i otpadnih voda.

Jon	Sorbent (tretman crvenog mulja)	Doza sorbenta (g/L)	Inicijalna koncentracija metala (mg/L)	pH vrednost	Kapacitet sorpcije (mg/g) ili efikasnost (%)	Ref.
Pb <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /žarenje na 500 °C	10	100 – 1000	4 – 6	66,9 (50 °C) 70,24 (40 °C) 71,3 (30 °C)	[34]
Pb <sup>2+</sup>	RM/pranje do neutralnog	20	–	6	165,8	[40]
Pb <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje	20	–	4,4	117,3	[40]
Pb <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje/žarenje na 600 °C	20	–	5,7	138,8	[40]
Pb <sup>2+</sup>	RM/pranje/HCl	20	6,2 – 1200	5 – 5,5	173,4	[114]
Pb <sup>2+</sup>	RM/aditivi/žarenje na 1200 °C	4	20	5 – 6	17,2	[118]
Pb <sup>2+</sup>	RM/aditivi/žarenje na 600 °C	4	20	5 – 6	17,2	[119]
Pb <sup>2+</sup>	RM/netretiran	2	20 – 400	7	100 %	[120]

Tabela 2.5. Nastavak

Jon	Sorbent (tretman crvenog mulja)	Doza sorbenta (g/L)	Inicijalna koncentracija metala (mg/L)	pH vrednost	Kapacitet sorpcije (mg/g) ili efikasnost (%)	Ref.
Pb <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	200 mL/L* *koagulant u stanju gela	5,350	–	99,36 – 100 %	[127] [129]
Pb <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	20	100	8 – 9	98,695	[128]
Pb <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralizacija otpadnom bazom	20	0,137 0,102 5,350	–	98,54 % 98,04 % 99,5 %	[129]
Pb <sup>2+</sup>	RM/netretiran	40	124 – 622	5,5 – 5,9	389,54	[132]
Pb <sup>2+</sup>	RM/duplo pranje sa HCl/ispiranje	40	124 – 622	5,5 – 5,9	159,54	[132]
Cd <sup>2+</sup>	RM/neutralizacija sa 8 % CaSO <sub>4</sub>	40	2000	4,7 – 6,2	10,57	[38]
Cd <sup>2+</sup>	RM/pranje do neutr.	20	–	6	66,8	[40]
Cd <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje	20	–	4,2	46,9	[40]
Cd <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje/žarenje na 600 °C	20	–	5,9	66,8	[40]
Cd <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /žarenje na 500 °C	10	2 – 200	4	13,04	[111]
Cd <sup>2+</sup>	RM/aditivi/žarenje na 600 °C	4	20	6,15 inicijal.	6,62	[119]
Cd <sup>2+</sup>	RM/netretiran	2	20 – 400	6	68	[120]
Cd <sup>2+</sup>	RM/aditivi/žarenje na 400 °C/žarenje na 900 °C	4	5 – 400	6	38,2 (20 °C) 43,4 (30 °C) 52,1 (40 °C)	[124]
Cd <sup>2+</sup>	RM/netretiran	40	67 – 337	5,5 – 5,9	151,74	[132]
Cd <sup>2+</sup>	RM/duplo pranje sa HCl/ispiranje	40	67 – 337	5,5 – 5,9	102,28	[132]
Cu <sup>2+</sup>	RM/neutralizacija sa 8 % CaSO <sub>4</sub>	40	2000	5,6 – 6,2	19,72	[38]
Cu <sup>2+</sup>	RM/pranje do neutr.	20	–	6	75,2	[40]
Cu <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje	20	–	4,5	35,2	[40]
Cu <sup>2+</sup>	RM/pranje vrelom vodom/HCl/pranje/žarenje na 600 °C	20	–	5,7	65,2	[40]
Cu <sup>2+</sup>	RM	–	–	–	18,18	[83]
Cu <sup>2+</sup>	RM/žarenje na 900 °C	–	–	–	65,17	[83]
Cu <sup>2+</sup>	RM/pranje/HCl	20	2 – 369	5 – 5,5	60,5 – 67,2	[114]
Cu <sup>2+</sup>	RM/aditivi/žarenje na 600 °C	4	20	5,64 inicijal.	6,56	[119]

Tabela 2.5. Nastavak

Jon	Sorbent (tretman crvenog mulja)	Doza sorbenta (g/L)	Inicijalna koncentracija metala (mg/L)	pH vrednost	Kapacitet sorpcije (mg/g) ili efikasnost (%)	Ref.
Cu <sup>2+</sup>	RM/netretiran	2	400	6	50 %	[120]
Cu <sup>2+</sup>	RM/netretiran	2	20 – 180	6	100 %	[120]
Cu <sup>2+</sup>	RM/HCl/pranje	20	10 – 25	5,5	2,28	[121]
Cu <sup>2+</sup>	RM/pranje/HCl/pranje	20	190,65	5,5	5,35	[122]
Cu <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	200 mL/L* *koagulant u stanju gela	4,260	–	97,93 – 98,45 %	[127]
Cu <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	20	100	8 – 9	99,347	[128]
Cu <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom		4,260 0,219 0,650	–	97,95 % 94,06 % 97,85 %	[129]
Zn <sup>2+</sup>	RM/neutralizacija sa 8 % CaSO <sub>4</sub>	40	2000	6,9 – 7,8	12,59	[38]
Zn <sup>2+</sup>	RM/netretiran				15,45	[83]
Zn <sup>2+</sup>	RM/žarenje na 900 °C				99,20	[83]
Zn <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /žarenje na 500 °C	10	2 – 200	5	14,52	[111]
Zn <sup>2+</sup>	RM/netretiran	2	20 – 400	7	133	[120]
Zn <sup>2+</sup>	RM/CO <sub>2</sub> /kalcinacija na 500 °C	4	20	6	14,92	[123]
Zn <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	200 mL/L* *koagulant u stanju gela	10,900	–	97,45 – 99,75 %	[127]
Zn <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	20	100	8-9	95,002	[128]
Zn <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	20	10,900 2,378 2,720	–	99,52 % 97,06 % 99,48 %	[129]
Zn <sup>2+</sup>	RM/netretiran	40	3 – 196	5,5 – 5,9	179,17	[132]
Zn <sup>2+</sup>	RM/duplo pranje sa HCl/ispiranje	40	3 – 196	5,5 – 5,9	103,97	[132]
Co <sup>2+</sup>	Pranje dest. vodom/HCl/pranje	33,33	1000	5	9,0252	[126]
Co <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	200 mL/L* *koagulant u stanju gela	0,040	–	97 – 99,9 %	[127]

Tabela 2.5. Nastavak

Jon	Sorbent (tretman crvenog mulja)	Doza sorbenta (g/L)	Inicijalna koncentracija metala (mg/L)	pH vrednost	Kapacitet sorpcije (mg/g) ili efikasnost (%)	Ref.
Ni <sup>2+</sup>	RM/ispiranje	0,5	500	pH <sub>i</sub> 5, pH <sub>f</sub> 9	160	[37]
Ni <sup>2+</sup>	RM/neutralizacija sa 8 % CaSO <sub>4</sub>	40	2000	7,5 – 7,9	10,95	[38]
Ni <sup>2+</sup>	RM/netretiran	10	10 – 100	5	13,69	[125]
Ni <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	200 mL/L* *koagulant u stanju gela	0,2	–	97 – 98 %	[127]
Ni <sup>2+</sup>	RM/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /neutralizacija otpadnom bazom	20	0,2 0,039 0,166	–	98 % 79,487 % 96,385 %	[129]

Razlike u sastavu uzoraka muljeva sa različitih lokaliteta i primenjenim uslovima tretmana neizbežno rezultiraju velikim razlikama u pogledu sorpcionih karakteristika. Pregled dostupne literature (Tabela 2.5.) pokazuje da su istraživanja uticaja tretmana uglavnom uključivala jednu koncentraciju i vrstu kiseline, kao i jednu temperaturu žarenja, bez jasnih obrazloženja odabranih parametara. Mali broj studija je imao sistematski pristup u ispitivanju uticaja faktora, što je neophodan preduslov za optimizaciju procesa aktivacije. Takođe, ispitivanje uticaja koegzistentnih jona je razmatrano u malom broju studija i nije detaljno obrađeno. Stablnost veza između jona teških metala i različito tretiranih uzoraka, kao karakteristika od značaja za dalje postupanje sa opterećenim sorbentom, nije dovoljno ispitivana.

### 2.1.7. Mehanizmi sorpcije katjona teških metala na crvenom mulju

Mehanizam sorpcije katjona teških metala na sorbentima dobijenim iz crvenog mulja je izuzetno složen i u funkciji je fizičko-hemijskih svojstava sorbenta, vrste katjona, kao i niza procesnih parametara.

Najvažnija sorpciona mesta na crvenom mulju su na metalnim oksidima i hidroksidima i amorfnim aluminosilikatima. Izvesno je da različiti oksidi vezuju teške metale pomoću različitih mehanizama.

Rana saopštenja o mehanizama uklanjanja teških metala pomoću sorbenata na bazi crvenog mulja, razmatraju četiri mehanizma [112]: (I) površinska precipitacija – gde je

najviše hidroliziranih teških metala uklonjeno putem koprecipitacije njihovih nerastvornih hidroksida, formiranjem uzastopnih slojeva na površini sorbenta; (II) flokulacija pomoću adsorpcije na produktima hidrolize – gde multi-nuklearni hidrolizirani proizvodi (formirani na površini adsorbensa kao kinetički intermedijeri) deluju kao efektivniji flokulanti nego njihovi roditeljski joni zbog njihovog višeg naboja i snažne specifične adsorpcije; (III) hemijska adsorpcija, bazirana na formiranju (unutar-sfernih) površinskih kompleksa – gde su metalni joni obično uklonjeni kao nenaelektrisani hidroksidi kondenzovani na površinskim –OH grupama sorbenta, formiranjem kovalentnih veza; (IV) jonska izmena – gde tretirani sorbenti mogu funkcionisati kao sintetički katjon izmenjivači, a teški metali se uklanjaju zahvaljujući privlačnim silama između jona i naelektrisanih funkcionalnih grupa, pri čemu se otpuštaju drugi joni ekvivalentnog naelektrisanja u rastvor. Od ovih mehanizama, površinska precipitacija i hemijska sorpcija verovano igraju dominantne uloge u uklanjanju jona teških metala.

Više istraživača, o mehanizmima sorpcije zaključuje na osnovu pH vrednosti. Istraživači se slažu da je specifična sorpcija, putem formiranja površinskih unutar-sfernih kompleksa, najverovatniji mehanizam imobilizacije katjona teških metala pri pH nižoj od  $pH_{PZC}$ , dok pri pH vrednostima višim od  $pH_{PZC}$ , površinska precipitacija preuzima primat u uklanjanju [40,120,126,132]. Kako pH raste adsorpcija na oksidima neminovno prelazi u precipitaciju.

Više informacija o mehanizmima sorpcije može se dobiti primenom sekvencijalne ekstrakcije. Rezultati detaljne sekvencijalne ekstrakcione analize aktiviranog crvenog mulja opterećenog teškim metalima, pokazali su da se u izmenljivoj frakciji nalazilo samo 1,5 % nikla, dok se čak 98,5 % nikla nalazilo u rezidualnoj frakciji. Ovi rezultati sugerišu da je hemisorpcija bila najvažniji mehanizam u uklanjanju jona teških metala [128]. Pored hemisorpcije zastupljeni su i fizička sorpcija i koprecipitacija. Slična zapažanja su saopštena i za netretirani i kiselinsko tretirani crveni mulj opterećen teškim metalima [132]. Samo male količine teških metala sorbovanih pomoću istraživanih sorbenara su bile u obliku vodo-rastvorljivih i izmenjivih frakcija, dok je najveći udeo bio čvrsto vezan, i ne bi se očekivalo da bude lako otpušten pri uslovima koji vladaju u životnoj sredini.

Pri uklanjanju nikla pomoću ispranog grčkog crvenog mulja zaključeno je da je crveni mulj istovremeno delovao kao regulator alkaliteta (povisuje pH na nivo gde toksični metal lako precipitira kao nerastvorni hidroksid), kao adsorbent formiranog nikel hidroksida i kao flokulant, tako da su površinska precipitacija i specifična sorpcija predstavljali glavne mehanizme pri njegovom uklanjanju [37]. U drugom istraživanju, veći značaj je dat hemisorpciji na površini oksida koji sačinjavaju crveni mulj, jer se efikasnost procesa snizila sa rastom pH, a fitovanje eksperimentalnih podataka sa sorpcionim modelima je ukazalo na monoslojnu sorpciju [125].

Ispitivanjem zavisnosti desorpcije, pH i jonske jačine, pokazano je da je primarni način sorpcije za radioaktivne jone  $Cs^{137}$  i  $Sr^{90}$ , pomoću sorbenata na bazi crvenog mulja, specifična adsorpcija, dok je sekundarni način bio jonska izmena. Porast pH favorizovao je sorpciju  $Sr^{2+}$  jonskom izmenom dok je negativno uticao na specifičnu adsorpciju  $Cs^{+}$  jona. Sa druge strane sorpcija  $Cs^{+}$  jona se smanjuje sa povišenjem koncentracije inertnog elektrolita, dok je sorpcija  $Sr^{2+}$  ostala nezavisna [133].

Y.F. Zhou i R.J. Haynes [134] razmatrali su različite mehanizme sorpcije na crvenom mulju preko specifične sorpcije jona teških metala. Specifična sorpcija podrazumeva razmenu jona teških metala sa površinskim ligandima formiranjem delimično kovalentnih veza sa jonskom rešetkom na promenljivo naelektrisanim površinama. Prisustvo komponenti sa promenljivim površinskim naelektrisanjem i visoka pH vrednost snažno favorizuju specifičnu sorpciju (hemisorpciju) katjona teških metala. Veće koncentracije metala u rastvoru dovode do površinske precipitacije/koprecipitacije. Međutim, relativni značaj sorpcije u odnosu na površinsku precipitaciju može se razlikovati za različite metale. Pored toga, neutralisan crveni mulj koji često ima pH vrednost od 7,0 – 8,5, favorizuje sorpciju/taloženje katjona teških metala, ali disfavorizuje anjone, kao što su hromat, selenit, selenat i arsenat [134].

## 2.2. NIKL

### 2.2.1. Nikl u životnoj sredini

Prema rasprostranjenosti u zemljinoj kori, nikl je element koji zauzima dvadeset četvrto mesto. U zavisnosti od tipa stena sadržaj ovog teškog metala varira od 2 do 3600



mg/kg, a u proseku iznosi 75 mg/kg. Postoji preko 100 minerala u kojima je nikel osnovni konstituent. Uglavnom se javlja u oksidnim, silikatnim i sulfidnim mineralima, pomešan sa drugim metalima. Najčešće se pojavljuje u vidu minerala garnierita –  $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , pentlandita –  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  i nikelina – NiAs. Generalno se javlja u oksidacijom stanju + 2, ali njegova valenca može da se menja u opsegu od – 1 do + 4 [135,136].

Godišnje oko 150000 tona nikla dospeva u životnu sredinu iz prirodnih izvora, a još 180000 tona emituje se usled različitih ljudskih aktivnosti [137]. Masovna upotreba ovog metala neizbežno vodi ka zagađenju životne sredine, pa je nikel danas rasprostranjen u vazduhu, vodi, zemljištu i biološkom materijalu [136-138].

Do zagađenja životne sredine niklom, usled ljudskih aktivnosti, dolazi prilikom proizvodnje nikla i njegovih legura, upotrebe dobijenih proizvoda, odlaganja otpada, ispušanja otpadnih voda, sagorevanja fosilnih goriva, spaljivanja otpada, kao i upotrebom veštačkih đubriva i pesticida i primenom melioracionih mera u poljoprivredi.

Specijacija nikla u životnoj sredini, zavisi od mnogih parametara. Najvažniji fizičko-hemijski parametri koji kontrolišu ponašanje  $\text{Ni}^{2+}$  jona u životnoj sredini su: pH, redoks potencijal, temperatura, jonska jačina, sadržaj  $\text{Ca}^{2+}$ , kompleksirajućih i precipitirajućih organskih i neorganskih liganada, kao i drugih katjona koji se takmiče za vezivna mesta [139]. Metalne forme i njegova dostupnost se određuju merenjem ekstraktibilnosti metala u različitim rastvaračima.

U životnoj sredini nikel lako formira prilično stabilna helatna jedinjenja, kao i složene komplekse. Najčešći neorganski ligandi koji se kombinuju sa niklom su halidi, sulfati, fosfati, karbonati, a za organske materije se vezuje preko kiseonika, azota i sumpora. U kiselom i alkalnom okruženju, pre svega se nalazi kao  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{NiHCO}_3^+$  jon. [140]. Kompleksirani nikel može biti različite stabilnosti, tako da razlikujemo labilne, lako labilne i stabilne komplekse. Kompleksiranje sa rastvorenim organskim materijama (*eng.* Dissolved organic matter – DOM) je posebno važan parametar koji utiče na rastvorljivost i mobilnost nikla [141,142].

U površinskim vodama nikel je obično prisutan kao katjon  $\text{Ni}^{2+}$  (i to kao heksahidrat), a sediment generalno sadrži više nikla nego voda sa kojom je u dodiru. Nikel u sedimentu može biti snažno vezan ili prisutan u izmenjivoj/rastvorljivoj formi. I ako nikel formira jake, rastvorljive komplekse sa  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , sadržaj ovih vrsta je

mali u poređenju sa hidratizanim  $\text{Ni}^{2+}$ , u vodama sa  $\text{pH} < 9$ . U aerobnim uslovima u vodi, nikel ferit je najstabilnije jedinjenje [143]. Toksičnost, bioraspoloživost i transport nikla u slatkovodnim sredinama u velikoj meri su diktirani koncentracijom DOM-a i vrstom nikla ispuštenom u vodotok. Tako npr. huminske kiseline i EDTA formiraju jako stabilne komplekse sa niklom [144]. Specijacija nikla u otpadnim vodama se može razlikovati od onih u površinskim vodama.

U vodenoj sredini, nikel je jedan od najmobilnijih metala. Ipak, u nenarušenim prirodnim uslovima, koncentracija nikla u vodi je generalno mala, jer se uglavnom javlja u koloidnom obliku, i brzo stupa u reakcije sa jedinjenjima koja ga sorbuju, talože ili vezuju u komplekse [139]. Zahvaljujući ovim procesima veći deo nikla je bionedostupnan. Prisustvo koegzistentnih jona i liganada ometa sorpciju nikla. Hidratizani oksidi gvožđa i mangana, i u manjoj meri minerali gline su najvažniji sorbenti nikla [145,146], a pored njih značajno je pomenuti i organske materije [147]. Nikel se pomoću oksida Fe i Mn sorbuje specifično, a takođe se uklanja i koprecipitacijom sa njihovim hidratizanim oksidima [145]. U odsustvu jakih kompleksirajućih liganada sorpcija u pH opsegu 5,5 do 8,5 zavisi od primenjenog sorbenta i uslova sredine (prvenstveno pH vrednosti). Pri niskim pH vrednostima (u kiselim uslovima), nikel se sorbuje prvenstveno pomoću oksida mangana. Oksidi gvožđa započinju sorpciju nikla na pH iznad 6 i postaju značajni oko neutralne i više pH [139,148].

Ovako vezani nikel može biti remobilisan mikrobiološkim delovanjem, pod anaerobnim uslovima [149]. U kiselim uslovima, nikel postaje mobilniji u zemljištu i može dospeti u podzemne vode [150].

Antropogeni izvori nikla u vodi su komunalne i industrijske otpadne vode, industrijski otpad i poljoprivreda. Koncentracija rastvorenog nikla u vodama u industrijalizovanim oblastima je 10–50  $\mu\text{g/L}$  [143]. Jedinjenja nikla koja su nerastvorna u vodi uključuju karbonate, sulfide i okside. Jedinjenja nikla nerastvorna u vodi mogu se rastvarati u biološkim fluidima. Rastvorljive soli nikla uključuju hloride, sulfate i nitrate. Za procenu unosa nikla u vodene sisteme iz različitih kategorija izvora koriste se emisioni faktori [150,151].

Istraživanje sirove i tretirane otpadne vode iz 20 industrijskih kategorija je pokazalo da je nikel često prisutan u pojedinim otpadnim vodama. Industrije sa srednjim

sadržajem nikla > 1000 µg/L u sirovoj otpadoj vodi su: proizvodnja neorganskih hemikalija (20000 µg/L), proizvodnja gvožđa i čelika (1700 µg/L), proizvodnje baterija (6700 µg/L), presvlačenje kalemova žice (1400 µg/L), dorada (finiširanje) metala (26000 µg/L), emaljiranje porcelana (19000 µg/L), proizvodnja obojenih metala (< 91000 µg/L), kao i termolektrane (95000 µg/L) [152].

Otpadne voda generisane iz rudnika i operacija topljenja rude, procedne vode iz jalovine, i voda koje se koriste za rudarske aktivnosti sastoje se uglavnom od manje rastvorljivih i lako taloživih silikata i sulfida. Efluenti iz jalovine sulfidnih ruda su kiseli zbog bakterijskog generisanja sumporne kiseline iz sulfidnih minerala u jalovini, i usled toga mogu biti ispuštene vrlo visoke koncentracije rastvorljivih nikl sulfata [153,154]. Napušteni rudnici nikla mogu decenijama doprinositi ulasku nikla u vodene sisteme i akumulaciji u sedimentu. Jedan od potencijalno opasnih izvora hemijskog ispuštanja su i procedne vode iz deponija.

Propisi Evropske Unije svrstavaju  $Ni^{2+}$  među supstance koje imaju štetan uticaj na vodene sisteme [155]. US EPA preporučuje da nivo nikla u vodi za piće ne sme da prelazi 0,1 mg/L [156], a standard Evropske Unije (Direktiva Saveta 98/83/EC) i Svetske zdravstvene organizacije (*eng.* World Health Organization – WHO) za nivo  $Ni^{2+}$  u voda za piće je 0,02 mg/L [157,158]. Maksimalno dozvoljena koncentracija nikla u otpadnoj vodi koja se sme ispustiti u površinske vode u većini zemalja iznosi 0,1 mg/L ili manje. US EPA standard za maksimalno dozvoljenu koncentraciju nikla u otpadnim vodama iznosi 0,2 mg/L [159].

### 2.2.2. Upotreba nikla

Nikl može da se polira, kuje, vari, valja i otapa, otporan je na koroziju izazvanu vodom, vazduhom, neoksidirajućim kiselinama, bazama i mnogim organskim rastvaračima. Od soli nikla, najveći komercijalni značaj imaju nikl-hlorid, nikl-sulfat, nikl-nitrat, nikl-karbonat, nikl-hidroksid, nikl-acetat i nikl-oksud.

Zbog jedinstvenih svojstava, nikl i jedinjenja nikla imaju raznovrsnu industrijsku i komercijalnu upotrebu i koriste se u preko 300000 proizvoda [160]. Nikl i njegove legure imaju široku primenu u metalurgiji, hemijskoj i prehrambenoj industriji (naročito kao katalizatori i pigmenti). Više od dve trećine nikla se koristi za proizvodnju

nerđajućeg čelika, zatim sledi upotreba u proizvodnji drugih legura (najčešće sa bakrom, hromom i cinkom). Svakodnevno se koristi oko 3000 legura koje u svom sastavu sadrže nikl. Ostatak se koristi za galvansko niklovanje materijala, za katalizatore, za izradu Ni-Cd baterija, kovanog novca, nakita i medicinskih implantata i proteza, magneta, električnih kontakata, u elektronici, za zavarivanje i td. [150,160].

U navedenim primenama nikla mogu nastati otpadne vode, koje su izuzetno kisele i sadrže teške metale.

### 2.2.3. Uticaj nikla na zdravlje ljudi

Iako je poznato da je nikl u malim količinama značajan mikroelement za ljude i životinje, mnoga medicinska istraživanja pokazuju da je  $Ni^{2+}$  jedan od najotrovnijih kontaminanata koji se sreću u životnoj sredini, a pojedina njegova jedinjenja ispoljavaju i kancerogeno dejstvo [150,161]. U uslovima visoke izloženosti, nivo nikla u organizmu se može značajno povećati izazivajući neželjene posledice [138,161]. Nikl i njegova jedinjenja US EPA je klasifikovala kao toksične supstance [162].

U životnoj sredini, nikl ispoljava mobilnost zbog svoje postojanosti. Preko lanca ishrane dospeva u biljna i životinjska tkiva u kojima se akumulira, a na taj način i u telo čoveka [150,163]. Glavni putevi unosa nikla za čoveka su inhalacija, ingestija i apsorpcija preko kože [150,161,163]. Pri unosu nikla oralnim putem najosetljiviji organi su bubrezi, srce, jetra, imunološki sistem i krv [138]. Generalno nikl koji se u organizam unese putem vode ili hrane je manje opasan od onog koji se unese inhalacijom. Međutim ako se nikl unese oralno u velikim dozama (> 0,5 g), neki oblici nikla mogu biti akutno toksični za ljude [138].

Za ekotoksikološke procene, hidratirani  $Ni^{2+}$  katjon se smatra najvažnijom biodostupnom vrstom nikla, jer je u stanju da se transportuje kroz ćelijske membrane ili da stupi u interakciju sa spoljnim membranama biološkog organizma [139]. Toksični efekti nikla verovatno su posledica njegove sposobnosti da zameni druge jone metala u enzimima i proteinima ili da se vezuje za ćelijska jedinjenja koja sadrže atome kiseonika, sumpora i azota [138,163].

Proizvodi široke potrošnje od legura nikla i niklovani predmeti dovode do izloženosti kože niklu. Nikl je često odgovoran za alergijske reakcije kože i saopšteno je da je jedan od najčešćih uzroka alergijskog kontaktnog dermatitisa [138, 161].

Ključni kriterijum za procenu rizika od izloženosti niklu je njegov kancerogeni potencijal. Dokumentovano je da profesionalno izlaganje niklu u rafinacijama izaziva povećan rizik od raka pluća i nosa. Epidemiološka evidencija iz industrije rafinacije nikla ukazuje na to da su sulfidi, okidi i rastvorljiva jedinjenja nikla kancerogeni. Nekoliko teorija su predložene za mehanizme tumorogeneze (kancerogenosti) nikla. Sve one pretpostavljaju da je jon nikla glavni aktivni agens.

Na osnovu bazičnog koncepta da sva jedinjenja nikla mogu da generišu jone nikla koji se transportuju do kritične lokacije u ciljnim ćelijama, IARC (*eng.* International Agency for Research on Cancer – IARC) je klasifikovao jedinjenja nikla ( $\text{Ni}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) i kristalni nikel kao kancerogene za ljude (grupa 1), a metalni nikel, kao mogući kancerogen za ljude (grupa 2B) [137,163]. Na osnovu epidemioloških studija, US EPA je klasifikovala nikel subsulfid ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) i prašinu nikla u klasu kancerogenih jedinjenja [264,265].

#### **2.2.4. Tehnološki postupci za izdvajanje jona nikla iz vodenih rastvora i otpadnih voda**

Uobičajni postupci tretmana koji se primenjuju za otpadne vode kontaminirane metalima mogu se podeliti u tri kategorije: hemijske, fizičke i biološke. Zbog složene prirode otpadnih voda, u praksi se često koristi kombinacija različitih procesa za postizanje željenog kvaliteta vode [166–168]. Trenutno, tretmani industrijskih otpadnih voda uključuju fizičke i/ili hemijske procese. Većina ovih metoda podrazumeva visoke kapitalne i eksploatacione troškove, tako da nisu pogodne za mala industrijska postrojenja. Biološki tretmani su često najekonomičnija alternativa, ali je njihova primena praćena brojnim tehničkim ograničenjima.

Hemijska precipitacija je najšire korišćena tehnika za uklanjanje teških metala iz efluenta. Ovaj proces se svodi na hemijsku reakciju između metalnog jona i precipitirajućeg agensa, pri čemu metalni jon prelazi u nerastvorljivu formu, najčešće metalni hidroksid. Podešavanje pH vrednosti u bazno područje (pH 9 – 11) je glavni procesni parametar, a kreč i krečnjak su najčešće korišćeni precipitanti [169].

I ako je proces hemijske precipitacije lagan za izvođenje, on je povezan i sa izvesnim nedostacima kao što su: potreba za velikom količinom hemikalija da bi se

postigao odgovarajući stepen imobilizacije, spora precipitacija metala, slaba agregacija i taloženje precipitata, produkcija velike količine mulja koji zahteva dalji tretman i sadrži teške metale, visoka cena odlaganja mulja i dugotrajan uticaj odloženog mulja na životnu sredinu [168,169].

Različite fizičke metode su takođe u širokoj upotrebi, kao što su procesi membranske filtracije, jonske izmene i adsorpcije. Membranska filtracija je dokazani način za uklanjanje jona metala, ali visoka cena i vek trajanja membrana ograničavaju upotrebu u praksi [166,167].

U skladu sa veoma obimnim literaturnim podacima, sorpcija iz tečne faze je jedna od najpopularnijih metoda za uklanjanje toksičnih polutanata iz otpadnih voda, jer pravilno projektovan proces sorpcije rezultira visokim kvalitetom tretiranog efluenta. Sorpcija je superiorna u odnosu na druge tehnike u pogledu inicijalnih troškova, fleksibilnosti, jednostavnosti projektovanja i lakoće rada. Aktivni ugljenik – proizvod karbonizacije organske materije, je najrasprostranjeniji komercijalni sorbent [170-172]. Međutim, visoki troškovi procesa aktivacije ograničavaju njegovo korišćenje u tretmanu otpadnih voda. Pored toga, sorpcija jona metala pomoću materijala baziranih na aktivnom ugljeniku je neselektivna, skupa i osetljiva na promenu pH.

U poslednjoj deceniji postupci sorpcije pomoću alternativnih sorbenata su se pokazali kao visoko efikasni, jeftini i laki za izvođenje, tako da je porastao interes za njihovo proučavanje. Istraživanja su se uglavnom bazirala na takozvane jeftine sorbente (*eng.* low-cost), zasnovane na biosorbentima, biomasi, prirodnim materijalima i mineralima, otpadu iz industrije i poljoprivrede i sl. [173-177].

Konkretno, za uklanjanje jona nikla iz podzemnih, površinskih i otpadnih voda ne postoje opšte prihvaćeni postupci. U praksi se, za prečišćavanje otpadnih voda, primenjuju hemijska precipitacija i koagulacija, s obzirom da pri pH vrednosti iznad 9,5 nikel precipitira u obliku nikel-hidroksida [166,168]. Istraživanje je pokazalo da je podešavanje pH vrednosti u područje precipitacije nikla poboljšalo uklanjanje nikla iz otpadnih voda pomoću klinoptilolita. Iz otpadne vode, u kojoj je koncentracija nikla iznosila 51,6 mg/L postignuto je uklanjanje od 71 % i 85 % pri pH vrednosti od 7,5 i 10,5 respektivno [178]. Veću efikasnost u uklanjanju jona nikla od tradicionalnih precipitanata pokazao je PPEI-PEI polielektrolitni kompleks [179]. Dobre rezultate u

precipitaciji nikla pokazali su N,N-bis-(ditiokarboksi)piperazin (BDP) i dietilditiokarbamat (DDTC) koji su iz sintetičkih otpadnih voda redukovali polaznu koncentraciju nikla od 50 mg/L na ispod 1 mg/L [180].

Pored postupka precipitacije, nikel se uspešno može izdvojiti iz otpadnih voda pomoću jonoizmenjivačkih masa [181,182], flotacijom [183], hibridnom flotacijom sa membranskom filtracijom [184], ultrafiltracijom [185,186], nanofiltracijom [187], reverznom osmozom [188], elektrokoagulacijom [189], elektrodijalizom [190,191], elektrodejonizacijom [191], elektrohemijskom precipitacijom [192] i adsorpcijom na aktivnom ugljeniku. Pri korišćenju aktivnog ugljenika za izdvajanje nikla korišćen je komercijalni aktivni ugljenik [193,194] i čitav niz proizvoda dobijenih iz alternativnih sirovina (biljnih otpadnih materija) kao što su: ljuska lešnika [195], ljuska badema [196], džinovska trska [197], otpad iz proizvodnje kokosovih vlakana (koirpit) [198,199], pamuk [200], alge [201], cvet lepa kata (*Parthenium*) [202] i dr.

Svi navedeni postupci, iako su efikasni, nisu ekonomski opravdani za mala industrijska postrojenja.

Kao alternativni sorbenti za imobilizaciju nikla iz vodenih rastvora proučavani su i sledeći materijali: prirodni i veštački zeoliti [178,203-208], gline [208-214], sintetička glina gelenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) [215], vermikulit [208,216], volastonit [217], alge [218-227], kitosan [228,229], ljuska pirinča [230,231], kora pomorandže [232,233], kora mosambija [234], kora banane [233], kora manga [235], otpad bundeve [236], otpad čaja [237], otpad kafe [238], otpad grožđa [238-240], otpad maslina [241], mahuna crnog grama (indijska mahunarka) [242], ljuska kikirikija [243], kora i šišarka bora [244], piljevina [245-250], celulozna vlakna [251,252], šljaka [125,253,254], magnetit [255], bagasa [256], leteći pepeo [194,257,258], ostatak kafe pomešan sa glinom [259], kalcinirani mulj iz industrije papira [260], aktivni mulj [261], pepeo od spaljivanja mulja iz postrojenja za tretman otpadnih voda [262], pepeo kaučuka [263] modifikovan kanalizacioni mulj [264,265], kalcinirana fosfatna stena [125], životinjske kosti [266] i dr. Crveni muljevi sa različitih lokaliteta ispitivani su u nekoliko radova kao potencijalni sorbenti za uklanjanje jona nikla iz vodenih rastvora i otpadnih voda [37,38,112,125].

## 2.3. SORPCIJA

Privlačne sile molekula, atoma ili jona na površini čvrste faze nisu kompenzovane. Iz tog razloga, kada se nalaze u dodiru sa rastvorom, čvrste supstance teže da zasite neuravnotežene privlačne sile tako što za svoju površinu vezuju molekule ili jone iz rastvora. Na ovaj način dolazi do povećane koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini, a ova pojava naziva se adsorpcija. Supstanca koja je vezana za površinu druge supstance naziva se adsorbovana supstanca ili adsorbat, a supstanca za čiju površinu je vezan adsorbat naziva se adsorbent.

Izraz "sorpcija" koristi se za sve procese transfera sorbata iz rastvora u čvrstu fazu i obuhvata: specifičnu i nespecifičnu adsorpciju, jonsku izmenu, građenje površinskih kompleksa, difuziju, površinsku precipitaciju/koprecipitaciju i precipitaciju [267]. Navedeni procesi se često odigravaju simultano tako da je vrlo teško odrediti dominantni proces ili utvrditi udeo pojedinih mehanizama.

Interakcije do kojih dolazi pri sorpciji mogu biti fizičke (medumolekulske) ili hemijske (međuatomske). Za fizičku sorpciju karakteristične su slabe i nespecifične Van der Waals-ove interakcije (London-ove sile ili dipol-dipol sile) i vodonične veze. Fizičku sorpciju karakteriše reverzibilnost i odigravanje velikom brzinom. Jonska izmena ostvaruje se dejstvom jon-dipol interakcija i/ili elektrostatičkih sila. Hemisorpcija uključuje prenos elektrona između čestica sorbenta i sorbata i građenje hemijskih veza (putem koordinativnih, kovalentnih i drugih hemijskih veza) i po prirodi je specifična. Hemisorpcija se odigrava po pravilu sporije i najčešće je ireverzibilna. Za fizičku sorpciju su karakteristične male toplote sorpcije, dok je toplota koja se oslobodi usled hemisorpcije znatno veća. Hemisorpcija se odigrava na temperaturama višim od onih karakterističnih za fizičku sorpciju i zahteva znatno višu energiju aktivacije. Pored toga, hemisorpcija je po pravilu monoslojna, dok kod fizičke sorpcije nema ovog ograničenja (višeslojna sorpcija). U mnogim slučajevima sorpcija je mešovite prirode.

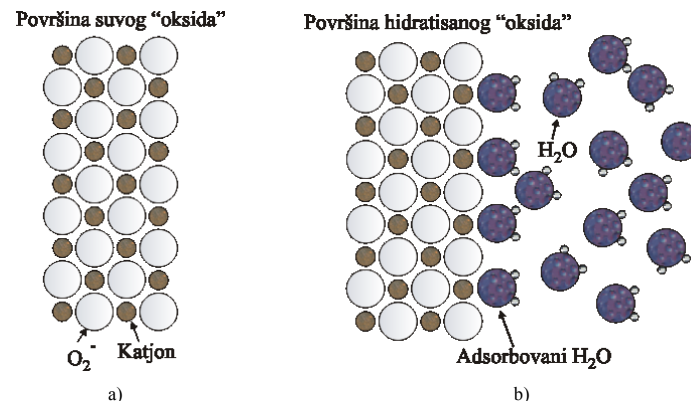
Sorpcija je ravnotežan proces, gde uspostavljanje ravnoteže traje od nekoliko sekundi do nekoliko časova, ali i znatno duže, naročito ako se radi o sorpciji iz rastvora. Kapacitet sorpcije određuje količina sorbovane supstance po jedinici mase ili površine sorbenta, i izražava se u mol/g ili mol/m<sup>2</sup> [268].

Kinetiku sorpcije odlikuje složen mehanizam, usled postojanja četiri konsektivne faze: (I) transport sorbata u masi fluida; (II) difuzija kroz film fluida oko čestice sorbenta – eksterna difuzija; (III) difuzija kroz fluid sadržan u porama sorbenta, kao i duž zidova pora; (IV) sorpcija i desorpcija unutar i na površini čestice. Za sisteme u kojima postoji mešanje, otpor prenosu sorbata u masi fluida je zanemarljiv. Generalno, sorpcija iz rastvora kompleksiranjem, fizičko-hemijskom adsorpcijom ili jonskom izmenom je brz proces. Sa druge strane, difuzija kroz film fluida i unutar pora sorbenta su u većini slučajeva limitirajući procesi. Istovetan proces transfera mase dešava se i pri sorpciji na crvenom mulju [124].

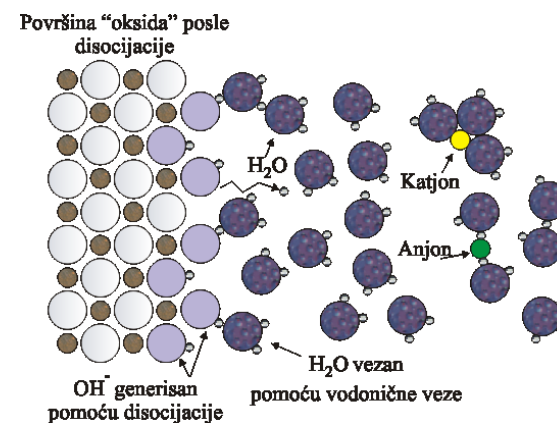
### 2.3.1. Sorpcija jona iz rastvora

Sorpcija jona metala iz vodenih rastvora predstavlja kompleksan proces i odvija se dejstvom velikog broja različitih mehanizama kao što su: elektrostatičko privlačenje, jonska izmena, ligand izmena, površinska precipitacija, koprecipitacija, hemijske interakcije i sl. [134,269]. Joni su u rastvoru nosioci naelektrisanja, usled čega je njihova sorpcija praćena pojavom električnog polja u oblasti površinskog sloja. Ukoliko se na površini sorbenta odigrava sorpcija jona, površina postaje naelektrisana suprotno u odnosu na zapreminu rastvora. U neposrednoj blizini naelektrisane površine dolazi do akumulacije jona suprotnog znaka i pojave električnog dvosloja (električnog dvojnog sloja).

Za objašnjenje pojava na graničnoj površini mineral-rastvor, značajan je model koji su 1987. predstavili Paul Schindler i Werner Stumm [270]. On se odnosi na površine oksida, a primenljiv je i na druge  $O^{2-}$  nosive faze (karbonate, sulfate, sulfide i dr.). Po ovom modelu površina minerala sastoji se od katjona i anjona  $O^{2-}$  (Slika 2.6. - a). Kako katjoni gotovo neizbežno imaju veći jonski potencijal od anjona, pozitivno naelektrisanje dominira, i zbog toga dolazi do interakcije površine minerala sa molekulima  $H_2O$ , privlačenjem negativnih polova ovih molekula (Slika 2.6. - b). Pri disocijaciji molekula  $H_2O$ ,  $H^+$  jon može biti otpušten u rastvor ili prenet na susedni  $O^{2-}$ . Disocijacija  $H_2O$  na mineralnoj površini stvara pozitivno površinsko naelektrisanje (Slika 2.7.).

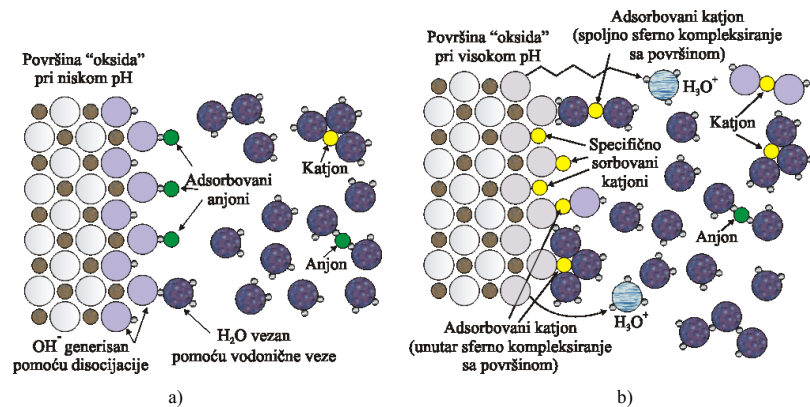


Slika 2.6. Šematski prikaz površine suvog oksida (a), i površine oksida u rastvoru (b).



Slika 2.7. Šematski prikaz površine oksida u rastvoru posle disocijacije.

Dalja disocijacija zavisi od pH vrednosti. Pri niskim pH vrednostima,  $H^+$  joni ostaju na modifikovanoj mineralnoj površini, čineći je pozitivnom. Pod ovakvim uslovima, anjoni mogu biti vezani elektrostatičkim privlačnim silama (Slika 2.8. - a). Na višim pH,  $H^+$  joni sa površine prelaze u rastvor, a negativno naelektrisana površina privlači katjone (Slika 2.8. - b).



Slika 2.8. Šematski prikaz površine oksida u rastvoru posle disocijacije H<sub>2</sub>O, pri niskom pH (a), i visokom pH (b).

Kao što je prikazano na Slici 2.8. do sorpcije jona može doći formiranjem površinskih kompleksa sa spoljašnjom sferom ili unutrašnjom sferom. Kompleksi sa spoljašnjom sferom nastaju ukoliko najmanje jedan molekul vode (rastvarača) posreduje između površinske funkcionalne grupe i vezanog jona. Ovaj vid sorpcije zasniva se na elektrostatičkom vezivanju i smatra se da je nespecifičan i slab. Kompleksi sa unutrašnjom sferom su stabilniji i javljaju se kada nema molekula vode (ili rastvarača) između adsorbovanog jona i površinske grupe sorbenta. U ovom slučaju adsorbovani jon formira direktnu koordinatnu kovalentnu vezu sa površinskim funkcionalnim grupama sa različito naelektrisanom površinom i smatra se specifičnom sorpcijom. Formiranje kompleksa sa spoljašnjom sferom je reverzibilan proces kontrolisan difuzijom. Formiranje kompleksa sa unutrašnjom sferom (specifična sorpcija) može biti ireverzibilano. Sa porastom količine sorbovanih jona na površini, može doći i do površinske precipitacije. Pored navedenog, veoma je važna pojava jonske izmene, kao posebnog vida sorpcije. Jonska jačina je mera intenziteta električnog polja koje daju joni u rastvoru. Ovo je jedan od važnih činilaca koji utiče na pojave u električnom dvosloju oko čestica sorbenta. Ukoliko sorpcioni mehanizam nekog jona u velikoj meri uključuje elektrostatičko privlačenje, sorpcija se smanjuje sa povećanjem jonske jačine. Nasuprot tome, promena jonske jačine rastvora nema uticaja na količinu specifično sorbovanih jona [134].

Sorpcija jona je selektivna, zahvaljujući čemu se jedan jon iz rastvora vezuje bolje nego ostali. Ova pojava je prouzrokovana prirodom čvrste površine kao i razlikama u naelektrisanju i radijusu jona. Svaka čvrsta površina ima najveći afinitet prema jonima koji ulaze u sastav kristalne rešetke ili grade jedinjenja izomorfne strukture. Pored toga jon će se bolje sorbovati ukoliko ima suprotno naelektrisanje u odnosu na površinu sorbenta ili ukoliko na površini sorbenta gradi teško rastvorno jedinjenje. Nezavisno od sastava čvrste faze, polivalentni joni se sorbuju bolje od monovalentnih, a joni iste valence sorbuju se različito, u zavisnosti od jonskih radijusa. Joni većeg radijusa sorbuju se bolje zbog toga što slabije hidratišu, a oblak molekula vode oko jona utiče na slabljenje elektrostatičkih privlačnih sila.

