

Slavko Smiljanić^{1*}, Gordana Ostojić²,
Ljubica Vasiljević¹

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik,
Zvornik, Republika Srpska, ²Fabrika glinice „Alumina“ Zvornik,
Zvornik, Republika Srpska

Pregledni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.766.4.016

doi: 10.5937/ZasMat1704515S



Zastita Materijala 58 (4)

515 - 529 (2017)

Uticaj hemijskog i mineraloškog sastava crvenog mulja na parametre alkaliteta

IZVOD

Crveni mulj je visokoalkalna koloidna suspenzija, zaostala nakon prerade boksita u glinicu po Bayer-ovom postupku. Uprkos višestrukom ispiranju crveni mulj zaževa snažan alkalitet, usled prisustva zaostale baze i čitavog niza alkalnih minerala. U ovom radu se razmatraju aspekti Bayer-ovog procesa koji utiču na alkalitet mulja, mehanizmi i hemizmi koji ga uslovljavaju, te parametri koji služe za njegovo kvantifikovanje.

U crvenom mulju pojavljuje se veliki broj minerala. Deo minerala vodi poreklo iz boksita, a ostali minerali su sintetisani usled delovanja procesnih uslova na boksit. Ovi novonastali minerali značajno doprinose alkalitetu crvenog mulja, a posebno desilikacioni produkti. Alkalitet crvenog mulja najlakše je posmatrati preko pH vrednosti. pH crvenog mulja je uglavnom u rasponu 10.5 – 12.5, i snažno je puferovana zbog prisustva više alkalnih minerala (hidroksidi, karbonati, aluminati i aluminosilikati) i njihovog dugoročnog rastvaranja. Prisustvo više puferujućih materija u mulju, izaziva kompleksno ponašanje mulja pri neutralizaciji kiselinama. Pored rastvaranja minerala nosioca alkalnih anjona, alkalitetu doprinose i reakcije izmene alkalnih anjona koje se dešavaju na površini metalnih oksida. Alkalni minerali uglavnom su nerastvorni ili slabo rastvorni u vodi, a rastvaraju se u mineralnim kiselinama. Zbog toga je alkalitet iz crvenog mulja vrlo teško ukloniti ispiranjem vodom. Tretman mulja mineralnim kiselinama, CO₂, i gipsom, kao i odležavanje mulja na jalovištima dovode do sniženja alkaliteta.

Konačno, alkalitet crvenog mulja predstavlja nepoželjno svojstvo sa širokim spektrom uticaja i potrebno ga je ukloniti. Poznavanje mehanizama neutralizacije i rastvaranja, može doprineti efikasnosti neutralizacije i pronalaženju novih postupaka, kao i različitih primena neutralisanog mulja.

Ključne riječi: crveni mulj, alkalitet, hemijski i mineraloški sastav, desilikacioni produkti, pH, neutralizacioni kapacitet, natrijum, puferovanje, rastvaranje.

1. UVOD

Zbog raznovrsnih mogućnosti upotrebe aluminijuma, njegova proizvodnja se i dalje uvećava. Glinica, odnosno bezvodni aluminijum trioksid Al₂O₃, predstavlja glavni perkursor za dobijanje aluminijuma. Za proizvodnju glinice uglavnom se koriste boksitne rude. Danas postoji nekoliko postupaka za proizvodnju glinice iz boksita, od kojih najširu primenu u industrijskoj proizvodnji zauzima Bayer-ov postupak [1,2]. Ostatak luženja, nakon prerade boksita, uobičajeno se naziva crveni mulj (*eng.* „red mud“) ili boksitni ostatak (*eng.* „bauxite residue“). Crveni mulj je visokoalkalna tiksotropna suspenzija tamno crvene boje.

Hemijska i fizička svojstva crvenog mulja zavise od svojstava boksita i uticaja Bayer-ovog procesa na njega [3]. Procenjuje se da je u 2016. godini, produkcija crvenog mulja premašila 120 miliona tona, i da je ukupna količina deponovanog mulja na globalnom nivou dostigla količinu od 3 milijarde tona [3,4]. Kako potražnja za glinicom u svetu raste, to se može očekivati i porast produkcije crvenog mulja.

S obzirom na značajnu količinu crvenog mulja, koja se svake godine deponuje u životnu sredinu, te na njegov sastav i svojstva, crveni mulj je prepoznat kao ozbiljan ekološki problem. Iako crveni mulj može izazvati više negativnih uticaja, glavna opasnost proizilazi od njegovog visokog alkaliteta i mogućeg izluživanja teških metala [5-7]. Alkalitet u rastvoru se procenjuje na oko 30 g CaCO₃/kg mulja. Sa druge strane ovaj materijal može predstavljati polaznu sirovinu za rasnovrsne upotrebe [4,8-11]. Ipak, do danas nije realizovana

*Autor za korespondenciju: Slavko Smiljanić

E-mail: slavkosm@gmail.com

Rad primljen: 07. 08. 2017.

Rad prihvaćen: 29. 08. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

velika upotreba crvenog mulja, te se on i dalje najradije odlaže u životnu sredinu. Savremeno deponovanje ne daje rešenje za milijarde tona deponovanog mulja, već obezbeđuje da deponovani mulj ne izazove štetu okolnom ekosistemu, ili umanju lepotu pejzaža, tako da rizik od njegovog odalganja dugoročno i dalje ostaje prisutan. Prvi korak u eliminaciji potencijalnog rizika od deponovanog crvenog mulja je smanjenje njegovog alkaliteta

Alkalitet crvenog mulja predstavlja vrlo ozbiljan problem, kako pri eventualnim aplikacijama, tako i pri odlaganju. Svaka tona suvog crvenog mulja sadrži značajan alkalitet u količini od 5-20 gL⁻¹ sode (izražen kao Na₂CO₃). Ovo može prouzrokovati niz sekundarnih problema, kao što su izluživanje toksičnih metala, pukotine glinenih zaptivnih masa na mestu deponovanja, stvaranje alkalne prašine i sprečavanje rasta biljaka [12-14]. Visok alkalitet je primarni razlog koji bi mogao uticati da se crveni mulj klasifikuje kao opasan materijal. Da bi se smanjile negativne posledice koje izaziva ovaj materijal predlažu se različite tehnike neutralizacije [15]. Neutralizacione tehnike imaju za cilj smanjenje alkaliteta crvenog mulja, što sa sobom donosi izvesne benefite. Pošto je alkalitet crvenog mulja dugoročno održiv, da bi se mulj uspešno neutralisao potrebno je poznavati uzroke nastanka i mehanizme održavanja alkaliteta. Da bi se shvatili uzroci visokog alkaliteta crvenog mulja potrebno je poznavati hemijski i mineraloški sastav mulje, te hemizme i reakcione mehanizme koji se u njemu odvi-

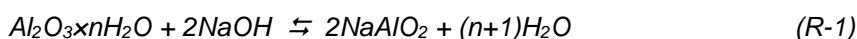
jaju. Cilj ovog rada je analiza faktora koji uslovljavaju visok alkalitet crvenog mulja i njegova puferska svojstva, te razmatranje najznačajnijih kvantitativnih parametara alkaliteta. Razumevanje hemizama koji uslovljavaju dugoročno visok alkalitet crvenog mulja značajno je za pravilno upravljanje istim i eventualnu valorizaciju.