Važna karakteristika čvrstih sorbenata je tačka nultog naelektrisanja. Pri pH vrednostima rastvora elektrolita nižim od  $pH_{PZC}$ , površina čvrste faze je pozitivno naelektrisana kao posledica sorpcije H<sup>+</sup> jona iz rastvora. U oblasti pH iznad  $pH_{PZC}$ , površina je negativno naelektrisana usled disocijacije površinskih grupa. U oba slučaja nastalo pozitivno ili negativno naelektrisanje površine kompenzuje se viškom kontra jona vezanih u oblasti električnog dvojnog sloja. Tačka nultog naelektrisanja zavisi od niza svojstava same čvrste faze (kristaličnosti, prisustva primesa, stehiometrije, specifične površine, površinske gustine aktivnih centara), pa predstavlja karakteristiku sistema čvrsta supstanca/rastvor elektrolita [267]. Za proučavanje sorpcionih procesa položaj tačke nultog naelektrisanja je od izuzetne važnosti pošto ukazuje pri kojim pH vrednostima rastvora je favorizovana sorpcija katjona, a pri kojim sorpcija anjona. Specifična sorpcija katjona može se odigraviti i pri pH vrednostima nižim od  $pH_{PZC}$ , a H<sup>+</sup> joni oslobođeni u rastvor prouzrokuju pad pH vrednosti.

Značajni faktori koji utiču na sorpciju jona iz vodenih rastvora su: kontaktno vreme, inicijalna koncentracija jona u rastvoru, pH, veličina čestica sorbenta, jonska jačina rastvora, itd. [176].

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. KORIŠĆENE HEMIKALIJE I REAGENSI

U toku izrade eksperimentalnog dela ove disertacije korišćene su sledeće hemikalije i reagensi:

- Destilovana voda (Mono Dest 3000) – korišćena je prilikom pravljenja rastvora jona metala za sorpcione eksperimente, za razblaživanje uzoraka pre određivanja koncentracije metala, pripremu rastvora za desorpciju, određivanje pH i tačke nultog naelektrisanja, kao i za ispiranje sirovog crvenog mulja.
- HNO<sub>3</sub> (Zorka-Pharma, p.a.) – korišćena je u obliku rastvara različitih koncentracija za podešavanje pH vrednosti nitratnih rastvora jona metala u sorpcionim eksperimentima, a u obliku 5 % rastvora za pranje staklenog i PVC laboratorijskog posuđa.
- HCl (Zorka-Pharma, p.a.) – korišćena je u obliku rastvara različitih koncentracija prilikom kiselinske aktivacije crvenog mulja, pri podešavanju inicijalnih pH vrednosti hloridnih rastvora jona metala u sorpcionim eksperimentima, kao i pri podešavanju pH vrednosti rastvora za određivanje tačke nultog naelektrisanja i ispitivanje desorpcije.
- NaOH (Merck, p.a.) – korišćen je u obliku rastvara različitih koncentracija za podešavanje pH vrednosti rastvora.
- NaCl (Merck, p.a.) – korišćen je, u obliku 0,1 mol/L, 0,01 mol/L i 0,001 mol/L rastvara kao inertni elektrolit prilikom određivanja tačke nultog naelektrisanja.
- NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O i Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (Merck, p.a.) – korišćeni su za pravljenje rastvora jona nikla, u sorpcionim eksperimentima.
- NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> (Alkaloid-Skopje, p.a.), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (Kemika-Zagreb, p.a.) – korišćeni su za pravljenje rastvora za ispitivanje uticaja koegzistentnih katjona na efikasnost sorpcije jona nikla.
- NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>×10H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>×4H<sub>2</sub>O, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>×12H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>COONa×3H<sub>2</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub>×2H<sub>2</sub>O (EDTA) (Merck, p.a.) – korišćeni su za pravljenje

rastvora pri ispitivanju uticaja organskih i neorganskih anjona na efikasnost sorpcije jona nikla.

- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>×2H<sub>2</sub>O (Merck p.a.) – korišćen je za pravljenje rastvora, pri ispitivanju uticaja citrata na sorpciju nikla.
- Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×3H<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>EDTA su korišćeni i za ispitivanje desorpcije jona nikla.
- Glacijalna sirćetna kiselina (Merck p.a) – korišćena je za pripremu desorpcionog rastvora TCLP2.
- Originalni 1000 mg/L, Philips Pye standardi za AAS – korišćeni su kao primarni standardi prilikom određivanja koncentracije metala (u radnim rastvorima i rastvorima nakon sorpcije/desorpcije).
- Originalni 1000 mg/L, Perkin Elmer standardi za AAS – korišćeni su prilikom određivanja koncentracije metala (u boksitu i uzorcima crvenog mulja) kao primarni standardi.
- Originalni WTW puferski rastvori pH 4, 7 i 10 – korišćeni su za kalibraciju pH-metra.

Laboratorijsko posuđe i pribor prani su potopanjem u rastvor 5 % HNO<sub>3</sub> (ili 5 % HCl), zatim deterdžentima, a na kraju su temeljno ispirani najpre običnom pa destilovanom vodom.

#### 3.2. PRIPREMA SORBENATA

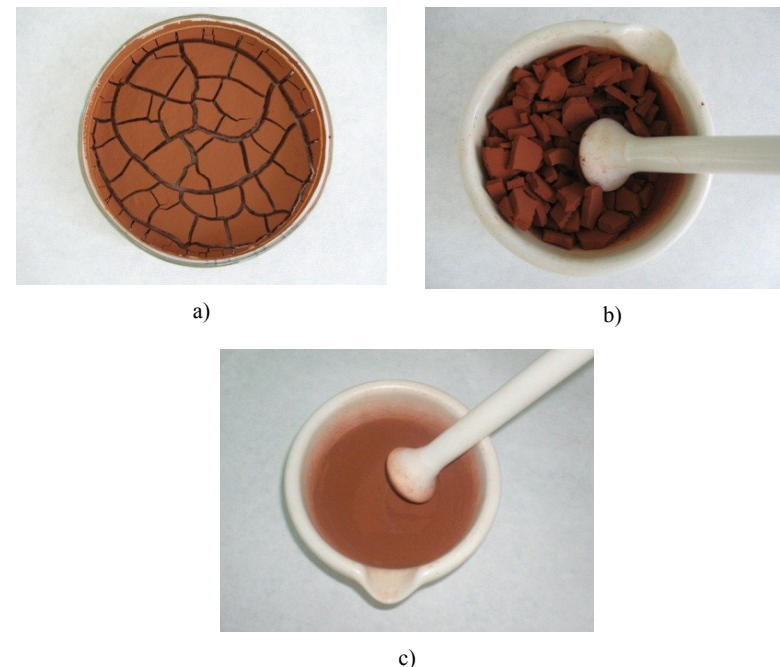
U ovom istraživanju, kao sorbenti korišćeni su sledeći materijali:

- Sirovi bosanski crveni mulj – označen kao BRM (Bosnian Red Mud),
- Termički tretirani uzorci sirovog crvenog mulja – označeni kao BRMtemperaturatretmana,
- Kiselinski tretirani uzorci sirovog crvenog mulja – označeni kao BRMkoncentracijakiseline,
- Isprani sirovi crveni mulj – označen kao RBRM (Rinsed Bosnian Red Mud),
- Termički tretirani uzorci ispranog crvenog mulja – označeni kao RBRMtemperaturatretmana.

### 3.2.1. Crveni mulj

Kao polazni materijal u ovim eksperimentima korišćen je crveni mulj iz fabrike glinice "Birač". Fabrika "Birač" se nalazi u severoistočnom delu Republike Srpske, u industrijskoj zoni Zvornika, svega kilometar udaljena od reke Drine i granice sa Srbijom. U ovoj fabrici vrši se prerada boksita bemitnog tipa u glinicu. Proces proizvodnje glinice odvija se po Bayer-ovom postupku [4,5]. Najveći deo rude se nabavlja iz obližnjeg rudnika „Boksit Milići“, a manji deo iz obližnjih rudnika u Vlasenici i Srebrenici, kao i iz uvoza. Količina ukupno emitovanog crvenog mulja iz fabrike glinice „Birač“, procenjuje se na preko 10000000 tona. Otpad se hidraulički transportuje do obližnjeg jalovišta u obliku veštačkog jezera (nastalog izgradnjom brane između strmih padina), i predstavlja potencijalnu opasnost po životnu sredinu. Pregled dostupne referentne literature je pokazao da ne postoje značajnija ispitivanja ovog otpadnog materijala. Prisutan je tek jedan naučni rad, koji ispituje mogućnost primene crvenog mulja sa ovog lokaliteta kao pigmenta u proizvodnji građevinskog materijala [271].

Originalni uzorak crvenog mulja za ovo istraživanje uzet je na izlazu iz zadnjeg ispiraća, pre hidrauličkog transporta u jalovište, i bio je u obliku visoko alkalne, tiksotropne, tamno crvene suspenzije. Uzorak je dopremljen u laboratoriju u plastičnim kanisterima i ostavljen je da miruje mesec dana kako bi se omogućilo što efikasnije odvajanje čvrste faze od tečnosti. Nakon toga je izvršena separacija, pažljivim dekantovanjem bistre tečnosti, vodeći računa da ne dođe do gubitka finih čestica mulja. Preostala suspenzija je izlivena u plitke posude i sušena na 105 °C, u toku 24 časa. Dobijena kompaktna masa je potom izdrobljena i samlevena u avanu. Sprašeni materijal je prosejan kroz sito (200 meša). Zaostala frakcija na situ je ponovo samlevena i prosejana. Dobijeni prah, tamno crvene boje, čuvan je u zatvorenoj plastičnoj posudi i korišćen je u daljim eksperimentima. Ovako dobijeni prah označen je sa BRM. Na Slici 2.9., prikazan je izgled crvenog mulja u različitim fazama pripreme.



Slika 2.9. Izgled BRM sorbenta: (a) – nakon sušenja, (b) – prilikom drobljenja, (c) – nakon mlevenja.

### 3.2.2. Termički tretirani crveni mulj

Šarže od po 15 g spraašenog BRM su žarene (u izmerenim porcelanskim posudama) u električnoj peći, na temperaturama: 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C i 900 °C. Nakon dostizanja zadate temperature, uzorci su žareni 1 h, 2 h i 3 h. Posude sa uzorcima su merene nakon hlađenja u eksikatoru, a iz razlike u masama pre i nakon žarenja izračunati su gubici mase. Preliminarni rezultati sorpcije jona nikla pokazali su velike oscilacije između merenja na duplim uzorcima žarenim 1 h i 2 h, što se objašnjava formiranjem uzorka nehomogenog sastava. U daljem radu, vreme žarenja od 3 h je izabrano kao optimalno, a termički tretirani prahovi žareni 3 h označeni su kao: BRM200 – BRM900.



### 3.2.3. Kiselinski tretirani crveni mulj

Kiselinski tretman je sproveden mešanjem 20 g BRM sa 400 mL HCl rastvora (odnos tečno/čvrsto – 20:1), u otvorenom staklenom reaktoru zapremine 1 L, koji je bio opremljen mehaničkom mešalicom. Uzorci su tretirani na sobnoj temperaturi, u toku 2 h, pri konstantnoj brzini mešanja od 200 rpm. Korišćene su sledeće koncentracije kiseline: 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,25 mol/L, 0,5 mol/L, 0,75 mol/L i 1 mol/L. Nakon reakcije, sadržaj reaktora je uniformno prenesen u staklene kivete i centrifugiran na 4000 rpm, u toku 10 min. Dobijeni čvrsti ostaci su suspendovani u destilovanoj vodi i nakon mešanja ponovo centrifugirani. Postupak ispiranja je ponovljen dva puta. Isprani prahovi su potom sušeni preko noći na 105 °C, i označeni kao: BRM0,05 – BRM1.

### 3.2.4. Isprani crveni mulj

Ispiranje crvenog mulja je značajno jer smanjuje njegov alkalitet, a samim tim i negativan uticaj na životnu sredinu. Uzorak bosanskog mulja je ispiran destilovanom vodom na sledeći način: u graduisanoj plastičnoj posudi od 10 L, 2,5 L izvornog crvenog mulja pomešano je sa približno 6 L destilovane vode. Suspenzija je intenzivno mešana nekoliko minuta, a potom je ostavljena da se uravnoteži i slegne, preko noći. Rastvor je odvojen od taloga dekantovanjem, a mali alikvot rastvora je bio centrifugiran i korišćen za merenje pH vrednosti. Zatim je u uzorak dodana sveža destilovana voda, i ceo postupak je ponavljan tokom perioda od dve nedelje t.j. dok se pH vrednost rastvora nije ustalila. Rastvor je zatim bio ponovo dekantovan, a preostali crveni mulj je prenet u plitke posude i sušen u sušnici pri temperaturi od 105 °C, u toku 24 časa. Osušeni sorbent je sprашen na prethodno opisan način (Poglavlje 3.2.1.). Ovako dobijeni uzorak označen je kao RBRM.

### 3.2.5. Termički tretirani isprani crveni mulj

Dodatna aktivacija RBRM uzorka je bila izvršena žarenjem šarži od po 15 g u električnoj peći, pri temperaturama: 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C i 900 °C, u toku 3 h. Ovi uzorci su obeleženi kao: RBRM200 – RBRM900.

## 3.3. KARAKTERIZACIJA SORBENATA

### 3.3.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav je oređen za: polaznu boksitnu rudu, crveni mulj nastao nakon prerade boksita (BRM) i za odabrane aktivirane sorbente (RBRM i RBRM600). Pri hemijskoj karakterizaciji uzoraka korišćene su standardne procedure za analizu različitih oksida:

- Gubitak žarenjem je određen gravimetrijskom metodom, koja se izvodi na 1075 °C u toku 2 h, u peći za žarenje, po JUS B.G.8.510 a u saglasnosti sa ISO 6606 [272].
- Priprema uzorka za analizu je izvršena topljenjem uzorka sa smešom  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pri temperaturi od 1000 °C, u toku 20 minuta, u peći za žarenje, po JUS.B.G8.520/92 i ISO 6994/86 [273].
- $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  su određeni spektrofotometrijski, na uređaju Perkin-Elmer  $\lambda$ -25, po metodama instituta VAMI Sankt Peterburg [274].
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  je određen potenciometrijskom titracijom, na aparatu “Solea Tacussel” Pariz, po metodi instituta VAMI Sankt Peterburg [274].
- CaO i  $\text{Na}_2\text{O}$  su određeni atomskom apsorpcionom spektrofotometijom, na uređaju Perkin-Elmer 4000, po metodi Perkin-Elmer.

### 3.3.2. Rendgenska difrakciona analiza – XRD

Analiza mineralošskog sastava uzoraka boksita i sorbenata na bazi crvenog mulja sprovedena je korišćenjem rendgenskog difraktometra Philips PW 1050, sa  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$  zračenjem. Spektri su prikupljeni u intervalu  $5 < 2\Theta < 60$  za boksitnu rudu, odnosno  $10 < 2\Theta < 90$  za polazni crveni mulj i različito tretirane uzorke. Analize su urađene sa korakom  $0,05^\circ$  i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 1 s.

### 3.3.3. Termalna analiza – TGA/ DTA/DSC

Da bi se dobio bolji uvid u procese koji se dešavaju tokom žarenja BRM, izvršena je termalna analiza u opsegu 20 °C – 1000 °C. Analiza je urađena na SDT-Q 600 (TA Instruments) opremi za simultanu termogravimetrijsku (TGA), diferencijalnu termalnu analizu (DTA) i diferencijalnu skenirajuću kalorimetriju (DSC). Oko 8 mg uzorka je zagrevano u inertnoj atmosferi, brzinom od 10 °C/min. Uzorak je zagrevan u standardnom lončiću od aluminijum oksida, a kao referentni materijal korišćena je glinica.

### 3.3.4. Infracrvena spektroskopska analiza – FTIR

Infracrvena spektroskopska analiza sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) uzorka BRM urađena je na Boman Hartmann MB 100 FTIR spektrometru. Uzorak sorbenta je pripremljen za analizu tehnikom KBr pilule (uzorak:KBr = 1:100). FTIR spektri su snimljeni u oblasti talasnih brojeva 4000 cm<sup>-1</sup> – 400 cm<sup>-1</sup> (10 skeniranja po spektru, sa rezolucijom od 4 cm<sup>-1</sup>).

Pri istim uslovima ovom tehnikom su analizirane i čvrste faze dobijene nakon uravnotežavanja BRM sa destilovanom vodom, i rastvorima različitih koncentracija nikla i citrata, pri inicijalnim pH 5 (Poglavlje 3.4.5.2).

### 3.3.5. Određivanje specifične površine uzoraka – S<sub>p</sub>

Specifična površina uzorka BRM određena je adsorpcijom azota, na instrumentu Autosorb-Quantochrome Model AS-6/P°. Uzorak je prvo degaziran u vakuumu, na 100 °C, u toku 12 časova, a zatim je na oslobođenu površinu sorbovan azot visoke čistoće, na temperaturi tečnog azota. Gas je zatim desorbovan na temperaturi nešto višoj od sobne, a specifična površina je računata iz razlike pritisaka u mernom i uporednom sudu, jednakih zapremina, tretiranih na isti način.

### 3.3.6. Određivanje pH

pH vrednosti sorbenata su određene prema EPA 9045D metodi za određivanje pH vrednosti zemljišta i otpada [275]. Otpad je neprekidno mešan sa destilovanom vodom 5 min., a potom je ostavljen 15 min radi sleganja. Optimalni odnos čvrste faze i rastvora je 1:1, ali metoda dopušta i veća razblaženja pri određivanju pH vrednosti higroskopnih i drugih problematičnih materijala. Budući da su ispitivani BRM prahovi skloni adsorbovanju vode i formiranju gustog mulja, kao i da je pri izvođenju eksperimenata sorpcije odnos čvrsto/tečno znatno niži od 1:1, pri određivanju pH sorbenata ispitani su različiti odnosi čvrsto/tečno u rasponu od 1:200 do 1:1 (5 g/L – 1000 g/L). Zbog higroskopske prirode uzoraka, odnos čvrsto/tečno od 1:2,5 bio je izabran za dalje određivanje i poređenje pH vrednosti aktiviranih sorbenata. Nakon mirovanja, vodena faza koja se koristi za merenje pH vrednosti je odvojena od taloga centrifugiranjem na 3500 rpm (u toku 10 minuta), pa filtracijom kroz filter papir (plava traka). Sva merenja pH vrednosti izvršena su korišćenjem laboratorijskog InoLab WTW pH-metra.

### 3.3.7. Određivanje tačke nultog naelektrisanja – pH<sub>PZC</sub>

Za određivanje vrednosti pH<sub>PZC</sub> površine uzoraka sorbenata, korišćena je metoda uravnotežavanja posebnih proba [276]. Kao elektrolit korišćen je NaCl, a inicijalne pH vrednosti rastvora podešavane su u širokom opsegu (1 – 11), dodavanjem minimalnih količina HCl ili NaOH (koncentracija od 0,01 mol/L do 1 mol/L). Pri određivanju pH<sub>PZC</sub> uzoraka BRM i RBRM, koncentracije elektrolita su iznosile 0,001; 0,01 i 0,1 mol/L. Nakon što je potvrđeno da je NaCl inertan elektrolit u odnosu na površinu crvenog mulja, pH<sub>PZC</sub> tretiranih uzoraka određene su u rastvoru koncentracije 0,1 mol/L.

Vodne suspenzije su pripremljene dodavanjem 0,1 g čvrste faze u 20 mL rastvora (odnos čvrsto/tečno = 1:200), poznate pH vrednosti. Suspenzije su uravnotežavane u zatvorenim staklenim kivetama, na horizontalnom laboratorijskom šejkeru, 24 časa, pri brzini mućkanja od 120 rpm. Eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (21 ± 1 °C). Nakon toga, suspenzije su centrifugirane 10 min pri 3500 rpm, proceđene kroz filter papir (plava traka) i u supernatantu su izmerene finalne pH vrednosti rastvora. Tačka nultog naelektrisanja je određena iz platoa grafika pH<sub>finalno</sub> vs. pH<sub>inicijalno</sub>.

### 3.4. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI UKLANJANJA JONA NIKLA IZ VODENIH RASTVORA U ZAVISNOSTI OD VRSTE SORBENTA I PARAMETARA PROCESA

Efikasnost izdvajanja jona  $\text{Ni}^{2+}$  na sirovom crvenom mulju i različito tretiranim uzorcima ispitivana je u šaržnim uslovima. Rastvori su pripremljeni rastvaranjem odgovarajuće količine hloridne ili nitratne soli ( $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , p.a. čistoće) u destilovanoj vodi. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi ( $21 \pm 1$  °C), mućkanjem suspenzija na horizontalnom laboratorijskom šejkeru (LT2, Czechslovakia, Slika 2.10.).



Slika 2.10. Horizontalni laboratorijski šejker, korišćen pri eksperimentima sorpcije.

Suspenzije su bile uravnotežavane u zatvorenim staklenim kivetama za centrifugu (zapremine 100 mL). Inicijalne pH vrednosti rastvora su podešavane dodavanjem minimalnih zapremina rastvora HCl ili  $\text{HNO}_3$  i/ili NaOH, različitih koncentracija. Nakon uravnotežavanja, rastvori su odvajani od čvrste faze centrifugiranjem (Janetzki

K23), i potom filtrirani kroz filter papir plava traka. Nakon toga, merene su finalne pH vrednosti i koncentracije jona nikla u rastvorima.

Ukoliko parametar sorpcije nije bio varijabilan u datom eksperimentu, primenjivani su sledeći konstantni uslovi:

- Inicijalna pH vrednost – 5,
- Odnos čvrsto/tečno – 1:200 (0,1 g uzorka u 20 mL rastvora jona  $\text{Ni}^{2+}$ ),
- Vreme uravnotežavanja – 24 h,
- Brzina šejkovanja – 120 rpm,
- Brzina centrifugiranja – 3500 rpm,
- Vreme centrifugiranja – 10 min.

Za merenje koncentracije nikla u rastvorima, korišćen je plameni atomski apsorpcioni spektrometar (Filips Pie Unicam SP9), pri talasnoj dužini od 232,0 nm. Granica detekcije za  $\text{Ni}^{2+}$  jone bila je 0,059 mg/L. Za izračunavanje količine sorbovanog metala (mg/g) i procenta uklonjenih jona nikla iz rastvora korišćene su sledeće jednačine:

$$q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{F-3.1.})$$

$$\text{Sorpcija (\%)} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{F-3.2.})$$

Gde su:  $V$  (L) – zapremina rastvora,  $m$  (g) – masa sorbenta,  $C_i$  (mg/L) – inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  i  $C_e$  (mg/L) – ravnotežna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  u rastvoru.

U svakoj seriji eksperimenata, određeni broj uzoraka urađen je pod istim eksperimentalnim uslovima u duplikatu ili triplikatu, radi provere reproduktivnosti. Razlike u efikasnosti procesa između replikata bile su manje od 5 %.

Od parametara koji značajno utiču na efikasnost procesa sorpcije, u ovom radu analizirani su: inicijalna pH vrednost rastvora, inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  jona u rastvoru, vreme kontakta, prisustvo ometajućih katjona i anjona, kao i vrsta i količina primenjenog sorbenta.

### 3.4.1. Ispitivanje uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora i vrste sorbenta

Uticaj pH vrednosti na imobilizaciju nikla ispitivan je primenom svih pripremljenih sorbenata, a broj eksperimentalnih tačaka je varirao u zavisnosti od njihovih efektivnosti.

Sorpcija pomoću BRM je ispitana pri početnim koncentracijama jona nikla od  $10^{-3}$  mol/L i  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, u rasponu inicijalnih pH vrednosti 3 – 10. Isprani uzorak RBRM ispitivan je pri koncentraciji katjona od  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, u opsegu 1 – 12.

Sorpcija na termički tretiranim uzorcima je ispitana u inicijalnom pH opsegu 2 – 6 za BRM i 2 – 5 za RBRM seriju, iz rastvora koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Sorpcija na odabranom uzorku RBRM600 je ispitana u širem pH opsegu (2 – 9) korišćenjem rastvora različitih koncentracija jona nikla:  $1 \times 10^{-4}$  mol/L,  $2 \times 10^{-3}$  mol/L,  $5 \times 10^{-3}$  mol/L i  $8 \times 10^{-3}$  mol/L.

Kiselinski tretirani BRM sorbenti ispitani su za inicijalne pH vrednosti 2, 3 i 4, iz rastvora koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.4.2. Ispitivanje uticaja količine sorbenta

Uticaj mase sorbenta na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  je proučavan na primeru praha RBRM600. Inicijalni rastvor je sadržao  $2 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ . Fiksne zapremine od 20 mL rastvora uravnotežavane su sa različitim količinama sorbenta, u cilju postizanja odgovarajućeg odnosa čvrsto/tečno. Ispitan je uticaj sledećih masa sorbenta: 0,5 g/L (1:2000); 1 g/L (1:1000); 5 g/L (1:200); 10 g/L (1:100); 15 g/L (1:66,66) i 20 g/L (1:50).

### 3.4.3. Ispitivanje uticaja vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  jona ispitivan je upotrebom BRM i RBRM sorbenata. Vreme uravnotežavanja variralo je od 5 minuta do 48 h. Za svaki sistem, devet identičnih šarži je stavljeno na šejker. Nakon isteka zadatih

vremenskih intervala, po jedna od šarži je bila uzeta za razdvajanje rastvora od taloga. Zajedno sa određivanjem koncentracije zaostalnih jona  $\text{Ni}^{2+}$ , posmatrane su i promene pH vrednosti rastvora. Korišćeni su rastvori inicijalnih koncentracija  $10^{-4}$  mol/L,  $2 \times 10^{-3}$  mol/L i  $8 \times 10^{-3}$  mol/L. Rastvori su pripremljeni korišćenjem hloridne soli ( $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ).

### 3.4.4. Ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije jona nikla

U cilju određivanja i poređenja kapaciteta sorpcije uzoraka BRM, RBRM i RBRM600, sprovedena je serija sorpcionih eksperimenata u širokom opsegu inicijalnih koncentracija jona nikla ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L –  $8 \times 10^{-3}$  mol/L). Na osnovu ovih eksperimenata konstruisane su sorpcione izoterme i iz njih su određeni maksimalni kapaciteti sorpcije. Dobijeni eksperimentalni podaci su fitovani primenom Langmuir-ove (Lengmir-ove) i Freundlich-ove (Frojndlih-ove) jednačine.

### 3.4.5. Ispitivanje uticaja koegzistentnih jona na sorpciju jona nikla

S obzirom da otpadne vode predstavljaju višekomponentne sisteme, procena potencijalne primene sorbenta za uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  jona iz vodenih rastvora mora uključivati i ispitivanje uticaja koegzistentnih jona. Kompetitivni joni su selektovani na osnovu njihovog prisustva u prirodnim vodama, i/ili industrijskim otpadnim vodama. Uticaj ovih jona na efikasnost sorpcije je proučavan kao funkcija vrste prisutnog jona i njegove koncentracije. U eksperimentima je primenjena fiksna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  jona, dok je koncentracija koegzistentnog jona menjana u širem opsegu. Nakon podešavanja inicijalne pH vrednosti, u 20 mL pripremljenog rastvora dodato je po 0,1 g sorbenta i sorpcija je dalje ispitivana na uobičajni način.

#### 3.4.5.1. Ispitivanje uticaja koegzistentnih jona na sorpciju jona nikla pomoću RBRM600

U ovim eksperimentima kao sorbent je korišćen RBRM600. Koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  jona bila je konstantna ( $2 \times 10^{-3}$  mol/L), a rastvor je pripremljen iz nitratne soli. Koncentracija koegzistentnih jona varirana je u opsegu  $1 \times 10^{-4}$  mol/L –  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, tako da su odnosi

koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  jona u rastvoru prema koncentraciji koegzistentnog jona iznosili: 1:0,05; 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:2,5 i 1:5.

Analiziran je uticaj dve grupe katjona: alkalnih i zemnoalkalnih metala ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), i teških metala ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ). Za pripremu rastvora korišćene su nitratne soli kompetitivnih katjona. Inicijalne pH vrednosti su podešene na 6 u slučaju alkalnih i zemnoalkalnih katjona, i na 5 u slučaju katjona teških metala.

Pri proučavanju uticaja anjona na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  jona, razmatrani su i organski i neorganski anjoni: fluorid, sulfat, hromat, acetat i etilendiamin-tetraacetat (EDTA). Za pripremu rastvora anjona korišćene su odgovarajuće natrijumove soli, pošto je pokazano da  $\text{Na}^+$  joni ne utiču na sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  ispitivanim sorbentom. Inicijalne pH vrednosti u ovim eksperimentima su podešene na 5.

#### 3.4.5.2. Ispitivanje uticaja citratnog anjona na sorpciju jona nikla pomoću BRM

Pri proučavanju uticaja citratnog jona na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$ , korišćen je BRM, a variran je odnos nikel/citrat, kao i drugi parametri procesa (inicijalna koncentracija nikla, početna pH vrednost i vreme kontakta). Za pripremu rastvora korišćene su soli  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Inicijalna koncentracija jona nikla je iznosila  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, izuzev pri ispitivanju uticaja inicijalne koncentracije. Odnos Ni/citrat variran je u opsegu: 1:0,25; 1:0,5; 1:1 i 1:2.

Pri ispitivanju uticaja pH, inicijalne vrednosti rastvora različitih odnosa nikel/citrat su podešene u rasponu 3 – 10. U cilju praćenja promene pH u odsustvu nikla i citrata, korišćeni su rezultati dobijeni pri uravnotežavanju BRM sa inertnim elektrolitom ( $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L NaCl).

Pri ispitivanju kinetike procesa, vreme kontakta je varirano od 5 min do 48 h.

Za ispitivanje uticaja inicijalne koncentracije katjona, sadržaj  $\text{Ni}^{2+}$  jona u polaznom rastvoru je varirao u širokom rasponu od  $1 \times 10^{-4}$  mol/L do  $8 \times 10^{-3}$  mol/L. Za svaku inicijalnu koncentraciju nikla, napravljena su 4 radna rastvora sa različitom količinom citrata, tako da su postignuti zadati odnosi nikel:citrat od: 1:0,25; 1:0,5; 1:1 i 1:2.

Čvrste faze zaostale nakon uravnotežavanja sorbenta sa rastvorom najveće inicijalne koncentracije nikla ( $8 \times 10^{-3}$  mol/L), pri svim primenjenim Ni/citrat molskim odnosima, analizirane su tehnikom FTIR. Radi poređenja, analizirana je i slepa proba (BRM +

destilovana voda, inicijalno pH 5), kao i uzorak dobijen uravnotežavanjem BRM sa rastvorom citrata u odsustvu jona Ni. Koncentracija citrata bila je analogna primenjenoj za najveći Ni/citrat molski odnos ( $1,6 \times 10^{-2}$  mol/L).

#### 3.4.6. Ispitivanje desorpcije jona nikla

Ispitivanje desorpcije jona značajno je kako sa aspekta mogućnosti regeneracije sorbenta, tako i zbog procene stabilnosti nagrađenih veza između površine sorbenta i jona sorbata, bezbednog odlaganja i uticaja iskorišćenog sorbenta na životnu sredinu. U ovom radu, razmatrana je efikasnost desorpcije u zavisnosti od sorbovane količine jona nikla, vrste sorbenta i sastava primenjenog desorpcionog (ličing) rastvora.

Ispitivanje je izvedeno pod uslovima koji su primenjeni i u sorpcionim eksperimentima. Čvrste faze nakon sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  sušene su na sobnoj temperaturi. Opterećenim sorbentima su dodati rastvori za desorpciju u količinama potrebnim da se postigne odnos čvrsto/tečno od 1:200. Nakon 24 h uravnotežavanja čvrste faze su odvojene od rastvora, izmerene su finalne pH vrednosti i koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  jona otpuštenih u rastvor.

U prvom eksperimentu (ispitivanje desorpcije u zavisnosti od sorbovane količine) korišćeni su BRM, RBRM i RBRM600 sorbenti, nakon sorpcije iz rastvora različitih koncentracija ( $1 \times 10^{-4}$  –  $8 \times 10^{-3}$  mol/L). Desorpcija je bila ispitana u kiselim uslovima korišćenjem rastvora TCLP2. Ovaj rastvor je pripremljen iz sirćetne kiseline, sledeći TCLP (*eng.* – Toxicity Characteristic Leaching Procedure) ličing proceduru [277]. 5,7 mL glacijalne sirćetne kiseline, u normalnom sudu od 1000 mL, je dopunjeno destilovanom vodom do crte. pH vrednost ovako pripremljenog rastvora je  $2,88 \pm 0,05$ .

Drugim eksperimentom (ispitivanje desorpcije u zavisnosti od vrste sorbenta) obuhvaćene su sledeće čvrste faze opterećene niklom: BRM, temperaturno aktivirani BRM (BRM200 – BRM900), RBRM i temperaturno aktivirani uzorci RBRM (RBRM200 – RBRM900). Stabilnost BRM i žarenih BRM uzoraka, nakon sorpcije nikla iz rastvora koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, pri inicijalnim pH vrednostima 2 – 5, ispitana je u destilovanoj vodi, a stabilnost uzoraka dobijenih pri inicijalnoj pH 6 ispitana je u kiselom TCLP2 rastvoru. RBRM i žareni uzorci RBRM serije nakon sorpcije iz rastvora koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, pri inicijalnim pH vrednostima 2 – 4

tretirani su destilovanom vodom, a stabilnost uzoraka dobijenih pri inicijalnoj pH 5 ispitana je u kiselom TCLP2 rastvoru.

U trećem eksperimentu (ispitivanje desorpcije u zavisnosti od sastava ličing rastvora), stabilnost veze Ni-RBRM600 ispitana je detaljnije u pogledu uticaja sastava ličing rastvora. Pripremljeno je 20 identičnih šarži, u kojima je RBRM600 najpre zasićen niklom uravnotežavanjem sa rastvorom koncentracije  $8 \times 10^{-3}$  mol/L. Ova specifična koncentracija je izabrana kao inicijalna koncentracija sorbata na kojoj je postignuto maksimalno zasićenje sorbenta. Osušene čvrste faze su zatim izložene uticaju različitih ličing rastvora:

- kiselih i alkalnih rastvora, inicijalnih pH vrednosti u opsegu 2 – 11, dobijenih dodavanjem minimalnim količinama HCl i NaOH destilovanoj vodi;
- TCLP2 rastvora;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  rastvora, koncentracija  $10^{-3}$  mol/L,  $5 \times 10^{-3}$  mol/L i  $1 \times 10^{-2}$  mol/L. Početne pH vrednosti su podešene na 5.

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

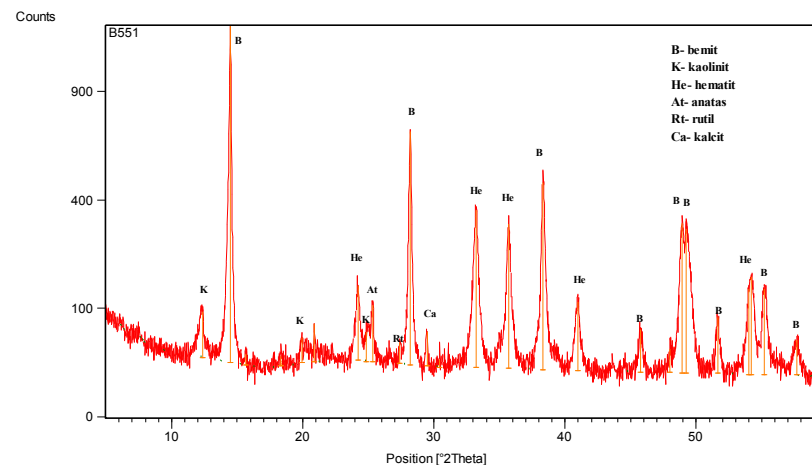
### 4.1. KARAKTERIZACIJA BOKSITA

Prisustvo glavnih konstituenata u polaznoj sirovini, utvrđeno je analizom hemijskog i mineraloškog sastava boksita iz rudnika sa lokaliteta Milići (severo-istočna BiH/Republika Srpska), koji se prerađuje u fabrici glinice „Birač“ Zvornik. Hemijski sastav rude dat je u Tabeli 4.1, a mineraloški sastav na Slici 4.1.

Tabela 4.1. Hemijski sastav boksita sa lokaliteta Milići (Bosna i Hercegovina).

Komponenta	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$M_{\text{Si}}^*$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	CaO	g. ž	Ukupno
Mas. udeo (%)	51,36	27,92	8,75	5,87	2,47	0,25	11,58	99,45

\*  $M_{\text{Si}}$  – silicijumski modul (odnos između sadržaja aluminijuma i silicijuma)



Slika 4.1. XR-difraktogram uzorka boksita sa lokaliteta Milići.

Na osnovu rezultata, prikazanih u Tabeli 4.1. i na osnovu XRD analize, vidi se da je ispitivani uzorak boksita bemitnog tipa. Pored bemita, registrovane su sledeće glavne frakcije: hematit, kaolinit, anatas, rutil i kalcit. Rezultati prikazanih analiza pokazuju da

se radi o kvalitetnoj sirovini, i da su maseni procenti glavnih konstituenata u skladu sa podacima publikovanim u literaturi za ovaj tip boksita [1-3].

S obzirom na visok sadržaj gvožđa u polaznoj sirovini, može se očekivati da minerali gvožđa budu najzastupljeniji u sastavu crvenog mulja. Minerali gline su nepoželjni u boksitu (pošto se rastvaraju prilikom luženja i mogu onečistiti glinicu), i zbog toga ih je neophodno ukloniti iz procesa luženja. Povoljnost je što se kaolinit razlaže na nižim temperaturama, još u toku zagrevanja pulpe u autoklavima (pred-desilifikacija). Proces izdvajanja silicijuma iz boksitne rude tokom Bayer-ovog procesa poznat je pod nazivom desilifikacija. Produkti koji pri tom nastaju nazivaju se desilifikacioni produkti (DSP) i zaostaju u crvenom mulju. Kao desilifikacioni produkti iz kaolina u boksitu, najčešći su sodalit i kankrinit [10,13,16]. Povećan sadržaj SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, getita i limonita u boksitu, nepovoljno utiče na sedimentaciju crvenog mulja i produžava vreme potrebno za sedimentaciju. Dodatak kreča u proces luženja otklanja negativne uticaje ovih minerala [2].

## 4.2. KARAKTERIZACIJA UZORAKA SORBENTA

### 4.2.1. Karakterizacija crvenog mulja

Dopremljeni sirovi crveni mulj bio je u obliku alkalne suspenzije tamno crvene boje, gustine 1,2 – 1,3 g/mL i koncentracije čvrste materije 250 – 350 g/L. Tečna faza suspenzije sadrži oko 7 g/L Na<sub>2</sub>O, što uslovljava visok alkalitet.

#### 4.2.1.1. Hemijska analiza

Uobičajna je praksa je da se sastav crvenog mulja izražava preko procenata pojedinih oksida, kao i gubitka mase pri žarenju. Hemijski sastav sirovog crvenog mulja prikazan je u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Hemijski sastav uzorka BRM.

Komponenta	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	g. ž.	Ukupno
Mas. udeo (%)	42,42	18,08	12,62	4,63	2,86	8,92	7,93	97,5

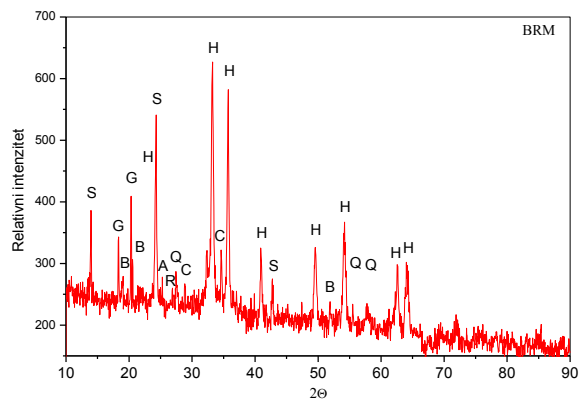
Oksidi i oksihidroksidi Fe, Al, Si i Ti predstavljaju komponente koje su najznačajnije za sorpciona svojstava crvenog mulja. Upravo, ovi oksidi su odgovorni za visoku površinsku reaktivnost crvenog mulja, i uslovljavaju da crveni mulj ima svojstva kompozitnog sorbenta [38,66,71]. Najzastupljenija komponenta je gvožđe oksid (42,42 %), što je u korelaciji sa njegovim sadržajem u polaznom boksitu (~ 28 %). Visok sadržaj oksida gvožđa je povoljan sa aspekta sorpcionih svojstava ovog praha, s obzirom da oksidi gvožđa u zemljištu i sedimentima predstavljaju najvažniji matriks za imobilizaciju toksičnih metalnih jona ispuštenih u životnu sredinu iz različitih antropogenih izvora [145,278]. Pokazano je da sorbenti na bazi oksida gvožđa mogu vezati teške metale iz otpadnih voda [279,280], kao i iz vode za piće [281]. Poznato je i da njihovo prisustvo u crvenom mulju i drugim industrijskim otpadima doprinosi izdvajanju teških metala [38,120,175,265]. Kombinovano prisustvo gvožđa i aluminijuma u crvenom mulju značajno je u imobilizaciji polutanata i zbog njihovih koagulaciono-flokulacionih svojstava [112,37,127,128]. Veliku ulogu u reaktivnosti ima i prisustvo silicijuma. Utvrđeno je da su površinske hidroksilne grupe i naelektrisanje čestica crvenog mulja rezultat prisustva silikatnih komponenti, formiranih tokom Bayer-ovog procesa [31]. Glavni uzrok visokog alkaliteta uzorka je visok sadržaj Na<sub>2</sub>O (8,92%), kao i prisustvo alkalnih anjona.

Hemijski sastav BRM je u granicama koje su publikovane u literaturi za uzorke sa drugih lokaliteta [3,13,16]. V. Cablik, je u svom istraživanju sirovog crvenog mulja iz rafinerije glinice „Birač“ Zvornik, saopštio nešto višu vrednost za oksid gvožđa (48,50 %), a nešto nižu za oksid aluminijuma (14,48 %) [271], dok je sadržaj ostalih komponenti uporediv sa rezultatima prikazanim u Tabeli 2.3. Ovo poređenje pokazuje da se sastav crvenog mulja razlikuje čak i u okviru iste rafinerije glinice.

#### 4.2.1.2. XRD analiza

XRD metoda analize BRM uzorka (Slika 4.2.) pokazala je da je glavna kristalna faza hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dok su gipsit i bajerit (Al(OH)<sub>3</sub>) identifikovani kao Al-nosivi minerali. Nadalje, pikovi su poticali od prisustva sodalita (Na<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>), kalcita (CaCO<sub>3</sub>) i kvarca (SiO<sub>2</sub>), kao i TiO<sub>2</sub> (u obliku anatasa i rutila). Glavne mineraloške komponente su

u dobroj saglasnosti sa hemijskim sastavom istraživnog uzorka (Tabela 4.2.) i polazne sirovine (Tabela 4.1., Slika 4.1.).

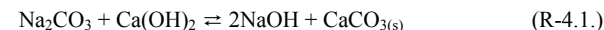


Slika 4.2. XR-difraktogram BRM sorbenta (H – hematit, S – sodalit, G – gibsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc, A – anatas, R – rutil).

Značajno je napomenuti da hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), osnovni mineral gvožđa u boksitu, ne reaguje sa NaOH i praktično ostaje nepromenjen u toku luženja. Prisustvo gvožđa u crvenom mulju, sa aspekta njegovog odlaganja, je nepoželjno. Prisutno je mišljenje da preradom boksita na temperaturama luženja iznad  $200\text{ }^\circ\text{C}$  na oksidima gvožđa dolazi do adsorpcije znatnih količina NaOH koji se teško ispira vodom. Takođe, za vreme odvajanja i ispiranja crvenog mulja, oksidi gvožđa dobijeni dehidratacijom limonita i getita ponovo hidratišu zbog čega takav mulj bubri i teško se odvaja od tečne faze [2,282].

Prisustvo bajerita i gibsit u crvenom mulju potiče od neizluženih Al-nosivih minerala, ili usled njihove ponovne precipitacije do koje dolazi tokom separacije crveni mulj/povratni rastvor [283]. Anatas i rutil (iz polazne sirovine) se pri luženju boksita ne rastvaraju i obrazuju nerastvorne titanate, pa se  $\text{TiO}_2$  koncentriše u crvenom mulju.

Kalcijum nosivi minerali su prisutni kao posledica dodavanja kreča u proces, kao i usled kaustifikacije pri čemu dolazi do zamene karbonatnih jona sa hidroksil jonima iz rastvora i do precipitacije formiranog kalcijum karbonata (kalcita) [16,17,31]:



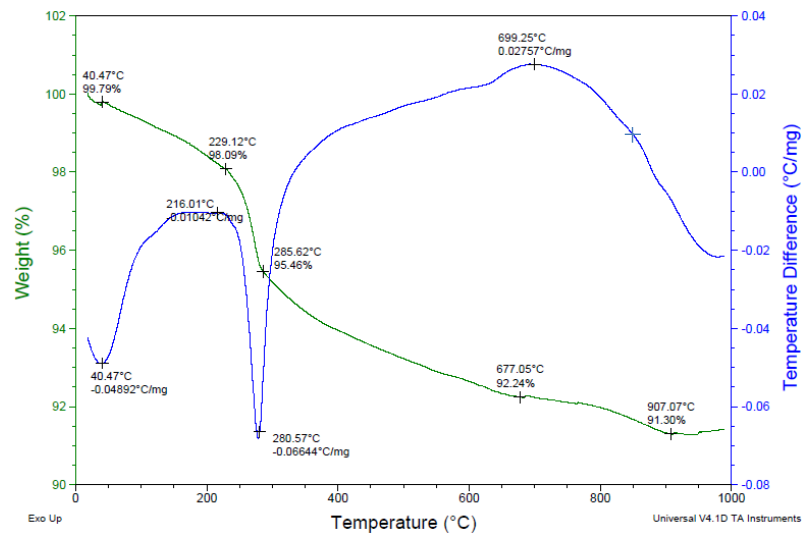
Registrovani sodalit ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ) u crvenom mulju je mineral koji ne potiče iz boksita, već je nastao u procesu luženja, u uslovima visoke temperature i pritiska, prilikom razlaganja kaolinita (čije je prisustvo registrovano u boksitu) i drugih minerala gline. Sodalit pripada grupi desilifikacionih produkata (DSP) i nema jednoznačno određen hemijski sastav. Njegova formula se može prikazati i kao  $3(\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}) \times \text{Na}_2\text{X}$ , gde X može biti:  $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $2\text{OH}$ ,  $2\text{Cl}$  ili mešavina nekih ili svih ovih grupa, u zavisnosti od nečistoća sadržanih u digestionom rastvoru. Ovaj mineral na svojoj površini nosi permanentno negativno naelektrisanje, što je značajno pri adsorpciji katjona. Sodaliti su minerali tipa zeolita, sa velikom specifičnom površinom ( $810\text{ m}^2/\text{g}$ ) i izuzetno velikim kapacitetom jonske izmene ( $100 - 400\text{ meq}/100\text{g}$ ) (poređenja radi, za hematit su saopštene vrednosti od  $1,8 - 3,1\text{ m}^2/\text{g}$  i  $1,5 - 11\text{ meq}/100\text{ g}$ , respektivno) [285]. Ova svojstva sodalita su povoljna za imobilizaciju polutanata [16,17,31]. Silicijumova jedinjenja nastala tokom Bayer-ovog procesa predstavljaju i izvor površinskih hidroksilnih grupa [31]. Čestice crvenog mulja nose značajno negativno naelektrisanje u baznoj sredini, zbog jonizacije hidroksilnih grupa ( $\text{S-O}^-$ ) na površini. Usled hidroksilacije površine ovih oksida, makro površina crvenog mulja može pokazivati jak afinitet prema protonima [31,39]. U crvenom mulju iz rafinerije Eralumina koja prerađuje boksit iz regiona Weipe, nađeno je  $16,24\%$  sodalita [38]. T. Newson i saradnici su saopštili da je sadržaj sodalita u engleskom crvenom mulju iznosio  $\sim 17,5\%$  [284]. Saopštene vrednosti se smatraju visokim.

Može se zaključiti da su u analiziranom uzorku sodalit i hematit najznačajnije sorpcione komponente. Slično zapažanje su izneli i L. Santona i saradnici, za italijanski crveni mulj [132].

#### 4.2.1.3. Termalna analiza

Da bismo stekli bolji uvid u hemijske i fizičke promene koje se dešavaju pri žarenju crvenog mulja, urađena je detaljna termalna analiza uzorka BRM. TGA/DTA krive date su na Slici 4.3.





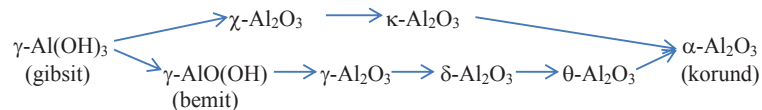
Slika 4.3. TG/DTA kriva za BRM uzorak.

TGA dijagram pokazuje gubitak mase u tri stepena. Ukupni gubitak mase uzorka BRM u ispitivanom temperaturnom intervalu je iznosio 8,7 %. Ovaj rezultat je uporediv sa gubitkom mase nakon žarenja (7,9 %, Tabela 4.2.). Povišenjem temperature od sobne do 229 °C, iz TG krive je procenjen gubitak mase od 1,91 %. On se može pripisati isparavanju fizički vezane vode. Ovo je u dobroj saglasnosti sa istraživanjem koje su sproveli A. Alp i M.S. Goral, koji su zaključili da je isparavanje fizički vezane vode iz turskog crvenog mulja kompletno pri temperaturi od oko 229 °C [285], a rezultati su uporedivi i sa zapažanjima koja je izneo Atasoy [286,287]. Povišenje temperature od 229 °C do 286 °C karakteriše vrlo brz gubitak mase od 2,63 %. Gubitak mase u ovom temperaturnom intervalu može biti povezan sa gubitkom hemijski vezane vode iz gibsita i bajerita [286,287], kao i usled oslobađanja vode iz kristalne strukture sodalita. Dalje povišenje temperature od 286 °C do 907 °C izazvalo je postepeni gubitak mase u iznosu od 4,16 %, s tim da u ovom intervalu možemo uočiti dva podintervala. Povišenje temperature do 677 °C uslovalo je veći pad mase (3,22 %) usled transformacije gibsita i bajerita, i dalje dekompozicije nastalog bemitita, kao i usled strukturne destrukcije

sodalita u amorfnu alumosilikatnu fazu. Dalji porast temperature do 907 °C uslovio je manji pad mase (0,94 %), što može biti povezano sa potpunom transformacijom sodalita u novu kristalnu fazu – niskotemperaturni karnegit i dalje njegovom transformacijom u nefelin, kao i raspadanjem kalcita i oslobađanjem CO<sub>2</sub> [285]. Ovi zaključci su u skladu sa rezultatima dobijenim pri XRD analizi termički tretiranih uzoraka ispranog crvenog mulja (Slika 4.12.) Za raspad kalcita saopštene su različite vrednosti u literaturi [20,285,288]. Konačno, dalji rast temperature do 1000 °C nije izazvao promene u masi uzorka.

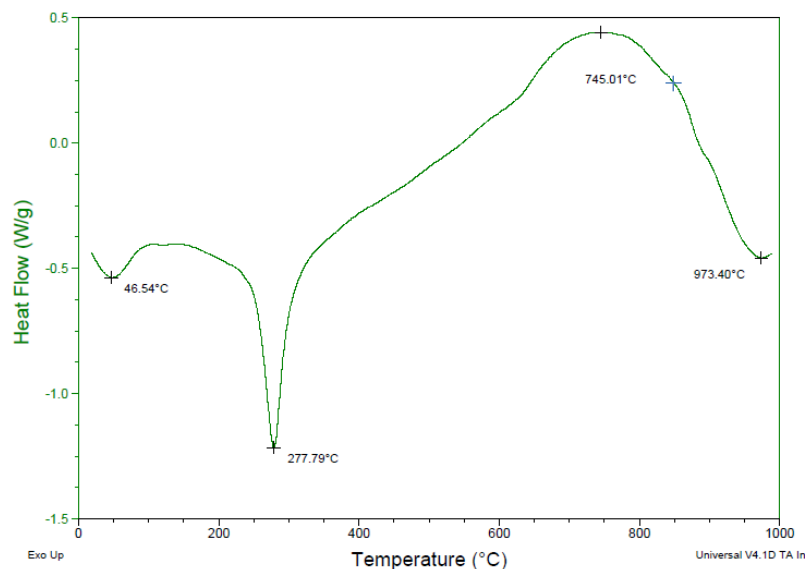
Endotermni pikovi na DTA krivoj se odnose na dehidraciju i razgradnju mineralnih faza u crvenom mulju, dok se nastajanje novih faza i ponovna kristalizacija manifestuju kao egzotermni pikovi. Uzimajući u obzir podatke iz DTA dijagrama, uočavaju se tri endotermna i tri egzotermna pika. Endotermni pik na 40,47 °C može biti povezan sa otpočinjanjem procesa isparavanja vode (fizički vezane i zaostale površinske), dok drugi endotermni pik na 280,57 °C može biti pripisan gubitku hemijski vezanih molekula vode pri dekompoziciji gibsita [285,288]. Endotermni pikovi iznad 800 °C su povezani sa dekompozicijom sodalita. Ovo je u skladu sa prikazanim rezultatom o gubitku XRD pikova sodalita, u uzorku žarenom na 800 °C (Slika 4.12.). Egzotermni pik na 215 °C može se povezati sa otpočinjanjem procesa dehidrosilacije gibsita pri nastajanju bemitita, a egzotermni pik na 700 °C, možemo povezati sa nastajanjem niskotemperaturnog karnegita i transformacijom koje se dešavaju pri kristalizaciji  $\gamma$ -glinice [289]. Egzotermni pik na oko 850 °C uslovljen je transformacijom niskotemperaturnog karnegita u nefelin i anatasa u rutil.

Atasoy u svom istraživanju ne navodi „linearnu“ transformaciju gibsita u  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, već zastupa gledište koje je dosta ranije izneo Lodding [290], po kojem pri konstantnom zagrevanju, gibsit delimično prelazi u bemit na temperaturi 250 °C a preostali deo gibsita prelazi u tranzicionu glinicu na oko 330 °C. On sugeriše da se dva odvojena endotermna pika mogu videti na DTA krivoj. Lodding ističe da bemit formiran na početku dehidrosilacije, tokom ove transformacije formira sloj oko neizreagovanog gibsita sprečavajući dalju dehidrosilaciju pri visokoj temperaturi. Dekompozicija gibsita koja zastupa ovakvo gledište, može se prikazati sledećom reakcijom (R-4.2.):



Ovakav zaključak o parcijalnoj transformaciji gibsit, Atasoy je argumentovao endotermalnim pikovima na DTA krivoj. Atasoy ističe da se na DTA krivoj ne uočavaju endotermni pikovi svih intermedijarnih faza.

Rezultati DSC analize uzorka BRM prikazani su na Slici 4.4. DSC kriva je u dobroj saglasnosti sa krivama TGA/DTA.



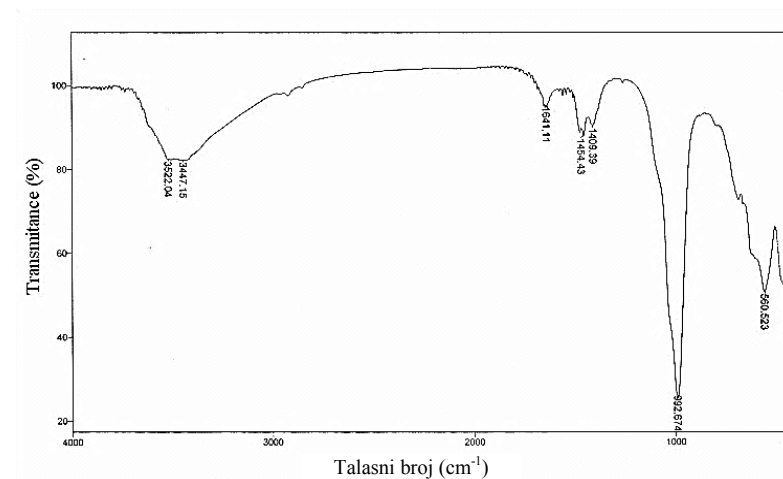
Slika 4.4. DSC kriva za uzorak BRM.

Prvi endotermni pik na DSC krivoj (46,54 °C) odgovara sublimaciji fizički vezane vode, dok drugi endotermni pik (277,8 °C) odgovara gubitku hemijski vezane vode do koje dolazi pri transformaciji gibsit u bemit, kao i usled oslobađanja vode iz kristalne strukture sodalita. Egzotermni pik (745 °C) povezan je sa transformacijom sodalita u niskotemperaturni karnegit. Egzotermni pik na oko 860 °C uslovljen je transformacijom

niskotemperaturnog karnegita u nefelin i anatasa u rutil. Registrvani oblik pikova je karakterističan za čiste kristalne faze.

#### 4.2.1.4. FTIR analiza

Na prikazanom FTIR spektru BRM (Slika 4.5.) pikovi se uočavaju u pet oblasti, karakterističnih za crveni mulj.



Slika 4.5. FTIR spektar BRM sorbenta.

Pikovi pozicionirani u opsegu 3600 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  mogu biti pripisani vibracijama površinskih hidroksilnih grupa ( $-\text{OH}$ ) iz različitih izvora [35,291,102], dok pik na 1641  $\text{cm}^{-1}$  potiče od vibracija molekularne  $\text{H}_2\text{O}$ . Upravo,  $-\text{OH}$  grupe imaju veliki značaj u procesu sorpcije katjona na crvenom mulju [87,35]. Karbonatna grupa registrovana je u okviru karakterističnog regiona, na 1409  $\text{cm}^{-1}$  i 1454  $\text{cm}^{-1}$  [78,102]. Pik na 992  $\text{cm}^{-1}$  može biti pripisan prisustvu  $\text{SiO}_2$  [292] ili  $\text{Si(Al)-O}$  grupa [36]. Položaj ove trake u spektru zavisi od strukturnog sadržaja jona Si i Al [142]. Na 560  $\text{cm}^{-1}$  i 449  $\text{cm}^{-1}$  vidljivi su pikovi karakteristični za  $\text{Fe-O}$  vibracije hematita [293].

Posmatrane grupe na površinama oksida su od značaja za specifičnu sorpciju i površinsku precipitaciju. Rezultati FTIR analize su u odličnoj korelaciji sa hemijskim i mineraloškim sastavom uzorka BRM (Tabela 4.2. i Slika 4.2.).

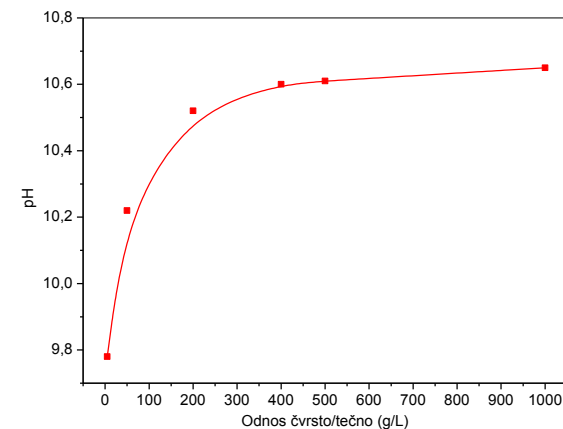
#### 4.2.1.5. Specifična površina – Sp

Specifična površina sirovog crvenog mulja (BRM) je iznosila  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ . U literaturi su uglavnom saopštene više vrednosti, ali se sreću i niže. Radi poređenja, od visokih vrednosti specifične površine mogu se izdvojiti:  $320,86 \text{ m}^2/\text{g}$  [35],  $249 \text{ m}^2/\text{g}$  [72],  $192 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $115 \text{ m}^2/\text{g}$  [99],  $108 \text{ m}^2/\text{g}$  [34],  $73 \text{ m}^2/\text{g}$  [294],  $58 \text{ m}^2/\text{g}$  [38], a od niskih:  $0,62 \text{ m}^2/\text{g}$  [295] i  $3,02 \text{ m}^2/\text{g}$  [283]. Generalno, specifična površina crvenog mulja se kreće u intervalu  $10 - 50 \text{ m}^2/\text{g}$ , sa najvećim brojem rezultata u granicama  $20 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$  [16]. Različiti postupci tretmana mogu izazvati promene u specifičnoj površini polaznog uzorka.

#### 4.2.1.6. pH vrednost

S obzirom da pH crvenog mulja, kao i njegova puferska svojstva imaju veliki uticaj na proces sorpcije, poznavanje ove karakteristike sorbenta je od izuzetne važnosti. pH vrednost bistrog rastvora iznad istaloženog crvenog mulja je iznosila  $12,75$ , što ukazuje da se radi o visoko aklalnom otpadu. Ova pH vrednost je slična publikovanoj vrednosti za grčki sirovi crveni mulj [37]. Da bismo odredili uticaj odnosa čvrsto/tečno na pH BRM, različite količine spraćenog uzoraka su bile suspendovane u istoj zapremini destilovane vode. pH vrednosti supernatanta dobijene nakon uravnotežavanja sa sorbentom prikazane su na Slici 4.6.

Iz prikazanih rezultata se vidi da pH vrednost rapidno raste sa porastom odnosa čvrsto/tečno do  $200 \text{ g/L}$ , dok je za odnose više od  $400 \text{ g/L}$  postignut plato. pH vrednosti BRM su u opsegu od  $9,78 - 10,65$ . Dobijena vrednost je niža od one koju su publikovali L. Santona i saradnici za netretiran italijanski crveni mulj iz „Euralumina plant“ (Portovesme, Italija) [132].



Slika 4.6. pH vrednost BRM sorbenta, pri različitim odnosima čvrsto/tečno.

Poređenje pH vrednosti između sličnih otpadnih materijala je teško, jer se izmerene pH vrednosti mogu značajno razlikovati u skladu sa primenjenim eksperimentalnim parametrima kao što su: odnos čvrsto/tečno, sastav rastvora, kontaktno vreme, tip elektrode, kao i medij u kojem je merena pH vrednost (bistri supernatant ili suspenzija) [296]. Za crveni mulj saopštene su različite pH vrednosti [16]. Uobičajna pH vrednost crvenog mulja je od  $10,5 - 12,5$ , a ponekada dostiže i do  $13 \text{ pH}$  jedinica. Ovako visoku pH vrednost uslovljavaju zaostali NaOH i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a puferišu je prisutni alkalni anjoni u crvenom mulju. Glavni alkalni anjoni u rastvoru crvenog mulja su:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$  i  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Ovi anjoni su nastali kao proizvodi rastvaranja većine Bayer-ovih procesnih materija [16,297]. pH crvenog mulja se ne menja sve dok se ove materije potpuno ne rastvore, a proizvodi njihovih reakcija ne uklone [21].

Otpadni materijali su klasifikovani kao korozivni ako njihov vodeni rastvor pokazuje  $\text{pH} < 2$  ili  $\text{pH} > 12,5$ . Važno je istaći da se BRM ne može svrstati u korozivni otpad jer je, bez obzira na odnos čvrsto/tečno, njegova pH vrednost van ovih granica.

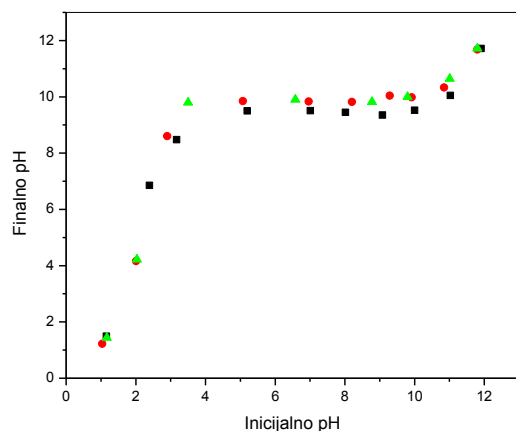
#### 4.2.1.7. $\text{pH}_{\text{PZC}}$ vrednost

Za proučavanja sorpcionih procesa položaj tačke nultog naelektrisanja je od velike važnosti pošto pokazuje pri kojim pH vrednostima rastvora je favorizovana sorpcija

katjona ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) a pri kojim sorpcija anjona ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Takođe je važno ispitati i puferski opseg određenog sorbenta, jer će u njemu sorpcija biti nezavisna od početne pH vrednosti rastvora.

Crveni mulj je složena mešavina različitih minerala i njegova ukupna  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  vrednost počiva na sadržaju i  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  vrednostima pojedinačnih komponenti. Minerali mogu imati različito površinsko naelektrisanje pri istom pH, pa ovo daje crvenom mulju kapacitet za uklanjanje polutanata u širokom pH opsegu.

Slika 4.7. predstavlja odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti, nakon 24 h uravnotežavanja BRM sa rastvorima NaCl različitog sastava. Primetno je dobro slaganje vrednosti dobijenih u širokom opsegu koncentracija NaCl. Pošto nije došlo do pomeranja tačke nultog naelektrisanja, može se zaključiti da se NaCl ponaša kao inertni elektrolit.



Slika 4.7. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja BRM sa 0,1 mol/L (■), 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (▲) NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Finalne pH vrednosti su praktično konstantne u inicijalnom pH opsegu 3,5 – 10. Sa dijagrama se procenjuje vrednost tačke nultog naelektrisanja od  $9,7 \pm 0,2$ . Rezultati ukazuju na visok alkalitet BRM, kao i na njegov značajan puferski kapacitet. S obzirom

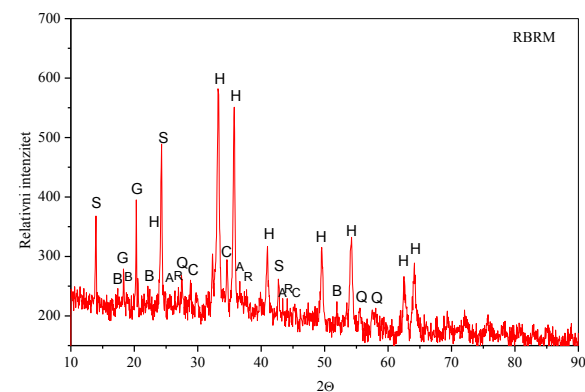
da se radi o sirovom crvenom mulju, koji u svom sastavu sadrži još uvek veliku količinu baze zaostale iz procesa luženja, ovakav rezultat je očekivan.

#### 4.2.2. Karakterizacija ispranog crvenog mulja

Hemijski sastav ispranog crvenog mulja prikazan je u Tabeli 4.3., a mineralne faze prikazane su na Slici 4.8. Ispiranje crvenog mulja dovelo je do promena u odnosu na polazni uzorak (Tabela 4.3.). Studije o alkalitetu crvenog mulja, pokazuju da temeljno ispiranje vodi uklanjanju zaostale baze i alkalnih anjona [7,16,21]. Kod RBRM uzorka primetano je blago sniženje sadržaja  $\text{Na}_2\text{O}$  (7,76%). Ispiranje je prouzrokovalo i manji gubitak mase nakon žarenja. Kao posledica, ukupni sadržaj Fe, Al i Si oksida povećan je na 75,05 %.

Tabela 4.3. Hemijski sastav uzorka RBRM.

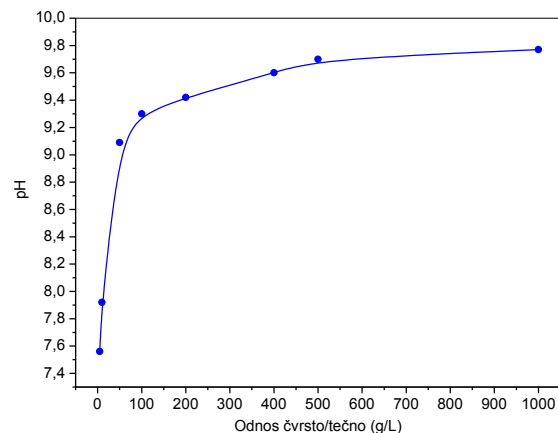
Komponenta	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	g. ž.	Ukupno
Mas. udeo (%)	44,35	18,33	12,37	4,7	3,01	7,76	7,03	97,55



Slika 4.8. XR-difraktogram RBRM sorbenta (H – hematit, S – sodalit, G – gibsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc, A – anatas, R – rutil).

Poređenjem XR-difraktograma uzorka RBRM (Slika 4.8) i polaznog mulja (Slika 4.2.), može se zaključiti da mineraloški sastav uzorka nije bitno promenjen nakon ispiranja.

pH vrednosti supernatanta dobijene nakon uravnotežavanja destilovane vode sa različitim količinama RBRM sorbenta prikazane su na Slici 4.9.

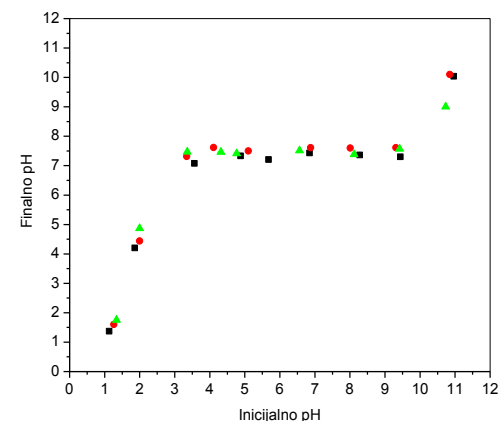


Slika 4.9. pH vrednost RBRM sorbenta, pri različitim odnosima čvrsto/tečno.

Za RBRM sorbent, pri porastu količine čvrste faze u suspenziji (tj. odnosa čvrsto/tečno od 1:200 do 1:1) pH vrednost raste od 7,56 do 9,77. Sniženje pH vrednosti RBRM sorbenta u odnosu na BRM posledica je uklanjanja jona koji prouzrokuju visoku pH. R. Apak i saradnici su saopštili da je pH vrednost temeljno ispranog turskog crvenog mulja iznosila 8,1 pri odnosu čvrsto tečno od 1:50 [40]. Ova vrednost je za jednu pH jedinicu niža od vrednosti dobijene za RBRM, pri istom odnosu čvrsto/tečno, ali autori navode da je ispiranje obavljeno do neutralnog pH, dok je pH vrednost tečne faze kod našeg ispranog mulja iznosila 9,2. Zouboulis i Kydros saopštavaju da je pH vrednost ispranog grčkog crvenog mulja iznosila više od 10 [37], ali ne navode pri kom odnosu čvrsto/tečno. Analiza vodenih rastora je pokazala da su Na, Ca, Al i Si bili izluženi tokom daljnjeg ispiranja, sugerišući da se zeolitni-tip kalcijum aluminatnih minerala precipitira (taloži) tokom desilifikacije prouzrokujući ovo puferovanje [37].

Porast mase sorbenta od 5 g/L do 50 g/L izazvao je veći porast pH vrednosti ispranog (od ~ 7,56 do ~ 9,1) nego sirovog mulja (od ~ 9,8 do ~ 10,2). U slučaju RBRM, porast pH vrednosti je izraženiji za manje udele sorbenta, a plato je postignuto kod višeg udela čvrste materije (1:2). Iz navedenog se može zaključiti da BRM sorbent ima veći alkalitet, kao i puferški kapacitet, odnosno da se snažnije odupire promeni pH. Nakon dostizanja platoa, pri višim odnosima čvrsto/tečno, pH vrednost sorbenata praktično je nezavisna od količine dodatog crvenog mulja. Može se smatrati da je pri tom odnosu čvrsto/tečno postignuto zasićenje rastvora jona koji su odgovorni za puferovanje. Iz prikazanih rezultata takođe se vidi da je višestukim ispiranjem dobijen ekološki prihvatljiviji sorbent.

Na Slici 4.10. prikazani su rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja RBRM sorbenta.



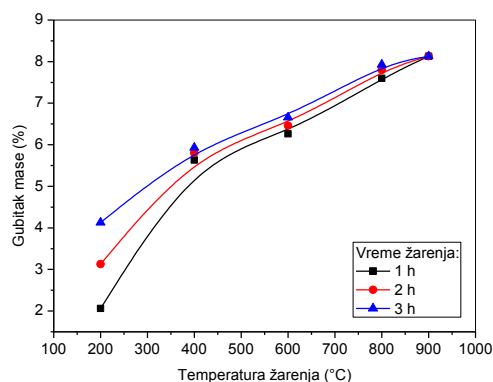
Slika 4.10. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja RBRM sa 0,1 mol/L (■), 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (▲) NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Procenjena je  $pH_{PZC}$  vrednosti od  $7,5 \pm 0,2$ . Položaj platoa nije bio u funkciji koncentracije NaCl, što ukazuje da je ovaj elektrolit inertan i u odnosu na površinu RBRM, odnosno da se joni  $Na^+$  i  $Cl^-$  sorbuju nespecifično. Pufer sekcija za RBRM

sorbent se nalazi u opsegu inicijalnih pH vrednosti od 3,5 do 9,5. RBRM sorbent je pokazao nižu vrednost tačke nultog naelektrisanja u poređenju sa BRM, što praktično znači da će pri nižim pH vrednostima rastvora površina sorbenta poprimiti negativno naelektrisanje.

#### 4.2.3. Karakterizacija termički tretiranih sorbenata

Crveni mulj sadrži minerale koji su nestabilni na povišenim temperaturama. Prilikom žarenja uzoraka BRM praćene su promene mase uzoraka u zavisnosti od vremena i temperature žarenja (Slika 4.11.). Najveći uticaj vremena žarenja na gubitak mase bio je primećen pri temperaturi od 200 °C. Sa porastom temperature, ovaj uticaj se smanjivao, a na 900 °C nije evidentiran. Za vreme od 3 h, procentualno izraženi gubici mase u dobroj su saglasnosti sa rezultatima TG-analize (Slika 4.3.). Ove vrednosti su slične vrednostima publikovanim za turski crveni mulj žaren 4 časa [100]. U radu Uzun-a i Gülfen-a [298] su publikovane vrednosti blike našim za  $T \geq 600$  °C, dok se pri nižim temperaturama gubici mase razlikuju, usled različitog sastava ovih muljeva.

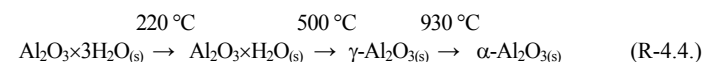
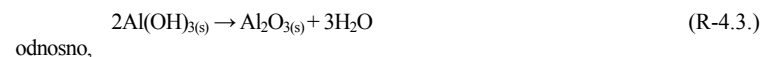


Slika 4.11. Gubitak mase BRM u zavisnosti od temperature i vremena žarenja.

Kako je već pokazano termalnom karakterizacijom sirovog uzorka, glavni gubici mase tokom kalcinacije crvenog mulja odgovaraju procesima otpuštanja vode iz aluminijum hidroksida (gibsit i bemit), hidroksi silikata i getita, i razgradnji karbonata.

Da bismo dobili bolji uvid u ove procese i mineraloški sastav termički tretiranih uzoraka, izvršena je XRD analiza sorbenata RBRM serije (Slika 4.12.).

Porast temperature do 200 °C (Slika 4.12. a) uzrokuje smanjenje intenziteta XR-difrakcionih pikova karakterističnih za gibsit i bajerit, dok je potpuni gubitak ovih pikova bio primetan u uzorcima žarenim pri  $T \geq 400$  °C. Ova opažanja su u skladu sa rezultatima publikovanim za procese dehidracije gibsit [289,299] i bajerita [300], koji se mogu predstaviti sledećim uprošćenim reakcijama:

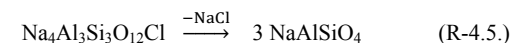


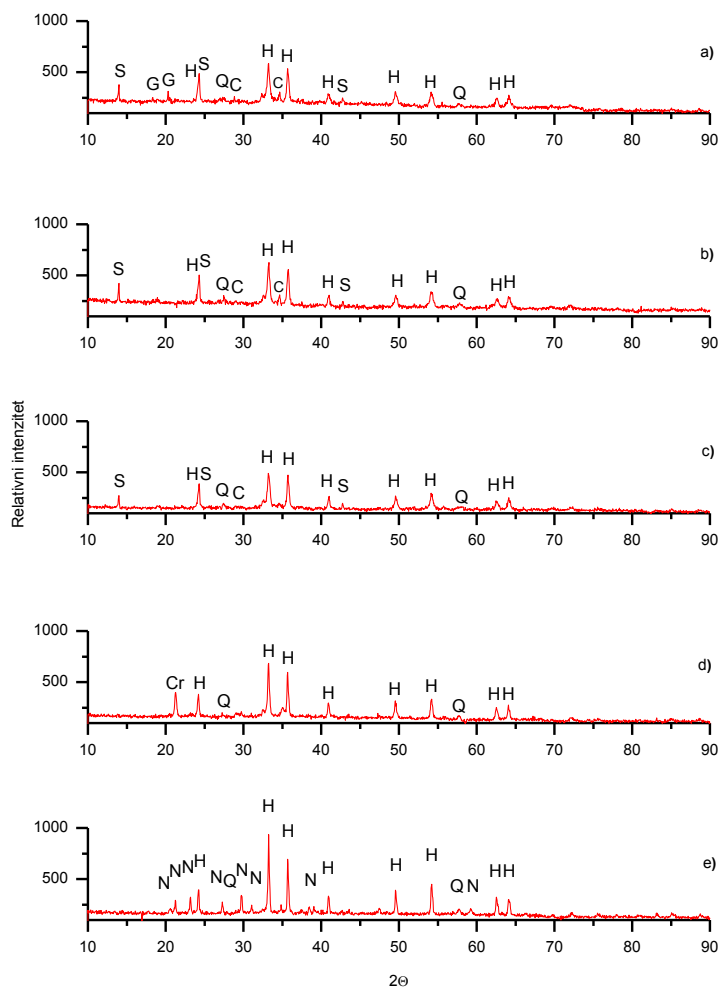
Odstranjivanje vode iz polaznog hidroksida se odvija u dva stepena. Prvo na temperaturi iznad 200 °C gibsit gubi dva molekula vode prelazeći u bemit. Ova transformacija kod bajerita se dešava na nižoj temperaturi. Dehidroksilacija gibsit započinje na oko 220 °C i završava se oko 350 °C. Dehidroksilacija bemit započinje na 250 °C i završava se na 450 °C. Potom, na 500 °C dolazi do udaljavanja poslednjeg, trećeg molekula vode pri čemu se bemit transformiše u bezvodni  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  $\gamma$ -glinica nastala u oblasti niskih temperature je jako disperzna i higroskopna. Na temperaturama oko 950 °C počinje da se odigrava transformacija  $\gamma$ -glinice u stabilnu nehigroskopnu glinicu [289,298].

J. Pera i saradnici su takođe saopštili gubitak XRD pikova gibsit i bemit u crvenom mulju kalcinisanom na 600 °C [301]. Isključenje vode iz faze gibsit i bajerita dovodi do povećanja specifične površine i poroznosti crvenog mulja [76,301], ali i do povećanja njegove rastvorljivosti. D.Uzun i M. Gülfen, u svom istraživanju su pokazali da je uzorak žaren na 600 °C imao najveću rastvorljivost [298].

Intenzitet pikova sodalita počinje da opada pri 600 °C i nestaje kod viših temperatura žarenja, kao rezultat strukturne destrukcije i stvaranja amorfnе alumosilikatne faze.

Porast temperature na 800 °C (Slika 4.12. - d) je praćen formiranjem nove kristalne faze niskotemperaturnog karnegita ( $\text{NaAlSiO}_4$ ), saglasno reakciji:





Slika 4.12. XR-difraktogrami temperaturno tretiranih uzoraka RBRM: a) RBRM200, b) RBRM400, c) RBRM600, d) RBRM 800, e) RBRM900.  
(H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C - kalcit, Q – kvarc, Cr – niskotemperaturni karnegit, N – nefelin).

Na 900 °C (Slika 4.12. - e), otkrivena je transformacija niskotemperaturnog karnegita u polimorfnu formu – nefelin. Ovaj važan mineral nalazi se u prirodi u mnogim alkalnim eruptivnim stenama i stabilan je do 1270 °C [302,303]. Žarenje na 900 °C je izazvalo i gubitak anatasa, koji se potpuno transformiše u rutil, što je u skladu sa očekivanjem [303] (napomena: na XR-difraktogramima (Slika 4.12.) nisu obeleženi anatas i rutil, zbog malih pikova pri izabranoj razmeri).

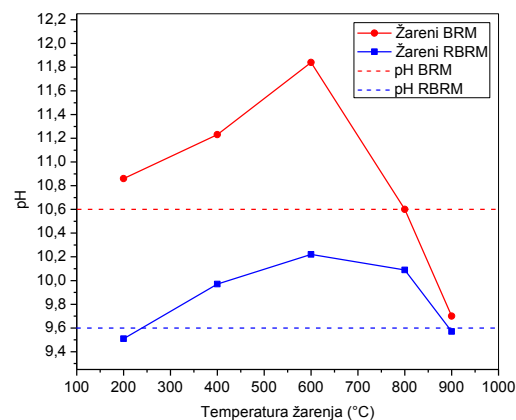
Povišenje temperature izaziva i slabljenje intenziteta pika kalcita, i njegovo potpuno nestajanje pri 800 °C. Slabljenje pikova karakterističnih za kalcit, i konačno njihov gubitak, uzrokovani su faznim transformacijama do kojih dolazi pri njegovoj kalcinaciji, i njegovom dekompozicijom na povišenoj temperaturi. Slična zapažanja saopštena su i kod drugih istraživača. S. Wang i saradnici su saopštili značajno smanjenje intenziteta pikova za kalcit, u crvenom mulju žarenom na 800 °C preko noći [87], dok su Y. Li i saradnici [76], i W. Huang i saradnici [78], saopštili gubitak kalcita kod crvenog mulja žarenog na 700 °C tokom 2 h i 5 h, respektivno.

U ispitivanom opsegu, temperatura nije uticala na kvarc, hematit i rutil (napomena: na XR-difraktogramima (Slika 4.12) nije prikazan rutil, zbog malog pika pri izabranoj razmeri), međutim primećeno je povećanje kristalčnosti hematita sa porastom temperature iznad 600 °C. S. Wang i saradnici su u svom istraživanju saopštili značajno sniženje intenziteta pikova kvarca, getita i kalcita i značajno povišenje intenziteta pikova hematita (čineći ga dominantnom fazom) [87].

Rezultati XRD analize u dobroj su saglasnosti sa rezultatima TGA/DTA analize uzorka BRM (Slika 4.3.).

Na Slici 4.13., prikazane su pH vrednosti žarenih uzorka BRM i RBRM serije. Temperaturni tretman izaziva sličan trend promena pH vrednosti kod oba sorbenta, ali su izmerene pH vrednosti više za seriju BRM (naročito do 600 °C). Kod oba sorbenta, povišenje temperature žarenja u intervalu od 200 °C – 600 °C prouzrokovalo je porast pH vrednosti i maksimalne pH vrednosti su zabeležene za uzorke žarene na 600 °C. Kod BRM, porast pH se kretao od 10,8 do 11,8, dok je kod RBRM uzorka povišenje pH bilo u granicama 9,5 do 10,2. Dalji porast temperature izazvao je pad pH vrednosti kod oba sorbenta, pa su pH uzorka BRM900 i RBRM900 bile uporedive (9,7 i 9,6, respektivno). pH vrednost tretiranih uzoraka je varirala u skladu sa hemijskim i fizičkim

promenama. Uočeno povišenje pH između 200 °C i 600 °C je izazvano procesom dehidratacije, koji je potvrđen XRD analizom. pH vrednost uzoraka žarenih na temperaturama višim od 600 °C opada zbog manje rastvorljivosti i veće kristalčnosti prisutnih faza. Temperaturno tretirani uzorci se, kao ni BRM, ne svrstavaju u korozivne, jer im je pH vrednosti niža od 12,5.



Slika 4.13. Odnos između temperature žarenja BRM i RBRM sorbenata i izmerenih pH vrednosti. Odnos čvrsto/tečno = 1:2,5.

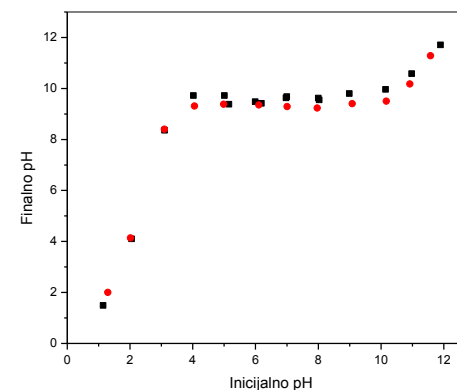
Rezultati su u skladu sa saopštenim ispitivanjima rastvorljivosti termički tretiranog crvenog mulja [298], gde je maksimalno rastvaranje dobijeno za uzorke žarene na 600 °C, zbog gubitka velike količine konstituenata i najviše vrednosti specifične površine. U drugoj studiji, nađeno je da gustina crvenog mulja raste za  $T > 600$  °C, zbog progresivnog formiranja kristalnih faza visokih gustina [303].

Zbog specifičnosti uzorka dobijenih žarenjem na 600 °C, RBRM600 je detaljnije okarakterisan u pogledu hemijskog sastava (Tabela 4.4.), i  $pH_{PZC}$  vrednosti (Slika 4.14.).

Tabela 4.4. Hemijski sastav uzorka RBRM600

Komponenta	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	g. ž.	Ukupno
Mas. udeo (%)	45,86	18,64	13,59	4,90	3,54	8,40	3,28	98,21

Promene koje se uočavaju u odnosu na polazni uzorak (Tabela 4.2.) su blago povećanje sadržaja Fe-oksida, manji gubitak mase nakon žarenja i porast ukupnog udela oksida gvožđa, aluminijuma i silicijuma (78,9 %). Ovo je u skladu sa rezultatima publikovanim za turski crveni mulj, žaren na 600 °C [298]. Nakon žarenja, sadržaj Na<sub>2</sub>O je povećan (na 8,4%) u odnosu na sastav RBRM, a gubitak žarenjem je opao sa 7,03 % na 3,28 %, kao posledica gubitka vode i dekompozicije nestabilnih frakcija crvenog mulja. Procenjena vrednost  $pH_{PZC}$  od 9,5 značajno je viša od vrednosti polaznog ispranog mulja, a bliska tački nultog naelektrisanja originalnog crvenog mulja. Termički tretman nije bitno uticao na puferski kapacitet sorbenta (puferska pH oblast 4 – 10).



Slika 4.14. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja RBRM600 sa 0,01 mol/L (●) i 0,001 mol/L (■) NaCl.

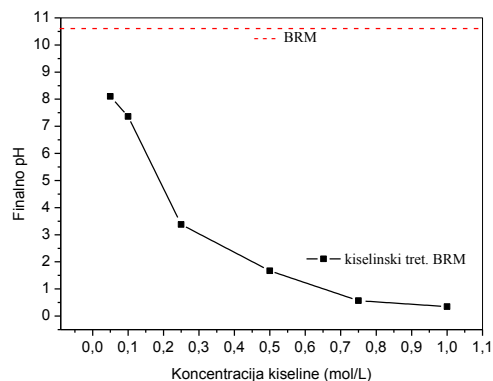
Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

#### 4.2.4. Karakterizacija kiselinski tretiranih sorbenata

Vrednosti pH, izmerene u rastvoru nakon kiselinskog tretmana, prikazane su na Slici 4.15. Pri niskim koncentracijama kiseline (do 0,1 mol/L), iako pH vrednost rastvora opada, crveni mulj kompenzuje pad pH i održava ga u alkalnoj oblasti. Koncentracija kiseline od 0,25 mol/L dovodi do rapidnog pada pH vrednosti u kiselo područje od 3,38. Ova koncentracija kiseline izaziva i crveno obojenje rastvora (izazvano koloidnim



česticama formiranim pri rastvaranju crvenog mulja), kao i pojavu koagulanta. Pad pH vrednosti se nastavlja sa porastom koncentracije kiseline do 1 mol/L, gde je pH iznosila 0,35. Zbog rastvaranja komponenata mulja i postojanja pH zavisnog naelektrisanja, ovaj značajan pad pH vrednosti dovodi do promene u površinskom naelektrisanju crvenog mulja. Površinski aktivni centri su u ovakvim uslovima protonovani (površina postaje pozitivno naelektrisana), što utiče i na sorpciona svojstva.

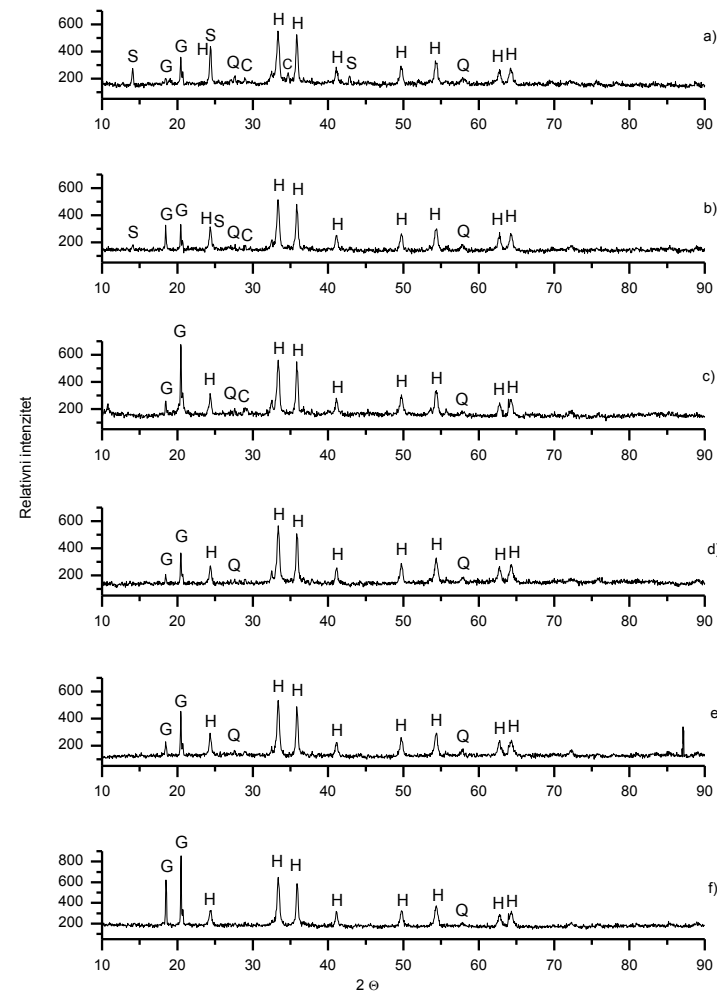


Slika 4.15. Odnos između koncentracije HCl i finalne pH vrednosti rastvora nakon tretmana BRM.

Kiselinski tretman BRM uzorka, izazvao je promene fizičko-hemijskih svojstava crvenog mulja. XRD analiza (Slika 4.16.) je pokazala da se sa porastom koncentracije kiseline snižava intenzitet pikova sodalita, kvarca i kalcita. Hematit, rutil i anataz nisu pretrpeli promene pri kiselinskom tretmanu, dok je gipsit pokazivao promenu intenziteta.