2. UTICAJ BAYER-OVOG PROCESA NA SVOJSTVA CRVENOG MULJA

Pošto je Bayer-pv proces dominantna tehnologija u proizvodnji glinice (ovim postupkom se proizvodi preko 95 % globalno proizvedene glinice), to se crveni mulj uglavnom povezuje sa ovim procesom. Ovaj proces se uglavnom primenjuje za preradu bemitnog i gipsitnog boksita. Kako hemijska i fizička svojstva crvenog mulja zavise od prirode boksita i uticaja Bayer-ovog procesa na njega, da bismo razumeli prirodu crvenog mulja, korisno je ukratko sumirati Bayer-ov proces uključujući odgovarajuće inpute.

Sušтина Bayer-ovog postupka svodi se na tretiranje polazne sirovine koncentrovanim rastvorom NaOH (na povišenoj temperaturi i pritisku u autoklavima), u cilju prevođenja aluminijuma iz aluminijum-oksida u natrijum-aluminat, koji je rastvaran u vodi. Uprošćena šema Bayer-ovog procesa prikazana je na slici 1. Uslovi digestije (prvenstveno temperatura, pritisak i koncentracija NaOH) su zavisni od prirode boksita, naročito mineraloškog oblika sadržane glinice [16].

Bayerov postupak je zatvoreni ciklus u odnosu na cirkulaciju rastvora, čija je suština u odigravanju procesa koji karakteriše povratna reakcija:

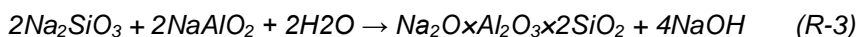


Hidratisani aluminijumov oksid + NaOH \rightleftharpoons Rastvor natrijum-aluminata

Pod uslovima u kojima se izvodi luženje boksita, kaustična soda takođe rastvara silicijum dioksid iz minerala gline koji sadrže silikate (kao što je kaolinit). Rastvoreni silikati često reaguju sa natrijum aluminatom u rastvoru i formiraju silikatne minerale kao što je sodalit (Na₄Si₃Al₃O₁₂Cl).



Rastvaranje silicijum dioksida iz kaolinita dovodi do značajnog gubitka kaustične sode, ali kvarc je mnogo manje reaktivan pod ovim uslovima



Neophodno je da rastvaranje prezasiti rastvor do tačke gde formirani sodalit deluje kao klica precipitacije viška sodalita. Nađeno je da brzina precipitacije raste sa temperaturom, ali kod temperature luženja gipsita, t.j. 130-150°C, brzina je vrlo spora. Zato, je neophodno držati materijal na temperaturi digestije dosta dugo da se dozvoli

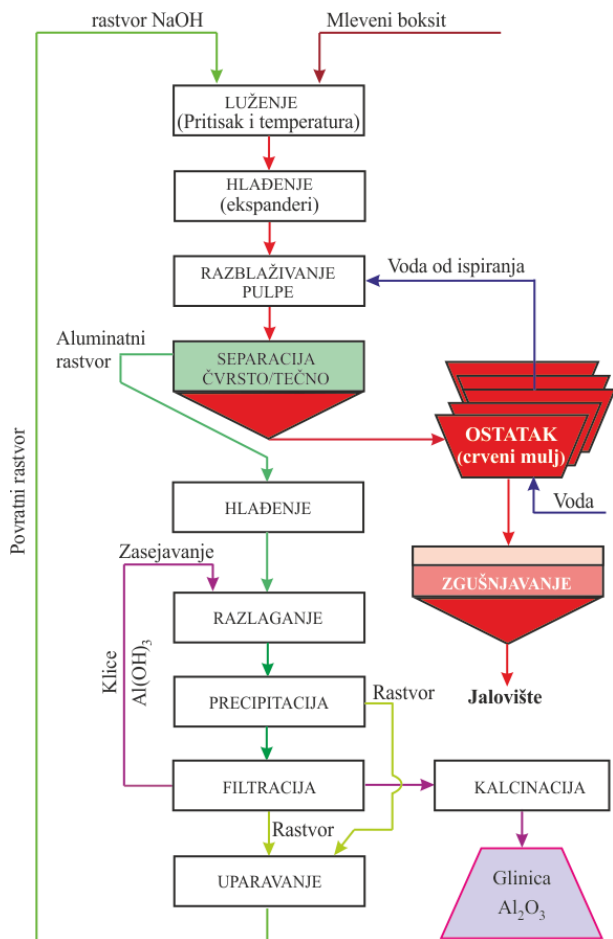
Rastvor natrijum silikata može kontaminirati glicu. Zato je neophodno redukovati prisustvo silicijum dioksida pre luženja boksita. Ovaj proces se uopšteno sprovodi tokom ili pre digestije i uključuje rastvaranje kaolinita pod uslovima ograničenog rastvaranja gipsita:

i prelazi u crveni mulj. Desilikacija se dalje odigrava precipitacijom novoformiranog minerala sodalita [1,2]:

precipitacija silike. Proizvod reakcije (R-3) je poznat kao kombinovana soda i on dugo može doprinosti alkalitetu i puferskim svojstvima deponovanog crvenog mulja.

Najviše proizvođača glinice dodaje kreč u nekoj od faza procesa, i kreč formira nekoliko jedinjenja koja završe u crvenom mulju [17]. Ca(OH)₂

favorizuje formiranje hidrogrosulara, trikalcijum aluminata (TCA), koji se u prisustvu SiO_4 transformišu pomoću izmene 4OH^- jona za jedan SiO_4^{4-} . Kao što se vidi ovi minerali takođe doprinose uklanjanju silicijuma iz rastvora, ali istovremeno otpuštaju OH^- jone u rastvor i tako povećavaju aklalitet rastvora. Obim ovih reakcija zamena je ograničen. U pred-desilikaciji gašeni kreč ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se može dodati pre procesa digestije da formira kankrinit umesto sodalita.



Slika 1. Uprošćena šema osnovnih operacija Bayer-ovog procesa

Figure 1: Simplified schematic of Bayer process

Desilikacioni proizvodi (*eng.* desilication products - DSPs) sodalit i kankrinit su podkategorija šire grupe Bayer-ovih procesnih materija (*eng.* Bayer process characteristic solids - BPCSs) koje se odlažu sa crvenim muljem i daju značajan alkalitet crvenom mulju, koji se manifestuje i preko značajnog neutralizacionog kapaciteta.