Sodalitna faza počinje da se rastvara već pri najnižoj koncentraciji kiseline (0,05 mol/L). Primena 0,1 mol/L HCl, prouzrokovala je dalje sniženje intenziteta pikova sodalita. Tretman sa 0,25 mol/L kiselinom izazvao je potpuni gubitak sodalita, i značajno povećanje intenziteta gipsita. Rast intenziteta gipsita praćen padom intenziteta sodalita, može biti prouzrokovan konverzijom sodalita u gipsit. Na ovaj zaključak upućuje istraživanje o uklanjanju boje iz industrijske otpadne vode pomoću kiselinski aktiviranog iranskog crvenog mulja [35]. Publikovano je da pri kiselinskom tretiranju

(20 % HCl) sirovog crvenog mulja može doći do reakcije između DSP-a kankrinita i kiseline, i njegove konverzije u gipsit.



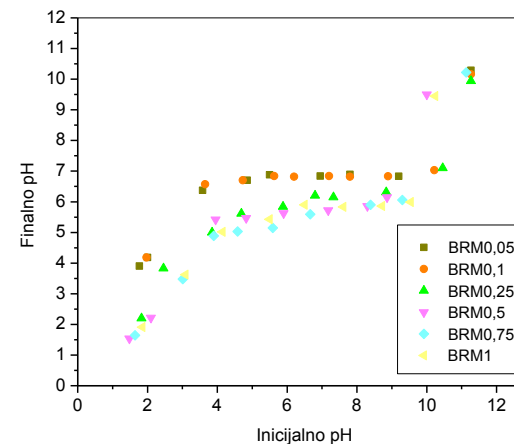
Slika 4.16. XRD-difraktogrami kiselinski tretiranih uzoraka BRM: a) BRM0,05; b) BRM0,1; c) BRM0,25; d) BRM0,5; e) BRM0,75; f) BRM1. (H – hematit, S – sodalit, G – gipsit, B – bajerit, C – kalcit, Q – kvarc).

Dalje, XRD dijagram uzorka tretiranog sa kiselinom koncentracije 0,5 mol/L pokazao je pad intenziteta gibsita, i potpuni gubitak kalcita (usled njegovog rastvaranja). Walls smatra da gibsit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) može biti izmenjen u heksa-akva-aluminat ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ), kada je izložen dejstvu kiseline. On može biti rastvoren u jako kiselom rastvoru, u obliku navedenog kompleksa [304].

Promena intenziteta pikova gibsita koja se uočava sa promenom koncentracije kiseline je netipična i mogla bi da dovede do pogrešnih zaključaka. Stručnjaci iz fabrike glinice „Birač“, nailazili su na slične promene u intenzitetu XRD pikova, nakon tretiranja crvenog mulja kiselinom (pod uslovima sličnim onima koje smo primenjivali pri kiselinskoj aktivaciji). Naime, uočeno je da intenzitet pikova varira na pozicijama koje odgovaraju gibsitu, da često nije proporcionalan koncentraciji gibsita, kao i da međusobni odnosi intenziteta pikova ne odgovaraju tabličnim vrednostima (neobjavljeni rezultati). Ovu pojavu objašnjavaju preferentnom orijentacijom istaložene kristalne faze, duž pojedinih atomskih ravni. Dodatnom analizom XRD pikova koji se pojavljuju na oko  $20,1 - 2\theta$ , utvrđeno je da je pored gibsita prisutna i izvesna silikatna komponenta. Silikati različitog sastava daju pik velikog intenziteta na oko  $20,1$ , a najbolje slaganje je dobijeno za natrijum gvozdje silicijum dioksid ( $\text{Na}_{0,82}(\text{Fe}_{0,83}\text{Si}_{0,17})\text{O}_2$ ).

Kada je u pitanju rastvaranje sodalita i kalcita, slična zapažanja mogu se naći i kod drugih istraživača. Publikovan je gubitak sodalita i kalcita kod crvenog mulja tretiranog razblaženom azotnom kiselinom [284], kao i gubitak sodalita pri tretmanu crvenog mulja hlorovodoničnom kiselinom [100]. Uklanjanje kalcita postignuto je i tretmanom mulja pomoću 2 mol/L HCl i  $\text{HNO}_3$  [76]. Takođe, publikovan je gubitak kalcita i povećanje intenziteta pikova kvarca nakon tretman sa  $\text{HNO}_3$  [87].

Kiselinski tretman imao je uticaja na promenu  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Slika 4.17.). Delovanje 0,05 mol/L i 0,1 mol/L kiseline izazvalo je pad  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  sa 9,9 na 6,8. Povećanje koncentracije kiseline na 0,25 mol/L uslovljava dalje sniženje  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  na 6,0, a nakon tretmana kiselinom koncentracije 0,5 mol/L, vrednost  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  je opala na 5,6. Dalje povećanje koncentracije kiseline ne utiče značajnije na promenu vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Puferski kapaciteti ovih uzoraka su i dalje veliki, ali sa porastom koncentracije kiseline smanjuje se opseg inicijalnih pH vrednosti u kome sorbenti održavaju pH rastvora konstantnim. Pad  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  kod kiselinsko tretiranih uzoraka i sniženje puferskog kapaciteta izazvani su neutralizacijom zaostale baze, kao i rastvaranjem kalcita i sodalita.



Slika 4.17. Određivanje  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  kiselinski tretiranih uzoraka BRM. Inerni elektrolit – 0,1 mol/L NaCl. Odnos čvrsto/tečno = 1:200.

Iz prikazanih rezultata uočljivo je da je značajnije sniženje vrednosti  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  postignuto kiselinskim tretmanom nego temeljnim ispiranjem BRM i termičkim tretmanom.

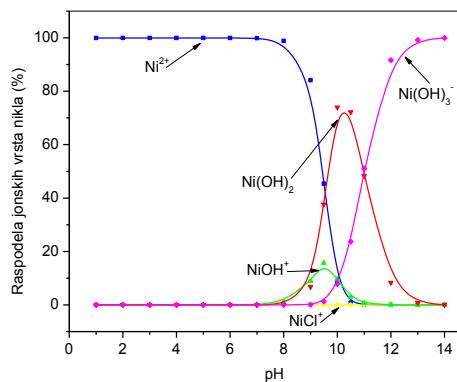
### 4.3. ISPITIVANJE UTICAJA VRSTE SORBENTA I PARAMETARA PROCESA NA EFIKASNOST SORPCIJE

#### 4.3.1. Ispitivanje uticaja inicijalne pH vrednosti rastvora i vrste sorbenta na sorpciju jona nikla

pH vrednost rastvora je važan faktor procesa sorpcije, koji utiče kako na stabilnost i površinsko naelektrisanje sorbenta, tako i na stepen jonizacije i specijacije sorbata. Iz toga razloga značajno je ispitati ponašanje celokupnog sistema u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

#### 4.3.1.1. Raspodela jonskih vrsta nikla u zavisnosti od pH rastvora

Joni teških metala prisutni su u vodenim rastvorima u različitim formama u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Zbog uvida u procese koji se dešavaju tokom sorpcije, značajno je razmotriti raspodelu jonskih vrsta sa promenom pH rastvora. Distribucija jonskih vrsta nikla izračunata je pomoću programa Visual MINTEQ [305], i prikazana je na Slici 4.18.



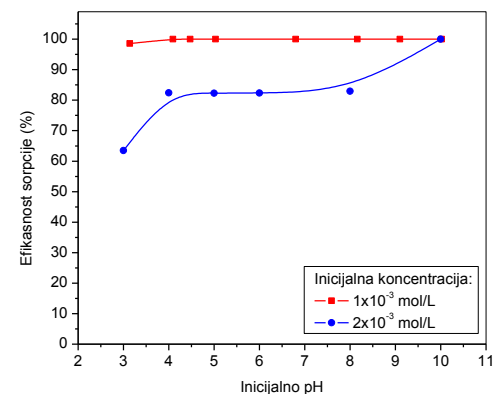
Slika 4.18. Distribucija jonskih vrsta nikla u zavisnosti od pH rastvora.

U vodenom rastvoru, Ni<sup>2+</sup> katjoni su dominantna jonska vrsta pri pH < 8. Sa porastom pH preko 8, počinje hidroliza Ni<sup>2+</sup> katjona, a maksimalne koncentracije nerastvornog Ni(OH)<sub>2</sub> postižu se pri pH 10. Na pH 9,5 prisutna je i manja količina NiOH<sup>+</sup>, intermedijera hidrolize Ni<sup>2+</sup>. Pri pH > 10, dolazi do rastvaranja nikel-hidroksida i formiranja negativno naelektrisane vrste Ni(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>.

#### 4.3.1.2. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću BRM sorbenta

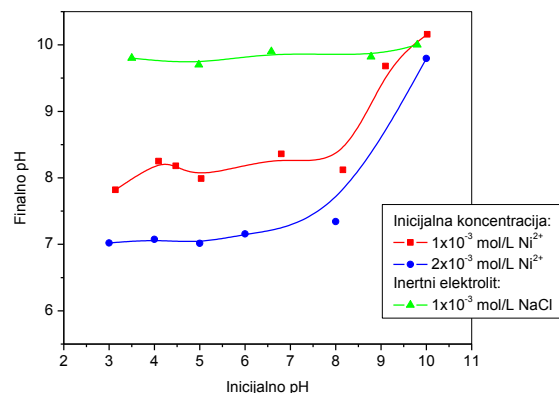
Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost imobilizacije Ni<sup>2+</sup> jona pomoću BRM sorbenta je ispitana u pH opsegu 3 – 10 (Slika 4.19.). Pri nižoj inicijalnoj koncentraciji (1×10<sup>-3</sup> mol/L), merljive količine nikla su pronađene samo pri inicijalnom pH 3, gde je

efikasnost uklanjanja bila 98,5 %. Pri pH > 3, koncentracije Ni<sup>2+</sup> jona u rastvoru nakon sorpcije, bile su ispod granice detekcije uređaja. Za višu početnu koncentraciju katjona (2×10<sup>-3</sup> mol/L), efikasnost uklanjanja raste od 64 % do 82 %, u uskom pH intervalu 3 – 4. U pH opsegu 4 – 8 imobilizacija jona je relativno konstantna (~ 80 %), a zatim se rapidno povećava do 100 % sa daljim povećanjem pH do 10.



Slika 4.19. Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost uklanjanja jona nikla pomoću BRM.

Drastično smanjenje koncentracije rastvorenog nikla posle kontakta rastvora sa BRM sorbentom može se dovesti u vezu sa promenama pH. Slika 4.20. predstavlja odnos između inicijalnih i ravnotežnih pH vrednosti. Kao što je pokazano, posle 24 h uravnotežavanja sa slepom probom (1×10<sup>-3</sup> mol/L NaCl), finalne pH vrednosti su praktično konstantne (9,9 ± 0,1) u celom ispitivanom opsegu inicijalnih pH vrednosti. U prisustvu jona nikla, uočeno je da su u inicijalnom pH opsegu od ~ 3 do ~ 8, finalne pH vrednosti bile blizu 8 i 7 za nižu i višu inicijalnu koncentraciju, respektivno. Sa povećanjem inicijalne pH vrednosti od 8 do 10, finalna pH vrednost naglo je porasla.

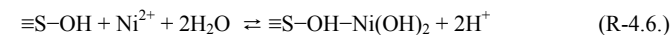


Slika 4.20. Uticaj inicijalne pH vrednosti na finalnu pH vrednost u inertnom elektrolitu i rastvorima nikla, nakon uravnotežavanja sa BRM.

Značajan pad finalne pH vrednosti, u odnosu na slepu probu, rezultat je uklanjanja nikla iz rastvora, najverovatnije mehanizama precipitacije i specifične sorpcije katjona. Oba ova mehanizma izazivaju pad finalnog pH. U skladu sa dijagramom specijacije nikla u funkciji pH rastvora, nastajanje Ni(OH)<sub>2</sub> javlja se pri pH > 8, tako da je površinska precipitacija glavni mehanizam uklanjanja katjona iz rastvora niže inicijalne koncentracije jona nikla. Sa druge strane, za višu inicijalnu koncentraciju evidentan je doprinos specifične sorpcije ukupnom mehanizmu imobilizacije, jer je finalno pH iznad 8 postignuto samo pri inicijalnom pH > 8. Prisutna količina sorbenta nije dovoljna da se postigne pH vrednost precipitacije, pa se joni specifično sorbuju. Ovaj proces je praćen otpuštanjem protona, odnosno opadanjem pH vrednosti tečne faze. Pri inicijalnom pH iznad 8 precipitacija je dominantan mehanizam uklanjanja, nezavisno od inicijalne koncentracije jona u rastvoru.

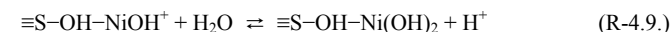
Kod kompozitnih sorbenata, mineralne površine mogu katalizovati fazu nukleacije, odnosno smanjiti obim supersaturacije rastvora neophodne za početak precipitacije [28,40]. Pored toga, specifična sorpcija metala može dovesti do supersaturacije na graničnoj površini mineral/rastvor, što dodatno favorizuje površinsku precipitaciju [306]. Površinska precipitacija je funkcija pH i količine prisutnih jona u rastvoru. Za

razliku od dvodimenzionalne prirode specifične sorpcije, površinska precipitacija se odlikuje trodimenzionalnom prirodom [306,307]. Oštru granicu između prave sorpcije i površinske precipitacije je teško postaviti, a često postoji i kontinuitet između ova dva procesa. Pri niskoj pokrivenosti površine specifična sorpcija se javlja na diskretnim lokacijama na površini sorbenta. Kada se poveća pokrivenost površine, promovisana je polimerizacija metalnih hidroksida u klustere na sorpcionim centrima. Kako se opterećenje površine dalje povećava, klaster raste i/ili se sjedinjuje do tačke kada se identifikuje posebna faza na površini sorbenta [306]. B. Plante i saradnici su dokazali da je pri sorpciji nikla pomoću hematit-ilmenit depozita došlo do formiranja Ni(OH)<sub>2</sub> [308]. Formiranje Ni(OH)<sub>2</sub> pri sorpciji jona nikla pomoću različitih minerala, publikovano je u literaturi [309-311], a može se objasniti preko sledećeg reakcionog mehanizma:

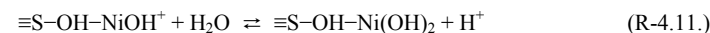
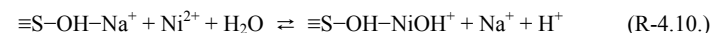


Gde je ≡S – metalni jon (Al, Fe, Si), ≡S-OH – sorpcioni centar, ≡S-O-Ni(OH)<sub>2</sub> – formirani površinski kompleks.

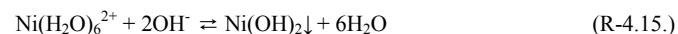
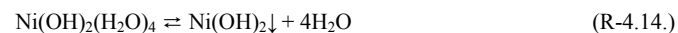
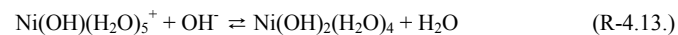
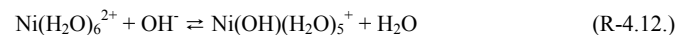
James i MacNaughton su predložili višestepeni mehanizam za uklanjanje nikla posredstvom sorbovanog Ni(OH)<sub>2</sub> [312]. Za slučaj crvenog mulja ovaj mehanizam može se prikazati sledećim jednačinama:



Echeverría i saradnici ističu da prisutni natrijum takođe može učestvovati u površinskoj precipitaciji Ni<sup>2+</sup> jona na ilitu [313]. S obzirom da crveni mulj ima visok kapacitet izmene katjona i izmenjiva mesta zauzima natrijum, može se pretpostaviti da je slična reakcija moguća i u slučaju crvenog mulja:

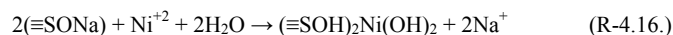


Prikazani sorpcioni mehanizmi su karakteristični za kisele uslove. U prisustvu OH<sup>-</sup> jona u rastvoru, hidrolizovana oktaedarska Ni<sup>2+</sup> vrsta (Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>) može razmeniti dve koordinirane H<sub>2</sub>O jedinice za dve OH<sup>-</sup> jedinice (jednačine R-4.12. i R-4.13.). Nakon toga, Ni-hidroksid se taloži ili sorbuje na površini, pri čemu oslobađa četiri molekula H<sub>2</sub>O (jednačina R-4.14.) [308]. Ovaj mehanizam se sažeto može predstaviti jednačinom R-4.15.



Površinske vrste (≡S-OH) su namerno izostavljene u predstavljenom mehanizmu (jednačine R-4.12.–R-4.15.), jer je nejasno da li su sorpciona mesta uključena na početku procesa (ligand razmena, jednačine R-4.12. i R-4.13.), ili na samom kraju (formiranje hidroksida, jednačina R-4.14.).

Pored navedenog, moguće je i formiranje bidentatnog kompleksa, što se može predstaviti jednačinom R-4.16.:

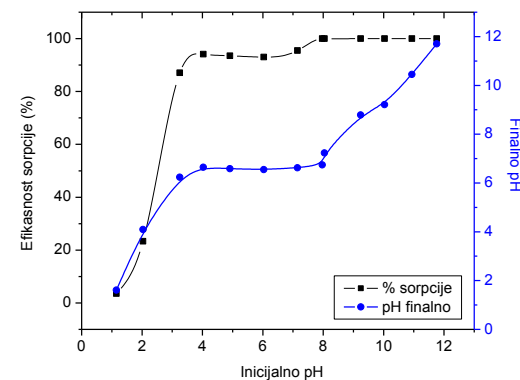


Konačno, ne treba zanemariti ni uticaj koprecipitacije i flokulacije. Koprecipitacija potiče od interakcije između metala prisutnih u rastvoru i rastvorenih Al i Fe jona prisutnih u rastvoru. Pri koprecipitaciji, joni metala su okludovani u rastuću masu Al i Fe oksida. Mešavina Al-Ni- i Fe-Ni- hidroksida je dokazana na Al i Fe oksidnoj površini [306,314]. Flokulacija se odigrava sorpcijom hidrolitičkih proizvoda, gde multi-nuklearni hidrolizirani proizvodi, formirani na površini adsorbenta kao kinetički intermedijeri ([Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>5+</sup>, [Al<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> i [Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>]<sup>4+</sup>), deluju kao efektivniji flokulanti nego njihovi roditeljski joni, zbog većeg naboja i jakih specifičnih adsorptivnosti [112]. Pri procesu koprecipitacije, joni nikla se uglavnom dalje uklanjaju putem površinske precipitacije [112,37], a u slučaju flokulacije, putem specifične sorpcije hidrolitičkih proizvoda [37].

Iako su razmatrani različiti mehanizmi za formiranje i sorpciju Ni(OH)<sub>2</sub>, na osnovu rezultata iz ovog istraživanja nemoguće je preciznije utvrditi koji mehanizmi su uključeni u sorpciju nikla na crvenom mulju. Da bi se precizno odredili i razgraničili mehanizmi sorpcije potrebna su dodatna ispitivanja.

#### 4.3.1.3. Uticaj inicijalne pH vrednosti na sorpciju jona nikla pomoću RBRM sorbenta

S obzirom da je pokazano da isprani crveni mulj predstavlja ekološki prihvatljiviji sorbent u poređenju sa polaznim uzorkom, ispitana su i sorpciona svojstva ovog materijala. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla iz 1×10<sup>-3</sup> mol/L rastvora prikazan je na Slici 4.21.



Slika 4.21. Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost sorpcije jona nikla RBRM sorbentom i finalne pH vrednosti.

Sorpcija jona nikla pomoću RBRM sorbenta je bila najsnažnije pH zavisna u inicijalnom pH opsegu 1 – 3. Sa porastom pH od 1 – 3 uočava se skokovit porast efikasnosti procesa (od 3,5 % do 87 %). Niža sorpcija jona metala u kiselim medijima može biti povezana sa progresivnim rastvaranjem rastvorljivih komponenti sorbenta, kao i sa kompeticijom H<sup>+</sup> katjona sa Ni<sup>2+</sup> jonima, za raspoloživa sorpciona mesta na površini RBRM sorbenta. Oblast inicijalne pH od 4 – 8, je bila okarakterisana stabilnim finalnim pH vrednostima (~ 6,4) i relativno stabilnom sorpcijom Ni<sup>2+</sup> jona (90 % – 95

%). Poređenjem podataka o  $pH_{PZC}$  vrednosti u inertnom elektrolitu ( $7,5 \pm 2$ ) sa dobijenim platom u rastvoru nikla, jasno je da su finalne pH vrednosti na paltou niže u  $Ni^{2+}$  rastvoru. Oslobođanje  $H^+$  jona u rastvor posledica je specifične sorpcije  $Ni^{2+}$  jona na površini RBRM sorbenta, i to formiranjem kompleksa sa unutrašnjom sferom. Dalji porast inicijalne pH od 8 – 12 je bio praćen porastom finalne pH vrednosti, a uklanjanje jona teškog metala bilo je kompletno u celoj ovoj oblasti. Porast pH vrednosti rezultira većim uklanjanjem jona metala iz rastvora iz sledećih razloga: (I) pri  $pH > pH_{PZC}$  površina sorbenta je negativno naelektrisana i privlači više pozitivno naelektrisanih jona ( $Ni^{2+}$  i  $NiOH^+$ ), i (II) precipitacija  $Ni(OH)_2$  počinje pri  $pH > 8$ , i dostiže maksimum koncentracije pri  $pH \sim 10$ . Poređenjem Slika 4.21. i 4.18., može se zaključiti da prisustvo RBRM sorbenta ima veliki uticaj na imobilizaciju jona nikla u pH opsegu 2 – 8.

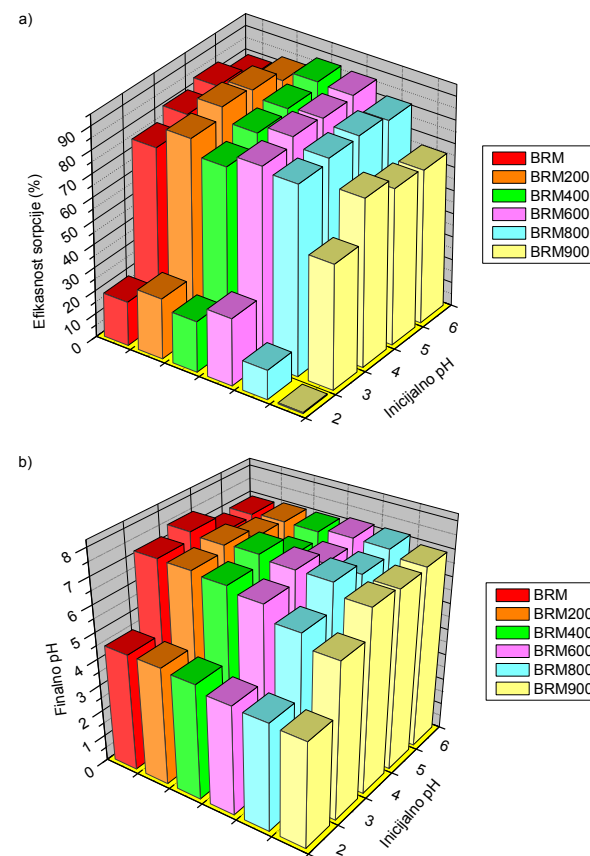
#### 4.3.1.4. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću termički tretiranih BRM i RBRM sorbenata

Uticaj inicijalne pH vrednosti na uklanjanje jona nikla pomoću termički tretiranih uzoraka BRM je ispitan iz rastvora koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, u inicijalnom pH opsegu 2 – 6. Efikasnost procesa i finalne pH vrednosti prikazani su na Slici 4.22.

Najniža efikasnost sorpcije je postignuta pri inicijalnoj pH 2 (od 0,5 % do 28,9 %, u zavisnosti od primenjenog uzorka). Pri ovom pH, najveća efikasnost je postignuta upotrebom uzorka žarenog na 600 °C, i bila je za 10 % viša od vrednosti dobijne za netretirani BRM (18,8 %).

Pri niskim pH vrednostima površina sorbenata je pozitivno naelektrisana. Porast pH smanjuje pozitivan naboj na površini i čini je atraktivnijom za katjone iz rastvora. Povećanje inicijalne pH vrednosti na 3, dovelo je do značajnog rasta efikasnosti, tako da su dobijene vrednosti u opsegu od 53,8 % do 84,7 %. Dalji rast pH vrednosti do 6 proizveo je manje promene u efikasnosti.

Efikasnosti dobijene pomoću uzoraka žarenih do 800 °C bile su nešto više ili slične vrednostima dobijenim za BRM. Najnižu efikasnost sorpcije, pri svim pH, je pokazao uzorak žaren na 900 °C. Ovakvo ponašanje može se povezati sa puferskim kapacitetom crvenog mulja, obzirom da je samo uzorak žaren na 900 °C pokazao nižu pH vrednost od sirovog BRM (Slika 4.13.).



Slika 4.22. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije jona nikla iz  $2 \times 10^{-3}$  mol/L rastvora termički tretiranim BRM.

pH vrednosti izmerene posle dostizanja ravnoteže (Slika 4.22. - b) su najniže za početnu pH 2 (oko 4), dok su znatno više i uporedive u inicijalnom pH opsegu 3 – 6 (7 – 7,5), što i objašnjava male razlike u efikasnosti primenjenih sorbenata BRM200 – BRM800. Glavne promene u uzorcima žarenim do 600 °C su dehidracija gipsita i bajerita. Na višim temperaturama pored faznih transformacija  $Al_2O_3$ , dolazi i do dekompozicije sodalita i kalcita (Slika 4.12.). Najočigledniji uticaj temperaturnog

tretmana je smanjenje efikasnosti procesa korišćenjem sorbenta BRM900 (Slika 4.22. - a). Uzorak BRM800 takođe je manje efikasan pri inicijalnom pH 2. Ovo može biti povezano i sa povećanjem kristalčnosti mineralnih faza ovih uzoraka, efektom sinterovanja čestica, dekompozicijom kalcita i nešto nižim finalnim pH vrednostima, naročito u pH opsegu 2 – 3 (Slika 4.22. - b).

Finalne pH vrednosti su u svim slučajevima bile niže od PZC vrednosti ispitivanih sorbenta, što ukazuje na specifičnu sorpciju.

Iz prikazanih rezultata, zaključeno je da se temperaturskim tretmanima sirovog crvenog mulja, ne postiže poboljšanje efikasnosti sorpcije jona nikla, jer NaOH dodat tokom luženja rude delimično maskira razlike između fizičko-hemijskih svojstava sorbenata. Nasuprot tome, žarenje ispranog uzorka RBRM omogućilo je dublje sagledavanje uticaja temperature i fizičko-hemijskih promena mineralnog matriksa na sorpciju nikla.

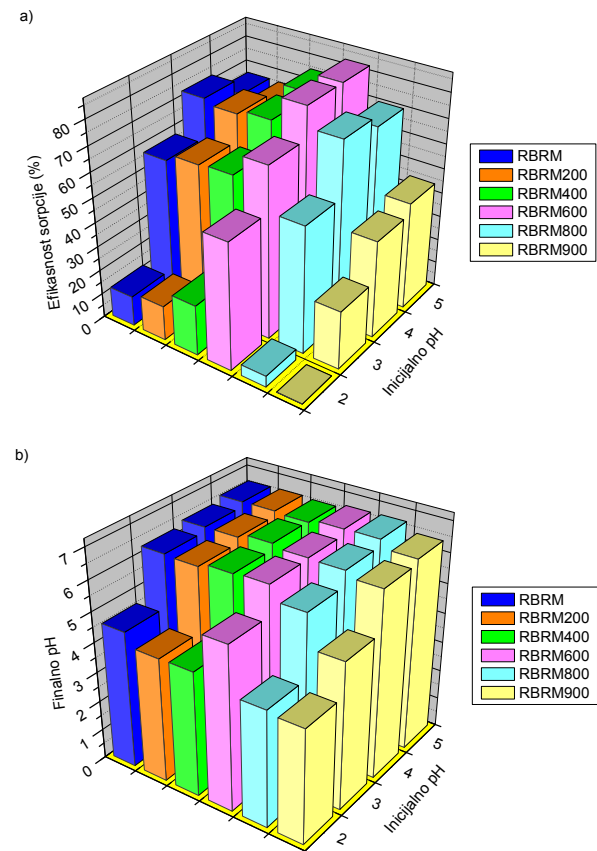
Efikasnosti žarenih RBRM uzoraka upoređene su na Slici 4.23. - a. Posmatrajući svaki uzorak pojedinačno, imobilizacija nikla je najmanja pri pH 2, skokovito raste između 2 i 3, a pri inicijalnim pH 4 i 5 je konstantna, zbog puferskih svojstava uzorka. Pri najnižoj polaznoj pH vrednosti, procenat uklonjenog metala drastično varira od 0 % do 52 %, a u puferskoj oblasti (inicijalno pH 4 i 5) dostiže maksimalne vrednosti od 40 % do 83 %, zavisno od uzorka.

Pri svim ispitivanim pH, efikasnost imobilizacije raste sa porastom temperature do 600 °C, dostiže svoj maksimum, a zatim opada sa daljim porastom temperature. Najveća razlika između RBRM600 i ostalih uzoraka uočava se pri inicijalnom pH 2.

Tretman na 600 °C specifičan je iz više razloga. Kao i prilikom žarenja neispranog mulja, na ovoj temperauri završava se oslobađanje fizički i hemijski vezane vode, kao i transformacija sodalitne kristalne rešetke u amorfnu fazu (Slika 4.12.). Ovi procesi dovode do poboljšanja poroznosti i specifične površine uzorka. U literaturi je zabeležen porast specifične površine kiselinski tretiranog uzorka crvenog mulja nakon žarenja na 600 °C [40,133]. Vrednost specifične površine francuskog crvenog mulja (Pechiney, Gardanne) kalcinisanog na 600 °C takođe je bila povišena, a opadala je sa daljim porastom temperature [301]. U isto vreme, povećava se i rastvorljivost sorbenta, pa su i finalne pH nakon sorpcije nikla veće u odnosu na druge uzorke iz RBRM serije. Kao i u

slučaju žarenja BRM, progresivan pad sorpcije uočen na temperaturama višim od 600 °C može se objasniti gubitkom sodalita i kalcita, formiranjem novih kristalnih faza, veće gustine, a manje specifične površine i pH.

U literaturi se temperature od 400 °C do 700 °C, navode kao optimalne za aktivaciju muljeva i poboljšanje njihovih sorpcionih svojstava [76,100,111]. Uzimajući u obzir razlike u sastavu uzorka crvenog mulja, kao i razlike u ispitivanim sorbatima, varijacije u optimalnoj temperaturi žarenja su očekivane.



Slika 4.23. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije nikla iz  $2 \times 10^{-3}$  mol/L rastvora, termički tretiranim RBRM.

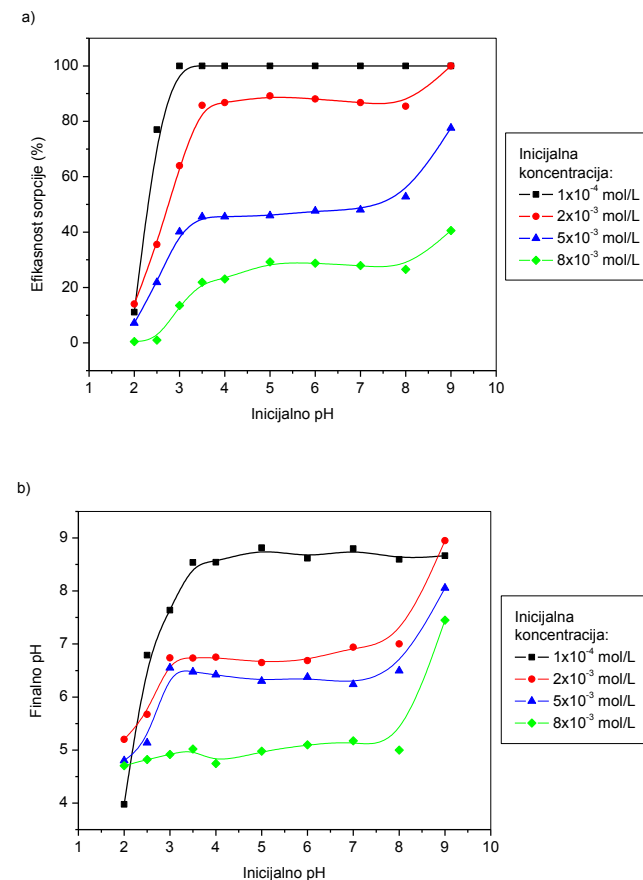
Sve finalne pH vrednosti (Slika 4.23. - b) su više od inicijalnih. Na inicijalnom pH 2, uočava se pik kod uzorka RBRM600, saglasno profilu sorpcione efikasnosti. U opsegu inicijalnih pH 3 – 6, finalne vrednosti su relativno konstante i nezavisne i od temperature žarenja i od pH. Izuzetak su uzorci RBRM800 i RBRM900, koji na pH 3 daju finalne pH nešto niže u odnosu na druge uzorke. S obzirom da se procenti uklonjenog nikla menjaju u području konstantnih finalnih pH, može se zaključiti da je kod RBRM serije izraženiji efekat razlike u fizičko-hemijskih svojstvima, kao što su poroznost i specifična površina.

Generalno, kao posledica viška jake baze NaOH, efikasnost žarenih uzoraka BRM serije, veća je od efikasnosti serije RBRM (Slike 4.22. - a i 4.23. - a).

S obzirom da su preliminarni rezultati pokazali da je žarenje na 600 °C povoljan tretman za revalorizaciju ispranog crvenog mulja u efikasniji sorbent jona nikla, na ovom uzorku ispitan je uticaj pH u širem opsegu, za različite polazne koncentracije nikla u rastvoru (Slika 4.24. - a).

Bez obzira na pH rastvora, sa povećanjem inicijalne koncentracije sorbata, procenat uklonjenog nikla opada. Najočigledniji porast u količini sorbovanog  $\text{Ni}^{2+}$  primećen je sa porastom inicijalne pH od 2 do 3,5. Za najnižu ispitivanu koncentraciju  $\text{Ni}^{2+}$  ( $10^{-4}$  mol/L) uticaj pH je najveći. Efikasnost uklanjanja se radikalno povećava do 100 %, već pri  $\text{pH} > 3$ . Za najvišu koncentraciju ( $8 \cdot 10^{-3}$  mol/L), detektovano je povećanje od 0,5 % do 22 % sa rastom inicijalne pH od 2 do 3,5. U pomenutom pH opsegu su finalne vrednosti  $\text{pH} < 8$ , pa je sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  na aktivnim mestima RBRM600 dominantan mehanizam uklanjanja nikla.

Porast inicijalnih pH vrednosti između 3,5 i 8, ne prouzrokuje značajne promene u količini uklonjenog  $\text{Ni}^{2+}$  iz rastvora od  $10^{-4}$  mol/L,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/L i  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Za rastvor  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/L primećen je blag porast od 22 % do  $\approx 30$  % sa porastom pH od 3,5 do 5, a dalji rast inicijalne pH vrednosti do 8 ne prouzrokuje promene u efikasnosti uklanjanja. Ova zapažanja su od praktičnog značaja, jer pokazuju da: (I) zbog puferskog kapaciteta RBRM600 postoje široki inicijalni pH opsezi u kojima uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  nije u funkciji inicijalne pH vrednosti i (II) pH oblasti u kojima je sorpcija konstantna smanjuju se sa povećanjem koncentracije jona nikla.



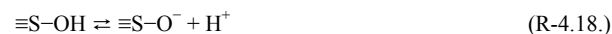
Slika 4.24. Uticaj inicijalne pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije jona nikla upotrebom RBRM600.

Promene u efikasnosti uklanjanja su u dobroj korelaciji sa promenama finalnih pH vrednosti (Slika 4.24. - b). Promene u inicijalnom pH 2 – 3,5 izazivaju najznačajnije promene finalne pH za najnižu primenjenu koncentraciju  $\text{Ni}^{2+}$ , u skladu sa profilom uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$ . pH vrednosti na platoima grafika  $\text{pH}_{\text{inicijalno}}$  vs.  $\text{pH}_{\text{finalno}}$  se snižavaju od  $\sim 8,5$  do  $\sim 5$  sa povećanjem koncentracije sorbata, što znači da je u ovom puferskom pH



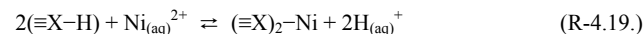
opsegu i mehanizam uklanjanja nikla bio u funkciji njegove početne koncentracije. Za rastvor koncentracije  $10^{-4}$  mol/L, finalne pH vrednosti na platou su veće od 8, pa se može očekivati da je precipitacija dominantni mehanizam. Međutim, i za ovu koncentraciju pri nižim pH, precipitacija nije jedini mehanizam uklanjanja.

Na površini crvenog mulja nalaze se amfoterne hidroksilne grupe, koje (usled hidrolize) mogu da nose odgovarajuće naelektrisanje u zavisnosti od pH rastvora, što se može prikazati sledećim jednačinama:

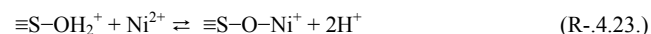
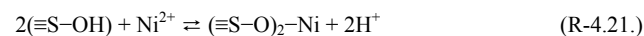
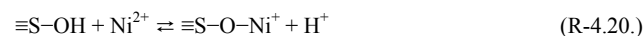


Amfoterna, promenljivo naelektrisana  $\equiv\text{S-OH}$  mesta su uglavnom raspoređena po ivicama kristala.

Kao što je napomenuto, u crvenom mulju je prisutno i trajno negativno naelektrisanje ( $\equiv\text{X}^-$ ), smešteno u silikatnim kavitacijama. Pri pH znatno ispod  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , imobilizacija jona nikla može biti objašnjena pomoću formiranja površinskog kompleksa sa  $\equiv\text{X}^-$  lokacijama:

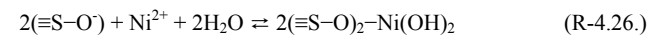


Pri  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , površinski aktivne grupe su protonovane, neutralne ili pozitivno naelektrisane, pa moguće reakcije na različitim površinama oksida ( $\equiv\text{S}$ ) mogu biti opisane na sledeći način:

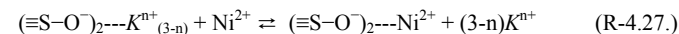


Smanjenje finalnog pH u odnosu na  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  ( $\sim 9,5$ ) je pokazatelj oslobađanja  $\text{H}^+$  jona, odnosno mehanizma građenja površinskog kompleksa sa unutrašnjom sferom.

Na pH iznad  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , površina sorbenta je negativno naelektrisana i pokazuje veći afinitet prema katjonima usled elektrostatičkog privlačenja. Do sorpcije jona nikla iz rastvora može doći i usled formiranja sledećih kompleksa [315]:



Uopšteno, model vezivanja nikla građenjem kompleksa sa površinom, za slučaj kada dolazi do građenja kompleksa sa spoljašnjom sferom, koja uključuje jonsku izmenu, može se prikazati pomoću sledeće jednačine:



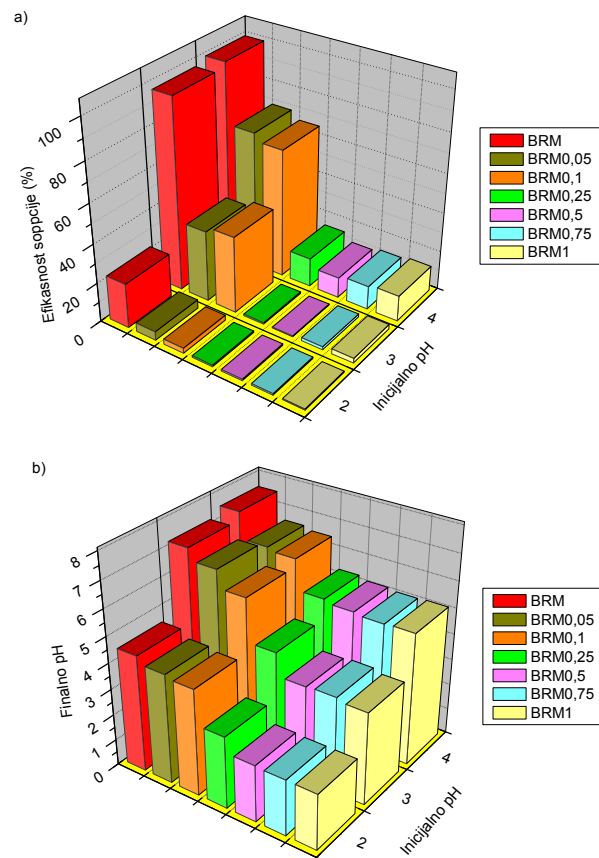
Gde  $K$  predstavlja katjon koji se izmenjuje.

Konačno, efikasnije uklanjanje jona nikla primećeno za inicijalne  $\text{pH} > 8$ , za sve ispitivane koncentracije sorbata, može se pripisati povećanom udelu precipitacije u ukupnom mehanizmu sorpcije.

#### 4.3.1.5. Uticaj inicijalne pH na sorpciju jona nikla pomoću kiselinski tretiranih BRM

Uticaj inicijalne pH vrednosti na uklanjanje jona nikla pomoću kiselinski tretiranih uzoraka BRM je ispitan iz rastvora koncentracije  $1 \times 10^{-3}$  mol/L, za inicijalne pH vrednosti 2, 3 i 4. Efikasnost procesa i finalne pH vrednosti prikazani su na Slici 4.25.

U svim ispitanim slučajevima kiselinski tretirani uzorci su pokazali manju efikasnost sorpcije u odnosu na sirov crveni mulj (Slika 4.25. - a). Efikasnost kiselinski tretiranih uzoraka može se svrstati u dve grupe. Prvoj grupi pripadaju uzorci tretirani kiselinom koncentracije od 0,05 mol/L i 0,1 mol/L, a drugoj grupi pripadaju uzorci tretirani koncentrovanijim rastvorima HCl. Uzorci tretirani razblaženijom kiselinom pokazuju veću efikasnost. Efikasnost sorpcije je zavisna od inicijalne pH, i promena pH pokazuje veći uticaj na uzorke tretirane razblaženijom kiselinom.



Slika 4.25. Uticaj inicijalnog pH na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), nakon sorpcije nikla iz  $1 \times 10^{-3}$  mol/L rastvora, pomoću kiselinski tretiranih uzoraka BRM.

Kod netretiranog BRM, pri inicijalnim vrednostima pH 2, 3 i 4, efikasnost procesa iznosila je 22,7 %, 97 % i 99,6 %, respektivno (Slika 4.25. - a). Pri upotrebi BRM0,05 i BRM0,1, u najkiselijem rastvoru efikasnost imobilizacije je iznosila svega par procenata, a za uzorke tretirane koncentrovanijom kiselinom uklanjanje je ispod 1 %. Rast inicijalne pH na 3 doveo je do porasta efikasnosti BRM0,05 i BRM0,1 uzoraka na

36 % i 39 %, respektivno, dok kod ostalih uzoraka nije registrovana značajnija promena. Dalji rast pH na 4 dovodi do rasta efikasnosti sorpcije kod svih kiselinski tretiranih uzoraka. Za BRM0,05 i BRM0,1 efikasnost se povećala na 69 % i 66 %, respektivno, a kod ostalih uzoraka efikasnost se kretala između 10 % i 15 %. BRM0,05 i BRM0,1 pokazali su za 30 % manju efikasnost u odnosu na BRM, dok je kod kiselijih uzoraka ta razlika znatno veća.

U literaturi je opisan i pozitivan i negativan uticaj kiselinskih tretmana na sorpciona svojstva crvenog mulja. Uočeno je smanjenje efikasnosti sorpcije teških metala na kiselinski tretiranim uzorcima [40,132], a autori sugerisu da je to posledica delimičnog rastvaranja zeolitnih minerala sadržanih u crvenom mulju. Suprotno, saopšteni su povoljni rezultati pri uklanjanju jona bakra [121,122], kobalta [126] i stroncijuma [133], pomoću kiselinski tretiranih crvenih muljeva. Altundoğan i saradnici povećanje efikasnosti sorpcije arsena na kiselinski tretiranom mulju pripisuju upravo rastvaranju sodalita, a smanjenje efikasnosti sa povišenjem koncentracije kiseline objašnjavaju sniženjem specifične površine [100]. Pored smanjenja specifične površine nakon kiselog tretmana, u literaturi je publikovan i porast specifične površine crvenog mulja nakon kiselinskog tretmana [76,78,114,132].

Kada su u pitanju promene finalnih pH (Slika 4.25. b), takođe se primećuje sličnost između uzoraka tretiranih razblaženijom kiselinom i uzoraka tretiranih koncentrovanijim rastvorima. Sa povišenjem inicijalne pH, porasle su i finalne pH vrednosti. Rast inicijalne pH sa 3 na 4 nije izazvao značajnije promene u finalnoj pH za BRM0,05 i BRM0,1 sorbente. Kod ostalih uzoraka promene su izraženije zbog puferisanja rastvora u užoj inicijalnoj pH oblasti (Slika 4.17.).

Na registrovanim finalnim pH vrednostima, sodalit ima negativno naelektrisanje. Ovo naelektrisanje može biti neutralisano sorpcijom metala, tj. građenjem kompleksa sa spoljašnjom sferom ili inkorporacijom hidratisanog metala u kristalnu rešetku i kanale ovog tektosilikata [132]. Sodalit precipitira kao diskretna faza, a takođe i na drugim fazama prisutnim u mulju, povećavajući reaktivnost njihove površine. Za sorpciju su značajni i njegova visoka specifična površina i kapacitet izmene katjona. Uzorci koji sadrži veće količine sodalita sorbuju više jona nikla.

Povećanje kristalčnosti dovodi do smanjenja specifične površine, što dodatno može smanjiti efikasnost. Ova zapažanja su u skladu sa XRD rezultatima (Slika 4.16.).

Potpuni gubitak sodalita je primećen kod uzoraka tretiranih 0,25 mol/L HCl, potpuni gubitak kalcita je izazvao tretman crvenog mulja 0,5 mol/L rastvorom HCl, dok je tretman 1 mol/L rastvorom HCl prouzrokovao povećanje kristalčnosti.

Slično kao kod termički tretiranih uzoraka i u ovom slučaju finalne pH vrednosti su bile niže od PZC vrednosti ispitivanih sorbenta, što ukazuje da je specifična sorpcija dominantan mehanizam uklanjanja (putem formiranja specifičnih kompleksa sa unutrašnjom sferom na pozitivno naelektrisanj površini sorbenta).

U slučaju sorpcije jona nikla, kao glavni razlozi za smanjenje efikasnosti nakon kiselinskih tretmana mogu se navesti: rastvaranje sodalita, povećanje kristalčnosti hematita i gibsita, gubitak kalcita, sniženje alkaliteta i pad finalne pH vrednosti. Smanjenju efikasnosti imobilizacije jona nikla u kiselom mediju značajno može doprineti i prisustvo hidrogen jona u rastvoru, koji su konkurenti jonima nikla za aktivna mesta na površini sorbenta.

#### 4.3.1.6. Uticaj tretmana crvenog mulja na efikasnost sorpcije jona nikla

Efikasnost imobilizacije jona nikla varirala je značajno u zavisnosti od primenjenog tretmana uzorka (Slike 4.19., i od 4.21. do 4.25.). Za poređenje, najreprezentativniji je inicijalni pH opseg 2 – 4, koji je van puferske oblasti sorbenata.

Može se zaključiti da polazni BRM pokazuje najbolje rezultate. Usled viška jake baze NaOH i visokih pH vrednosti nakon sorpcije, procentualno najveća količina jona nikla uklonjena je iz rastvora upotrebom BRM.

U ispitivanom pH opsegu, isprani uzorak RBRM ima nižu efikasnost imobilizacije od BRM, ali se ovakav sorbent zbog nižeg pH, kao i manjeg sadržaja Na<sup>+</sup> i drugih rastvorljivih jona, može okarakterisati kao ekološki prihvatljiviji u odnosu na BRM.

Termički tretirani sorbenti BRM serije ne pokazuju značajnu promenu efikasnosti u odnosu na polazni uzorak. Sa druge strane, žarenje na 600 °C predstavlja optimalni tretman ispranog RBRM sorbenta. Generalno, žareni RBRM prahovi su manje efikasni od žarenih BRM.

Kiselinski tretmani nisu se pokazali pogodnim za aktiviranje crvenog mulja, sa stanovišta imobilizacije jona nikla. Ovi prahovi zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava

predstavljaju potencijalne sorbente anjona iz rastvora, i u tu svrhu ih treba dalje ispitivati.

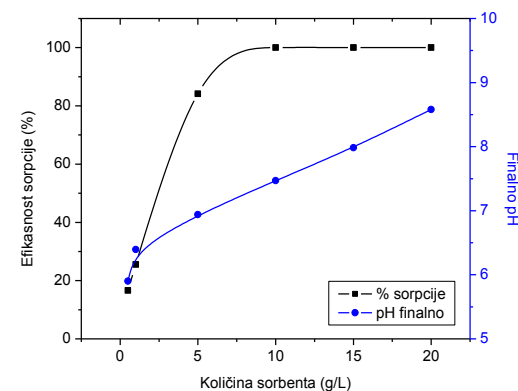
Ključnu ulogu u efikasnosti različito tretiranih uzoraka ima njihova pH vrednost. Kod žarenih uzoraka RBRM serije, uočava se i uticaj drugih fizičko-hemijskih svojstava sorbenata. Pri istim finalnim pH, sorpcija je najveća na uzorku žarenom na 600 °C, što se može dovesti u vezu sa porastom specifične površine i rastvorljivosti pri ovoj temperaturi.

Generalno, u slučaju bosanskog crvenog mulja, može se zaključiti da gubitak sodalita pri temperaturnom i kiselinskom tretmanu nepovoljno utiče na sorpciju nikla.

U daljem radu, uticaj parametara sorpcije ispitivan je upotrebom sorbenta BRM, RBRM i RBRM600.

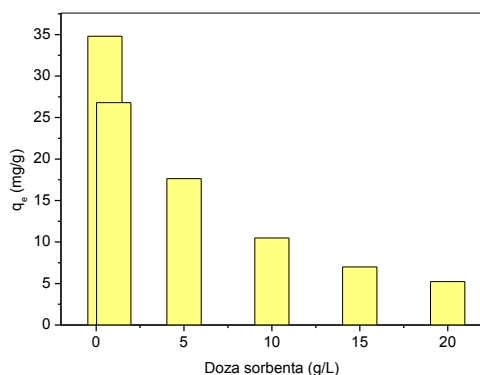
#### 4.3.2. Uticaj količine sorbenta

Pri utvrđivanju uticaja količine sorbenta na imobilizaciju jona nikla, u ovom istraživanju korišćen je BRM600. Različite mase sorbenta su uravnotežavane sa fiksnom zapreminom rastvora koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol/L (pH 5), a rezultati su prikazani na Slikama 4.26. i 4.27.



Slika 4.26. Uticaj doze sorbenta na efikasnost sorpcije nikla i finalnu pH vrednost.

Sa povećanjem doze sorbenta u opsegu 0,5 g/L do 10 g/L, procenat katjona uklonjenih iz rastvora rapidno raste od 16,6 % do 100 %. Dalje povećanje mase sorbenta do 20 g/L nema efekta, jer je koncentracija nikla u rastvoru ispod granica detekcije. Povećanje udela RBRM600 u suspenziji pospešuje imobilizaciju jona nikla kako povećanjem broja aktivnih centara, tako i podizanjem pH vrednosti rastvora (Slika 4.26.). Potpuno uklanjanje je postignuto i sa količinama sorbenta koje daju finalne pH vrednosti niže od 8, čime je dokazan značaj površinske sorpcije.



Slika 4.27. Uticaj doze sorbenta na sorbovanu količinu jona nikla.

Za razliku od ukupne količine jona nikla uklonjenih iz rastvora, količina sorbovana po jedinici mase RBRM600 smanjuje se od 34,8 mg/g do 5,24 mg/g, sa povećanjem doze sorbenta (Slika 4.27.). Ovo ukazuje na bolju iskorišćenost kapaciteta sorbenta, upotrebom manjih doza. Povećanjem mase sorbenta, dolazi do rasipanja koncentracionog gradijenta između čvrste i tečne faze, što uzrokuje smanjenje količine sorbovanih jona metala po jedinici mase. Za datu zapreminu rastvora i masu sorbenta, početni koncentracioni gradijent raste sa porastom koncentracije rastvora. Smanjenje količine dodatog sorbenta utiče na koncentracioni gradijent na isti način. Crveni mulj predstavlja veoma heterogenu površinu u smislu energije aktivnih centara. Pri niskim dozama sorbenta, sva mesta su u potpunosti dostupna za sorpciju, pa je time primetno veći i sorpcioni kapacitet. Pri velikim odnosima čvrsto/tečno može doći i do pojave

agregacije čestica, praćene padom ukupne dostupne površine sorbenta i nižim kapacitetima sorpcije.

Pregledom literaturnih podataka o primeni crvenog mulja za imobilizaciju teških metala, uočene su velike razlike u ispitivanim dozama sorbenta: 0,1 g/L [99], 2 g/L [112,120], 4 g/L [118,119,123,124], 10 g/L [34,111,112,125], 15 g/L [108], 20 g/L [40,114] i 40 g/L [38,132]. Konkretno, za izdvajanje nikla, korišćene su doze od 0,5 g/L [37], 2 g/L [112], 5 g/L, 7 g/L [37], 10 g/L [37,125], 20 g/L [129] i 40 g/L [38].

U praksi, odgovarajuća količina sorbenta mora biti procenjena za svaki konkretan slučaj, kako u odnosu na inicijalnu koncentraciju  $\text{Ni}^{2+}$  u rastvoru, tako i u odnosu na faktor dekontaminacije koji se želi postići, dalje postupke obrade ili odlaganja opterećenog sorbenta i druge faktore.

Da bi se osigurala merljive koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  katjona u rastvoru nakon kontakta sa crvenim muljem, doza sorbenta od 5 g/L je izabrana kao optimalna u ovom radu.

#### 4.3.3. Uticaj kontaktnog vremena

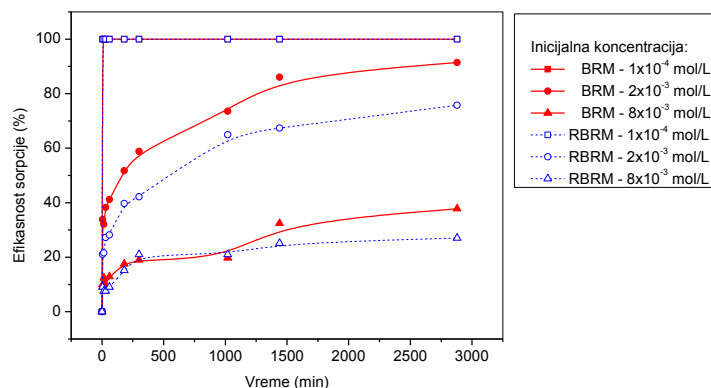
Uticaj kontaktnog vremena ispitan je paralelno na sorbentima BRM i RBRM, za tri inicijalne koncentracije jona nikla ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L,  $2 \times 10^{-3}$  mol/L,  $8 \times 10^{-3}$  mol/L).

Promene efikasnosti procesa sorpcije i finalnih pH vrednosti u zavisnosti od vremena uravnotežavanja faza, prezentovane su na Slikama 4.28. i 4.29.

Brzine reakcija, kao i efikasnost procesa, pod velikim su uticajem sadržaja jona nikla u polaznom rastvoru. Za oba ispitana sorbenta, procenat uklonjenih jona se značajno smanjuje sa porastom inicijalne koncentracije nikla (Slika 4.28.).

Za najnižu ispitivanu koncentraciju, nezavisno od vrste sorbenta, koncentracije nikla u rastvoru su ispod granice detekcije već nakon 5 minuta.

Povećanje inicijalne koncentracije polutanata na  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, dovelo je do smanjenja efikasnosti i dvo-stepene reakcije. Rapidno uklanjanje je karakteristično za prvih 5 h. U ovom periodu, efikasnost procesa je dostigla blizu 60 % za BRM i oko 42 % za RBRM. Sa produženjem vremena kontakta do 24 h, usledila je sporija faza, na čijem kraju su efikasnosti sorpcije iznosile 86 % i 67 % za BRM i RBRM, respektivno. U toku naredna 24 h, efikasnost je povećana za oko 5 % u slučaju BRM sorbenta i za oko 8 % u slučaju RBRM sorbenta.

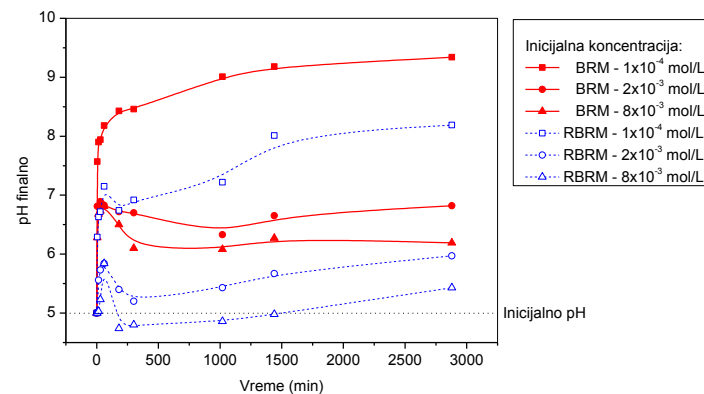


Slika 4.28. Uticaj vremena kontakta na efikasnost uklanjanja jona nikla sorbentima BRM i RBRM.

Dalje povećanje inicijalne koncentracije nikla na  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, dovelo je do primetnog smanjenja efikasnosti sorpcije. Za oba sorbenta, najveća brzina sorpcije je uočena u toku prvih 5 h. Krive efikasnosti nakon 5 h su bile slične za oba sorbenta, i dostignute su bliske vrednosti od 19 % za BRM i 21 % za RBRM. Ove vrednosti su ostale nepromenjene sa porastom vremena kontakta do 17 h. U intervalu 17 h – 24 h, vreme pokazuje veći uticaj na imobilizaciju BRM sorbentom, što je dovelo do većih razlika u efikasnosti sorbenata (32 % za BRM i 25 % za RBRM). Na kraju celokupnog intervala od 48 h, ostvareno je ukupno uklanjanje nikla od 38 % i 27 %, sorbentima BRM i RBRM, respektivno.

S obzirom da produženje vremena kontakta nakon 24 h nije izazvalo značajnije poboljšanje efikasnosti sorpcije, 24 h je izabrano kao optimalno vreme uravnotežavanja u ostalim eksperimentima.

Nakon odvajanja tečne i čvrste faze, merene su pH vrednosti supernatanta, u cilju ispitivanja promene pH u zavisnosti od vremena kontakta i procene uloge pojedinih mehanizama u različitim fazama procesa. Uočljivo je da su tokom procesa, za iste inicijalne koncentracije jona nikla, finalne pH vrednosti izmerene za RBRM upadljivo niže od onih dobijenih za BRM (Slika 4.29.). Ovi rezultati potvrđuju veći puferski kapacitet neispranog uzorka.



Slika 4.29. Uticaj vremena kontakta na pH vrednost rastvora, nakon sorpcije jona nikla sorbentima BRM i RBRM.

U svim izučavanim sistemima, u toku prvih 60 min dolazi do porasta pH vrednosti u odnosu na inicijalnu. Koncentrovanije rastvore karakteriše ekvivalentan skok pH u ovom vremenskom periodu. Porast pH vrednosti je generalno viši za rastvor najniže ispitivane koncentracije i BRM sorbent.

Nakon kontakta BRM sorbenta sa najrazblaženijim rastvorom nikla, u toku prvih 60 min pH vrednost je porasla od inicijalne pH 5 na ~ 8, tako da se brzo i potpuno uklanjanje jona nikla može objasniti precipitacijom. Produženjem vremena kontakta na 24 h usledio je postepeni porast finalne pH na oko 9,2, nakon čega se pH vrednost više nije menjala. Iako je u ovom sistemu proces uklanjanja katjona bio skoro trenutno, ravnotežna pH vrednost je bila dostignuta postepeno. Ovi podaci su potvrda kompleksnosti procesa na graničnoj površini čvrsto/tečno, gde se istovremeno dešavaju različiti transportni i hemijski fenomeni (hidroliza, rastvaranje, sorpcija, difuzija, precipitacija, itd.).

U ostalim slučajevima nakon početnog rasta pH vrednosti u toku prvih 60 min, sledio je pad pre uspostavljanja ravnoteže.

Primenom RBRM sorbenta pH vrednost je porasla na 7,1 u rastvoru najniže koncentracije jona nikla. Nakon toga usledilo je blagi pad pH, a zatim je pH vrednost porasla na oko 8 sa porastom vremena kontakta na 24 h. Dalje produženje vremena nije izazvalo značajniju promenu finalne pH.

U rastvorima viših koncentracija, tokom prvih 60 min, pH vrednost je porasla na 6,8 za BRM, odnosno na 5,8 za RBRM. Generalno, nakon pada pH vrednosti koji je zatim usledio, javlja se ponovni porast do uspostavljanja ravnoteže. Ovi rezultati su u skladu sa mehanizmom specifične sorpcije katjona. S obzirom da se tokom celokupnog procesa sorpcija katjona odigrava na pH vrednostima nižim od  $pH_{PZC}$  sorbenta, specifična sorpcija na hidratiranoj površini oksida je verovatniji mehanizam sorpcije od elektrostatičkog vezivanja [40]. Površinska precipitacija, mada ne može biti u potpunosti isključena, u ovom slučaju ne predstavlja dominantni mehanizam sorpcije.

Kod koncentrovanih rastvora, simultano sa padom finalnih pH vrednosti javlja se porast sorbovane količine jona nikla. Ovi rezultati ukazuju na to da je za prvu, bržu, fazu procesa karakteristično formiranje kompleksnih jedinjenja sa unutrašnjom sferom, praćeno oslobađanjem  $H^+$  jona.

Prethodno publikovani radovi iz ove oblasti pokazuju kompleksnu zavisnost kinetike procesa od parametara sistema. Ravnotežno vreme nezavisno od koncentracije sorbata saopšteno je za sistem fluorid/crveni mulj [86], dok se u drugim sistemima vreme uravnotežavanja povećava sa povećanjem početne koncentracije sorbata [38], ili sa smanjenjem doze sorbenta [122]. Pokazano je da tretman crvenog mulja ne utiče na ekvibraciono vreme [76,40]. Saopštena su i zapažanja da je kinetika različitih sorpcionih procesa na crvenom mulju dvostepena [122,38], što je u saglasnostima sa našim rezultatima.

U Tabeli 4.5. dat je pregled vremena uravnotežavanja, pri imobilizaciji jona teških metala pomoću različitih sorbenata na bazi crvenog mulja. Poređenjem literaturnih navoda, može se zaključiti da se vreme uspostavljanja ravnoteže, za različite sisteme koji sadrže crveni mulj, kreće u širokom opsegu od 5 min do 48 h. Navedena ekvibraciona vremena imaju informativni karakter, jer je njihovo poređenje nepraktično zbog različitih eksperimentalnih uslova, vrste crvenog mulja i sorbata.

Tabela 4.5. Ekvibraciona vremena pri imobilizaciji jona teških metala različitim sorbentima na bazi crvenog mulja.

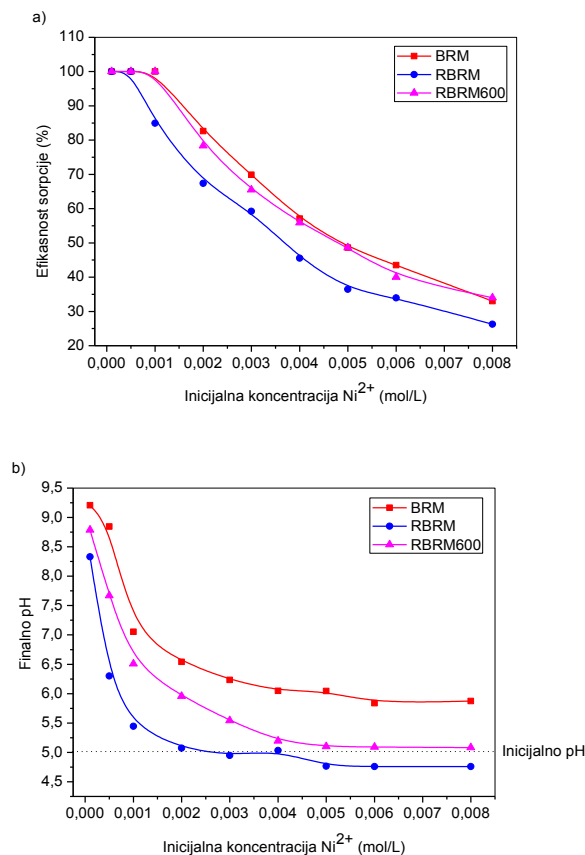
Sorbent	Doza sorbenta (g/L)	Polutant	Vreme uravnotežavanja	Referenca
Isprani crveni mulj	5	Ni	5 min.	[37]
Crveni mulj	2	Ni	10 min.	[112]
Kiselinski tretiran crveni mulj	33	Co	15 min.	[126]
Crveni mulj	4	Bo	20 min.	[98]
Kiselinski tretiran crveni mulj	100	Cu	30 min.	[122]
Kiselinski tretiran crveni mulj	20	As(V), As(III)	1 h	[100]
Kiselinski tretiran crveni mulj	20	Cu	1 h	[122]
Crveni mulj	10	Cr(VI)	2 h	[41]
Bauxsol <sup>TM</sup> tret. kis. i termički	-	As(V)	3 h	[103]
Crveni mulj	4	Cs, Sr	4 h	[133]
Crveni mulj	10	Ni	4 h	[125]
Bauxsol <sup>TM</sup> tret. kis. i termički	-	As(III)	6 h	[103]
Crveni mulj – ispiranje/kis. tret./ žarenje	20	Cu, Pb, Cd	8 h	[40]
Crveni mulj – neutralisan pa klacinisan	4	Zn	8 h	[123]
Granulirani crveni mulj	2	Cd	8 h	[124]
Kiselinski tretiran crveni mulj	15	Cr(III)	10 h	[108]
Crveni mulj – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kalcinacija	10	Cd, Zn	10 h	[111]
Crveni mulj modifik. sa FeCl <sub>3</sub>	0,1	As(V)	24 h	[99]
Granulirani crveni mulj	4	Pb, Cu, Cd	24 h	[119]
Crveni mulj	2	Cd, Zn, Cu	24 h	[120]
Crveni mulj, i kiselinski tretiran mulj	40	Zn, Pb, Cd	24 h	[132]
Crveni mulj neutralisan gipsom	40	Cu, Cd, Zn, Ni	48 h	[38]
Crveni mulj – kis. i term. tret.	1	Sr, Cs	48 h	[39]

#### 4.3.4. Uticaj polazne koncentracije jona nikla

U cilju određivanja i poređenja maksimalnih kapaciteta sorpcije izabranih uzoraka BRM, RBRM i RBRM600, korišćeni su rastvori nikla u širokom opsegu inicijalnih koncentracija ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L –  $8 \times 10^{-3}$  mol/L). Uticaj inicijalne koncentracije sorbata na efikasnost procesa i finalne pH vrednosti prikazan je na Slici 4.30. - a i b.

Pri niskim inicijalnim koncentracijama nikla, uklanjanje pomoću ispitivanih sorbenata je bilo kompletno. Upotrebom BRM i RBRM600 postignuto je potpuno uklanjanje nikla iz rastvora koncentracija u opsegu  $10^{-4}$  mol/L –  $10^{-3}$  mol/L, dok je RBRM potpuno uklonio nikel do inicijalne koncentracije  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Sa povećanjem

koncentracije sorbata do  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, ukupna efikasnost procesa se postepeno smanjuje do 34 % u slučaju BRM i RBRM600 sorbenta, a u slučaju RBRM sorbenta efikasnost je opala na 26 %.



Slika 4.30. Uticaj inicijalne koncentracije jona nikla na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b).

Sa Slike 4.30. - a, vidi se da su BRM i RBRM600 sorbenti veoma bliskih efikasnosti, dok je temeljno isprani uzorak pokazivao nižu efikasnost pri

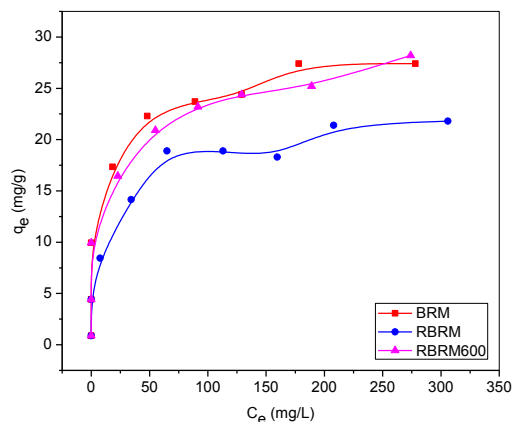
koncentracijama nikla višim od  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Prikazani rezultati pokazuju visok potencijal imobilizacije jona nikla, za primenjenu dozu sorbenta.

Finalne pH vrednosti su se značajno promenile posle interakcija sorbenta sa rastvorima različitih koncentracija (Slika 4.30. - b). Za sva tri ispitana materijala, finalna pH vrednost rastvora opada sa porastom inicijalne koncentracije. Pri upotrebi BRM i RBRM, primećeno je rapidno sniženje finalne pH sa povišenjem inicijalne koncentracije nikla do  $2 \times 10^{-3}$  mol/L (sa 9,2 na 6,5 i sa 8,3 na 5, respektivno). Dalji porast koncentracije jona nikla nije izazvao značajnije promene pH u slučaju RBRM sorbenta, dok je za BRM primećeno blago sniženje pH (na 6), sa rastom inicijalne koncentracije do  $10^{-4}$  mol/L, nakon čega nisu registrovane značajnije promene. U slučaju RBRM600 sorbenta finalna pH vrednost opada od 8,8 na 5,2, sa porastom koncentracije do  $4 \times 10^{-3}$  mol/L, a potom postaje stabilna. Generalno, finalne pH vrednosti opadaju u nizu BRM > RBRM600 > RBRM.

U slučaju BRM, sve pH vrednosti bile su više u odnosu na inicijalnu pH, ali niže u odnosu na  $pH_{PZC}$  (9,9). Ovi rezultati su u saglasnosti sa učešćem mehanizama precipitacije i specifične sorpcije katjona, odnosno vezivanjem  $OH^-$  i/ili oslobađanjem  $H^+$  jona, respektivno. Očigledno je da veća količina uklonjenog nikla izaziva veći pad ravnotežne pH vrednosti. Saglasno prikazanim rezultatima, precipitacija  $Ni(OH)_2$  može predstavljati dominantan mehanizam uklanjanja samo za dve najniže koncentracije metala (0,0001 mol/L i 0,0005 mol/L), gde je finalna pH vrednost bila iznad 8. Povećano uklanjanje  $Ni^{2+}$  jona je bilo praćeno značajnim otpuštanjem protona, potvrđujući rastuću ulogu mehanizma specifične sorpcije katjona, kod viših koncentracija metala. Slično ponašanje pokazala su i ostala dva sorbenta. U slučaju RBRM600 sorbenta, finalne pH vrednosti pri nižim koncentracijama  $Ni^{2+}$  jona ukazuju na moguću precipitaciju  $Ni(OH)_2$ . Posmatrana sorpcija katjona kod viših inicijalnih koncentracija odigrala se pri  $pH < 8$ , a takođe i pri  $pH < pH_{PZC}$  sorbenta, potvrđujući da je specifična sorpcija na površini oksida dominantan mehanizam sorpcije. Kod uzorka RBRM, precipitacija može imati značajnu ulogu za najnižu polaznu koncentraciju, gde su ravnotežne pH vrednosti rastvora bile više od 8 i iznad  $pH_{PZC}$ .

Slični sorpcioni kapaciteti BRM i RBRM600, a značajno niže finalne vrednosti kod RBRM600, ukazuju na razlike u sorpcionim mehanizmima, tj. značajniji udeo specifične sorpcije u mehanizmu termički tretiranog ispranog sorbenta.

Sa povišenjem polazne koncentracije, povećavaju se apsolutni iznosi uklonjenog katjona po jediničnoj masi sorbenta. Crtanje grafika zavisnosti ravnotežnih koncentracija nikla u čvrstoj i tečnoj fazi (pri ravnotežnim pH vrednostima), omogućava procenu i poređenje maksimalnih kapaciteta sorpcije (Slika 4.31.).



Slika 4.31. Izoterme sorpcije jona nikla pomoću BRM, RBRM i RBRM600 sorbenata.

Eksperimentalno dobijeni maksimalni kapaciteti sorpcije za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente, dobijeni iz platoa krivih  $q_e$  vs.  $C_e$  iznosili su: 27,4 mg/g (0,47 mmol/g), 21,8 mg/g (0,37 mmol/g) i 28,2 mg/g (0,48 mmol/g), respektivno. Ispiranje crvenog mulja uslovalo je pad sorpcionog kapaciteta, dok je termički tretman ovog uzorka nadoknadio razliku u kapacitetu izazvanu padom alkaliteta.

Dobijeni eksperimentalni podaci, fitovani su pomoću Langmuir-ovog [316] i Freundlich-ovog [317] modela.

Langmuir-ova jednačina je korišćena u sledećoj linearnoj formi:

$$C_e/q_e = \frac{1}{K_L \cdot Q_0} + C_e/Q_0 \quad (\text{F-4.1.})$$

gde  $C_e$  (mmol/L) i  $q_e$  (mmol/g) predstavljaju ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru i čvrstoj fazi, respektivno;  $Q_0$  (mmol/g) je maksimalni sorpcioni kapacitet a  $K_L$  (L/mmol) Langmuir-ova konstanta povezana sa afinitetom sorpcije.

Bezdimenzionalna konstanta  $R_L$ , poznata i kao separacioni faktor [318], je određena pomoću izraza:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{F-4.2.})$$

gde  $C_0$  označava inicijalnu koncentraciju sorbata (mmol/L).

$R_L$  vrednost ukazuje na to da je sorpcija nefavorizovana ( $R_L > 1$ ), linearna ( $R_L = 1$ ), favorizovana ( $0 < R_L < 1$ ) ili nepovratna ( $R_L = 0$ ).

Vrednost promene slobodne energije ( $\Delta G$ ) takođe predstavlja važan kriterijum spontanosti sorpcionih procesa. Promenu slobodne energije moguće je izračunati prema jednačini:

$$\Delta G = -RT \ln (K_L \times 55,55) \quad (\text{F-4.3.})$$

gde je  $R$  (8,314 J/molK) univerzalna gasna konstanta, a  $T$  (K) temperatura. Konstanta  $K_L$  se množi faktorom 55,55 (mol/L), odnosno molarnom koncentracijom vode, kako bi se dobila bezdimenzionalna veličina.

Freundlich-ova empirijska jednačina ima sledeći linearni oblik:

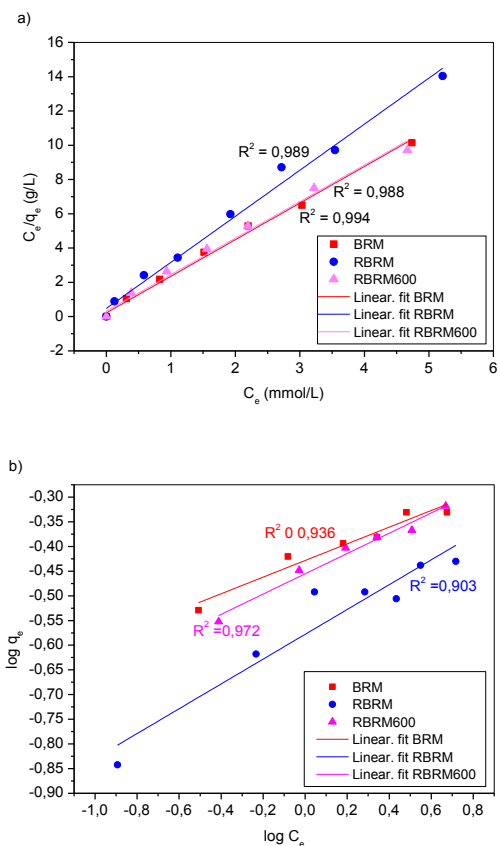
$$\log q_e = \log K_F + 1/n \cdot \log C_e \quad (\text{F-4.4.})$$

gde  $K_F$  i  $1/n$  predstavljaju Freundlich-ove konstante koje se odnose na sorpcioni kapacitet i intenzitet, respektivno.

Nagib između 0 i 1 je mera intenziteta sorpcije ili heterogenosti površine. Što je vrednost nagiba bliža nuli, to je površina heterogenija. Vrednost ispod 1 podrazumeva proces hemisorpcije. Numeričke vrednosti  $1/n < 1$ , karakteristične su za sisteme kod kojih je sorpcija blago smanjena pri nižim koncentracijama sorbata. Ove vrednosti sugerišu postojanje različitih aktivnih centara, pri čemu centri sa najvećom energijom prvi vezuju čestice sorbata.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka pomoću Langmuir-ove i Freundlich-ove jednačine prikazani su na Slici 4.32. - a i b, a u Tabelama 4.6. i 4.7. su date vrednosti odgovarajućih parametara.





Slika 4.32. Fitovanje eksperimentalnih podataka korišćenjem linearizovane Langmuir-ove (a), i Freundlich-ove (b) jednačine.

Viši koeficijenti korelacije dobijeni su korišćenjem Langmuir-ovog modela (Tabela 4.6.), sugerišući bolje slaganje ovog teorijskog modela sa eksperimentalnim rezultatima u celokupnom opsegu inicijalnih koncentracija. Računski dobijeni maksimalni kapaciteti sorpcije iznose: 0,47 mmol/g, 0,37 mmol/g i 0,47 mmol/g, i slažu se sa eksperimentalnim rezultatima. S obzirom da  $Q_0$  karakteriše monoslojnu pokrivenost sorbenta sorbatom, odlično slaganje između izračunatih i eksperimentalno dobijenih maksimalnih kapaciteta sorpcije može biti indikator monoslojne sorpcije nikla na

površini ispitanih sorbenata. Značajno je napomenuti da Langmuir-ov model podjednako dobro opisuje sorpcione procesa iz rastvora koji se odvijaju različitim mehanizmima, pa bez dodatnih spektroskopskih analiza ne treba donosti zaključke o prirodi procesa. Na primer, u slučaju crvenog mulja, pri višim pH vrednostima, površinska precipitacija na pojedinim aktivacionim centrima može biti višeslojna.

Separacioni faktori ( $R_L$ ) za Langmuir-ove jednačine su bili viši od 0 a niži od 1, što ukazuje da se radi o favorizovanoj sorpciji. Niže vrednosti separacionog faktora za BRM, sugerišu da je na njemu povoljnija sorpcija, u poređenju sa preostala dva sorbenta. Negativni predznak ispred vrednosti promene slobodne energije sorpcije ukazuje na spontanost ovih procesa, a dobijene vrednosti  $\Delta G$  su u saglasnosti sa vrednostima karakterističnim za procese jonske izmene [319].

Tabela 4.6. Parametri Langmuir-ove jednačine za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente.

Parametri	Sorbent		
	BRM	RBRM	RBRM600
$R^2$	0,99414	0,98904	0,98807
$Q_0$ (mg/g)	27,58	21,8	27,53
$Q_0$ (mmol/g)	0,47	0,37	0,47
$K_L$ (L/mg)	0,161	0,096	0,116
$K_L$ (L/mmol)	9,828	5,646	6,811
$R_L$	0,5 – 0,01	0,64 – 0,02	0,59 – 0,02
$(\Delta G)$ (kJ/mol)	-32,29	-30,94	-31,39

Tabela 4.7. Parametri Freundlich-ove jednačine za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente.

Parametri	Sorbent		
	BRM	RBRM	RBRM600
$R^2$	0,93639	0,90271	0,97128
$K_F$ (mmol/g)	0,37	0,26	0,35
$K_F$ (mg/g)	21,89	15,51	20,57
$1/n$	0,16855	0,25128	0,20547
$n$	5,933	3,9796	4,86689

Korišćenjem Freundlich-ovog modela (Slika 4.32. - b), iz nagiba pravih linija i preseka sa y osom, dobijene su numeričke vrednosti Freundlich-ove konstante i  $1/n$ . Vrednosti za  $1/n$  su < 1, što označava da je proces sorpcije povoljan i sugeriše jače veze

(hemisorpciju) između sorbata i različitih vezivnih mesta na površini sorbenta. Takođe, niža vrednost nagiba za BRM, ukazuje na veću heterogenost površine, u poređenju sa preostala dva sorbenta.

U literaturi se sreću mnogi slučajevi gde je sorpcija organskih i neorganskih sorbata (kao npr: organskih boja [91], fosfata [77], arsena [103] i dvovalentnih jona teških metala kao što su bakar, olovo, kadmijum, nikel i cink [38,40]) pomoću crvenog mulja bolje fitovana Langmuir-ovim nego Freundlich-ovim modelom. U svojoj citiranoj literaturi, Langmuir-ov model je uspešno predviđao eksperimentalne saturacione kapacitete, što ukazuje na monoslojnu pokrivenost zbog jake interakcije između površine crvenog mulja i ispitivanih sorbata.

U Tabeli 4.8., date su vrednosti kapaciteta sorpcije za različite alternativne, jeftine (low-cost) sorbente. Generalno, uzorci crvenog mulja ispitani u ovom radu su pokazali dobar kapacitet sorpcije, koji je u opsegu drugih razmatranih sorbenata. Pošto su eksperimenti izvođeni pod različitim uslovima, teško je izvršiti korektno poređenje.

Isprani grčki crveni mulj je pokazao visok kapacitet sorpcije jona nikla od 160 mg/g, pri dozi sorbenta od 0,5 g/L i inicijalnoj koncentraciji nikla od 500 mg/L [37]. Ostvareni kapaciteti pomoću sorbenata na bazi bosanskog crvenog mulja su povoljni, i viši su od ostalih publikovanih podataka za crveni mulj [38,112,125]. Takođe, kapacitet RBRM sorbenta je uporediv sa kapacitetom ispranog grčkog crvenog mulja (za istu dozu sorbenta i inicijalnu koncentraciju nikla) [37], dok su BRM i RBRM600 sorbenti pokazali veći kapacitet.

Dalje poređenje pokazuje da su kapaciteti dobijeni za BRM, RBRM i RBRM600 veći u odnosu na brojne druge materijale, kao što su: pojedini aktivni ugljenici, zeoliti, pojedine gline i drugi minerali, pojedini otpad iz poljoprivrede, piljevine, celulozna vlakna, pojedini industrijski otpad (npr. leteći pepeo), aktivni mulj i dr. (Tabela 4.8.). Dobijene vrednosti su uporedive sa kapacitetima ostvarenim pomoću ugljenika dobijenog od trske i pamuka [197,200], sintetičkog zeolita [206], monmorijonita [209], vermikulita [208,216], kore mosambija [234], mahune crnog grama [242], kore bora [244], piljevine zelenike [248], pepela kaučuka [263]. Značajno više vrednosti u odnosu na razmatrane sorbente su saopštene: za aktivni ugljenik dobijen iz kokosovog vlakna (*eng. coirpith*) [198], pojedine gline [212,213,215], znatan broj algi [221,223,224,226,227], kitosan [228,229], mulj iz papirne industrije [260].

Tabela 4.8. Pregled kapaciteta sorpcije jona nikla iz vodenih rastvora i otpadnih voda, pomoću komercijalnih i alternativnih sorbenata

Sorbent	Kapacitet sorpcije (mg/g)	Ref.	Sorbent	Kapacitet sorpcije (mg/g)	Ref.
<b>Aktivni ugljenik (AC)</b>			<b>Alge</b>		
Hemijski tertian granularni AC (kokos)	2,58	[193]	<i>Chlorella Sorokiniana</i> - imobilizacioni disk	58,7	[218]
Komercijalni AC (Merck)	5,4	[194]	<i>Chlorella Sorokiniana</i> - slobodna	48,08	[219]
AC od ljuske lešnika	10,1	[195]	<i>Chlorella Sorokiniana</i> - imobilizacioni disk	60,38	[219]
AC od ljuske badema	37,17	[196]	<i>Sargassum wightii</i>	38,6	[220]
AC od džinovske trske	25,82	[197]	<i>Sargassum sp.</i> - netretirana	180,83	[221]
AC od kokosovog vlakna	91,63	[198]	<i>Sargassum sp.</i> – tretirana kiselinom	250	[221]
AC od kokosovog vlakna	62,5	[199]	<i>Oedogonium hatei</i> - tretirana kiselinom	40,9	[222]
AC od pamuka	25	[200]	<i>Oedogonium hatei</i> – tretirana kiselinom	44,2	[222]
AC od alge <i>Gracilaria</i>	2,686	[201]	<i>Chlorella vulgaris</i>	205,48	[223]
AC od <i>Parthenium</i>	54,35	[202]	<i>Chlorella vulgaris</i>	111,31	[224]
(cvet Lepa Kata)			<i>Padadina pavonia</i>	58,7	[225]
<b>Minerali zeolita</b>			<i>Sargassum vulgaris</i>	58,7	
Klinoptilolit	8,89	[178]	<i>Synechocystis sp.</i>	189,81	[226]
Klinoptilolit	3,28	[203]	<i>Microcystis aeruginosa</i>	249,98	[227]
Klinoptilolit	3,8 (25°C)	[204]	<b>Kitosan</b>		
Klinoptilolit	10,6 (60°C)	[204]	Kitosan	114,95	[228]
Klinoptilolito - aktiviran	13,03	[205]	Kitosan	78,1	[229]
Klinoptilolit	2	[206]	<b>Otpad iz poljoprivrede</b>		
Sintetički zeolit (NaP1)	20,08	[206]	Ljuska pirinča	2,59	[230]
Skolekit	2,6	[307]	Mekinje pirinča	102	[231]
Zeolit	16,86	[208]	tretirane sa H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
<b>Minerali gline</b>			Kora od pomorandže	158	[232]
Kaolinit	10,4	[209]	Kora od pomorandže	6,01	[233]
Kiselooaktivirani kaolinit	11,9	[209]	Kora od banane	6,88	[233]
Monmorijonit	28,4	[209]	Kora od mosambija	29,41	[234]
Kiselooaktiv. monmorijonit	29,5	[209]	Kora od manga	39,75	[235]
Monmorijonit	5,68	[210]	Otpad od bundeve	12,96	[236]
Kaolinit	5,18	[211]	Modifikovan otpad od bundeve	42,19	[236]
Monmorijonit	15,70	[211]	Otpad iz industrije čaja	18,42	[237]
HCl-tretirana glina	80,9	[212]	Otpad od kafe	7,25	[238]
Kaolinit	140,84	[213]	Otpad od grožđa	38,31	[238]
Bentonit	92,59	[213]	Otpad od grožđa	1,06	[239]
Na-bentonit	13,02	[214]	Otpad od grožđa	10,6	[240]
Bentonit	19,92	[208]	Otpad košpica od masline	2,13	[241]
Gelenit (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )	3,1–466	[215]	Mahune crnog grama (indijska mahunarka)	20,15	[242]
<b>Ostali minerali</b>					
Vermikulit	25,51	[208]			
Vermikulit	19,3	[216]			
Volastonit	6,52	[217]			

Tabela 4.8. Nastavak

Sorbent	Kapacitet sorpcije (mg/g)	Ref.	Sorbent	Kapacitet sorpcije (mg/g)	Ref.
<b>Kora od drveća</b>			<b>Industrijski nus-podukti</b>		
Modifikovana kora bora	20,58	[244]	Šljaka iz visoke peći	14,30	[125]
Modifikovana šišarka bora	1,67	[244]	Šljaka iz visokih peći	55,76	[253]
<b>Piljevina</b>			Aktivirana šljaka	30	[254]
Modifikovana piljevina ( <i>Dalbergia sissoo</i> )	10,47	[245]	Magnetit	18,43	[255]
Modifikovana piljevina hrasta	3,3	[246]	Bagasa	144	[256]
Modifikovana piljevina oraha	6,43	[247]	Leteći pepeo	5,9	[194]
Modifik. trina kikirikija	9,87	[243]	Leteći pepeo (Kadrija)	≈100	[257]
Piljevina kikirikija	8,05	[243]	Leteći pepeo (Megalopolis)	≈10	[257]
Modifikovana piljevina zelenike	22,47	[248]	Leteći pepeo	7	[258]
Meranti piljevina	35,971	[249]	Leteći pepeo	10	[258]
Piljevina bora	9,8	[250]	impregnisan sa Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
Modifik. piljevina bora	7,63	[250]	Leteći pepeo impregnisan sa FeCl <sub>3</sub>	9	[258]
<b>Celulozna vlakna</b>			<b>Raznovrsni (ostali) low-cost sorbenti</b>		
Modifikovano vlakno jute	5,26	[251]	Ostatk kafe i glina	11	[259]
Modifikovano vlakno jute	5,57	[251]	Kalcinirani mulj iz papirne industrije	230,65	[260]
Vlakno jute	3,37	[251]	Suvi aktivni mulj	60	[261]
Kokosovo vlakno	2,51	[252]	Pepeo nastao spaljivanjem mulja	7,65	[262]
Modif. kokosovo vlakno	4,33	[252]	Pepeo kaučuka	28,88	[263]
			Kanalizacioni mulj	16	[264]
			Tretirani mulj iz postrojenja za sekundarni tretman otpadnih voda	9,09	[264]
			Modifikovan kanalizacioni mulj	7,8	[265]
			Kalcinirani fosfat	15,53	[125]
			Životinjske kosti	7,22	[266]
<b>Crveni mulj</b>					
Crveni mulj pomešan sa CaSO <sub>4</sub>	10,52	[38]			
Crveni mulj - netretiran	15	[112]			
Crveni mulj - ispiran	160	[37]			
Crveni mulj - netretiran	13,69	[125]			

#### 4.4. UTICAJ KOEGZISTENTNIH JONA NA SORPCIJU JONA NIKLA

Već je istaknuto da joni koji se pojavljuju zajedno sa jonima nikla u rastvoru, mogu uticati na njegovu imobilizaciju. Iz tog razloga potrebno je ispitati uticaj uobičajno

prisutnih jonskih vrsta u realnim vodenim sistemima na efikasnost sorpcije nikla. Izbor koegzistentnih jona je donet na osnovu njihovog prisustva u prirodnim vodama, ili industrijskim otpadnim vodama.