Nakon luženja pulpa se prvo hladi u ekspanderima, a potom razblažuje vodom od ispiranja crvenog mulja. Razblažena pulpa upućuje se na odvajanje crvenog mulja od aluminatnog rastvora. Upravljanje crvenim muljem počinje u trenutku razdvajanja aluminatnog rastvora (bogatog sa

$\text{NaAl}(\text{OH})_4^-$) od čvrstog ostatka preostalog nakon luženja (slika 1). Proces separacije obično se dešava u taložniku/zgušnjivaču, uz pomoć flokulanata, a povremeno u dekanteru pod pritiskom. Da bi se pospešio proces separacije i sprečila kontaminacija rastvora, dodaju se različiti flokulanti i aditivi. Za optimizaciju razdvajanja čvrsto-tečno se koriste flokulanti kao što su poliakrilati i poliamidi. Drugi aditivi kao što su oksidi železa, MgSO_4 , apatitne materije i ponekada gašeni kreč mogu da se koriste za posebne namene. Materije generisane iz ovih reakcija, na primer kalcit (CaCO_3), tri-kalcijum aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), vevelit ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i/ili apatit ($\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{OH})_2$) postaju sastavni deo crvenog mulja.

Nakon odvajanja aluminatnog rastvora od čvrstog ostatka, aluminatni rastvor se podvrgava procesu razlaganja sa izdvajanjem čvrstog aluminijum-hidroksida uz regeneraciju baze. Rastvor sa regenerisanom bazom se vraća u proces, dok se aluminijum-hidroksid prevodi na protiv-strujno pranje i dekantiranje u zgušnjivačima sa kosim dnom, gde se ispira u nekoliko faza. Crveni mulj se nakon ispiranja obično filtrira ili tretira u finalnom zgušnjivaču konusnog tipa ili super-zgušnjivaču, da bi se povećao sadržaj čvrste materije pre nego što se transportuje na jalovište. Da bi se poboljšala filtracija često se dodaje kreč. Svaki dodatak Ca kao pomoć filtraciji prouzrokuje dalji nastanak Ca-nosivih minerala koji zaoštaju u mulju, uključujući: CaCO_3 , TCA, kankrinit i hidrokalumit. Dodatno prisustvo kalcita dolazi iz procesa kaustifikacije pri čemu dolazi do zamene karbonatnih jona sa hidroksid jonima iz rastvora i do precipitacije formiranog kalcijum karbonata (kalcita) [1-3,14,18]:



Reciklirani NaOH se potom vraća u Bayer-ov proces.

Čak i posle ponovljenih pranja, crveni mulj je i dalje snažno alkalni, jer je dosta alkaliteta u formi različitih sporo rastvarajivih čvrstih faza. Neke rafinerije praktikuju dodavanje različitih neutralizacionih sredstava pre odlaganja, tako da je u tom slučaju crveni mulj delimično neutralisan.

Pored navedenih osnovnih procesa, Bayer-ov postupak sadrži i niz drugih operacija. Ipak, od njegovog nastanka pa sve do danas suština procesa nije izmenjena.

3. FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA CRVENOG MULJA

Crveni mulj je sitnozrni, heterogeni, snažno alkalni materijal, sa raznosvrnim mineraloškim i hemijskim sastavom, koji pokazuje tiksotropna svojstva. Odlikuju ga visoka pH vrednost, visok sadržaj soli i visoka električna provodljivost (EC) (prven-

stveno zbog jona natrijuma - Na⁺), i kompaktne čestice (visoka gustina). Sadržaj čvrste materije u crvenom mulju kreće se od 20–80 mas. %, zavisno od postupka odlaganja, a u proseku sadrži oko 70 mas.% kristalne faze i 30 mas.% amorfne faze [14].

Prilikom upravljanja crvenim muljem moraju se poznavati njegova fizičko-hemijska svojstva. Tipične vrednosti za fizičko-hemijska svojstva crvenog mulja su navedene u tabeli 1 [14]. Da bi se smanjio negativan uticaj crvenog mulja, potrebno je njegova svojstva korigovati na prihvatljiv nivo.

Tabela 1. Fizičko-hemijska svojstva (prosek i opseg) sirovog crvenog mulja [14]

Table 1. Main of chemical and physical characteristics (average and range) of raw red mud [14]

Svojstvo	Prosek	Std	Max	Min	n	Ciljna vrednost	Jedinica
pH	11,3	1,0	12,8	9,2	44	5,6 – 8,9	–
EC	7,4	6,0	28,4	1,4	46	4	mS·cm ⁻¹
[Na ⁺]	101,4	81,6	225,8	8,9	9	< 7	mmol·L ⁻¹
SAR	307,2	233,1	673	31,5	10	< 7	–
ESP	68,9	19,6	91	32,1	10	< 9,5	–
ANC, (pH 7,0)	0,94	0,3	1,64	0,68	13	-	
ANC, (pH 5,5)	4,56	-	-	-	1	-	
Gustina	2,5	0,7	3,5	1,6	13	< 1,6	g·mL ⁻³
SSA	32,7	12,2	58,0	10,1	30	-	m ² ·g ⁻¹

std = standardna devijacija populacije (n).

n = veličina populacije iz koje je izračunat prosek.

[Na⁺] = Koncentracija Na⁺ u rastvoru izražena kao mmol naelektrisanja po litru (mmol·L⁻¹).

SAR= Step en adsorpcije natrijuma, ESP = Procenat izmenjivog natrijuma.

ANC (pH=7,0) = Neutralizacioni kapacitet normalizovan na masu crvenog mulja do pH 7 korišćenjem jake kiseline.

ANC (pH=5,5) = Neutralizacioni kapacitet normalizovan na masu crvenog mulja do pH 5,5 korišćenjem jake kiseline.

Gustina = Gustina suve materije (zapreminska gustina).

SSA = Specifična površina (m²·g⁻¹).

std = standard deviation of the population (n).

n = population size from which the average and std were calculated.

[Na⁺] = concentration of Na⁺ in solution expressed as mmol of charge per litre (mmol·L⁻¹).

SAR=sodium adsorption ratio, ESP = exchangeable sodium percentage.

ANC (pH=7.0) is acid neutralization capacity normalized to the weight of the residue to a pH endpoint of 7.0 using a strong acid.

ANC (pH=5.5) is acid neutralization capacity normalized to the weight of the residue to a pH endpoint of 5.5 using a strong acid.

SSA = specific surface area with units of m²·g⁻¹.

Hemijske karakteristike crvenog mulja i njegovog rastvora, uključujući pH, sadržaj Ca, Mg i Na i samim tim količina rezidualnog natrijuma (*eng.* residual sodium carbonate - RSC), koeficijent adsorpcije natrijuma (*eng.* sodium adsorption ratio - SAR) i step en (procenat) izmenjivog natrijuma (*eng.* exchangeable sodium percentage - ESP) variraju u zavisnosti od klase teksture, što ukazuje da metod odlaganja i starenje snažno utiču na fizičko-hemijske karakteristike deponovanih muljeva, pa i na njihov alkalitet. Pored toga, fizički parametri kao što su raspodela veličine čestica, specifična površina i gustina su značajni za razumevanje njegove reaktivnosti. Tako, specifična površina utiče na brzinu reakcije rastvaranja a gustina na

kompaktnost i time na hidrauličnu provodljivost, što takođe ima uticaj i na alkalitet.