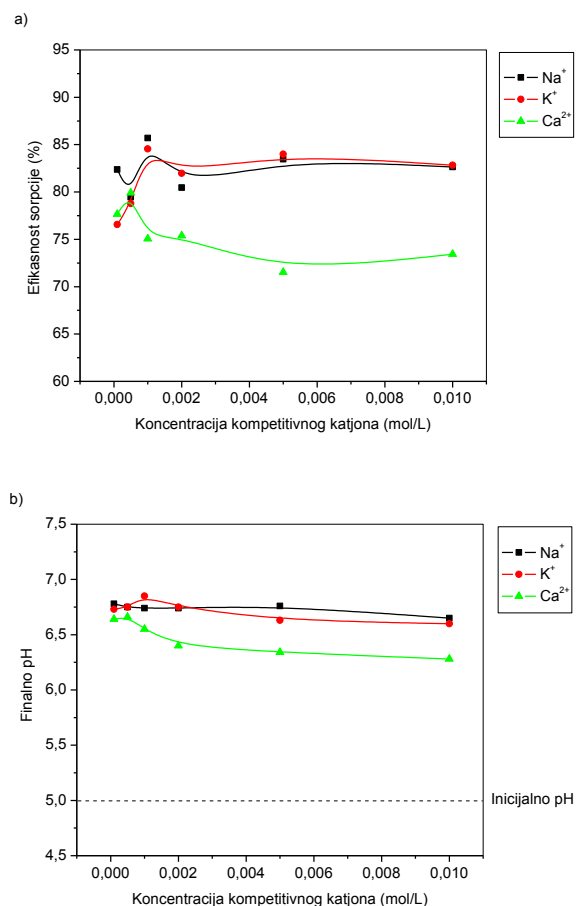
##### 4.4.1. Uticaj koegzistentnih katjona

Generalno, katjoni teških metala mogu da se uklone iz rastvora pomoću crvenog mulja preko različitih mehanizama sorpcije [3,13,40,66]. Prisustvo drugih katjona u rastvoru zajedno sa niklom, može dovesti do njihovog takmičenja sa Ni<sup>2+</sup> jonima za interakciju sa aktivnim centrima na RBRM600 sorbentu. Uticaj koegzistentnih katjona na efikasnost sorpcije Ni<sup>2+</sup> je proučavan u zavisnosti od vrste katjona i njegove koncentracije. U svim eksperimentima je primenjena fiksna koncentracija Ni<sup>2+</sup> od 2·10<sup>-3</sup> mol/L. Analiziran je uticaj alkalnih, zemno alkalnih i teških metala, i to: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>. Koncentracija kompetitivnih katjona u radnom rastvoru se kretala od 1×10<sup>-4</sup> mol/L do 1×10<sup>-2</sup> mol/L, dok su sve početne pH vrednosti bile podešene na 5. Da bi se olakšalo poređenje rezultata, podaci su dobijeni korišćenjem nitratnih soli. Kao sorbent u ovim istraživanjima je korišćen RBRM600.

##### 4.4.1.1. Uticaj alkalnih i zemnoalkalnih metala

Utjecaji Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i Ca<sup>2+</sup> na sorpciju Ni<sup>2+</sup> pomoću RBRM600 sorbenta su predstavljeni na Slici 4.33. - a. Uzevši u obzir sve ispitivane koncentracije kompetitivnog katjona, monovalentni metali pokazuju zanemarljiv uticaj na sorpciju Ni<sup>2+</sup>. S druge strane, primećena je određena konkurencija sa Ca<sup>2+</sup>, što je očiglednije pri njegovim višim inicijalnim koncentracijama. Nizak nivo naelektrisanja prema jonskom radijusu (jonski potencijal), koji je karakterističan za katjone alkalnih metala, uglavnom rezultira u njihovom slabom elektrostatičkom privlačenju jona suprotnog naelektrisanja. Dakle, ovi elementi najverovatnije formiraju komplekse spoljašnje sfere sa površinski aktivnim mestima RBRM600 sorbenta ili ostaju u rastvoru. Više valentni jon (Ca<sup>2+</sup>) će biti atraktivniji za površinu sorbenta. Pošto Ca<sup>2+</sup> jon ima veći jonski potencijal u odnosu na alkalne metale, jasno je da će on biti nešto lakše i snažnije vezan na površini oksida crvenog mulja, zbog izraženijih privlačnih sila između ovog jona i površine oksida

crvenog mulja. Utvrđeno je i da kalcijum predstavlja značajan izmenjivi jon u sirovom crvenom mulju [20]. Moguće je da dolazi i do jonske izmene između potencijalno izmenjivih jona  $\text{Na}^+$ , na površini crvenog mulja, sa  $\text{Ca}^{2+}$  jonima iz rastvora, zbog sličnog jonskog radijusa ovih jona (radijus  $\text{Na}^+$  – 116 pm, radijus  $\text{Ca}^{2+}$  – 114 pm).



Slika 4.33. Uticaj koncentracije  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

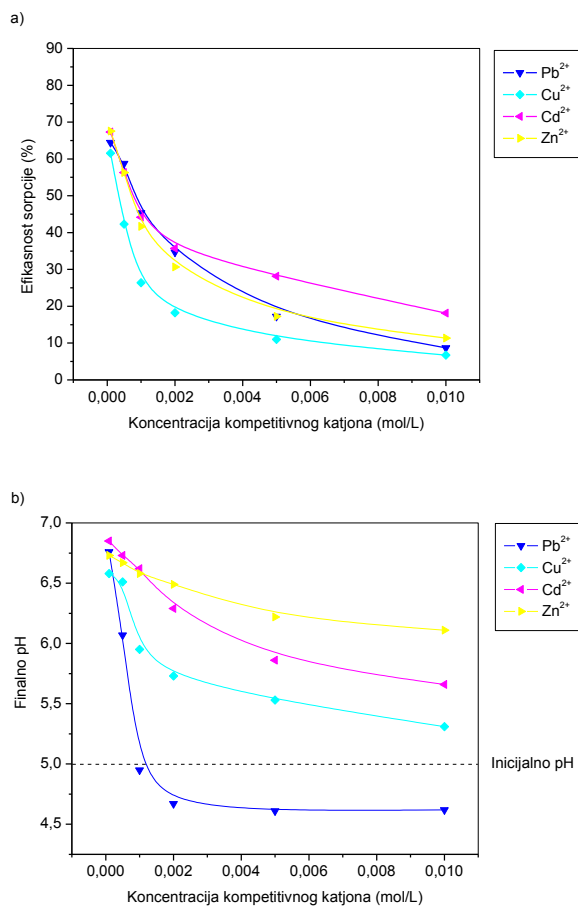
Slična zapažanja objavljena su za sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  na bentonitu, iz rastvora koji sadrže  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  [320], gde je utvrđeno da je uklanjanje najviše iz rastvora koji sadrži  $\text{Na}^+$ , a najmanje iz rastvora koji sadrži  $\text{Ca}^{2+}$ . Pokazano je i da sorpcije nekih drugih dvovalentnih katjona teških metala takođe više zavise od prisustva zemno-alkalnih nego alkalnih metalnih katjona [321]. Osim toga, pronađeno je da prisustvo  $\text{Ca}^{2+}$  jona u rastvoru značajno poboljšava kapacitet sorpcije crvenog mulja u pogledu na anjon arsenata [99]. Pozitivan uticaj  $\text{Ca}^{2+}$  je objašnjen povezivanjem čestica sorbenta sa arsenatom, formiranjem metal arsenat kompleksa ili metal- $\text{H}_2\text{O}$ -arsenat kompleksa, što je još jedan pokazatelj veza crveni mulj- $\text{Ca}^{2+}$ .

Dodatna potvrda postojanja jače veze između  $\text{Ca}^{2+}$  i RBRM600 je određeni pad finalne pH vrednosti (Slika 4.33. - b), što sugeriše formiranje kompleksa sa unutrašnjom sferom. Nasuprot tome, finalne pH vrednosti nakon sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  iz rastvora koji sadrže  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  su nezavisne od obe vrste katjona i njihove koncentracije u ispitivanom opsegu.

#### 4.4.1.2. Uticaj teških metala

Uticaj dvovalentnih katjona teških metala na uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  pomoću RBRM600 je očigledniji u poređenju sa alkalnim i zemno alkalnim metalima (Slika 4.34. - a). Bez obzira na tip katjona, efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  se smanjuje sa povećanjem koncentracije konkurentnih katjona. Povećanje inicijalne koncentracije konkurentnih katjona do vrednosti jednake početnoj koncentraciji  $\text{Ni}^{2+}$  izazivalo je rapidno sniženje efikasnosti sorpcije nikla, dok je dalje povećanje koncentracije konkurentnih katjona uslovalo postepeniji pad efikasnosti. Pri nižim inicijalnim koncentracijama katjona (do vrednosti jednake početnoj koncentraciji  $\text{Ni}^{2+}$ ) njihov uticaj na efikasnost sorpcije nikla pomoću RBRM600 sorbenta sledio je redosled:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+}$ , dok je uticaj na afinitet RBRM600 sorbenta prema niklu na višim inicijalnim koncentracijama sledio redosled:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . U najkoncentrovanijim rastvorima ( $10^{-2}$  mol/L) uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  je smanjeno na 18 %, 11 %, 9 % i 7 % za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , respektivno. Uočene razlike u kapacitetu sorpcije iz binarnih rastvora ukazuju na malu selektivnost crvenog mulja za različite teške metale, odnosno ukazuje na konkurenciju jona teških metala za ista sorpciona mesta na površini sorbenta. Kao koegzistentni katjon,  $\text{Cu}^{2+}$  proizvodi najizraženiji negativni efekat na sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$ , štaviše ovaj efekat je bio očigledan, čak i kada je inicijalna koncentracija  $\text{Cu}^{2+}$  bila znatno ispod inicijalne

koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  ( $< 2 \times 10^{-3}$  mol/L). Najmanji negativni uticaj na sorpciju nikla je pokazao kadmijum.



Slika 4.34. Uticaj koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

Istraživanje sorpcije teških metala na zemljištu (izloženom kiselim procednim vodama iz rudnika zlata) iz višekomponentnog rastvora je takođe pokazalo da su

procenjeni kapaciteti sorpcije za individualne metale niži od kapaciteta sorpcije u sistemu sa jednim metalom – što ukazuje na mogućnost konkurencije za raspoloživa sorpciona mesta. Za multikomponentni sistem, sorpcija  $\text{Pb}^{2+}$  jona je bila viša od  $\text{Ni}^{2+}$ . Sa druge strane  $\text{Ni}^{2+}$  je pokazao sličan stepen sorpcije sa  $\text{Zn}^{2+}$ , a viši u poređenju sa  $\text{Mn}^{2+}$  [322]. Istraživanje sorpcije kadmijuma i nikla pomoću različitog zemljišta, iz mono i binarnih sistema, je pokazalo da je količina sorbovanog kadmijuma smanjena u prisustvu nikla, što je povezano sa kompeticijom između ova dva metala [323].

Poznato je da se joni sa višim naelektrisanjem lakše sorbuju nego manje naelektrisani joni. Prilikom razmatranja sorpcije jona metala sa istim naelektrisanjem najvažniji faktori su jonski radijus i stepen hidratacije. Veći jonski radijus uslovljava slabije električno polje, pa je u skladu sa tim on manje manje hidratisan nego joni sa manjim radijusom koji emituju jače električno polje. Ovo objašnjava zašto se joni sa većim jonskim radijusom bolje sorbuju iz rastvora na česticama zemljišta. Afinitet vezivanja teških metala varira između različitih minerala, pa je i kompetitivna sorpcija različitih metala takođe striktno zavisna od mineraloškog sastava [324]. Površine oksida poseduju selektivnost za pojedinačne teške metale, i mada je redosled uglavnom u skladu sa tendencijom metala za hidrolizu postoje i izuzeci. Saopšteni afiniteti hidratiranih oksida gvožđa, aluminijuma i silicijuma prema teškim metalima opadaju u sledećem nizu:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \geq \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ , respektivno [325].

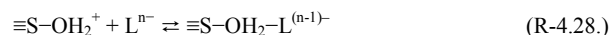
Istraživanja afiniteta sorpcije različitih uzoraka crvenog mulja prema dvovalentnim teškim metalima su pokazala da efikasnosti variraju, na primer:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  [20],  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$  [38],  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  [40],  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  [128],  $\text{Zn}^{2+} \geq \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  [132]. Iz jednokomponentnog rastvora metala, obično su kapaciteti sorpcije  $\text{Cu}^{2+}$  jona bili najveći. Kada se koristi mešani rastvor koji sadrži  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ , nađeno je da je najkonkurentniji  $\text{Cu}^{2+}$  [326]. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima našeg istraživanja. Imajući u vidu druge katjone teških metala osim  $\text{Cu}^{2+}$  uočene razlike u objavljenim redovima selektivnosti su verovatno rezultat različitih sastava početnog sorbentnog materijala. Kako crveni mulj predstavlja mešavinu raznih minerala, redosled sorpcije dobijen za određeni uzorak je kombinacija posebnih sorpcionih sekvenci karakterističnih za različite konstituentne. Osim toga, različiti eksperimentalni uslovi,

posebno u pogledu koncentracije katjona i pH, mogu da utiču na mehanizam sorpcije ispitivanih katjona i time njihovu efikasnost uklanjanja.

Iako se efikasnost sorpcije nikla snižava sa povećanjem koncentracije katjona teških metala, finalne pH vrednosti opadaju (Slika 4.34. - b). Ovo ukazuje na specifičnu sorpciju konkurentnih katjona. pH vrednosti rastvora su manje od izračunate tačke nultog naelektrisanja RBRM600 (9,5), tako da se sorpcija konkurentnih teških metala događa na pozitivno naelektrisanjoj površini kroz formiranje kompleksa sa unutrašnjom sferom. Uticaj konkurentnih metala na sniženje finalne pH vrednosti sledi redosled:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ . Količina specifično sorbovanih jona na čvrstoj površini je jako zavisna od karakteristika kao što su: naelektrisanje, poluprečnik hidratisanih jona, elektronegativnost metala itd. [327]. Budući da su svi istraživani teški metali bili iste valence, može se pretpostaviti da  $Pb^{2+}$  lakše formira komplekse unutrašnje sfere na oksidnim površinama zbog manjeg hidratisanog radijusa  $Pb^{2+}$  (0,401 nm) u odnosu na  $Cu^{2+}$  (0,419 nm),  $Cd^{2+}$  (0,426 nm) i  $Zn^{2+}$  (0,430 nm) i više elektronegativnosti  $Pb^{2+}$  (2,33) nego  $Cu^{2+}$  (1,90),  $Cd^{2+}$  (1,69) i  $Zn^{2+}$  (1,65). Međutim, različite sekvence smanjenja finalne pH vrednosti i uticaja konkurentnog katjona na imobilizaciju  $Ni^{2+}$ , ukazuju na to da specifična sorpcija nije jedini operativni sorpcioni mehanizam za sve ispitivane katjone. Jak konkurentski uticaj  $Cu^{2+}$  jona, za površinu RBRM600 sorbenta, može se pripisati doprinosu površinske precipitacije, naročito pri niskim inicijalnim koncentracijama, gde su konačne pH vrednosti  $> 6$  (Slika 4.34. - b).

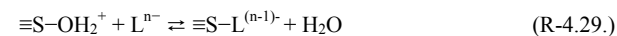
#### 4.4.2. Uticaj koegzistentnih anjona

Uticaj organskih i neorganskih anjona (liganada) na efikasnost uklanjanja  $Ni^{2+}$  pomoću RBRM600 razmatran je u istim operativnim uslovima kao u slučaju uticaja katjona. Korišćene su natrijumove soli, pošto  $Na^+$  ne remeti sorpciju  $Ni^{2+}$  pomoću ispitivanog sorbenta. Anjoni u rastvoru mogu da utiču na sorpciju katjona na nekoliko načina [328,278]. Oni mogu smanjiti sorpciju katjona formiranjem stabilnih metal-anjon kompleksa u rastvoru, ili takmičenjem sa katjonima za raspoloživa površinska mesta. Ligandi ( $L^{n-}$ ) mogu biti sorbovani pomoću nespecifične sorpcije – formiranjem kompleksa sa spoljašnjom sferom, u skladu sa sledećom opštom jednačinom:



Pri stvaranju takvih jon parova dominiraju elektrostatičke privlačne sile između površine i sorbata, i to u velikoj meri zavisi od jonske jačine okolnog rastvora.

Sa druge strane, specifična sorpcija podrazumeva direktnu koordinaciju sorbovanih vrsta na površini metalnih jona. Ove veze su jače prirode, tako da se specifična sorpcija može odvijati i na pozitivno naelektrisanjoj i na neutralnoj površini:



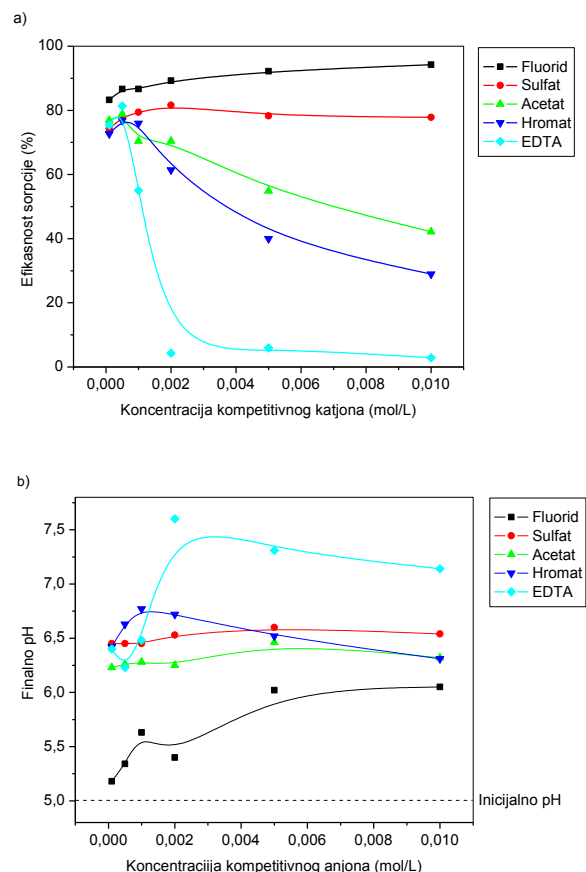
Alternativno, ko-adsorpcija anjona može poboljšati sorpciju katjona na površini minerala kroz pojačane elektrostatičke interakcije, formiranjem trostrukih kompleksa katjon-anjon-površina ili površinskom precipitacijom. Važni faktori u određivanju da li je sorpcija metala poboljšana ili inhibirana uključuju: katjon/ligand odnos, prirodu i liganda i katjona i površinske osobine sorbenta [329].

##### 4.4.2.1. Uticaj fluorida, sulfata, hromata, acetata i EDTA

Uticaj fluorida, sulfata, hromata, acetata i EDTA na sorpciju  $Ni^{2+}$  pomoću RBRM600 sorbenta su predstavljeni na Slici 4.35. - a. Pri istraživanom pH 5, površina RBRM600 je pozitivno naelektrisanja, istraživani katjon je u divalentnoj formi, dok su anjoni uglavnom u obliku  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCrO_4^-/Cr_2O_7^{2-}$  i  $H_2EDTA^{2-}$ . Uticaj anjona na sorpciju  $Ni^{2+}$  zavisi od relativnog afiniteta anjona za čvrstu površinu ili  $Ni^{2+}$  katjone, kao i od relativne koncentracije proučavanog anjona. Kao što se može videti sa Slike 4.35. - a, uticaj anjona na sorpciju nikla opada u sledećem nizu: EDTA > hromat > acetat > sulfat > fluorid.

Prisustvo fluorida nije značajno promenilo efikasnost uklanjanja  $Ni^{2+}$ , u stvari primećeno je blago povećanje sorpcije. Ranije je potvrđeno da fluoridni anjon može biti efikasno uklonjen iz vodenih rastvora pomoću crvenog mulja [86], pomoću specifične sorpcije na metalnim oksidima u skaldju sa jednačinom R-4.29. Maksimalno uklanjanje  $F^-$  jona je dobijeno na pH 4,7, dok je kapacitet od 8,921 mg/g procenjen iz sorpcione izoterme. Naši rezultati pokazuju da sorpcija  $Ni^{2+}$  nije inhibirana pomoću  $F^-$  jona, što

znači da fluoridni jon niti formira dovoljno stabilan kompleks sa vodenim  $\text{Ni}^{2+}$  jonom, niti pokazuje viši sorpcioni afinitet za površinu RBRM600 od  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Smanjenje pozitivnog površinskog naelektrisanja RBRM600 nakon sorpcije negativnih anjona, kao što je  $\text{F}^-$ , može rezultirati u atraktivnijoj površini za sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  (zbog većeg elektrostatičkog privlačenja).

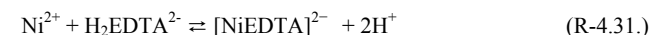


Slika 4.35. Uticaj koncentracije neorganskih i organskih anjona na efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (a), i finalnu pH vrednost (b). Inicijalna koncentracija  $\text{Ni}^{2+}$  je  $2 \times 10^{-3}$  mol/L.

Sličan slab uticaj je primećen sa koegzistentnim sulfatnim anjonima. To je u skladu sa nedavnim istraživanjem o uklanjanju teških metala i sulfata iz sintetičkih kiselih rudarskih voda, korišćenjem crvenog mulja [25]. Visok afinitet crvenog mulja za teške metale je demonstriran kroz gotovo potpuno uklanjanje  $\text{Fe}^{3+}$  (99 %) i  $\text{Cu}^{2+}$  (97 %) i značajno uklanjanje  $\text{Zn}^{2+}$  (84 %), dok je koncentracija sulfata redukovana za samo 27 %. Utvrđeno je da se sulfatni joni sorbuju na magnetitu uglavnom kao kompleksi spoljašnje sfere [330].

Jak konkurentski efekat  $\text{Cr(VI)}$  jona se može objasniti pomoću njegovog relativno visokog afiniteta prema površini crvenog mulja [34,108,41]. Dok rani radovi potvrđuju sorpciju hromata na Fe oksidima preko formiranja kompleksa spoljašnje sfere, kasnija istraživanja, zasnovana na različitim spektroskopskim tehnikama kao i elektroforetskom merenju, podupiru unutar sferni mehanizam [278]. Interesantno je uporediti konkurentski uticaj  $\text{Cr(VI)}$  jona, koji u istraživanoj pH vrednosti postoji u obliku  $\text{HCrO}_4^-$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  anjona, sa uticajem ostalih ispitivanih katjona teških metala (Slika 4.34. - a). Na najvišoj proučavanoj koncentraciji ( $10^{-2}$  mol/L),  $\text{Cr(VI)}$  smanjuje efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  na 29 %, dok je u rastvorima koji su sadržavali:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  i  $\text{Cd}^{2+}$ , primećen pad efikasnosti na 7 %, 9 %, 11 % i 18 %, respektivno. Slično je saopšteno za  $\text{Pb}^{2+}$  sorpciju pomoću crvenog mulja, koja je takođe bila niža u prisustvu  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  nego u prisustvu  $\text{Cr(VI)}$  [34].

U sorpciji organskih liganada na Fe oksidima obično dominiraju elektrostatički uticaji, mada mogu takođe biti uključeni ligand izmena i vodonične veze [278]. Među istraživanim organskim liganadima, acetat, kao monodentatni ligand i slab kompleksirajući agens, pokazuje slabiji uticaj na sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  i redukuje efikasnost uklanjanja katjona na 42 % pri njegovoj najvišoj koncentraciji. Sa druge strane, nađeno je da EDTA značajno samnjuje sorpciju metala, dostigavši skoro potpunu inhibiciju sorpcije pri ekvimolarnim i višim  $\text{Ni}^{2+}$ /ligand koncentracijama. Pri pH 5 EDTA formira stabilan, negativno naelektrisan kompleks:



Formirani kompleks ima niži sorpcioni afinitet prema površini RBRM600, i na taj način potiskuje uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Sličan uticaj EDTA je saopšten za sorpciju divalentnog

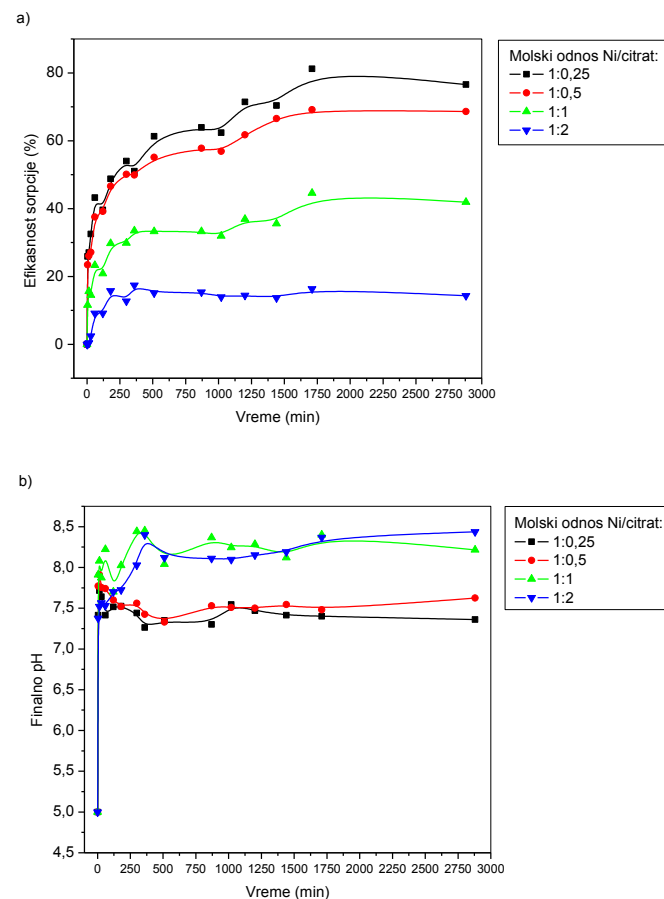
kadmijuma na sintetičkim hidroksiapatitima [331]. Nađeno je i da prisustvo EDTA značajno smanjuje adsorpciju nikla i bakra na peteljka grožđa i otpadnoj kafi, dostižući potpunu inhibiciju sorpcije za oba metala kod ekvimolarnih koncentracija metal:ligand [238]. Pri uklanjanju teških metala (Cu, Zn, Pb) iz metal-EDTA rastvora, pomoću aktiviranog crvenog mulja, EDTA je najviše uticao na sorpciju bakra, a prisustvo EDTA u rastvoru je pokazalo veliki negativan uticaj i na uklanjanje ovih metala flokulacijom sa polialuminijum hloridom [128].

Promene pH vrednosti rastvora u funkciji od tipa i koncentracije kompetitivnog anjona su predstavljene na Slici 4.35. - b. U svim slučajevima finalne pH vrednosti su bile više u odnosu na početnu pH 5. Najniže pH vrednosti su zabeležene u slučaju prisustva fluorida u rastvoru, s tim da se vrednost povećava sa povećanjem koncentracije. Najviše vrednosti zabeležene su u slučaju prisustva EDTA, pri koncentraciji iznad ekvimolarne. Za slučaj sulfata i acetata finalne pH vrednosti su bile prilično konstantne nezavisno od koncentracije anjona, dok je u slučaju hromata pH vrednost blago porasla do ekvimolarne koncentracije, a zatim blago opadala sa daljim povećanjem koncentracije. Primećeni profili finalnih pH vrednosti rastvora predstavljaju rezultat kombinacije procesa koji obuhvataju i dešavanja na površini RBRM600 i formiranje različitih kompleksnih jonskih vrsta u rastvoru.

#### 4.4.2.2. Uticaj citrata

Rastvori jona nikla za finišenje ili galvanizaciju metala uglavnom sadrže anjonske ligande, čija je uloga da spreče precipitaciju metala i da poboljšaju njegovu hemijsku reaktivnost. Polikarbonske organske kiseline, kao što je citratna, koriste se u ovu svrhu [332], a njihovo prisustvo negativno utiče na uobičajene metode prečišćavanja otpadnih voda. Nikl i citrat koegzistiraju i u sastavu tečnog radioaktivnog otpada. Dugoživeći radioaktivni izotopi nikla nastaju kao aktivacioni produkti materijala od kojih su izgrađeni nuklearni reaktori, a citrati su postali deo radioaktivnog otpadnog inventara kao uobičajni kompleksirajući agensi koji nalaze primenu u procesima dekontaminacije. Proučavanje imobilizacije nikla u prisustvu citrata važno je i za potencijalnu primenu crvenog mulja u remedijaciji zemljišta, jer su citrati organska komponenta zemljišta i reprezentativni primer za druge organske kiseline male molekulske mase [333].

Zbog značajnog prisustva citrata u otpadnim vodama koje sadrže nikl, uticaj ovog liganda ispitan je detaljnije, variranjem molskog odnosa Ni/citrat, vremena kontakta, kao i pH vrednosti i koncentracije nikla u polaznim rastvorima. Kao sorbent korišćen je uzorak BRM.



Slika 4.36. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja jona nikla iz Ni/citratnih rastvora (a), i finalne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.



Kinetika procesa u prisustvu različitih količina citratnog anjona prikazana je na Slici 4.36. - a. Koncentracija citrata, do ekvimolarnog iznosa u odnosu na nikl, ne utiče bitno na ravnotežno vreme (24 h), ali se efikasnost procesa smanjuje. Brže uspostavljanje ravnoteže (3 h) i značajan pad efikasnosti uočavaju se u višku citrata (odnos Ni/citrat 1:2).

Generalno, sorpcija je najintenzivnija u prvih 60 min procesa, pri čemu se sorbuje oko 50 % od maksimalno postignute vrednosti, u datim uslovima. Pri konstantnoj polaznoj koncentraciji jona nikla ( $2 \times 10^{-3}$  mol/L), sa povećanjem molskog odnosa Ni/citrat u nizu: 1:0,25; 1:0,5; 1:1 i 1:2, količine nikla sorbovane pri ravnoteži opadaju sledećim redom: 18,3 mg/g, 15,6 mg/g, 10,2 mg/g, 2,9 mg/g.

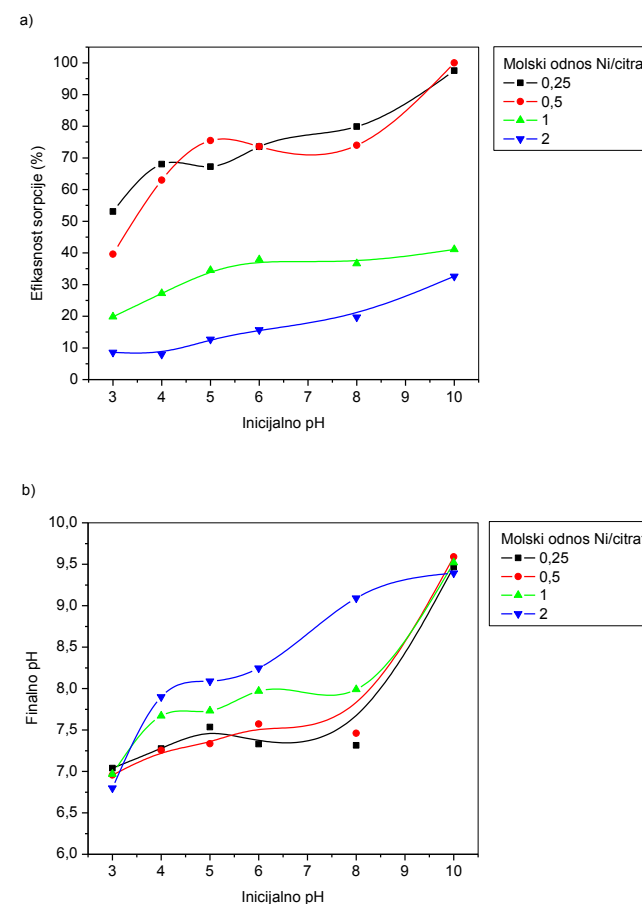
Finalne pH vrednosti najbrže su rasle u prvih 5 min kontakta, a nakon toga sledile su manje fluktuacije (Slika 4.36. - b). Za molarne odnose 1:0,25 i 1:0,5, krive promena pH se gotovo preklapaju, a ravnotežne pH vrednosti iznose  $7,5 \pm 0,1$ . Za odnose 1:1 i 1:2, pH vrednosti se razlikuju u prvoj fazi procesa, a pri ravnoteži postaju bliske ( $8,2 \pm 0,2$ ) iako su sorbovane različite količine  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Ova pojava je verovatno posledica kompleksne hemije rastvora i moguće sorpcije slobodnog citratnog anjona na površini crvenog mulja, pri odnosu 1:2.

Kontaktno vreme od 24 h je korišćeno u daljem eksperimentalnom radu.

Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost sorpcije nikla u prisustvu citrata prikazan je na Slici 4.37. - a. Pri odnosima Ni/citrat od 1:0,25 i 1:0,5, krive efikasnosti sorpcije slede isti trend kao za jednokomponentne rastvore jona nikla (Slika 4.19.). U kiselom i neutralnom pH regionu, kapaciteti uklanjanja su 10 % do 20 % niži u odnosu na rezultate ostvarene pri istoj inicijalnoj koncentraciji nikla u odsustvu citrata. Pri  $\text{pH} > 8$  sorpcija raste, a količine Ni u rastvoru su bile ispod granice detekcije na pH 10. Dalje povećanje količine citrata značajno je promenilo profil uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  jona. Efikasnosti procesa pri molarnim odnosima Ni/citrat od 1:1 i 1:2, povećale su se od 20 % do 40 %, i od 8 % do 32 %, respektivno, sa rastom pH u celokupnom ispitivanom opsegu.

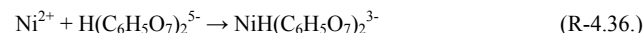
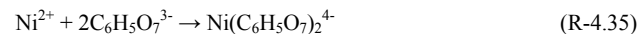
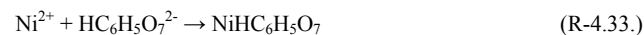
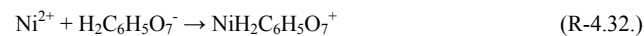
Sa povećanjem količine citratnog anjona povećavaju se i ravnotežne pH vrednosti (Slika 4.37. - b). Generalno, sve finalne pH vrednosti izmerene u prisustvu citrata su bile više u odnosu na one izmerene u rastvoru nikla, ali znatno niže u odnosu na slepu probu (Slika 4.20.). Ravnotežne pH vrednosti karakteristične za molske odnose 1:0,25 i 1:0,5 su u puferskom opsegu BRM (za inicijalno pH 3 – 8, finalne pH su bile 7,0 – 7,5),

dok su za početne  $\text{pH} > 8$  i finalne pH naglo rasle. Za odnos 1:1, kriva zavisnosti finalnih od inicijalnih pH zadržava isti oblik, a pH vrednosti na platou su iznosile 7,5 – 7,9. Pri najvećem molskom udelu citrata puferska oblast je skraćena, pa su finalne pH vrednosti naglo rasle preko 8, za inicijalne  $\text{pH} > 6$ .



Slika 4.37. Uticaj inicijalne pH vrednosti i molskog odnosa Ni/citrat na efikasnost sorpcije nikla (a), i ravnotežne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.

Nikl najčešće formira bidentatne komplekse sa dve karboksilne grupe molekula limunske kiseline [334-336]. Takođe je sugerisano da alkoholna hidroksilna grupa u citratu, iako slabiji ligand donor, može značajno doprineti kompleksiranju jona Ni<sup>2+</sup> [337]. Reakcije između nikla i citrata mogu se predstaviti na sledeći način:



Distribucija jonskih vrsta u rastvoru zavisi od pH, kao i od molskog odnosa Ni/citrat [338]. Konstante stabilnosti za različite jonske vrste, nađene u literaturi, znatno variraju sa promenom jonske jačine [337]. Generalno, u kiseloj sredini, stepen kompleksiranja nikla je nizak, dominantna jonska vrsta nikla je Ni<sup>2+</sup>, a u malom procentu je zastupljen i pozitivno naelektrisan kompleks NiH<sub>2</sub>Citrat<sup>+</sup> (Jednačina R-4.32.). Manja sorpcija nikla u kiseloj sredini može se pripisati: (I) konkurenciji između Ni<sup>2+</sup> i H<sup>+</sup> jona za dostupne površinske centre, (II) sorpciji nekompleksiranog citrata na pozitivno naelektrisanom sorbentu i (III) rastvorljivosti konstituenata BRM.

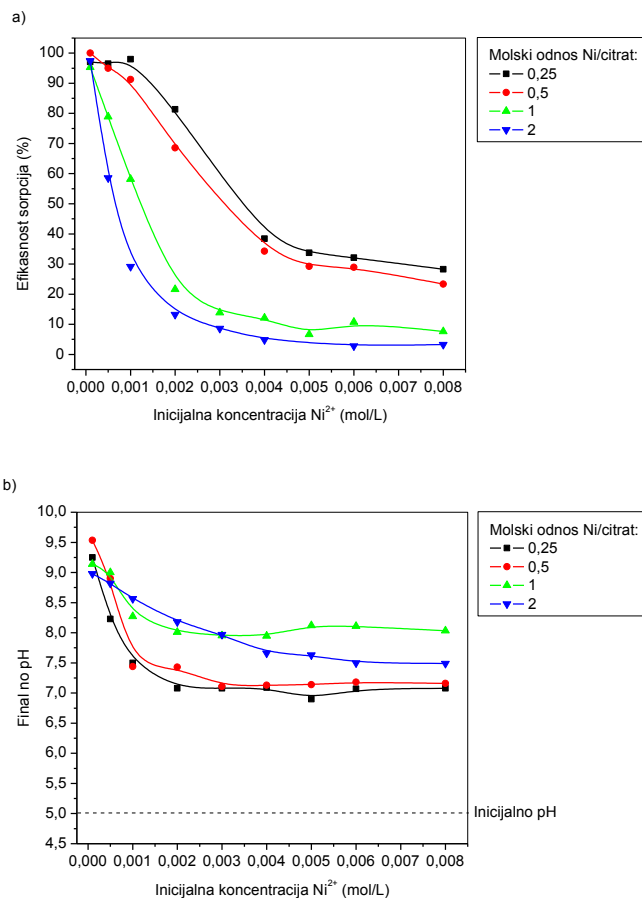
Sa porastom pH do slabo kiselog i neutralnog regiona, usled deprotonovanja karboksilnih citratnih grupa, značajana frakcija nikla egzistira u obliku [NiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> kompleksa (Jednačina R-4.34.). Kada su molski odnosi Ni/citrat niži od 1:1, slobodni Ni<sup>2+</sup> joni su i dalje prisutni u rastvoru. Pri ekvimolarnom odnosu Ni/citrat, 99 % metala nalazi se u obliku [NiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> kompleksa [338], a pri odnosu Ni/citrat većem od 1:1, slobodni citratni anjoni u rastvoru su dostupni za interakciju sa površinom BRM. Ovakva jonska raspodela objašnjava smanjenu imobilizaciju jona nikla sa povećanjem sadržaja citrata. Međutim, sa Slike 4.37. - a, uočava se da smanjenje efikasnosti procesa nije linearna funkcija sadržaja citrata, a imobilizacija jona nikla redukovano obima, odigrava se i pri molskim odnosima Ni/citrat od 1:1 i 1:2. Rezultati se očigledno ne mogu objasniti isključivo precipitacijom/sorpcijom Ni<sup>2+</sup> jona, tj. oni ukazuju da se na površini BRM odvija i sorpcija kompleksa [NiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup>. Afinitet konstituenata BRM je mnogo niži prema ovim kompleksnim jonima nego prema Ni<sup>2+</sup>, što može biti posledica

veliĉine kompleksa, prostornih smetnji efikasnom približavanju i vezivanju za površinu sorbenta, itd. Uklanjanje [NiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>]<sup>-</sup> kompleksa bilo je najmanje efikasno iz rastvora koji sadrži i slobodne citratne anjone (odnos Ni/citrat 1:2) verovatno zbog konkurentnog procesa – sorpcije citrata na površini crvenog mulja. Sličan zaključak izveden je i pri izučavanju sorpcije nikla iz citratnih rastvora, na zemljištu [333].

Sa povećanjem inicijalnih pH vrednosti preko 8, ravnotežne pH rastu, kao i efikasnost uklanjanja. Međutim, za više koncentracije citrata, iako su ravnotežne pH vrednosti blizu ili iznad 8, uklanjanje nikla putem sorpcije i precipitacije je izostalo usled formiranja stabilnog kompleksa u rastvoru.

Na Slici 4.38. - a, prikazan je uticaj inicijalne koncentracije nikla na efikasnost sorpcije iz Ni/citratnih rastvora. Poređenjem prikazanih rezultata sa sorpcijom nikla iz jednokomponentnih rastvora (Slika 4.30 - a), zaključuje se da prisustvo citrata značajno menja profil uklanjanja Ni<sup>2+</sup> jona. Sa povećanjem udela citrata u rastvoru, krive su strmije, platoi počinju od nižih inicijalnih koncentracija nikla i ukupna efikasnost procesa se smanjuje. Međutim, BRM je pokazao zadovoljavajuće rezultate za rastvore nižih koncentracija citrata, posebno kada su molski odnosi Ni/citrat bili < 1:1.

Sve ravnotežne pH vrednosti (Slika 4.38. - b) bile su niže u odnosu na pH dobijenu nakon dovođenja BRM u ravnotežu sa inernim elektrolitom (9,9) (Slika 4.7.), ali više u odnosu na inicijalno pH 5. Zbog manjeg obima precipitacije i specifiĉne sorpcije ove pH su više u odnosu na vrednosti postignute u rastvorima nikla bez citrata (Slika 4-30. - b). Za svaki odnos Ni/citrat, veća koliĉina uklonjenog nikla izazivala je veći pad ravnotežne pH vrednosti. Finalne pH vrednosti za odnose 1:0,25 i 1:0,5 su slične i opadaju od 9,25 do 7,1 i od 9,5 do 7,2, respektivno, sa povećanjem inicijalne koncentracije. Povećanje sadržaja nikla preko 2×10<sup>-3</sup> mol/L, odnosno 3×10<sup>-3</sup> mol/L, ne izaziva dalje promene finalnih pH, za odnose Ni/citrat 1:0,25 i 1:0,5, respektivno. Za veće udele citrata, finalne pH vrednosti pokazuju slaganje do inicijalne koncentracije od 3×10<sup>-3</sup> mol/L, a u celom opsegu koncentracija opale su od ~ 9 do ~ 8, odnosno do ~ 7,5, za molske odnose 1:1 i 1:2, respektivno.

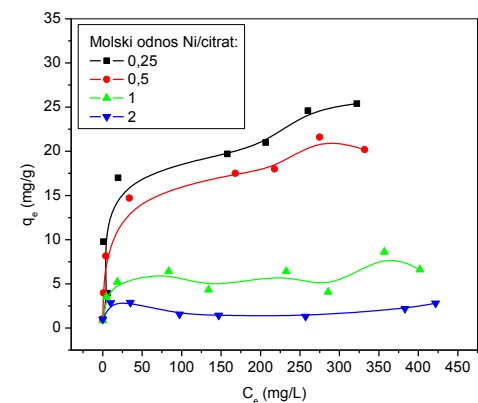


Slika 4.38. Uticaj inicijalne koncentracije nikla i molskog odnosa Ni/citrat na efikasnost sorpcije (a), i finalne pH vrednosti (b), pri upotrebi BRM sorbenta.

Sorpcione izoterme nikla pri ravnotežnim pH vrednostima, razlikovale su se po obliku, kao i poziciji platoa (Slika 4.39.). Izoterma dobijena za molarni odnos Ni/citrat 1:0,25, sa sličnim ravnotežnim koncentracijama dobijenim iz različitih inicijalnih koncentracija metala, ukazuje na mehanizam precipitacije [339]. Procenjeni maksimalni kapaciteti sorpcije Ni<sup>2+</sup> jona smanjuju se u nizu: 25 mg/g, 21 mg/g, 7,6 mg/g, 2,5 mg/g,

sa povećanjem molarnog odnosa Ni/citrat u nizu: 1:0,25; 1:0,5; 1:1 i 1:2. Evidentno je da je inhibitorski efekat citrata bio izraženiji za molarne odnose Ni/citrat jednake i veće od 1:1. Pregled literature pokazuje da citratni anjon redukuje sorpciju nikla i na drugim sorbentima, kao što su: peščana ilovača [333], solarnom energijom ozračeni TiO<sub>2</sub> [335], gipsit i pirofilit [340], monmorijonit i getit [341].

U poređenju sa nekim drugim organskim ligandima (acetat i EDTA), citrat pokazuje umeren uticaj na efikasnost uklanjanja Ni<sup>2+</sup> jona pomoću crvenog mulja (Slika 4.35. - a).



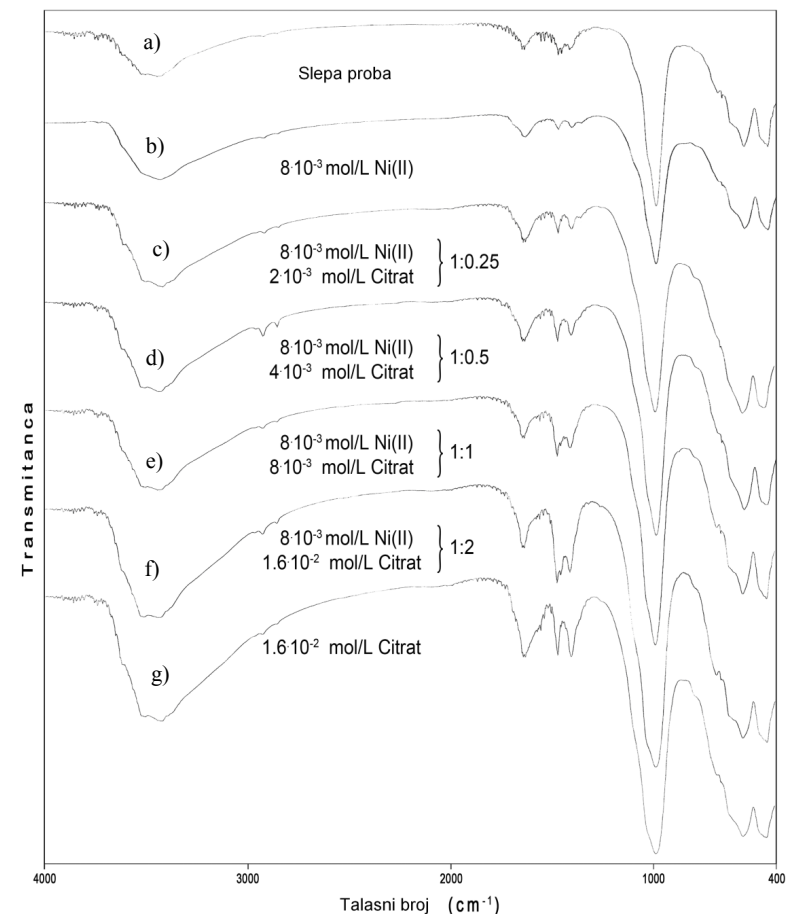
Slika 4.39. Sorpcione izoterme nikla na BRM, u zavisnosti od molskog odnosa Ni/citrat.