Uprkos visokom alkalitetu i visokoj koncentraciji Na⁺ jona, crveni mulj obično ima prosečnu električnu provodljivost od 7,4 ± 6,0 mScm⁻¹ [14], što je niže od očekivanog na osnovu ukupne rastvorene supstance (*eng.* Total Dissolved Solid - TDS), tako da EC nije pogodan parametar u kvantifikovanju alkaliteta.

Kada se suspenzija osuši, ona postaje masivna i kompaktna ($\rho \approx 1,8-3,2 \text{ g mL}^{-1}$), a na njenoj površini se formira svetlo obojena prolazna skrama koja predstavlja alkalne soli [12]. Alkalitet iz procesa zaostaje u mulju uprkos višestepenom ispiranju, tako da je prisutan i dugo vremena nakon odlaganja, nezavisno od metode odlaganja.

4. HEMIJSKI I MINERALOŠKI SASTAV CRVENOG MULJA KAO UZROČNIK ALKALITETA

Crveni mulj se odlikuje raznorodnim hemijskim i mineraloškim sastavom. Osnovni elementi u crvenom mulju su: Fe, Al, Si, Ti, Na, Ca, i na njih otpada oko 90 % mase mulja. Pored ovih glavnih elemenata u mulju se može naći i veliki broj drugih elemenata, prisutnih u minornim količinama. Većina elemenata prisutna je u formi oksida i hidrosida u različitim mineralima. U crvenom mulju se može naći i preko 20 minerala. Vrsta minerala prisutnih u crvenom mulju i njihov udeo su važni za dobijanje informacija o sveukupnom alkalitetu i puferskom kapacitetu mulja. U literaturi se može

pronaći dosta informacija o hemijskom i mineraloškom sastavu crvenog mulja iz različitih rafinerija [1,3,4,8,9]. Hemijski i mineraloški sastav crvenog mulja dosta se razlikuje, što u mnogome zavisi od polaznog boksita i uslova koji vladaju pri njegovom luženju. Mnogi autori su publikovali prosečne vrednosti za sadržaj osnovnih komponenti, pri čemu se uočavaju razlike u saopštenim rezultatima. Na osnovu pregleda velikog broja literature, smatramo da su M. Gräfe i saradnici [14,19] publikovali, do sada, najtemeljnije podatke o prosečnom hemijskom i mineraloškom sastavu crvenog mulja, zasnovane na pregledu najvećeg broja literaturnih navoda. U tabelama 2 i 3 dati su prosečni opsezi za glavne elemente i minerale u crvenom mulju, respektivno [1,4,10,14,19].

Tabela 2. Tipičan opseg za glavne elemente prisutne u crvenom mulju

Table 2. Typically chemical rang for red mud for main components

Element (n)	Fe ₂ O ₃ (63)	Al ₂ O ₃ (62)	SiO ₂ (63)	TiO ₂ (61)	CaO (76)	Na ₂ O (78)	LOI (46)
Sadržaj (%)	40,9	16,3	9,6	8,8	8,6	4,5	10,0
Avg ± std [14]	± 15,6	± 6,4	± 6,7	± 4,4	± 9,4	± 3,3	± 2,8

n - broj uzorka. Avg ± std – prosek ± standardna devijacija populacije (n). LOI – gubitak žarenjem.

n = number of samples. Avg±std = average±standard deviation of the population. LOI – loss on ignition.

Table 3. Tipičan opseg za glavne minerale prisutne u crvenom mulju

Table 3. Typically mineralogical rang for red mud for main components

Mineral	Formula	Prosečan sadržaj (%) [4]
Hematit	α -Fe ₂ O ₃	10-30
Getit	α -FeOOH	10-30
Magnetit	Fe ₃ O ₄	0-8
Bemit	γ -AlOOH	0-20
Gipsit	γ -Al(OH) ₃	0-5
Diaspor	α -AlOOH	0-5
Sodalit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·[2NaOH, Na ₂ SO ₄] ¹	4-40
Kankrinit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2[CaCO ₃]·0[H ₂ O] ²	0-50
Kvarc	SiO ₂	3-20
Kaolinit	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	0-5
Rutil	TiO ₂	2-15
Anatas	TiO ₂	2-15
Perovskit	CaTi ^{IV} O ₃	0-12
Ilmenit	Ti ^{IV} Fe ^{II} O ₃	-
Kalcit	CaCO ₃	2-20
Vevelit	CaC ₂ O ₄ ³	-
TCA	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	-
Hidrokalumit	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ ·6H ₂ O	-
Davsonit	NaAl(OH) ₂ ·CO ₃	0-50

Ostali:		
Ilit – (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,H ₂ O]		-
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂ ,	0-15
Spinel	MgAl ₂ O ₄ ,	-
i drugi.		

¹Sodalit može biti hidratisan sa 0 – 6 molekula vode.

²Kankrinit može biti hidratisan sa 0 – 2 molekula vode u zavisnosti od prisutnih jona u jonskoj rešetci: 0 za 2×CaCO₃, 1 za 2×NaOH, i 2 za Na₂SO₄.

³Vevelit je takođe poznat kao kalcijum oksalat.

Boldirani nazivi minerala, odnose se na minerale koji su sintetizovani tokom Bayer-ovog procesa.

¹Sodalite has between 0 and 6 waters of hydration

²Cancrinite has 0 to 2 waters of hydration depending on the ions in the cage: 0 for 2·CaCO₃, 1 for 2·NaOH, and 2 for Na₂SO₄.

³Whewellite is also known as calcium oxalate.

Bayer process characteristic solids (BPCSs) are identified by bold lettering.

Glavni minerali uobičajeno prisutni u crvenom ulju su: hematit (Fe₂O₃), bemit (γ -AlOOH), gipsit (Al(OH)₃), anatas, rutil (oba TiO₂), ilmenit (FeTiO₃), perovskit (CaTiO₃), kvarc (SiO₂) i različiti desilikacioni produkti. U crvenom mulju se pojavljuju minerali koji potiču iz originalnog boksita i minerali čije je prisustvo posledica delovanja Bayer-ovog procesa na prerađivani boksit – karakteristične Bayer-ove procesne materije (BPCSs). Bayer-ov proces transformiše rastvorljive filosilikate i tektosilikate minerala gline u sodalit, kankrinit, trikalcijumalu-

minat (katoit i hidrogrosular), hidro-kalumite, kalcit/aragonit i Na-karbonat. Bayer-ove procesne materije pre svega sadrže Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} , $\text{H}_3\text{SiO}_4/\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, OH^- i CO_3^{2-} jone u kristalnoj rešetki minerala kojih uglavnom nema u boksitima. BPCSs se mogu shvatiti kao minerali u čijim centrima su metalni joni (Na, Al, Ca i Ti), koje okružuju terminalne grupe - grupe za premošćavanje (kao što su O, SiO_4 i CO_3). U okviru grupe BPCSs postoji i manja podgrupa koja predstavlja desilikacione produkate (DSP) (od kojih su najpoznatiji sodaliti i kankriniti), i koji igraju značajnu ulogu u razumevanju alkaliteta crvenog mulja i hemizama rafinacije. DSP-i u crvenom mulju mogu formirati inkluzije pomešane sa NaCl, Na_2CO_3 i/ili Na_2SO_4 . Takođe, zbog Si - O - T jedinica (T = Si ili Al) DSP-i pokazuju svojstva prirodnih zeolita [8].