FTIR analiza čvrstih faza nakon sorpcije nikla iz Ni/citratnih rastvora, pružila je dublji uvid u procese na površini BRM (Slika 4.40.). Spektar sorbenta BRM nakon uravnotežavanja sa slepom probom (destilovana voda, inicijalno pH 5) (Slika 4.40. - a), podudaran je FTIR spektru sirovog BRM (Slika 4.5.), uz primetan pad intenziteta pikova karbonatnih grupa. S obzirom da je u ovom sistemu zabeležen porast pH vrednosti rastvora sa 5 na 9,8, uočena promena potvrđuje značaj karbonatnih grupa za puferski kapacitet BRM (rastvaranje karbonata igra važnu ulogu u podizanju pH rastvora).

Sorpcija nikla je okarakterisana povećanjem površine absorpcione trake na visokim talasnim brojevima, pri čemu se menja i njen oblik i položaj centra ( $3428\text{ cm}^{-1}$ ). Ovo se može pripisati formiranju vodoničnih veza i precipitaciji  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  na površini BRM. Intenziteti karbonatnih grupa, vidljivih u intervalu  $1410\text{ cm}^{-1} - 1480\text{ cm}^{-1}$ , smanjeni su posle sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  (Slika 4.40. - b). pH vrednost rastvora nakon interakcije BRM sa  $8 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$  rastvorom  $\text{Ni}^{2+}$  iznosila je 5,8, pa se može zaključiti da je sniženje pH, uzrokovano sorpcijom nikla, izazvalo dodatno rastvaranje karbonatne faze. U oblasti  $1000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ , mali pad intenziteta pikova i manje promene njihovih pozicija u spektru pre i nakon sorpcije nikla, indiciraju da je do sorpcije uglavnom došlo na površini hematita i Al i Si nosivih minerala.

U prisustvu koegzistentnog citratnog jona (Slika. 4.40. - c – f), oblik trake pripisane –OH vibracijama sličan je kao u slepoj probi, sa dva karakteristična pika na bliskim pozicijama. Dodavanje citrata (tj. pojava Ni/citrat kompleksa u rastvoru) izazvalo je rast absorbance u ovom širokom opsegu, zbog formiranja mreže međumolekulskih vodoničnih-veza. Efekat je naročito primetan u interakciji citrata sa BRM, u odsustvu jona nikla (Slika. 4.40. - g).

Izostanak pika blizu  $1700\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnog za C=O asimetrične vibracije slobodnih –COOH grupa, ukazuje da ispitivani sorpcioni proizvodi ne sadrže protonovane karboksilne grupe. Ovo je u saglasnosti sa literaturnim podacima o citrat i Ni/citrat FTIR spektralnoj analizi, u rastvorima čije je pH > 6 [337]. S druge strane, sa povećanjem sadržaja liganda, raste intenzitet pika blizu  $1600\text{ cm}^{-1}$ , što ukazuje na vezivanje citrata na površini crvenog mulja hemisorpcijom karboksilnih jona [342]. Ovo povećanje praćeno je i porastom pikova u regionu  $1400\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$ , koji se mogu pripisati simetričnim vibracijama koordinisanih karboksilnih  $\text{COO}^-$  grupa. Porast je bio najizraženiji za uzorak dobijen u višku citrata (Ni/citrat odnos 1:2) i potvrđen korišćenjem ekvivalentne koncentracije citrata, u odsustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$  (Slika. 4.40. - f i g.). Slične promene u FTIR spektrima, u oblasti  $1600\text{ cm}^{-1} - 1400\text{ cm}^{-1}$ , primećene su i nakon sorpcije citrata nanočesticama  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [342]. Dodatak citratnog liganda je takođe doveo do povećanja intenziteta pikova koji potiču od (Al)Si–O i Fe–O vibracija (naročito kada su slobodni citratni anjoni bili prisutni u rastvoru), što ukazuje na učešće ovih grupa u procesu sorpcije.



Slika 4.40. FTIR spektralna analiza čvstih faza dobijenih nakon uravnotežavanja BRM sa slepom probom (destilovana voda, pH 5) i različitim količinama  $\text{Ni}^{2+}$  i citrata u rastvoru, pri inicijalnom pH 5.

Rezultati FTIR analize potvrdili su da upotreba crvenog mulja omogućava uklanjanje  $\text{Ni}^{2+}$ , Ni/citrat kompleksa, kao i citrata iz rastvora. Konkurencija između ovih jonskih vrsta i njihovi različiti sorpcioni afiniteti prema površinskim aktivnim centrima sorbenta rezultiraju smanjenim uklanjanjem nikla u prisustvu povišenih koncentracija citrata.

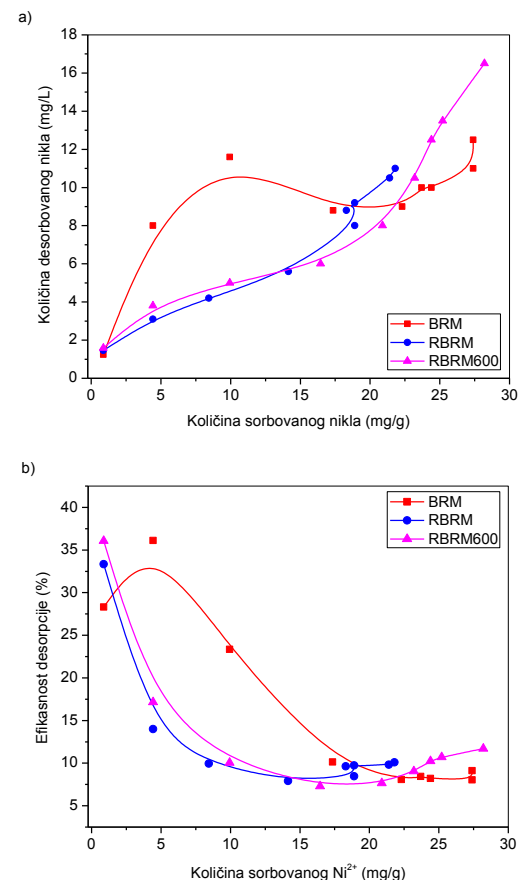
## 4.5. DESORPCIJA JONA NIKLA

Desorpcioni eksperimenti su vršeni u cilju ispitivanja mogućnosti otpuštanja sorbovanog metala i procene uticaja opterećenog sorbenta na životnu sredinu. Ovo istraživanje može biti značajno i sa aspekta ponovnog korišćenja sorbenta i rekuperacije metala. Reverzibilnost sorpcije teških metala je važan faktor koji određuje buduće upravljanje iskorišćenim sorbentom.

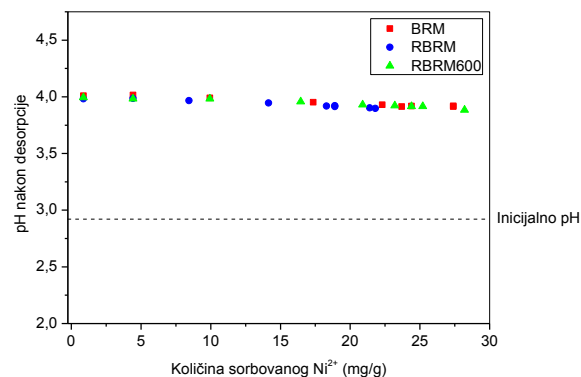
### 4.5.1. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od sorbovane količine

Pri ispitivanju desorpcije jona nikla u zavisnosti od sorbovane količine, korišćeni su BRM, RBRM i RBRM600 sorbenti opterećeni niklom, nakon sorpcije iz rastvora različitih koncentracija ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L –  $8 \times 10^{-3}$  mol/L). Desorpcija je bila ispitana u kiselim uslovima korišćenjem TCLP2 rastvora. Kiseli TCLP2 rastvor ( $\text{pH} \approx 2,93 \pm 0,05$ ), pripremljen od sirćetne kiseline se uglavnom koristi u TCLP metodi kao simulat uslova koji postoje na komunalnim deponijama (nizak pH i prisustvo blago kompleksirajućih agenasa). Ovaj rastvor je bio primenjen na čvrste ostatke koji sadrže različite količine sorbovanog  $\text{Ni}^{2+}$ , i rezultati su predstavljeni na Slici 4.41. Količine izluženog  $\text{Ni}^{2+}$  iz opterećenih sorbenata su porasle sa povećanjem prethodno sorbovane količine (Slika 4.41. - a). Porast desorbovane količine  $\text{Ni}^{2+}$  sa porastom opterećenja sorbenta, se kretao u opsegu: 1,24 mg/L – 12,5 mg/L, 1,46 mg/L – 11 mg/L i 1,58 mg/L – 16,5 mg/L za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente, respektivno. Za najnižu sorbovanu količinu (0,876 mg/g) desorbovane količine su slične bez obzira na vrstu sorbenta. Sa daljim povećanjem sorbovane količine (do oko 10 mg/g), desorpcija je izraženija iz BRM sorbenta a zatim postaje stabilna. RBRM i RBRM600 sorbenti pokazuju sličnu desorpciju. Iako se apsolutne količine desorbovanog metala u ekstrakcionom rastvoru povećavaju sa povećanjem sorbovane količine, njihove relativne količine se smanjuju (Slika 4.41. - b). Kod niskog opterećenja sorbenta (do 5 mg/g), Ni-sorbent produkti su bili generalno labilniji i procenat desorpcije je iznosio 14 % – 36 %, u zavisnosti od vrste sorbenta, dok je kod viših opterećenja procenat desorpcije bio oko  $9 \pm 2$  %.

Smanjenje desorpcije metala sa povećanjem sorbovane količine može biti povezano sa povećanim odnosom  $\text{Ni}^{2+}$  u čvrstim frakcijama, iz kojih se brže desorbuje manje sorbovana količina. Pored toga, finalne pH vrednosti su relativno konstantne ( $\sim 4$ ) i za 1 pH jedinicu više od inicijalne pH vrednosti, zbog puferskih osobina sorbenata (Slika 4.42.).



Slika 4.41. Količine otpuštenog  $\text{Ni}^{2+}$  jona (a), i efikasnost desorpcije (b), u TCLP2 rastvoru, u zavisnosti od prethodno sorbovane količine  $\text{Ni}^{2+}$ .



Slika 4.42. pH vrednosti nakon desorpcije jona nikla u TCLP2 rastvoru, u funkciji prvobitno sorbovane količine jona nikla.

#### 4.5.2. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od vrste sorbenta

Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od vrste sorbenta, sprovedeno je korišćenjem: BRM, RBRM i njihovih termički tretiranih produkata (BRM200 – BRM900 i RBRM200 – RBRM900). Uzorci su prethodno bili opterećeni niklom, sorpcijom iz rastvora  $2 \times 10^{-3}$  mol/L, pri različitim pH. Stabilnost opterećenih uzoraka je ispitana u destilovanoj vodi i kiselom TCLP2 rastvoru. Efikasnost desorpcije u destilovanoj vodi je ispitana za uzorke opterećene niklom pri inicijalnim pH vrednostima 2 – 5 (u slučaju BRM serije), i za uzorke opterećene niklom pri inicijalnim pH 2 – 4 (u slučaju RBRM serije). Efikasnosti desorpcije u destilovanoj vodi su prikazane u Tabelama 4.9. i 4.10., a odgovarajuće finalne pH vrednosti nakon desorpcije su prikazane na Slici 4.43. Efikasnosti desorpcije u kiselom TCLP2 rastvoru su ispitane za uzorke opterećene niklom pri inicijalnom pH 6 (u slučaju BRM serije) i za uzorke opterećene niklom pri inicijalnim pH 5 (u slučaju RBRM serije). Efikasnosti desorpcije i finalne pH vrednosti nakon desorpcije u TCLP2 rastvoru su prikazani na Slici 4.44. (a i b).

Stabilnost opterećenih sorbenata u destilovanoj vodi kao ličing mediju je izuzetno visoka. Koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  katjona u destilovanoj vodi, nakon 24 h kontakta sa opterećenim sorbentima, su bile ispod granica detekcije, izuzev za BRM800 i BRM900 sorbente opterećene niklom pri pH 2. Tako nisko izluživanje je bilo najverojatnije posledica prilično visokih pH vrednosti izmerenih nakon eksperimenata desorpcije (finalna pH vrednost kretala se najčešće od 6,9 – 7,6; Slika 4.43.). Sorbenti BRM800 i BRM900 opterećeni niklom pri inicijalnom pH 2, su otpustili 5,76 % i 46,25 % sorbovanog nikla, respektivno. Ovo otpuštanje je bilo praćeno i nižom pH vrednošću nakon desorpcije (6,4 za BRM800 i 5,6 za BRM900) u odnosu na ostale sorbente (Slika 4.43.).

Tabela 4.9. Efikasnost desorpcije nikla iz BRM i termički tretiranih BRM uzoraka.

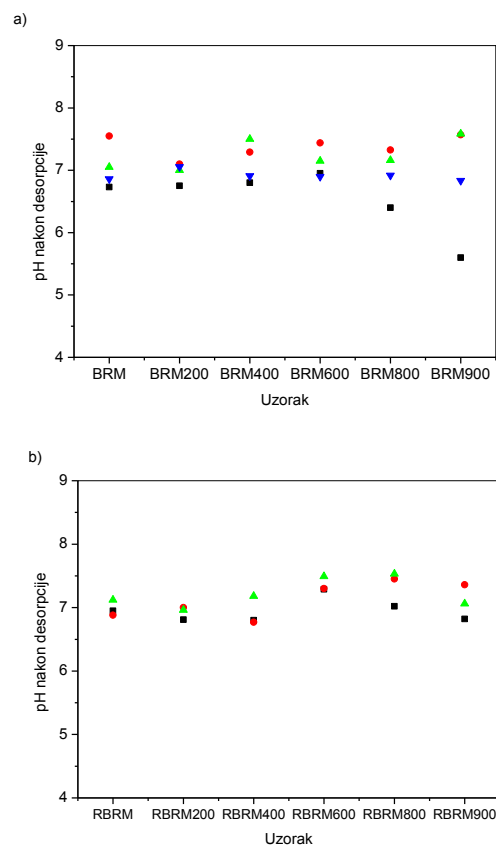
Sorbent	Inicijalno pH pri sorpciji			
	2	3	4	5
	Desorpcija u destilovanoj vodi (%)			
BRM	0	0	0	0
BRM200	0	0	0	0
BRM400	0	0	0	0
BRM600	0	0	0	0
BRM800	5,76	0	0	0
BRM900	46,25	0	0	0

Tabela 4.10. Efikasnost desorpcije nikla iz RBRM i termički tretiranih RBRM uzoraka.

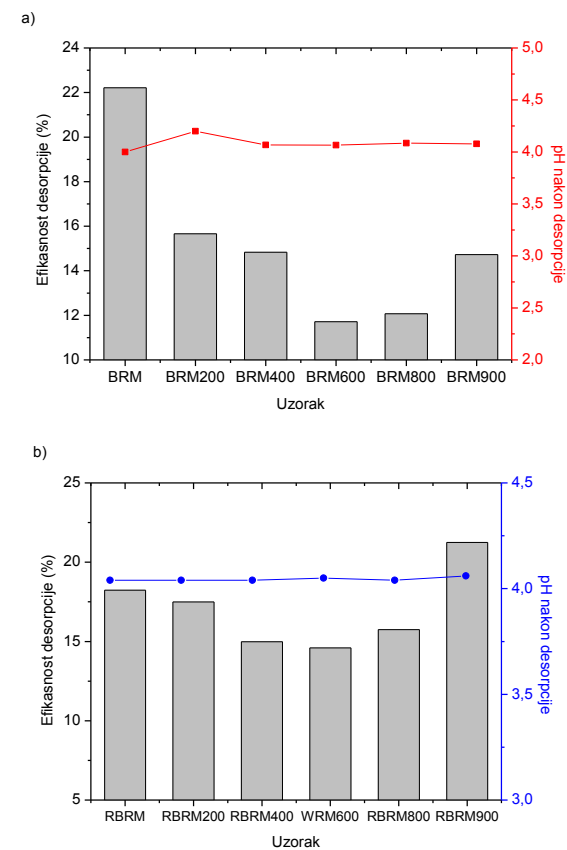
Sorbent	Inicijalno pH pri sorpciji		
	2	3	4
	Desorpcija u destilovanoj vodi (%)		
RBRM	0	0	0
RBRM200	0	0	0
RBRM400	0	0	0
RBRM600	0	0	0
RBRM800	0	0	0
RBRM900	0	0	0

Pri desorpciji u TCLP2 rastvoru oslobođene količine  $\text{Ni}^{2+}$  jona su varirale u uskom rasponu između 11,7 % – 22,2 % (za BRM seriju) i 14,6 % – 21,25 % (za RBRM seriju), dok su finalne pH vrednosti bile prilično konstantne (~ 4) (Slika 4.44.). Važno

je napomenuti da su uzorci žareni na 600 °C, koji su pokazali najvišu sorpcionu efikasnost, takođe pokazali i najvišu stabilnost. Iako su sorbovane količine Ni<sup>2+</sup> pri pH 5 i pH 6 (u slučaju BRM serije) i pri pH 4 i pH 5 (u slučaju RBRM serije) bile slične, efikasnost desorpcije pomoću TCLP2 rastvora je bila mnogo veća u odnosu na destilovanu vodu, pokazujući da je izluživanje Ni<sup>2+</sup> jona bilo kontrolisano pomoću pH vrednosti ličing rastvora.



Slika 4.43. pH vrednosti nakon desorpcije nikla u destilovanoj vodi iz BRM i termički tretiranih BRM (a), i RBRM i termički tretiranih RBRM uzoraka (b). (Sorpcija Ni<sup>2+</sup> je izvedena pri inicijalnim pH 2 – ■, pH 3 – ●, pH 4 – ▲ i pH 5 – ▼).



Slika 4.44. Efikasnost desorpcije nikla u TCLP2 rastvoru i pH vrednost nakon desorpcije, iz BRM i termički tretiranih BRM (a), i RBRM i termički tretiranih RBRM (b) sorbentata.

#### 4.5.3. Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od sastava ličing rastvora

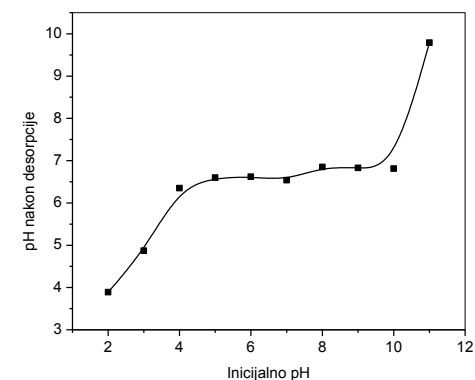
Ispitivanje desorpcije jona nikla u zavisnosti od sastava ličing rastvora sprovedeno je upotrebom RBRM600 sorbenta. U tu svrhu, pripremljeno je 20 identičnih šarži, u

kojima je RBRM600 zasićen niklom iz rastvora koncentracije  $8 \times 10^{-3}$  mol/L. Osušene čvrste faze su zatim izložene uticaju različitih ličing rastvora. Rezultai desorpcije su prikazani u Tabeli 4.11.

Table 4.11. Efikasnost desorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  i finalne pH vrednosti u funkciji sastava ličing rastvora.

Ličing rastvor	pH <sub>i</sub> rastvora	pH <sub>f</sub> rastvora	Desorbovana količina (mg/L)	Efikasnost desorpcije (%)
Vodeni rastvor	2	3,89	10,75	7,96
Vodeni rastvor	3	4,87	0,3	0,22
Vodeni rastvor	4	6,35	0,07	0,05
Vodeni rastvor	5	6,60	0	0
Vodeni rastvor	6	6,62	0	0
Vodeni rastvor	7	6,44	0	0
Vodeni rastvor	8	5,85	0	0
Vodeni rastvor	9	6,43	0	0
Vodeni rastvor	10	6,81	0	0
Vodeni rastvor	11	9,79	0	0
TCLP2,	2,88	3,95	17,5	12,96
$\text{Ca}^{2+}$ , $10^{-3}$ mol/L	5	5,40	0,30	0,22
$\text{Ca}^{2+}$ , $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	5	5,46	0,97	0,72
$\text{Ca}^{2+}$ , $10^{-2}$ mol/L	5	5,21	1,36	1,01
$\text{Cu}^{2+}$ , $10^{-3}$ mol/L	5	5,94	0	0
$\text{Cu}^{2+}$ , $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	5	4,32	4,67	3,53
$\text{Cu}^{2+}$ , $10^{-2}$ mol/L	5	4,76	5,17	3,83
EDTA, $10^{-3}$ mol/L	5	6,53	2,66	1,97
EDTA, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L	5	6,61	9,50	7,04
EDTA, $10^{-2}$ mol/L	5	6,14	34,16	25,30

Iz dobijenih rezultata je evidentno da desorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  sa površine RBRM600 snažno zavisi od korišćenog ekstrakcionog rastvora, ako je prethodno sorbovana količina  $\text{Ni}^{2+}$  konstantna. Da bi procenili izluživanje metala u funkciji pH, prisustva konkurentnih katjona i kompleksirajućeg agensa, korišćeno je dvadeset ekstrakcionih rastvora. Desorbovane količine se kontinualno smanjuju sa povišenjem pH vrednosti desorpcionog rastvora u opsegu 2 do 4, dok pri  $\text{pH} \geq 5$  nije detektovano prisustvo desorbovanog katjona (finale  $\text{pH} > 6,6$ ). Zanimljivo je primetiti da aktivirani crveni mulj, potpuno opterećen  $\text{Ni}^{2+}$  katjonima, puferuje vodeni rastvor u inicijalnom pH opsegu  $\sim 4$  do  $\sim 10$  na  $6,6 \pm 0,2$  (Slika 4.45.). Specifična sorpcija  $\text{Ni}^{2+}$  prouzrokovala je sniženje  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  za skoro 3 pH jedinice u odnosu na vrednost  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  RBRM600 pre sorpcije nikla ( $\text{pH}_{\text{PZC}} - 9,5$ ) (Slika 4.14.).



Slika 4.45. Odnos između inicijalne pH vrednosti vodenog rastvora i pH vrednosti nakon desorpcije iz BRM600 sorbenta zasićenog niklom.

Količina katjona teških metala ekstrahovanih pomoću TCLP2 rastvora je nekoliko desetina puta veća ( $\approx 60$  puta) nego ona izlužena u HCl rastvoru koji ima istu pH vrednost. To je u skladu sa inhibirajućim dejstvom acetatnog anjona na efikasnost sorpcije (Slika 4.35.). Pored toga, finalna pH vrednost rastvora je niža nakon TCLP tretmana (3,95), nego nakon tretmana sa HCl rastvorom inicijalne pH 3 (4,87), što takođe objašnjava poboljšanje desorpcije.

U skladu sa slabim uticajem  $\text{Ca}^{2+}$  na sorpciju  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  katjoni su izazvali najvišu desorpciju  $\text{Ni}^{2+}$  od samo 1%, kada je korišćena najviša ispitivana koncentracija ( $10^{-2}$  mol/L). Finalne pH vrednosti su bile u opsegu 5,2 – 5,4 (Tabela 4.11.). Iako su joni bakra pokazali veliki inhibitorski uticaj na sorpciju nikla, oni nisu izazvali značajniju desorpciju. Pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji  $\text{Cu}^{2+}$  ( $10^{-3}$  mol/L), u rastvoru nisu detektovani joni nikla, a najviša ispitivana koncentracija ( $10^{-2}$  mol/L) izazvala je desorpciju od 3,6 %. Finalne pH vrednosti su bile u rasponu od 6 – 4,3. Iako su finalne pH vrednosti nakon tretmana sa rastvorom EDTA bile više (6,1 – 6,6), koncentracije  $\text{Ni}^{2+}$  u rastvoru su značajno povećane sa približno 2 % na oko 25 % sa povećanjem koncentracije EDTA, potvrđujući stabilnost vodenog Ni–EDTA kompleksa.



Dobijeni rezultati desorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  su u dobroj korelaciji sa podacima objavljenim za desorpcije  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , pomoću  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  i EDTA tretmana, iz uzoraka netretiranog i kiselinski aktiviranog crvenog mulja [132].

Ispitivanje desorpcije u različitim medijima je pokazalo da su katjoni teških metala čvrsto vezani na površini crvenog mulja i ne bi se moglo očekivati da budu odmah otpušteni pod prirodnim uslovima. To znači, sa tehnološke tačke gledišta, da je regeneracija crvenog mulja, ako ne nemoguće, sigurno neekonomična. Trebalo bi predložiti postupak za pravilno odlaganje ili ponovnu upotrebu iskorišćenog sorbenta crvenog mulja. Neki od mogućih postupaka zbrinjavanja iskorišćenog sorbenta mogli bi da budu solidifikacija i proizvodnja geopolimera [13,62].

## 5. ZAKLJUČAK

Predmet ove doktorske disertacije bio je ispitivanje mogućnosti primene crvenog mulja u imobilizaciji jona nikla iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj fizičkih i hemijskih tretmana crvenog mulja i parametara procesa na efikasnost sorpcije, kao i stabilnost opterećenih sorbenata u različitim ekstrakcionim rastvorima. Na osnovu analize dobijenih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- Crveni mulj sa ispitivanog lokaliteta (BRM) predstavlja heterogenu smešu minerala (hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), gipsit i bajerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), sodalit ( $\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), kvarc ( $\text{SiO}_2$ ), anatas i rutil ( $\text{TiO}_2$ )), specifične površine  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  i visoke pH vrednosti koja zavisi od količine uzorka u suspenziji. Uzorak dobijen temeljnim ispiranjem originalnog mulja (RBRM), pokazuje znatno niže vrednosti pH, bez promena u pogledu glavnih mineraloških faza. Termički tretmani uslovljavaju fizičke i hemijske promene, od značaja za sorpciona svojstva. Žarenje na  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  uzrokuje slabljenje intenziteta pikova gipsita i bajerita, dok je potpun gubitak ovih minerala registrovan u uzorku žarenom na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , kada je došlo do gubitka fizički i hemijski vezanih molekula vode. Na  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  primećuje se gubitak pikova sodalita koji prelazi u amorfnu fazu. Na temperaturi od  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  detektovan je potpuni gubitak kalcita i formiranje nove kristalne faze niskotemperaturnog karnegita, koja daljim povećanjem temperature na  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , prelazi u nefelin. Tretmani BRM različitim koncentracijama hlorovodonične kiseline, dovode do sniženja alkaliteta uzoraka, zbog neutralizacije viška baze iz Bayer-ovog procesa i rastvaranja sodalita i kalcita.
- Uticaj inicijalne pH vrednosti na sorpciju nikla pomoću ispitivanih sorbenata na bazi crvenog mulja, najizraženiji je u kiselom području (pH 1 – 4). U pH opsegu 4 – 8 imobilizacija je relativno konstantna i zavisna je od koncentracije jona u rastvoru, a raste sa porastom pH iznad 8. Površinska precipitacija je glavni mehanizam uklanjanja katjona iz rastvora niske koncentracije ( $\leq 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ). Pri višim koncentracijama evidentan je doprinos specifične sorpcije ukupnom mehanizmu imobilizacije. Pri višim pH vrednostima povećava se doprinos mehanizma površinske precipitacije, nezavisno od inicijalne koncentracije jona u

rastvoru. Pri konstantnoj pH vrednosti efikasnost sorpcije nikla se smanjuje sa povećanjem koncentracije sorbata.

- Isprani uzorak pokazao je nižu efikasnost imobilizacije od sirovog crvenog mulja, ali se ovakav sorbent zbog nižeg pH i manjeg sadržaja rastvorljivih jona, može okarakterisati kao ekološki prihvatljiviji u odnosu na polazni materijal.
- Žarenje sirovog mulja nije izazvalo značajnije promene efikasnosti u odnosu na polazni uzorak. Generalno, efikasnost žarenih BRM prahova je viša u odnosu na na efikasnost žarenih RBRM. Ovaj trend uslovljen je viškom baze u sirovom mulju. U slučaju žarenih RBRM, pri svim ispitivanim pH, efikasnost imobilizacije raste sa porastom temperature do 600 °C, dostiže maksimum, a zatim opada sa daljim porastom temperature. Najnižu efikasnost sorpcije, pri svim pH, pokazali su uzorci žareni na 900 °C. Poboljšanje efikasnosti sorpcije pomoću uzorka žarenog na 600 °C može se dovesti u vezu sa porastom specifične površine i rastvorljivosti uzorka, usled isključivanja molekula vode iz gibsita i bajerita. Smanjenje efikasnosti procesa korišćenjem sorbenata žarenih na 800 °C i 900 °C uslovljena je povećanjem kristalčnosti mineralnih faza, efektom sinterovanja čestica, dekompozicijom kalcita i nešto nižim finalnim pH vrednostima.
- Uzorci tretirani kiselinom su pokazali manju efikasnost sorpcije u odnosu na BRM, a efikasnost opada sa povećanjem koncentracije kiseline.
- Ključnu ulogu u efikasnosti različito tretiranih sorbenata ima njihova pH vrednost.
- Gubitak sodalita pri termičkom i kiselinskom tretmanu nepovoljno utiče na sorpciju nikla.
- Povećanje mase sorbenta u suspenziji pospešuje efikasnost imobilizacije, ali se količina nikla sorbovanog po jedinici mase smanjuje.
- Kinetika sorpcije, kao i efikasnost procesa, u funkciji su polazne koncentracije jona nikla. Pri niskim koncentracijama nikla ( $10^{-4}$  mol/L) uklanjanje je bilo trenutno, a pri višim ( $2 \times 10^{-3}$  mol/L,  $8 \times 10^{-3}$  mol/L) reakcija se odvija u dva stepena, sa dostizanjem ravnoteže nakon 24 h.
- Sa povećanjem koncentracije sorbata od  $1 \times 10^{-4}$  mol/L do  $8 \times 10^{-3}$  mol/L, ukupna efikasnost procesa se postepeno smanjuje od 100 % do 34 % u slučaju BRM i

RBRM600 sorbenta, a u slučaju RBRM sorbenta efikasnost je opala na 26 %. Maksimalni kapaciteti sorpcije za BRM, RBRM i RBRM600 sorbente, dobijeni na osnovu eksperimentalnih rezultata iznosili su: 27,4 mg/g (0,47 mmol/g), 21,8 mg/g (0,37 mmol/g) i 28,2 mg/g (0,48 mmol/g), respektivno. Dobijeni podaci su fitovani pomoću Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela. Bolji koeficijenti korelacije dobijeni su korišćenjem Langmuir-ovog modela.

- Ispitivanje uticaja koegzistentnih katjona na sorpciju nikla pomoću RBRM600 sorbenta je pokazalo da prisustvo  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  u proučavanom opsegu ( $10^{-4}$  mol/L –  $10^{-2}$  mol/L) nije imalo uticaja.  $\text{Ca}^{2+}$  izaziva blagi pad efikasnosti, koji je izraženiji pri višim inicijalnim koncentracijama. Prisustvo dvovalentnih jona teških metala značajno redukuje sorpciju nikla. Uticaj teških metala, pri višim inicijalnim koncentracijama, opada u nizu:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ .
- Prisustvo organskih i neorganskih anjona smanjuje efikasnost sorpcije  $\text{Ni}^{2+}$  RBRM600 sorbentom, u sledećem nizu: EDTA > hromat > acetat > sulfat, dok fluorid pokazuje slab pozitivan efekat.
- Koegzistentni citratni anjon smanjuje efikasnost uklanjanja  $\text{Ni}^{2+}$  jona (pomoću BRM), naročito u kiseloj sredini i pri molskim odnosima Ni/citrat  $\geq 1:1$ . Prisustvo citrata u višku uslovlilo je brže uspostavljanje ravnoteže, ali i značajan pad efikasnosti.
- Desorpcija jona nikla iz opterećenih sorbenata pokazala je zavisnost od prethodno sorbovane količine, vrste sorbenta i sastava ličing rastvora. Apsolutne količine  $\text{Ni}^{2+}$  izluženog u kiseloj sredini (TCLP2 rastvor) rastu, a relativne vrednosti opadaju, sa povećanjem prethodno sorbovane količine nikla. Stabilnost iskorišćenih temperaturno tretiranih uzoraka u destilovanoj vodi je bila ekstremno visoka, sa izuzetkom BRM800 i BRM900 sorbenata opterećenih niklom pri inicijalnom pH 2. Primenom TCLP2 na termički tretirane uzorke, oslobođene količine  $\text{Ni}^{2+}$  jona su varirale u uskom opsegu. Uzorci žareni na 600 °C, koji su pokazali najveću sorpcionu efikasnost, takođe su pokazali i najveću stabilnost u kiselom rastvoru. Desorpcija nikla iz RBRM600, pri konstantnom zasićenju sorbenta, zanemarljiva je u neutralnim i alkalnim uslovima, kao i pri različitim koncentracijama  $\text{Ca}^{2+}$  jona, raste u kiseloj sredini i u prisustvu kompetitivnih  $\text{Cu}^{2+}$  jona, a najizraženija je u rastvorima EDTA.

- Kao posledica visoke hemijske stabilnosti sorbovanog  $\text{Ni}^{2+}$ , desorpcija je generalno niska pa treba predvideti pravilno odlaganje ili ponovnu upotrebu iskorišćenih sorbenata.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se sorbenti na bazi crvenog mulja, mogu koristiti kao efikasno i ekonomično sredstvo za uklanjanje nikla i drugih teških metala iz vodenih sistema. Upotreba ovog sorbenta predstavlja alternativu skupim komercijalnim sorbentima (aktivni ugljenik, zeoliti, jonoizmenjivačke mase) i drugim sofisticiranim tehnologijama. Na osnovu prezentovanih eksperimenata i diskutovanih rezultata zaključuje se da je opravdano razmatranje ovog otpadnog materijala kao efikasnog "low cost" sorbenta.

Rezultati istraživanja koji čine ovu doktorsku disertaciju objavljeni su u naučnim časopisima i prezentovani na naučnim skupovima. U međunarodnim časopisima publikovana su tri rada u vrhunskom časopisu (M21):

1. **S. Smiljanić**, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, B. Lončar, M. Mitrić, Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous  $\text{Ni}^{2+}$  ions, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 75-83.
2. **S. Smiljanić**, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, M. Šljivić, B. Đukić, B. Lončar, Study of factors affecting  $\text{Ni}^{2+}$  immobilization efficiency by temperature activated red mud, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 610-619.
3. I. Smičiklas, **S. Smiljanić**, A. Perić-Grujić, M. Šljivić-Ivanović, D. Antonović, The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from alumina industry, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 327-335.

## 6. LITERATURA

- [1] G. Bardossy, G.J.J. Aleva, *Lateritic Bauxites. Developments in Economic Geology*, Elsevier, Amsterdam (1990) 624 p.
- [2] R. Vračar, Ž. Živković, *Ekstraktivna metalurgija aluminijuma*, Naučna knjiga, Beograd (1993) 315 p.
- [3] R.K. Paramguru, P.C. Rath, V.N. Misra, Trends in red mud utilization – a review, *Miner. Process. Extr. M.* 26 (2005) 1–29.
- [4] F. Habashi, A hundred years of the Bayer Process for alumina production, In: L.G. Boxall, (Ed.), *Light Met. TMS*, Phoenix (1988) 3–11.
- [5] K.J. Bayer, Verfahren zur darstellung von thonerhydrat und alkalialuminat, Germany DE, Patent No: 65604, 31. jan. (1892).
- [6] A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott, The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloid. Surface. A.* 146 (1999) 359–374
- [7] G. Power, M. Gräfe, C. Klauber, Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 33–45.
- [8] L.K. Hudson, Alumina production. (Prod. Alum. Alumina). *Crit. Rep. Appl. Chem.* 20 (1987) 11–46.
- [9] B. Whittington, The chemistry of CaO and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  relating to the Bayer process, *Hydrometallurgy* 43 (1–3) (1996) 13–35.
- [10] G. Power, M. Gräfe, C. Klauber, Review of current bauxite residue management, disposal and storage: practices, engineering and science, CSIRO Document DMR–3608, may (2009) 44 p.
- [11] L. Li, G. Rutherford, Effect of bauxite properties on the settling of red mud, *Int. J. Miner. Process.* 48 (3–4) (1996) 169–182.
- [12] L.Y. Li, Properties of red mud tailings produced under varying process conditions, *J. Environ. Eng. – ASCE*, 124 (3) (1998) 254–264.
- [13] S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere* 72 (2008) 1621–1635.
- [14] T. Hamada, Environmental management of bauxite residue – A review. In: A.S. Wagh, P. Desai, (Eds.), *Proceedings of the International Conference on Bauxite*

Tailings, The Jamaica Bauxite Institute, The University of the West Indies, Kingston, Jamaica (1986) 109–117.

[15] Roskill Information Services Ltd, The Economics of Bauxite & Alumina, 7th Ed. Roskill, London, UK (2008) p. 48.

[16] M. Gräfe, G. Power, C. Klauber, Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 60–79.

[17] M. Gräfe, C. Klauber, Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 46–59.

[18] J. Pradhan, S.N. Das, J. Das, S.B. Rao, R.S. Thakur, Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values, *Light Met.* (1996) 87–92.

[19] G.I.D. Roach, E. Jamieson, N. Pearson, A.B. Yu, Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries, In: J.L. Anjier (Ed.), *Light Met.*, TMS, New Orleans, (2001) pp. 51–58.

[20] Y. Liu, C. Lin, Y. Wu, Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 255–261.

[21] M.R. Thornber, D. Binet, Caustic soda adsorption on Bayer residues, In: Alumina, Worsley (Ed.), 5th International Alumina Quality Workshop, Bunbury, AQW Inc. (1999) pp. 498–507.

[22] C. Lin, G. Maddocks, J. Lin, G. Lancaster, C. Chu, Acid neutralising capacity of two different bauxite residues (red mud) and their potential applications for treating acid sulfate water and soils, *Aus. J. Soil Res.* 42 (2004) 649–657.

[23] M. Paradis, J. Duchesne, A. Lamontagne, D. Isabel, Using red mud bauxite for the neutralization of acid mine tailings: a column leaching test, *Can. Geotech. J.* 43 (2006) 1167–1179.

[24] D. Tuazon, G.D. Corder, Life cycle assessment of seawater neutralised red mud for treatment of acid mine drainage, *Resources, Conserv. Recycling* 52 (2008) 1307–1314.

[25] E. Chockalingam, S. Subramanian, J-J. Braun, Bioremediation of acid mine water utilising red mud and *Desulfotomaculum nigrificans*, *Miner. Process. Extr. M.* 119 (2010) 153–162.

[26] T. Hanawa, M. Kon, H. Doi, H. Ukai, K. Murakami, H. Hamanaka, K. Asaoka, Amount of hydroxyl radical on calcium-ion implanted titanium and point of zero charge

of constituent oxide of the surface-modified layer, *J. Mater. Sci-Mater. M.* 9 (1998) 89–92.

[27] Y. Hu, X. Liu, Z. Xu, Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite, *Min. Eng-Littleton* 16 (2003) 219–227.

[28] D.L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, CA, Amsterdam, The Netherlands (2003) 352 p.

[29] W. Stumm, L. Sigg, B. Sulzberger, *Chemistry of the solid–water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*, John Wiley and Sons, Inc. New York (1992) 428 p.

[30] S.P. Rosenberg, D.J. Wilson, C.A. Heath, Processes for the Causticisation of Bayer Liquors in an alumina Refinery, Worsley Alumina Pty Ltd, Patent US 6676910 B1, Jan. 13, 2004., 18 p.

[31] D. Chvedov, S. Ostap, T. Le, Surface properties of red mud particles from potentiometric titration, *Colloid. Surface. A.* 182 (2001) 131–141.

[32] M. Nasiruddin Khan, A. Sarwar, Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents, *Surf. Rev. Lett.* 3 (2007) 461–469.

[33] Kun-yu Zhang, Hui-ping Hu, Li-juan Zhang, Qi-yuan Chen, Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diasporite bauxite, *T. Nonferr. Metal. Soc.* 18 (2008) 1285–1289.

[34] V.K. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste. *Water Res.* 35 (2001) 1125–1134.

[35] Sh. Norouzi, K. Badii, F.D. Ardejani, Activated bauxite waste as an adsorbent for removal of Acid Blue 92 from aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 2491–2500.

[36] P. Castaldi, M. Silveti, L. Santona, S. Enzo, P. Melis, XRD, FTIR and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals, *Clay. Clay. Miner.* 56 (2008) 461–469.

[37] A.I. Zouboulis, K.A. Kydros, Use of red mud for toxic metals removal – the case of nickel, *J. Chem. Technol. Biot.* 58 (1993) 95–101.

[38] E. López, B. Soto, M. Arias, A. Núñez, D. Rubinos, M.T. Barral, Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, *Water Res.* 32 (1998) 1314–1322.

[39] G. Atun, G. Hisarli, A study of surface properties of red mud by potentiometric method, *J. Colloid Interf. Sci.* 228 (2000) 40–45.

[40] R. Apak, E. Tütem, M. Hügül, J. Hizal, Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), *Water Res.* 32 (1998) 430–440.

[41] J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud, *J. Colloid Interf. Sci.* 217 (1999) 137–141.

[42] H.H. Pohland, A.J. Tielens, A new Bayer liquor purification process. In: E.M. Adkins, (Ed.), *Light Metals*, TMS, Atlanta (1983) 211–222.

[43] H.H. Pohland, A.J. Tielens, Design and operation of non-decanting red mud ponds in Ludwigshafen, West Germany. In: Wagh, A.S., Desai, P. (Eds.), *Bauxite Tailings International Conference*. The Jamaica Bauxite Institute, The University of the West Indies, Kingston, Jamaica, (1986) p. 87.

[44] R.D. Paradis, Disposal of red mud using wet stacking technology, *Proceedings of an International Bauxite Tailings Workshop*, Perth, Western Australia (1992) 179–186.

[45] R.F. Nunn, Advances in red mud dewatering and disposal technologies, *Light Met.* (1998) 107–113.

[46] R. Bott, T. Langeloh, J. Hahn, Dry bauxite residue by hi-barR steam pressure filtration. In: *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop*, S. Chandrashekar (Ed.), AQW Inc., Brisbane (2002) 24–32.

[47] D. McConchie, M.W. Clark, F. Davies-McConchie, New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). In: *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop*, (Eds: Sringeri Chandrashekar, Lyndon Armstrong, Alan Kane and Darren Rodda), 8–13 September, Brisbane, Australia (2002) 327–332.

[48] M. Johnston, M.W. Clark, P. McMahon, N. Ward, Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 710–715.

[49] S. Rai, K.L. Wasewar, J. Mukhopadhyay, C.K. Yoo, H. Uslu, Neutralization and utilization of red mud for its better waste management, *Arch. Environ. Sci.* 6 (2012) 13–33.

[50] EPA, Overview of solid waste generation, management, and chemical characteristics in the bauxite refining and primary aluminum industry. Office of Solid Waste, Washington, DC, November 1984.

[51] EPA, U.S., Code of Federal Regulations, Title 40, part 261, sect. 4(b)(7)(iii), 1990.

[52] S. Liu, A. Hope, R.S. Reimers, Results of the Multiple extraction analysis procedure on red mud samples, Report from Tulane University to Kaiser Aluminium & Chemical Corporation, Gramercy, Louisiana, April 23, 1996.

[53] V. Orescanin, K. Durgo, J. Franekic-Colic, K. Nad, V. Valkovic, Physical, chemical, and genotoxic properties of waste mud by-product of waste water treatment, *J. Trace Microprobe T.* 21 (2003), 123–132.

[54] C. Brunori, C. Cremisini, P. Massanisso, V. Pinto, L. Torricelli, Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *J. Hazard. Mater.* 117 (2005) 55–63.

[55] M. Gräfe, M. Landers, R. Tappero, C. Klauber, G. Hutomo, B. Gan, A. Grabsch, P. Austin, I. Davies, Chemistry of trace and heavy metals in bauxite residues (red mud) from Western Australia, 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia, Published on DVD, 39–42.

[56] S. Ruyters, J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter, A. Poffijn, E. Smolders, The Red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 1616–1622.

[57] J. Somlai, V. Jobbágy, J. Kovács, S. Tarján, T. Kovács, Radiological aspects of the usability of red mud as building material additive, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 541–545.

[58] R.S. Thakur, S.N. Das, *Red mud analysis and utilization*, Publication & Information Directorate, New Delhi and Wiley Eastem Limited, New Delhi, India. (1994) 291 p.

[59] S.O. Brown, D.B. Kirkpatrick, Red mud product development, In: C.E. Eckert, (Ed.), *Light Metals*, TMS, San Diego, (1999) 25–30.

[60] E.P. Kovalenko, Improvement of the process of alumina production at Nikolaev alumina plant, *Light Metals* (1998) 55–58.

[61] S. Pilurzu, L. Cucca, G. Tore, F. Ullu, New research proposals for utilization and disposal of bauxite red mud from Bayer process, *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, (REWAS'99)* 1 (1999) 471–480.

[62] C. Klauber, M. Gräfe, G. Power, Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization, *Hydrometallurgy* 108 (2011) 11–32.

[63] M. Schwarz, V. Lalík, Possibilities of exploitation of bauxite residue from alumina production, Chapter 1 In: M. Nusseh, H. Garza Ahuett and A. Arrambide (Ed.), *Recent researches in metallurgical engineering - From extraction to forming*, InTech, March (2012) 186 p.

[64] Y. Liu, R. Naidu, H. Ming, Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma* 163 (2011) 1–12.

[65] D. Couillard, Use of red mud, a residue of alumina production by the Bayer process, in water treatment, *The Science of the Total Environment* 25 (1982) 181–191.

[66] A. Bhatnagar, V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environ. Technol.* 32 (2011) 231–249.

[67] D. Couillard, Use of red mud, a residue of alumina production by the Bayer process, in water treatment, *Sci. Total Environ.* 25 (1982) 181–191.

[68] D.M. Weaver, G.S.P. Ritchie, The activeness of lime-based amendments and bauxite residues at removing phosphorus from piggery effluent. *Environ. Pollut.* 46 (1987) 163–175.

[69] G.E. Ho, R.A. Gibbs, K. Mathew, W.F. Parker, Groundwater recharge of sewage effluent through amended sand. *Water Resour. Res.* 26 (1992) 285–293.

[70] G.E. Ho, K. Mathew, R.A. Gibbs, Nitrogen and phosphorus removal from sewage effluent in amended sand columns, *Water Resour. Res.* 26 (1992) 295–300.

[71] J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, Use of activated red mud for removal of phosphate and selenite from aqueous solutions, *Environmental and Waste Manage.* (1998) 155–162.

[72] J. Pradhan, J. Das, S. Das, R.S. Thakur, Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud, *J. Colloid Interf Sci.* 204 (1998) 169–172.

[73] J. Fortin, A. Karam, Phosphorus sorption by red mud residue as affected by concentration and reaction time, *Agrochimica* 45 (2001) 55–66.

[74] S. Mohanty, J. Pradhan, S.N. Das, R.S. Thakur, Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud, *Int. J. Environ. Stud.* 61 (2004) 687–697.

[75] D.J. Akhurst, G.B. Jones, M. Clark, D. McConchie, Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (Bauxsol(TM)), *Environ. Chem.* 3 (2006) 65–74.

[76] Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J. Hazard. Mater. B137* (2006) 374–383.

[77] C. Liu, Y. Li, Z. Luan, Z. Chen, Z. Zhang, Z. Jia, Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1166–1170.

[78] W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph, F. Haghseresht, Phosphate removal from wastewater using red mud, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 35–42.

[79] É. Poulin, J.-F. Blais, G. Mercier, 2008. Transformation of red mud from aluminium industry into a coagulant for wastewater treatment, *Hydrometallurgy* 92 (2008) 16–25.

[80] J. Chen, Z. Luan, Enhancing phosphate removal by coagulation using polyelectrolytes and red mud, *Fresen. Environ. Bull.* 19 (2010) 2200–2204.

[81] Q. Yue, Y. Zhao, Q. Li, W. Li, B. Gao, S. Han, Y. Qi, H. Yu, Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 741–748.

[82] Y. Zhao, L. Zhang, F. Ni, B. X, X. Xia, X. Peng, Z. Luan, Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal, *Desalination* 273 (2011) 414–420.

[83] L. Shi, X. Peng, Z. Luan, N. Wei, Q. Wang, and Y. Zhao, Use of activated red mud to remove phosphate and heavy metals from the effluent of biologically treated swine wastewater, *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae* 29 (2009) 2282–2288.

[84] Y. Çengelöglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 374–378.

[85] Y. Çengelöglu, E. Kır, M. Ersöz, Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 81–86.

[86] A. Tor, N. Donaoglu, G. Arslan, Y. Cengeloglu, Removal of fluoride from water by using granular red mud, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 271–278.

[87] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.* 39 (2005) 129–138.

[88] C. Namasivayam, D.J.S.E. Arasi, Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud, *Chemosphere* 34 (1997) 401–417.

[89] C. Namasivayam, R.T. Yamuna, D.J.S.E. Arasi, Removal of procion orange from wastewater by adsorption on waste red mud, *Separ. Sci. Technol.* 37 (2002) 2421–2431.

[90] V.K. Gupta, Suhas, I. Ali, V.K. Saini, Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud, an aluminum industry waste, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1740–1747.

[91] A. Tor, Y. Cengeloglu, Adsorptive removal congo red from water onto acid activated red mud, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 409–415.

[92] S.H. Lin, R.S. Juang, Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-coast natural adsorbents: A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 1336–1349

[93] A. Tor, Y. Cengeloglu, M.E. Aydin, M. Ersoz, Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud, *J. Colloid Interf. Sci.* 300 (2006) 498–503.

[94] V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini, Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4012–4018.

[95] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, Adsorption of 2-chlorophenol by “waste” red mud, *Fresen. Environ. Bull.* 7 (1998) 314–319.

[96] A. Tor, Y. Cengeloglu, M. Ersoz, Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized redmud by application of acid activation procedure, *Desalination* 242 (1–3) (2009) 19–28.

[97] G.E. Ho, R.A. Gibfs, K. Mathew, Bacteria and virus removal from secondary effluent in sand and red mud columns, *Water Sci. Technol.* 23 (1991) 261–270.

[98] Y. Cengeloglu, A. Tor, G. Arslan, M. Ersoz, and S. Gezgin, Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 412–417.

[99] S. Zhang, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, H. Ren, J. Wang, Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 486–492.

[100] H.S. Altundoğan, S. Altundoğan, F. Tumen, M. Bildik, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manage.* 22 (2002) 357–363.

[101] H. Genç, J.C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling, Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud, *J. Colloid Interf. Sci.* 264 (2003) 327–334.

[102] P. Castaldi, M. Silvetti, S. Enzo, P. Melis, Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste), *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 172–178.

[103] H. Genç-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2428–2434.

[104] H. Genç-Fuhrman, J.C. Tjell, D. McConchie, Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol), *J. Colloid Interf. Sci.* 271 (2004) 313–320.

[105] H. Genç-Fuhrman, H. Bregnhøj, D. McConchie, Arsenate removal from water using sand–red mud columns, *Water Res.* 39 (2005) 2944–2954.

[106] Y. Li, J. Wang, Z. Luan, Z. Liang, Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 131–137.

[107] S.J. Palmer, M. Nothling, K.H. Bakon, and R.L. Frost, Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* 342 (2010) 147–154.

[108] S. Dursun, D. Guclu, A. Berkday, T. Guner, Removal of chromate from aqueous system by activated red-mud, *Asian J. Chem.* 20 (2008) 6473–6478.

[109] M. Rajkumar, N. Nagendran, and S.S. Sasikumar, Removal of trivalent chromium from wastewater using red mud, *Ind. J. Environ. Prot.* 21 (2001) 97–100.

[110] M. Niculescu, A.D. Ionita, L. Filipescu, Chromium adsorption on neutralized red mud, *Rev. Chim.* 61(2) (2010) 200–205.

[111] V.K. Gupta, S. Sharma, Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3612–3617.

[112] V. Apak, E. Ünseren, 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 (1987) 765–771.

[113] R. Apak, E. Tütem, F. Kar, M. Hügül Water treatment: I. The sorption of heavy metals on to metallurgical solid waste materials. II. The photooxidation of chlorinated

hydrocarbons with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Report for TOBITAK (The Scientific and Technical Research Council of Turkey, Ankara). Project No. KTÇAG-7 (1993).

[114] R. Apak, K. Güçlü, M.H. Turgut, Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud, *J. Colloid. Interf. Sci.* 203 (1998) 122–130.

[115] K. Güçlü, R. Apak, Modeling of copper(II), cadmium(II), and lead(II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions, *J. Colloid Interf. Sci.* 228 (2000) 238–252.

[116] J.S. Kim, J.H. Bae, Utilization of red mud for treatment of toxic industrial wastewater, *J. Korean Soc. Env. Eng.* 20 (1998) 543–556.

[117] J.S. Kim, S.W. Han, I.G. Hwang, J.H. Bae, W.Z. Choi, Synthesis of pellet-type red mud adsorbents for removal of heavy metal, *J. of Korean Inst. Of Resources Recycling* 9 (2000) 44–51.

[118] J.S. Kim, S.W. Han, I.G. Hwang, J.H. Bae, S. Tokunaga, A study on removal of Pb<sup>2+</sup> ion using pellet-type red mud adsorbents, *Environ Eng. Res.* 7(1) (2002) 33–37.

[119] S.W. Han, D.K. Kim, I.G. Hwang, J.H. Bae, Development of pellet-type adsorbents for removal of heavy metal ions from aqueous solutions using red mud, *J. Ind. Eng. Chem.* 8 (2002) 120–125.

[120] M. Vaclavikova, P. Misaelides, G. Gallios, S. Jakabsky, S. Hredzak, Removal of cadmium, zinc, copper and lead by red mud, an iron oxides containing hydrometallurgical waste, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 155 (2005) 517–525.

[121] A. Agrawal, K.K. Sahu, B.D. Pandey, A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes, *AIChE J.* 50 (2004) 2430–2438.

[122] H. Nadaroglu, E. Kalkan, N. Demir, Removal of copper from aqueous solution using red mud, *Desalination* 251 (2010) 90–95.

[123] R.C. Sahu, R. Patel, B.C. Ray, Adsorption of Zn(II) on activated red mud: Neutralized by CO<sub>2</sub>, *Desalination* 266 (2011) 93–97.

[124] C. Zhu, Z. Luan, Y. Wang, and X. Shan, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM), *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 161–169.

[125] Y. Hannachi, N.A. Shapovalov, A. Hannachi, Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 152–158.

[126] H. Nadaroglu, E. Kalkan, Removal of cobalt (II) ions from aqueous solution by using alternative adsorbent industrial red mud waste material, *Int. J. Phys. Sci.* 7 (2012) 1386–1394.

[127] V. Orescanin, K. Nad, V. Valkovic, N. Mikulic, O. Meštrovc, Red mud and waste base: raw materials for coagulant production, *J. Trace Microprobe T.* 19 (2001) 419–428.

[128] V. Orescanin, D. Tibljas, V. Valkovic, A study of coagulant production from red mud and its use for heavy metals removal, *J. Trace Microprobe T.* 20 (2002) 233–245.

[129] V. Orescanin, K. Nad, L. Mikelic, N. Mikulic, S. Lulic, Utilization of bauxite slag for the purification of industrial wastewaters, *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection* 84 (2006) 265–269.

[130] J.-R. Lee, I.-G. Hwang, J.-H. Bae, Leaching of iron and aluminium from red mud and preparation of coagulants, *Clean Tech.* 15 (2009) 38–41.

[131] T. Zoumis, W. Calmano, U. Förstner, Demobilization of Heavy Metals from Mine Waters, *Acta Hydroc. Hydrob.* 28 (2000) 212–218.

[132] L. Santona, P. Castaldi, P. Melis, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 324–329.

[133] R. Apak, G. Atun, K. Güçlü, E. Tütem, G. Keskin, Sorptive removal of cesium-137 and strontium-90 from water by unconventional sorbents usage of bauxite wastes (red muds). *J. Nucl. Sci. Technol.* 32 (1995) 1008–1017.

[134] Y.F. Zhou, R.J. Haynes, 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 (2010) 909–977.

[135] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Second edition. Oxford, Butterworth-Heinemann, (2002) 1600 p.

[136] P.A. Cox, *The Elements – Their origin, abundance and distribution*, Oxford, Oxford University Press, (1991) 426 p.

[137] International Agency for Research on Cancer (IARC), Nickel and nickel compounds, In: Chromium, nickel and welding, Monographs on the evaluation of carcinogenic risks of chemical to humans, IARC Scientific Publications, Lyon, France, vol. 49 (1990) 257–445.



[138] M. Cempel, G. Nikel, Nickel: A review of its sources and environmental toxicology, *Pol. J. Environ. Stud.* 3 (2006) 375–382.

[139] E. Nieboer, G. G. Fletcher, Y Thomassen, Relevance of reactivity determinants to exposure assessment and biological monitoring of the elements, *J. Environ. Monitor.* 1 (1999) 1–14.

[140] D. Baralkiewicz, J. Siepak, Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms, *Pol. J. Environ. Stud.* 4 (1999) 201–208.

[141] L. Weng, E.J.M. Temminghoff, S. Lofts, E. Tipping, W. H. Van Riemsdijk, Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4804–4810.

[142] M. Martino, A. Turner, and G.E. Millward, Influence of organic complexation on the adsorption kinetics of nickel in river waters, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2383–2388.

[143] E. Catherine, E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, 3<sup>rd</sup> edition, (2008) 1136 p.

[144] W.W. Bedsworth, D.L. Sedlak, Sources and environmental fate of strongly complexed nickel in estuarine waters: The role of ethylenediaminetetraacetate, *Environ. Sci. Technol.* 3 (1999) 926–931.

[145] R.M. McKenzie, The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron, *Aust. J. Soil. Res.* 18 (1980) 61–73.

[146] M.H. Koppelman, J.G. Dillard, A study of the adsorption of Ni(II) and Cu(II) by clay minerals, *Clay. Clay Miner.* 25 (1977) 457–462.

[147] H. Kerndorff, M. Schnitzer, Sorption of metals on humic acid, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 44 (1980) 1701–1708.

[148] T.L. Theis, R.O. Richter, Chemical speciation of heavy metals in power plant ash pond leachate, *Environ. Sci. Technol.* 13 (1979) 219–224.

[149] A.J. Francis, C. J. Dodge, Anaerobic microbial remobilization of toxic metals coprecipitated with iron oxide, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 373–378.

[150] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Nickel, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>, Atlanta, Georgia, (2005) 351 p.

[151] J.O. Nriagu, J. M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* 333 (1988) 134–139.

[152] EPA, Ambient water quality criteria document: Nickel. Washington, DC: U.S Environmental Protection Agency EPA440580060 (1981).

[153] J.M. Wood, Biological processes in the cycling of elements between soil or sediments and the aqueous environment, *Hydrobiologia* 149 (1987) 31–42.

[154] H. Mann, W.S. Fyfe, R. Kerrich, et al. Retardation of toxic heavy metal dispersion from nickelcopper mine tailings, Sudbury district, Ontario: Role of acidophilic microorganisms. I. Biological pathway of metal retardation, *Biorecovery* 1 (1989) 155–172.

[155] Directive 2006/11/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. Official Journal of the European Union, 4.3.2006. L 64/52.

[156] US EPA, 2009 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories, 822-R-09-011, Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, October, 2009.

[157] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Union, 5.12.98. L 330/32.

[158] World Health Organization (WHO), Guidelines for drinking-water quality, Incorporating First Addendum to 3rd Edition, vol. 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva (2006) 595 p.

[159] US Environmental Protection Agency (EPA), Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Metal Finishing Point Source Category, US EPA, Washington, DC (1980) EPA-440/1-80/091-a.

[160] Nickel Institute, Health Guide: Safe use of nickel in the workplace, 3<sup>rd</sup> edition (2008) 120 p.

[161] V. Ilić, V. Bojanić, B. Jović, Epidemiological and pathogenetic aspects of nickel poisoning, *Acta Medica Medianae* 46 (2007) 37–44.

[162] EPA, Effluent guidelines and standards, Electronic code of Federal Regulations (e-CFR), Title 40 – Protection of nvironment, Part 302 – Designation, reportable

quantities and notification, e-CFR data is current as of November 9, 2011, <http://ecfr.gpoaccess.gov/cgi/t/text>.

[163] [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0014/123080/AQG2ndEd\\_6\\_10Ni\\_ckel.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0014/123080/AQG2ndEd_6_10Ni_ckel.pdf)

[164] US EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), Reference concentration (RfC) for inhalation exposure for nickel subsulfide (<http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/0273.htm>). Cincinnati, OH, 1987.

[165] US EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), Reference concentration (RfC) for inhalation exposure for nickel refinery dust (<http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/subst/0272.htm>). Cincinnati, OH, 1987.

[166] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 83–98.

[167] B. Tansel, New technologies for water and wastewater treatment: A survey of recent patents, *Recent Pat. Chem. Eng.* 1 (2008) 17–26.

[168] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* 4 (2011) 361–377.

[169] L.K. Wang, D.A. Vaccari, Y. Li, N.K. Shammass, Chemical precipitation. In: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammass (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3. Humana Press, New Jersey (2004) 141–198.

[170] M.A.A. Zainia, Y. Amano, M. Machida, Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 552–560.

[171] F.S. Omeiza, O.J. Okunola, G. Wyasu, L. Magaji, Adsorption of heavy metals using activated carbon derived from carica papaya seed, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 9 (2010) 1567–1571.

[172] S.M. Kanawade, R.W. Gaikwad, Adsorption of heavy metals by activated carbon synthesized from solid wastes, *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 3 (2011) 207–211.

[173] T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.H. Lo, S. Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 409–426.

[174] A. Bhatnagar, Mika Sillanpää, Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 277–296

[175] Y.F. Zhou, R.J. Haynes, 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.* 1-4 (2011) 471–478

[176] M. Ahmaruzzaman, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Adv. Colloid Interfac.* 166 (2011) 36–59

[177] J.N. Egila, B.E.N. Dauda, Y.A. Iyaka, T. Jimoh, Agricultural waste as a low cost adsorbent for heavy metal removal from wastewater, *International Journal of the Physical Sciences* 8 (2011) 2152–2157.

[178] A. Papadopoulos, D. Fatta, K. Parperis, A. Mentzis, K.J. Harambous, M. Loizidou, Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods, *Sep. Purif. Technol.* 39 (2004) 181–188.

[179] R.R. Navarro, S. Wada, K. Tatsumi, Heavy metal precipitation by polycation–polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative, *J. Hazard. Mater.* 123 (2005) 203–209.

[180] F. Fu, R. Chen, Y. Xiong, Comparative investigation of N,N-bis-(dithiocarboxy)piperazine and diethyldithiocarbamate as precipitants for Ni(II) in simulated wastewater, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 437–442.

[181] S. Verbych, N. Hilal, G. Sorokin, M. Leaper, Ion exchange extraction of heavy metal ions from wastewater, *Separ. Sci. Technol.* 9 (2004) 2031–2040.

[182] R.S. Juang, S.H. Lin, T.Y. Wang, Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin, *Chemosphere* 53 (2003) 1221–1228.

[183] J. Rubio, F. Tessele, Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, *Min. Eng.* 10 (1997) 671–679.

[184] C. Blöcher, J. Dorda, V. Mavrov, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis, Hybrid flotation-membrane filtration processes for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* 37 (2003) 4018–4026.

[185] E. Samper, M. Rodríguez, I. Sentana, D. Prats, Removal of nickel by means of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using two anionic surfactants, *Water Air Soil Poll.* 208 (2010) 5–15.

[186] A. Kryvoruchko, L. Yurlova, B. Kornilovich, Purification of water containing heavy metal by chelating-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 144 (2002) 243–248.

[187] A.W. Mohammad, R. Othaman, N. Hilal, Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni–P electroless plating, *Desalination* 168 (2004) 241–252.

[188] H. Ozaki, K. Sharma, W. Saktaywin, Performance of an ultra-lowpressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144 (2002) 287–294.

[189] A. Feryal, C. Selva, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination* 1-3 (2011) 214-222.

[190] G. Orhan, C. Arslan, H. Bombach, M. Stelter, Nickel recovery from the rinse waters of plating baths, *Hydrometallurgy* 65 (2002) 1–8.

[191] K. Dermentzis, Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electro dialysis/electrodeionization, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 647–652.

[192] T. Subbaiah, S.C. Mallick, K.G. Mishra, K. Sanjay, R.P. Das, Electrochemical precipitation of nickel hydroxide, *J. Power Sources* 112 (2002) 562–569.

[193] A.K. Meena, C. Rajagopal, Kiran, G.K. Mishra, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using chemically (Na<sub>2</sub>S) treated granular activated carbon as an adsorbent, *J. Sci. Ind. Res. India* 69 (2010) 449–453.

[194] E. Pehlivan, S. Cetin, Application of fly ash and activated carbon in the removal of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions, *Energ. Source.* 30 (2008) 1153–1165.

[195] E. Demirbaş, M. Kobya, S. Öncel, S. Şencan, Removal of Ni (II) from aqueous solution by adsorption onto Hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies, *Bioresource Technol.* 84 (2002) 291–293.

[196] H. Hasar, Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, *J. Hazard. Mater.* B97 (2003) 49–57.

[197] M.C. Basoo, A.L. Cukierman, Wastewater treatment by chemically activated carbons from Giant Reed: Effects of the activation atmosphere on properties and adsorptive behavior, *Separation Science and Technology* 41 (2006) 149–165.

[198] K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technol.* 76 (2001) 63–65.

[199] K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith, *Sep. Purif. Technol.* 3 (2001) 497–505.

[200] N. Özbay, Adsorption of Ni(II) ions from aqueous solution by pyrolytic chars derived from the cottonseed cake, *Energ. Source.* 31 (2009) 1271–1279.

[201] A. Esmaeili, S. Ghasemi, Evaluation of the activated carbon prepared of algae marine *Gracilaria* for the biosorption of Ni (II) from aqueous solutions, *World Applied Sciences Journal* 6 (2009) 515–518,

[202] K. Kadirvelu, P. Senthilkumar, K. Thamaraiselvi, V. Subburam, Activated carbon prepared from biomass as adsorbent: elimination of Ni(II) from aqueous solution. *Bioresource Technol.* 81 (2002) 87–90.

[203] M.E. Argun, Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 587–595.

[204] N. Rajic, D. Stojakovic, M. Jovanovic, N.Z. Logar, M. Mazaj, V. Kaucic, Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1524–1532.

[205] M. Sprynskyy, B. Buszewski, A.P. Terzyk, J. Namiesnik, Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interf. Sci.* 304 (2006) 21–28.

[206] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, X. Querol, Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Res.* 37 (2003) 4855–4862.

[207] S.T. Bosso, J. Enzweiler, Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite, *Water Res.* 36 (2002) 4795–4800.

- [208] E. Katsou, S. Malamis, K.J. Haralambous, M. Loizidou, Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater, *J. Membrane Sci.* 360 (2010) 234–249.
- [209] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Uptake of Ni(II) ions from aqueous solution by kaolinite and montmorillonite: Influence of acid activation of the clays, *Separ. Sci. Technol.* 43 (2008) 3221–3250.
- [210] C.O. Ijagbemi, M-H. Beak, D-S. Kim, Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 538–546.
- [211] S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Inter. Sci.* 295 (2006) 21–32.
- [212] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 183–190.
- [213] B. Sathyanarayana, K. Seshiah, Kinetics and equilibrium studies on the sorption of manganese (II) and nickel (II) onto kaolinite and bentonite, *E-Journal of Chemistri I* (2011) 373–385.
- [214] L. Zhi-rong, Z. Shao-qi, Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, *Process Saf. Environ.* 88 (2010) 62–66.
- [215] V.K. Jha, Y. Kameshima, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, Ni<sup>2+</sup> uptake by amorphous and crystalline Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> synthesized by solid-state reaction of kaolinite, *Sep. Purif. Technol.* 40 (2004) 209–215.
- [216] E. Álvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, Removal of heavy metals from wastewaters by vermiculites, *Environ. Technol.* 24 (2003) 615–625.
- [217] Y.C. Sharma, G.S. Gupta, G. Prasad, D.C. Rupainwar, Use of wollastonite in the removal of Ni(II) from aqueous solutions, *Water Air Soil Poll.* 49 (1990) 69–79.
- [218] N. Akhtar, J. Iqbal, M. Iqbal, Microalgal-looffa sponge immobilized disc: a new efficient biosorbent for the removal of Ni(II) from aqueous solution, *Lett. Appl. Microbiol.* 37 (2003) 149–153.
- [219] N. Akhtar, J. Iqbal, M. Iqbal, Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by looffa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *J. Hazard. Mater.* B108 (2004) 85–94.
- [220] K. Vijayaraghavan, K. Palanivelu, M. Velan, Treatment of nickel containing electroplating effluents with *Sargassum wightii* biomass, *Process Biochem.* 41 (2006) 853–859.
- [221] S. Kalyani, P.S. Rao, A. Krishnaiah, Removal of nickel (II) from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass, *Chemosphere* 57 (2004) 1225–1229.
- [222] V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid Interf. Sci.* 342 (2010) 533–539.
- [223] S.K. Mehta, J.P. Gaur, Concurrent sorption of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> by *Chlorella vulgaris* from a binary metal solution. *Appl. Microbiol. Biot.* 55 (2001) 379–382.
- [224] S.K. Mehta, J.P. Gaur, Removal of Ni and Cu from single and binary metal solutions by free and immobilized *Chlorella vulgaris*, *Eur. J. Protistol.* 37 (2001) 261–271.
- [225] R. Ofer, A. Yerachmiel, Y. Shmuel, Marine macroalgae as biosorbent for cadmium and nickel in water. *Water Environ. Res.* 75 (2003) 246–253.
- [226] G.C. Dönmez, Z. Aksu, A. Öztürk, T. Kutsal, A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae, *Process Biochem.* 34 (1999) 885–892.
- [227] S. Pradhan, S. Singh, L.C. Rai, D.L. Parker, Evaluation of metal biosorption efficiency of laboratory-grown *Microcystis* under various environmental conditions. *J. Microb. Biotech.* 8 (1998) 53–60.
- [228] S. Kalyani, J. Ajitha Priya, P. Srinivasa Rao, A. Krishnaiah, Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent, *Separ. Sci. Technol.* 40 (2005) 1483–1495.
- [229] V.M. Boddu, K. Abburi, A.J. Randolph, E.D. Smith, Removal of copper (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions by a composite Chitosan biosorbent, *Separ. Sci. and Technol.* 43 (2008) 1365–1381.
- [230] M. Bansal, D. Sinng, V.K. Garg, P. Rose, Use of agricultural waste for the removal of nickel ions from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics studies, *Proceedings of international conference on energy and environment, Chandigarh, India, March 19-21 (2009) 228–234.*

[231] M.N. Zafar, R. Nadeem, M.A. Hanif, Biosorption of nickel from protonated rice bran, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 478–485.

[232] M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater, *J. Hazard. Mater.* B79 (2000) 117–131.

[233] A. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, *Water Sci. Technol.* 47 (2002) 185–190.

[234] R.H. Krishna, A.V.V.S. Swamy, Studies on the removal of Ni (II) from aqueous solutions using powder of mosambi fruit peelings as a low cost sorbent, *Chemical Sciences Journal*, SSJ 31 (2011) 1–13.

[235] M. Iqbal, A. Saeed, I. Kalim, Characterization of adsorptive capacity and investigation of mechanism of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption on mango peel waste from constituted metal solution and genuine electroplating effluent, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3770–3791.

[236] M. Jr Horsfall, A.I. Spiff, Effect of 2-mercaptoethanoic acid treatment of fluted pumpkin waste (*Telfairia occidentalis* Hook f.) on the sorption of Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solution, *J. Sci. Ind. Res.* 64 (2005) 373-385.

[237] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, *J. Hazard. Mater.* B127 (2005) 120–128.

[238] C. Escudero, C. Gabaldón, P. Marzal, I. Villaescusa, Effect of EDTA on divalent metal adsorption onto grape stalk and exhausted coffee wastes, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 476–485

[239] I. Villaescusa, N. Fiol, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks waste, *Water Res.* 38 (2004) 992–1002.

[240] N. Miralles, M. Martínez, A. Florido, I. Casas, N. Fiol, I. Villaescusa, Grape stalks waste as low cost biosorbents: An alternative for metal removal from aqueous solutions, *Solvent Extr. Ion Exc.* 26 (2008) 261-270.

[241] N. Fiol, I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132–140.

[242] A. Saed, M. Iqbal, M.W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk), *J. Hazard. Mater.* 117 (2005) 65–73

[243] S.R. Shukla, R.S. Pai, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. *Sep. Purif. Technol.* 43 (2005) 1–8.

[244] M.E. Argun, S. Dursun, K. Gür, C.Özdemir, M. Karatas, S. Dogan, Nickel adsorption on the modified pine tree materials, *Environ. Technol.* 26 (2005) 479–488.

[245] H. Rehman, M. Shakirullah, I. Ahmad, S. Shah, Hamedullah, Sorption studies of nickel ions onto sawdust of *Dalbergia sissoo*, *J. Chin. Chem. Soc.* 53 (2006) 1045–1052.

[246] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater. B* 141 (2007) 77–85.

[247] Y. Bulut, Z. Tez, Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut. *Fresen. Environ. Bull.* 12 (2003) 1499–1504.

[248] M.R. Samarghandi, S.Azizian, M. Shirzad Siboni, S.J. Jafari, S. Rahimi, Removal of divalent nickel from aqueous solution by adsorption onto modified holly sawdust: Equilibrium and kinetics, *Iran J. Environ. Healt.* 2 (2011) 181-188.

[249] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 969–977.

[250] J.S. Yang, Y.T. Park, K. Baek, J. Choil, Removal of metal ions from aqueous solutions using sawdust modified with citric acid or tartaric acid, *Separ. Sci. Technol.* 45 (2010) 1963–1974.

[251] S.R. Shukla, R.S. Pai, Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres, *Bioresource Technol.* 96 (2005) 1430–1438.

[252] S.R. Shukla, R.S. Pai, A.D. Shendarkar, Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres, *Sep. Purif. Technol.* 47 (2006) 141–147.

[253] S.V. Dimitrova, Metal sorption on blast furnace slag, *Water Res.* 30 (1996) 228–232.

[254] V.K. Gupta, Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and

wastewater using activated slag, a low cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 192–202.

[255] N. Ortiz, M.A.F. Pire, J.C. Bressiani, Use of steel converter slag as nickel adsorbent to waste-water treatment, *Waste Manage.* 21 (2001) 631–635.

[256] P. Lal Homagai, K. Nath Ghimire, K. Inoue, Preparation and characterization of charred Xanthated sugarcane bagasse for the Separation of heavy metals from aqueous solutions, *Separ. Sci. Technol.* 46 (2011) 330–339.

[257] P. Mavros, A.I. Zouboulis, N.K. Lazaridis, Removal of metal ions from wastewaters. The case of Nickel, *Environ. Technol.* 14 (1993) 83–91.

[258] S.S. Banerjee, R.V. Jayaram, M.V. Joshi, Removal of nickel(II) and zinc(II) from wastewater using fly ash and impregnated fly ash, *Separ. Sci. Technol.* 5 (2003) 1015–1032.

[259] V. Boonamuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, S. Jarudilokul, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2004) 11–22.

[260] V.K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Multi functional uptake behaviour of materials prepared by calcining waste paper sludge, *J. Environ. Sci. Heal. A.* 41 (2006) 703–719.

[261] Ü. Acikel, E. Kabasakal, S. Tezer, Z. Aksu, Individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge, *Chem. Eng. Commun.* 191 (2004) 1589–1605.

[262] Z. Elouear, J. Bouzid, N. Boujelben, Removal of nickel and cadmium from aqueous solutions by sewage sludge ash: study in single and binary systems, *World Wide Workshop for Young Environmental Scientists: 2010, Arcueil : France (2010)* hal-00521318, version 1, <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00521318>

[263] S. Hasan, M.A. Hashim, B.S. Gupta, Adsorption of NiSO<sub>4</sub> on Malaysian rubberwood ash, *Bioresource Technol.* 72 (2000) 153–158.

[264] Y. Zhai, X.X. Wei, G.M. Zeng, D. Zhang, K.F. Chu, Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 191–196.

[265] T. Phuengprasop, J. Sittiwong, F. Unob, Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 502–507.

[266] S. Al-Asheh, F. Banat, F. Mohai, Sorption of copper and nickel by spent animal bones, *Chemosphere* 39 (1999) 2087–2096.

[267] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Interscience Publishers, New York, (2<sup>nd</sup> ed.), NY (1967) 747 p.

[268] D.M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley and Sons, New York, NY (1984) 433 p.

[269] R. Apak, Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances, In A.T. Hubbard (Ed.), *Encyclopedia of surface and colloid science*, New York: Marcel Dekker (2002) pp. 385–417.

[270] P.W. Schindler, W. Stumm, The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, in W. Stumm, ed., *Aquatic Surface Chemistry*: New York, John Wiley & Sons (1987) pp. 83–110.

[271] V. Cablik, Characterization and applications of red mud from bauxite processing, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 23 (2007) 27–38.

[272] Aluminium ores - Determination of loss of mass at 1075 degrees C - Gravimetric method, ISO 6606:1986.

[273] Analysis of aluminium ores. Chemical methods. Method for determination of aluminium content: EDTA titrimetric method, ISO 6994:1986.

[274] A.P. Nechitailov, A. G. Suss, T. I. Zhilina and E. A. Belanova, New method of analyzing bauxites to determine their main components and impurities, *Metallurgist* 52(11-12) (2008) 625–632.

[275] US EPA, SW-846 Ch 6 reference methodology: Method 9045D, Soil and Waste pH, Washington, DC, 2002.

[276] S.K. Milonjić, A.Lj. Ruvarac, M.V. Šušić, The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 261–266.

[277] US EPA, *Test Methods for Evaluating Solid Waste, Laboratory manual physical/chemical methods*, SW-846, third ed. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC, 1999.

[278] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses*, 2<sup>nd</sup> Edition, WILWY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003) 667 p.

- [279] H. Genç-Fuhrman, P. Wu, Y. Zhou, A. Ledin, Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent, *Desalination* 226 (2008) 357–370.
- [280] M. Mohapatra, L. Mohapatra, P. Singh, S. Anand, B.K. Mishra, A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite, *Int. J. Eng. Sci. Tech.* 2 (2010) 89–103.
- [281] P. Sylvester, P. Westerhoff, T. Möller, M. Badruzzaman, O. Boyd, A hybrid sorbent utilizing nanoparticles of hydrous iron oxide for arsenic removal from drinking water, *Environ. Eng. Sci.* 24 (2007) 104–112.
- [282] P. Basu, G.A. Nitowski, P.J. The, Chemical interactions of iron minerals during Bayer digest and clarification, in: J.E. Dutrizac, A.J. Monhemius (Eds.), *Proceedings of the International Symposium on Iron Control Hydrometallurgy*, Ellis Horwood Limited (1986) pp. 223–224.
- [283] D.D. Dimas, I.G. Giannopoulou, D. Panias, Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Miner. Process. Extr. M.* 30 (2009) 211–239.
- [284] T. Newson, T. Dyer, C. Adam, S. Sharp, Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue, *J. Geotech. Geoenviron. ASCE*, 132 (2006) 143–151.
- [285] A. Alp, M.S. Goral, The influence of soda additive on the thermal properties of red mud, *J. Therm. Anal. Calorim.* 73 (2003) 201–207.
- [286] A. Atasoy, An investigation on characterization and thermal analysis of the Auginish red mud, *J. Therm. Anal. Calorim.* 81 (2005) 357–361.
- [287] A. Atasoy, The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 153–158.
- [288] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, P.E. Tsakiridis, Ch. Markopoulos, Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 579–586.
- [289] J.T. Klopogge, H.D. Ruan, R.L. Frost, Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspor, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1121–1129.
- [290] W. Lodding, *Thermal analysis*, Academic Press, London (1969).
- [291] A.Gök, M. Omastová, J. Prokeš, Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 2471–2480.
- [292] V.S. Yadav, M. Prasad, J. Khan, S.S. Amritphale, M. Singh, C.B. Raju, Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 1044–1050.
- [293] Sh. Yariv, E. Mendelovici, The Effect of Degree of Crystallinity on the Infrared Spectrum of Hematite, *Appl. Spectrosc.* 33 (1979) 410–411.
- [294] Y. Zhang, Y. Qu, S. Wu, Engineering geological properties and comprehensive utilization of the solid waste (red mud) in aluminium industry, *Environ. Geol.* 41(3–4) (2001) 249–256.
- [295] D.W. Cho, R.A.I. Abou-Shnab, Y. Kim, B.H. Jeon, H. Song, Enhanced reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron with activated red mud, *Geosystem Engineering* 14(2) (2011) 65–70.
- [296] T. Thunjai, C. E. Boyd, K. Dube, Pond Soil pH Measurement, *J. World Aquacult. Soc.* 32 (2001) 141–152.
- [297] K. Snars, R.J. Gilkes, Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 13–20.
- [298] D. Uzun, M. Gülfen, Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulfuric acid solution, *Indian J. Chem. Techn.* 14 (2007) 263–268.
- [299] K.J.D. MacKenzie, J. Temuujin, K. Okada, Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, *Thermochim. Acta* 327 (1999) 103–108.
- [300] D. Xuelian, S. Xinghua, W. Yanqin, L. Jiangong, Thermal decomposition of grinding activated bayerite, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 660–665.
- [301] J. Pera, R. Boumaza, J. Ambroise, Development of a pozzolanic pigment from red mud, *Cement Concrete Res.* 27 (1997) 1513–1522.
- [302] D. de Ligny, P. Richet, E.F. Westrum Jr, J. Roux, Heat capacity and entropy of rutile (TiO<sub>2</sub>) and nepheline (NaAlSiO<sub>4</sub>), *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 267–272.
- [303] V.M. Sglavo, R. Campostrini, S. Maurina, G. Carturan, M. Monagheddu, G. Budroni, G. Cocco, Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 235–244.

[304] A.F. Walls, Structural inorganic chemistry, Oxford University Press, 4<sup>th</sup> edition (1975) 1095 p.

[305] <http://www2.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>.

[306] M.B. McBride, Chemisorption and precipitation reactions, In M. E. Sumner (Ed.), Handbook of soil science Boca Raton: CRC. (2000) pp. 265–302.

[307] H.B. Bradl, Adsorption of metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interf. Sci.* 277 (2004) 1–18.

[308] B. Plante, M. Benzaazoua, B. Bussière, M.C. Biesinger, A.R. Pratt, Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces, *Appl. Geochem.* 25 (2010) 1830–1844.

[309] M.J. Eick, S.E. Fendorf, Reaction sequence of Nickel(II) with kaolinite: mineral dissolution and surface complexation and precipitation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62 (1998) 1257–1267.

[310] A.C. Scheinost, D.L. Sparks, Formation of layered single- and double-metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: a multiple-scattering XAFS analysis. *J. Colloid Interf. Sci.* 223 (2000) 167–178.

[311] E.J. Elzinga, D.L. Sparks, Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 94–101.

[312] R.O. James, M.G. MacNaughton, The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 41 (1977) 1549–1555.

[313] J. Echeverría, J. Indurain, E. Churio, J. Garrido, J., Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloid. Surface. A.* 218 (2003) 175–187.

[314] L.G. Twidwell, The removal of arsenic, selenium and metals from aqueous solution by iron precipitation and reduction techniques, Materials Engineering Department Montana Tech of the University of Montana Butte (2011) 101 p.

[315] B.A. Shan, A.V. Shan, R.R. Singh, N.B. Patel, Sorptive removal of nickel onto weatheredbasaltic andesite products: Kinetics and isotherms, *J. Environ. Sci. Heal. A.* 44 (2009) 880–895.

[316] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.

[317] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem. A.* 57 (1906) 385–470.

[318] T.W. Webber, R.K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228–238.

[319] H.S. Altundogan, F. Tümen, Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. II. The Activation Study, *J. Chem. Technol. Biot.* 78 (2003) 824–833.

[320] S. Yang, J. Li, Y. Lu, Y. Chen, X. Wang, Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature, *Appl. Radiat. Isotopes* 67 (2009)1600–1608.

[321] S. Yang, D. Zhao, H. Zhang, S. Lu, L. Chen, X.Yu, Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 632–640.

[322] S. Chotpanarat, S.K. Ong, C. Sutthirat, K. Osathaphan, Competitive sorption and transport of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> in lateritic soil columns, *J. Hazard. Mater.* 90 (2011) 391–396.

[323] R. Ghasemi-Fasaee, K. Yousefi, S. Sheikhpour, K. Metanat, M. Pakjoui, Competitive and non-competitive adsorption characteristics of nickel and cadmium in two soils, *IJACS Journal* 4 (2012) 1161–1165.

[324] Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role, Editor(s): J.S. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark, Proceedings of a symposium at the 210th American Chemical Society's National Meeting, Chicago, Illinois, USA, August 1995, xii + 338 p.

[325] M.B. McBride, Reactions controlling heavy metals solubility in soils. In: ed. B.A. Stewart, Advances in soil sciences, vol. 10, Springer-Verlag, New York (1989) pp 1–56.

[326] Y. Ma, C. Lin, Y. Jiang, W. Lu, C. Si, Y. Liu, Competitive removal of water-borne copper, zinc and cadmium by a CaCO<sub>3</sub>-dominated red mud, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1288–1296.

[327] M.B. McBride, Chemisorption and precipitation of inorganic ions. Environmental Chemistry of Soils. Oxford Univ. Press, New York (1994) pp 121–168.

[328] C. Collins, K. V. Ragnarsdottir, D. M. Sherman, Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 63 (1999) 2989–3002.

[329] A. Violante, M. Ricciardella, M. Pigna, R. Capasso, Effects of organic ligands on the adsorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes, In:



G.R. Gobran, P.M. Huang Eds, *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere* (2005) pp 157–182.

[330] C. Mansour, G. Lefèvre, E.M. Pavageau, H. Catalette, M. Fédoroff, S. Zanna, Sorption of sulfate ions onto magnetite, *J. Colloid Interf. Sci.* 331 (2009) 77–82.

[331] K. Tonsuaadu, K. Viipsi, A. Trikkel, EDTA impact on Cd<sup>2+</sup> migration in apatite–water system, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 491–497.

[332] R.S. Juang, H.C. Kao, F.Y. Liu, Ion exchange recovery of Ni(II) from simulated electroplating waste solutions containing anionic ligands, *J. Hazard. Mater. B* 128 (2006) 53–59.

[333] I.F. Poulsen, H.B. Hansen, Soil sorption of nickel in presence of citrate and arginine, *Water Air Soil Poll.* 120 (2000) 249–259.

[334] R.I. Bickley, H. G. M. Edwards, R. Gustar, S. J. Rose, A vibrational spectroscopic study of nickel(II) citrate Ni<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> and its aqueous solution, *J. Mol. Struct.* 246 (1991) 217–228.

[335] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal–citric acid complexes, *J. Hazard. Mater.* 155 (2008) 424–432.

[336] A.J. Francis, C.J. Dodge, J.B. Gillow, Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility, *Nature* 356 (1992) 140–142.

[337] T. Strathmann, S.C.B. Myneni, Speciation of aqueous Ni(II)-carboxylate and Ni(II)-fulvic acid solutions: Combined ATR-FTIR and XAFS analysis, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 68 (2004) 3441–3458.

[338] D.D. Perrin, S.L. Gunnar. *Stability constants of metal-ion complexes, part B: organic ligands.* Oxford: Pergamon Press (1979) 1263 p.

[339] J.C. Echeveirra, M.T. Morera, C. Mazkarian, J.J. Garrido, Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments, *Environ. Pollut.* 101 (1998) 275–284.

[340] N.U. Yamaguchi, A.C. Scheinost, D.L. Sparks, Surface-Induced Nickel Hydroxide Precipitation in the Presence of Citrate and Salicylate, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 729–736.

[341] H. Marcussen, P.E. Holm, B.W. Strobel, H.Chr.B. Hansen, Nickel Sorption to Goethite and Montmorillonite in Presence of Citrate, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 1122–1127.

[342] S. Nigam, K.C. Barick, D. Bahadur, Development of citrate-stabilized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Conjugation and release of doxorubicin for therapeutic applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 237–243.

## BIOGRAFIJA

**Slavko Smiljanić**, rođen je 29.09.1973. god. u Loznici. Osnovnu školu završio je u Malom Zvorniku, a srednju u Zvorniku. Tehnološki fakultetu u Zvorniku, Univerziteta u Istočnom Sarajevu, uspešno je završio 2000. god. sa prosečnom ocenom 8,41 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Po završetku studija radio je u privredi. Postdiplomske studije završio je na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu (smer „Inženjerstvo zaštite životne sredine“) sa prosečnom ocenom 9,88. Magistarsku tezu odbranio je 2008. godine, čime je stekao akademsko zvanje magistar tehničkih nauka.

Od 2003. godine zaposlen je na Tehnološkom fakultetu u Zvorniku, kao asistent na predmetima: „Analiza загађивача тла, воде и ваздуха“ и „Технологија воде“. Након магистрирања бира је у звање вишег асистента за ужу научну област „Еколошко инжењерство“.

Osim angažovanosti u izvođenju nastave, učestvovao je kao saradnik u izradi više studija i elaborata, kao i nekoliko projekata koji su realizovani od strane Tehnološkog fakulteta Zvornik. Autor je i koautor nekoliko naučnih i stručnih radova, a uradio je i nekoliko recenzija za radove objavljene u međunarodnim časopisima.

Oženjen je, otac dva deteta.

### Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Славко Смиљанић \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

“Проучавање третмана, физичко-хемијских својстава црвеног муља и параметара сорпције на ефикасност уклањања јона никла из водених раствора”.

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 10.12.2012

Смиљанић С

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Славко Смиљанић

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада “Проучавање третмана, физичко-хемијских својстава црвеног муља и параметара сорпције на ефикасност уклањања јона никла из водених раствора”.

Ментор Проф. Др Душан Антоновић

Потписани Славко Смиљанић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 10.12.2012

Смиљанић С

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

“Проучавање третмана, физичко-хемијских својстава црвеног муља и параметара сорпције на ефикасност уклањања јона никла из водених раствора”.

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 10.12.2012

Смиљанић С