Sodalit je feldspatoidni mineral čija se struktura sastoji od alumosilikatne kristalne rešetke u čijim kavitacijama su prisutni natrijumovi i hloridni joni. Kada je hloridni jon odsutan formiran je hidroksisodalit, sa hidroksilnim jonom prisutnim na poziciji koju obično zauzima hloridni jon. Struktura sodalita slična je kavezu i pokazuje mnoga svojstva koja su karakteristična za zeolite, kao što su visok jonoizmenjivački kapacitet i sposobnost zadržavanja vode. Na svojoj površini sodalit zadržava neto negativno naelektrisanje koje je obično balansirano pomoću specifično izmenljivih labavo vezanih katjona okruženih molekulama H_2O .

Kada su u boksitu prisutni minerali gline (kaolinit i/ili halozit), dodatak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pomaže smanjenju formiranja (hidroksi)sodalita (koji uzrokuje značajan gubitak sode/ Na^+ iz digestionog rastvora), tako što dovodi do izvesnih transformacija koje rezultuju formiranjem kankrinita. Na ovaj način se smanjuje sadržaj SiO_4^{4-} u rastvoru, i sprečava unošenje nečistoća u glinicu.

Perovskit (CaTiO_3) i kalcit/aragonit (oba CaCO_3) su uobičajeni u crvenom mulju zbog dodatka kreča u Bayer-ov proces [20]. Hidratisani Casilikat, tri-kalcijum aluminat i hidrokalumit formirani su zbog dodavanja gašenog kreča ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) u toku luženja i kaustifikacije. Formiranje natrijum karbonata (npr. trona ili nahkolita) na površinama mulja u suvim područjima usled isparavanja tečne frakcije naglašava da je rastvor sadržavao značajnu koncentraciju Na^+ i CO_3^{2-} jona. Ovi minerali doprinose puferkom svojstvu crvenog mulja.

5. KVANTITATIVNI PARAMETRI ALKALITETA CRVENOG MULJA

U nastavku ćemo razmotriti osnovne parametre koji su povezani sa alkalitetom crvenog mulja i mogu poslužiti za njegovu kvantifikaciju. Najvažniji parametri su pH, neutralizacioni kapacitet (KNK), rezidualni Na karbonat (RNK), izmenjivi natrijum i

adsorbobovani natrijum (SAR). pH, rezidualni karbonat i udeo adsorbobanog natrijuma, su parametri rastvora, ali su zavisni od prirode čvrste materije koja je u kontaktu sa rastvorom.

5.1. pH vrednost

Visok alkalitet crvenog mulja, najupečatljivije se manifestuje u njegovoj visokoj pH vrednosti. Zbog ostali NaOH i Na_2CO_3 u rastvoru daju prosečnu pH vrednost crvenom mulju. Uobičajena pH vrednost tečne faze, iznad crvenog mulja često dostiže i do 13 pH jedinica. pH vrednost je veoma važan parametar, jer mnoge reakcije su bar delimično funkcija pH, tako da promena pH vrednosti može uticati na tok reakcije i na udeo pojedinih frakcija u rastvoru i čvrstoj fazi. Na primer, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ je prilično stabilan na $\text{pH} \approx 7,5$, međutim na $\text{pH} \approx 4,0$ i na $\text{pH} \approx 13$, on će se lako rastvoriti. Takođe većina teških metala pokazuje mobilnost u alkalnoj i kiseloj sredini.

M. Gräfe i C. Klauber, na osnovu 44 razmatrane vrednosti za pH netretiranih uzoraka crvenog mulja, navode prosečnu vrednost od $11,3 \pm 1,0$. Opseg vrednosti za netretirane muljeve koji ovi autori navode iznosi 9,7-12,8 [14]. Saopštena prosečna vrednost je niža od očekivane, a razlog za ovo leži u činjenici da su u proseku ušli i deponovani muljevi, koji su prošli bar delimičnu neutralizaciju usled atmosferskih uticaja (prvenstveno uticaji CO_2 iz vazduha i atmosferskih padavina). Muljevi koji su duže vreme odloženi imaju nižu pH vrednost, zbog delimične neutralizacije izazvane atmosferskim CO_2 [20]. Na osnovu pregleda velikog broja publikovanih radova, možemo zaključiti da je uobičajena pH vrednost suspenzije netretiranih muljeva u rasponu od 10,5 do 12,5.

Među najnižim publikovanim vrednostima za pH crvenog mulja nalaze se one izmerene za mulj tretiran kiselinama i CO_2 , a potom gipsom [15,21-25]. pH vrednosti ovako tretiranih muljeva su uglavnom u rasponu 7-8. Pri tretmanu mineralnim kiselinama postiže se redukcija alkaliteta od 35-40 % u odnosu na saržaj sode prisutne u mulju [15]. Količina kiseline ima veći uticaj na redukciju pH nego vrsta kiseline. Takođe duže vreme propuštanja CO_2 kroz suspenziju crvenog mulja doprinosi značajnijem sniženju pH vrednosti. Pored navedenih neutralizacionih agenasa, za neutralizaciju mulja se uspešno mogu primetiti i morska voda [26,27] i kisele rudničke vode [28]. Crveni muljevi neutralisani kiselinama imaju nižu EC, u poređenju sa muljevima tretiranim na druge načine. Ovo ukazuje na činjenicu da je neutralizacija kiselinama delotvornija sa aspekta redukcije ukupnog alkaliteta. Razlog za ovo je u rastvaranju čvrstih alkalnih minerala koji puferuju pH mulja.

Postoji dosta publikacija koje su pokazale da starost mulja utiče na njegovu pH. Tako na primer, za sirovi mulj iz rafinerije Zhengzhou Aluminium Ltd (Kina) saopštena je pH vrednost od 11,58, dok su muljevi stari 5 i 10 godina imali vrednosti od 10,6 i 9,6, respektivno [20]. Sirovi mulj iz rafinerije Kwinana, koja prerađuje boksite iz regiona Darling Range (Australija), imao je $pH \approx 11,5$. Dodatak gipsa ovom mulju u količini od 10 mas.% nije doveo do značajnijeg pada pH ($pH \approx 11,4$), ali je nakon 4 godine pH ovog mulja opao na $\approx 10,7$ [29].

5.2. Neutralizacioni kapacitet

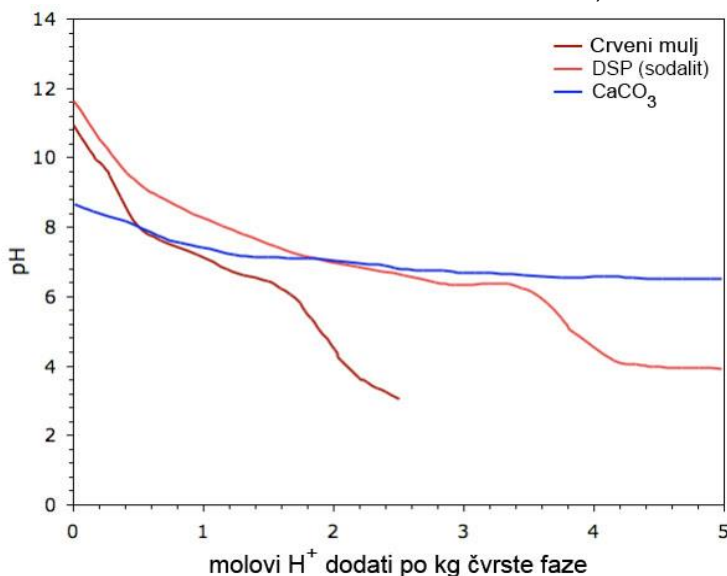
Mnoga istraživanja su pokazala da crveni mulj ima sposobnost da neutrališe kiseline [30,31], kao i da se uspešno može koristiti za neutralizaciju kiselih otpadnih i procednih voda iz rudnika [32,33]. Kiselinski tretman crvenog mulja izazva promene fizičko-hemijskih svojstava mulja. Neutralizacija kiselinama može izazvati uklanjanje alkalnih metala i drugih kiselinsko rastvorljivih soli, promenu specifične površine crvenog mulja i dr. [34].

Količina kiseline koju crveni mulj može da neutrališe izražava se pomoću kapaciteta neutralizacije kiseline - KNK (*eng.* acid neutralization capacity - ANC). Neutralizacioni kapacitet je mera količine mineralne kiseline potrebne da se postigne specifična finalna pH vrednost (tabela 2) [20,29, 30,35].

Prosečan neutralizacioni kapacitet crvenog mulja do $pH = 7,0$ je oko $1 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$ mulja, dok je za neutralizaciju do $pH = 5,5$ potrebna veća količina kiseline ($\approx 5 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$).

Na slici 2. prikazane su KNK krive do $pH = 7,0$, za crveni mulj iz rafinerije Pinjarra (Alcoa, Zapadna Australija), desilikacioni proizvoda (verovatno soadalit) i kalcit. Procenjeni neutralizacioni kapaciteti su oko 1,2 za crveni mulj, $2,6 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$ za DSP, dok je kalcit puferovao pH na 7 već pri $1,6 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$ i ostao na toj vrednosti nezavisno od dalje količine dodate kiseline, čak i pri $5 \text{ mol H}^+ \text{ kg}^{-1}$ [29]. Pokazano je da DSP-i pokazuju najveći kapacitet puferovanja kod $pH = 7$ i strmu (oštru) fleksiju tačke u blizini $pH = 5$ kada je rastvoren i poslednji od prisutnih DSP-a [29]. Ovaj rezultat je u skladu sa zapažanjima o slabljenju XRD pikova desilikacionih proizvoda (kankrinita i sodalita) pri tretmanu mulja kiselinama i njihovom potpunom nestanku sa padom pH, izazvanim dodatkom koncentrovanije kiseline [36-38]. Sa druge strane višestruko ispiranje sirovog crvenog mulja, nije dovelo do smanjenja intenziteta XRD pikova ni sodalita ni kalcita [39].

Čisti kalcit i DSP su pokazali da imaju viši puferki kapacitet nego crveni mulj, stim da je KNK kalcijuma znatno veći. Nijedna karakteristika crvenog mulja nije mogla biti iskorišćena za precizno predviđanje neutralizacionog kapaciteta, zbog nekoliko varijabilnih sastojaka (npr. slobodna kausitika, sodalit, kalcit).



Slika 2. Kriva neutralizacionog kapaciteta za crveni mulj, desilikacioni proizvod i kalcit [19] na osnovu podataka iz [29]

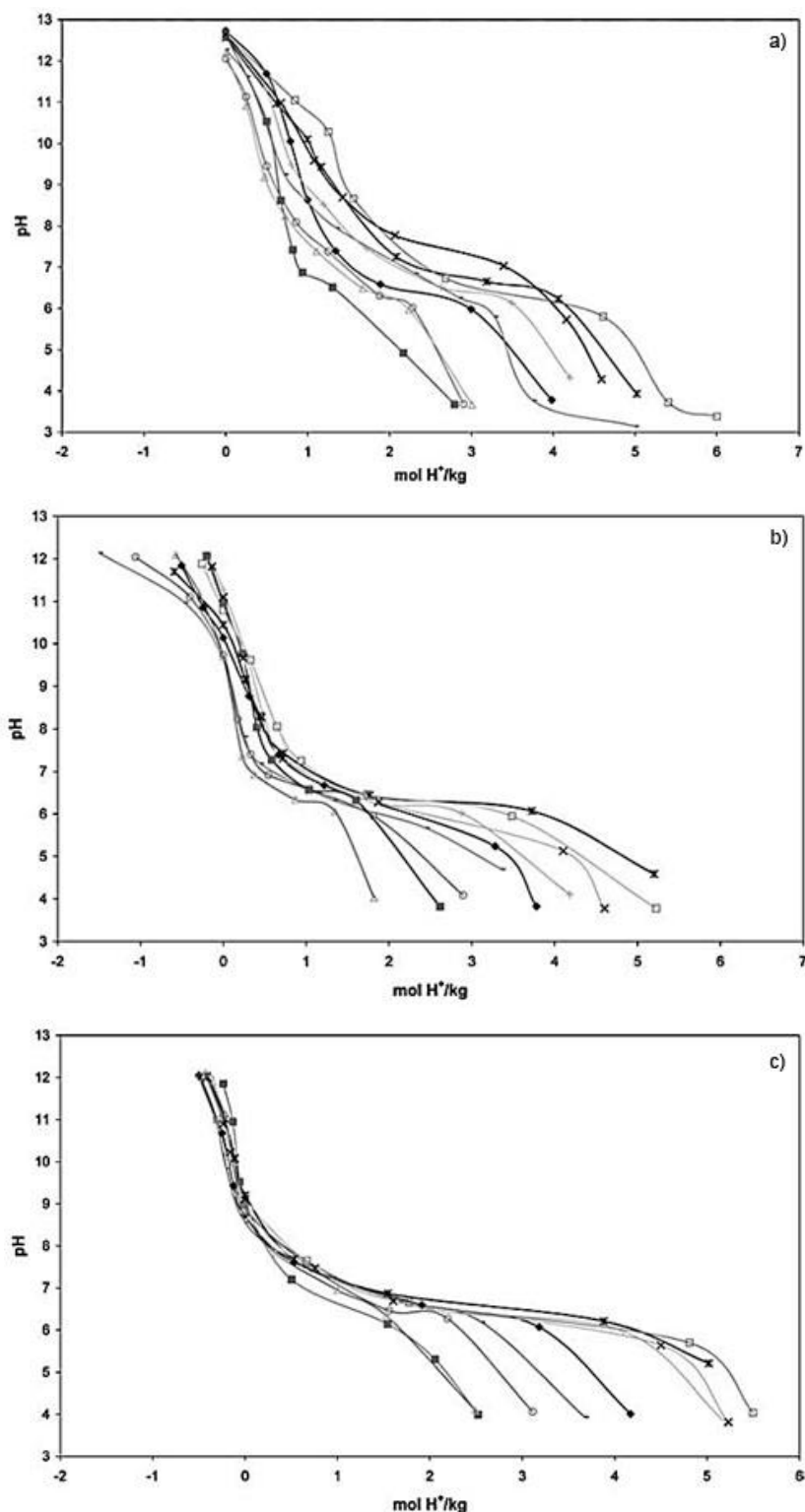
Figure 2. Acid neutralization capacity curves of red mud, desilification product and calcite [19], redrawn from [29]

Carter i saradnici Proučavali su neutralizacione kapacite netretiranih i tretiranih crvenih muljeva iz devet različitih Alcoa rafinerija (Australija) (slika 3.

a, b i c) [35]. Od tretmana su primenjeni neutralizacija pomoću CO_2 i morskom vodom. Pufer krive netretiranih muljeva pokazuju višestruku fleksiju,

ukazujući na to da nekoliko materija puferuje pH. Nagib i fleksija tački na KNK krivama sugerirše potpuno rastvaranje minerala i novu fazu za koju

se pretpostavlja da ima ulogu puferovanja. Dužina platoa zavisi od količine prisutnog pufera.



Slika 3. Krive neutralizacionog kapaciteta (KNK) za netretirane uzorke crvenog mulja (a), karbonizovane uzorke (b) i uzorke neutralizovane morskom vodom (c), iz različitih rafinerija [35]

Figure 3. Acid neutralization capacity (ANC) curves for untreated red mud samples (a), carbonated samples (b), and seawater neutralized samples (c), from various refinery [35]

Na osnovu slike 3. uočljivo je da se neutralizacioni kapaciteti uzoraka crvenog mulja prilično razlikuju, u zavisnosti od rafinerije iz koje potiče mulj i od tipa tretmana koji je primenjen. Neutralizacija u svakom slučaju snižava prvobitni pH (netretiranog) crvenog mulja, i smanjuje udeo materija koje doprinose neutralizacionom kapacitetu. Postoje indicije da je KNK zavisn od operacionih uslova u rafineriji, posebno onih vezanih za ispiranje i kaustifikaciju (Reakcija R-4). Neutralizacija morskom vodom, posebno, i karbonizacija crvenog mulja smanjuju varijabilnost u KNK do pH \approx 6 (krive su bliže jedan drugoj).

Neutralizacioni kapacitet mulja može biti koristan parameter prilikom razmatranja procene dugoročnog izluživanja. Koristeći geohemijske modele moguće je utvrditi faze koje kontrolišu izluživanje i tako kontrolisati i suzbijati izluživanje kako bi se pospešilo upravljanje crvenim muljem.

KNK netretiranih muljeva do pH = 7 je u rasponu od 1 do 3,5 mol H⁺ kg⁻¹ crvenog mulja [35], što je za pojedine muljeve veće od KNK (do pH = 7) koji je prethodno izmerio Snars sa saradnicima (1,2 mol H⁺ kg⁻¹) za crvene muljeve sličnog porekla [29]. Objašnjenje može biti povezano sa različitim vremenom uravnotežavanja crvenog mulja posle svakog dodatka kiseline. Na ovaj zaključak upućuje istraživanje koje su obavili Thornber i Hughes [40]. Oni su pokazali da je pod uslovima dobrog mešanja, tako da reakcije nisu bile ograničene difuzijom, reakcija neutralizacije u rastvoru trenutna, dok su reakcije neutralizacije povezane za čvrstom materijom bile ograničene brzinom rastvaranja čvrste faze. Dalje, pokazali su da se promene u pH vrednosti značajno povećala, kako je ravnotežni period varirao od 1 minuta do 5 dana, i da je oblik pufer krive takođe bio veoma zavisn od ravnotežnog vremena. KNK do pH = 7 je porastao sa oko 0,2 mol H⁺ kg⁻¹ čvrste materije za ravnotežno vreme od 1 minut na 1 mol H⁺ kg⁻¹ čvrste materije za ravnotežno vreme od 5 dana [40]. Ovi rezultati su u skladu sa zapažanjima Liu-a i saradnika, koji su primetili da su KNK vrednosti više pri dužem ekvilibracionom vremenu [20]. Autori su odredili KNK do pH = 5,5, za netretirane muljeve, tako što su dopuštali svakom alikvotu kiseline da prvo dođe u ravnotežu tokom 24-časa, a kasnije tokom nekoliko dana, pre dodavanja dodatne kiseline. Za neutralizaciju su korišćene HCl i H₂SO₄. Eksperiment je prekinut nakon 780 dana i 367 koraka titracije i procenjen je KNK (do pH = 5,5) od 10 mol H⁺ kg⁻¹. Ovako visoka vrednost KNK je rezultat činjenice da se radi o crvenom mulju dobijenom kombinovanom Bayer-ovim procesom i kalcinacijom boksita (BPBCRM), koji se značajno razlikuje od crvenog mulja iz čistog Bayer-ovog procesa. Vrsta kiseline za neutralizaciju nije mnogo uticala na oblik KNK

krivih. Uopšteno, ANC svežeg crvenog mulja je bio malo viši nego onaj starog crvenog mulja. Ovo je pripisivano delomičnom uklanjanju NaOH u starom crvenom mulju zbog izluživanja tokom padnja kiše. Iz ovih eksperimenata vidi se da je process neutralizacije mulja veoma dugotrajan, iako su reakcije neutralizacije u biti brze. Razlog za ovo je u dugoročnom izluživanju alkalnih jona iz alkalnih minerala. Pokazano je i da je natrijum dominirao među rastvorenim katjonima, i da se koncentracija rastvorenog Na smanjila sa povećanjem trajanja vremena skladištenja kao rezultat izluživanja, što je imalo za posledicu snižavanje alkaliteta i neutralizacionog kapaciteta deponovanih muljeva u odnosu na svež mulj [20].

Tretman mulja može znatno više uticati na neutralizacioni kapacitet nego način odlaganja. Tako je crveni mulj odložen metodom slaganja (Pingguo Alumina Refinery, China) imao mnogo veći neutralizacioni kapacitet nego crveni mulj odložen vlažnim metodom (Queensland Alumina Ltd Refinery, Australia), iako bi se očekivalo suprotno. Razloga za ovo je u činjenici da je mulj odložen vlažnom metodom prethodno bio neutralisan morskom vodom [31]. Visok neutralizacioni kapacitet u crvenom mulju iz rafinerije Pingguo je pripisan visokoj koncentraciji CaO i niskoj SiO₂. Pokazano je da je crveni mulj superiorniji od kreča za tretman potencijalno kiselih sulfatnih zemljišta.

Analizirani primeri pokazuju da je neutralizacija kiseline crvenim muljem regulisana pomoću kompleksnih reakcija koje zavise od uzajamnog delovanja između više čvrstih materija i tečne faze (rastvorene faze), i da se KNK krive crvenog mulja razlikuju od KNK krive čistih minerala.

5.3. Rezidualni natrijum karbonat

Karbonat u rastvoru potiče delom zbog difuzije gasovitog CO_{2(g)} u tečnu fazu, ali i zbog raspadanja organskih materija (koje su prisutne u boksitu) tokom Bayer-ovog procesa, prisutnog vezanog CO₂, i različitih organskih jedinjenja kratkog lanca (prvenstveno alifatskih dikarboksilata). Organske materije u boksitima su prisutne najčešće u količini od 0,6 – 0,7 %, i nepoželjne su jer otežavaju odvajanje i ispiranje crvenog mulja.

Koncentracija Na u crvenom mulju je obično preko 50 g kg⁻¹ mulja. Pokazano je da se Na⁺, oslobođen tokom višestrukog ispiranja odnosio na ukupan alkalitet ekstrahovan iz rastvora [30], te da su glavni izvor Na⁺ desilikacioni produkti, gde je Na⁺ izmenjiv iz kaveza DSP čestica, ali nije utvrđeno koji katjoni su zamena za Na⁺, da li je DSP bio rastvoren ili uopšte koji mehanizam je odgovoran za omogućavanje odvijanja jonske izmene.

Na osnovu rezidualnog natrijum karbonata može se delimično proceniti alkalitet rastvora crvenog

mulja. Rezidualni natrijum karbonat je kvantifikovan pomoću jednačine:

$$RNK = [HCO_3^- + CO_3^{2-}] - [Ca^{2+} + Mg^{2+}] \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (F-1)$$

gde su sve komponente izražene u (mmol·L⁻¹).

U rastvorima crvenog mulja sa prosečnim pH oko 11, RNK je efektivno jednak koncentraciji CO₃²⁻, pošto je pri ovoj pH vrednosti koncentracija HCO₃⁻ zanemarljiva, a bilo koji Ca²⁺ ili Mg²⁺ joni će postojati kao taložna vrsta (pretpostavlja se Ca i Mg karbonati). Vrednost RNK u odloženom mulju je često nekoliko stotina puta veća od ekološki prihvatljivog limita [14].

Molarne koncentracije alkalnih i zemno-alkalnih katjona u crvenom mulju obično slede niz: Na > K > Ca > Mg, pri čemu je Na dominantno rastvorljiv alkalni katjon u crvenom mulju (rastvorljivi Na je preko 75 % sumarne rastvorljivosti Na, K, Ca i Mg). Međutim, koncentracija rastvorljivog Na se značajno smanjuje tokom vremena odlaganja [20].

5.4. Stepen adsorbovanog natrijuma

Stepen adsorbovanog natrijuma (SAR) je važan parametar rastvora, zavisao od minerala sa kojima je rastvor u kontaktu, i kao takav utiče na alkalitet crvenog mulja.

$$SAR = \frac{\frac{\text{mmol}_{+Na}}{L}}{\sqrt{\left(\frac{\text{mmol}_{+Ca}}{L} + \frac{\text{mmol}_{+Mg}}{L}\right) \cdot 2}} \quad (F-2)$$

Stepen adsorbovanog natrijuma za rastvore u kontaktu sa netretiranim crvenim muljem prosečno iznosi nekoliko stotina. Morska voda i gips



Zbog izluživanja NaOH i precipitacije Ca(OH)₂, originalno (izvorno) negativno naelektrisanje [Al(OH)₆]³⁻ gubi tri OH⁻ i postaje nulto-naelektrisanje [Al(OH)₃]⁰. Ovo može delimično objasniti redukciju u kapacitetu jonske izmene.

Visoka koncentracija izmenjivog natrijuma (Na⁺) u odnosu na dvovalentne katjone, posebno Mg²⁺ i Ca²⁺, dovodi do loših strukturnih karakteristika. Zbog jednostrukog pozitivnog naelektrisanja Na⁺ i njegove visoke rastvorljivosti u vodi, Na⁺ joni ne dehidriraju tako dobro kao dvovalentni katjoni, što ukazuje na veoma stabilne hidratacione slojeve. Posledica je da čestice ne obrazuju dobro agregate i obično imaju tendenciju da u suvom stanju budu velike i u obliku kore. Iz tog razloga kako kada se Na⁺ taloži kao naholit ili tron (vrsta Na₂CO₃), to dovodi do formiranja prašine na površini deponovanog mulja [12]. Loši strukturalni uslovi na površini su na kraju takođe štetni za revegetaciju crvenog mulja.

snižavaju SAR vrednosti zbog povećanja izmenjivih Ca²⁺ i Mg²⁺ u rastvoru i smanjenja izmenjivih Na⁺ [41,42]. Stepens adsorpcije natrijuma često se koristi u poljoprivredi da opiše da li je zemljište alkalno ili ne. SAR >15 ukazuje da je zemljište alkalno.

5.5. Procenat izmenjivog natrijuma

Za razliku od stepena adsorbovanog natrijuma, vrednost izmenjivog natrijuma (ESP) aproksimira stepen katjon izmenjivih mesta na površini minerala na osnovu količine Na, Ca i Mg u rastvoru. SAR se odnosi prema procentu izmenjivog natrijuma na sledeći način:

$$0,015 SAR = ESP/(100-ESP) \quad (F-3)$$

Tako da je:

$$ESP = \frac{1,5 \times SAR}{1 + 0,015 \times SAR} \quad (F-4)$$

Prosečna ESP vrednost za crveniu mulj obično je ispod 100 i računa se na osnovu podataka iz rezidualnog rastvora. Pokazano je da su pri pH iznad 9,5, čvrste faze kalcijuma (Ca) i magnezijum (Mg) (pre svega kao karbonatni minerali: kalcit, aragonit i dolomit) umereno rastvorljive i zbog toga nisu smanjeni ni SAR ni ESP [43]. Zemljišta sa ESP > 30 su nepropusna, što znatno ograničava rast biljaka i uspostavljanje korenog sistema.

Procenat izmenjivog natrijuma se smanjuje sa porastom vremena deponovanja, verovatno zbog smanjivanja pH prouzrokovanog redukcijom negativno naelektrisanih mesta na varijabilno naelektrisanim česticama crvenog mulja [20].

6. PUFEROVANJE I ALKALITET

Puferovanje se manifestuje kao odupiranje pro-meni pH rastvora, odnosno održavanje pH vrednosti na određenom nivou. Da bi bile pufer, materije treba da budu rastvorljive u izvesnoj meri, i da imaju određen stepen prihvatanja H⁺ jona pomoću alkalnih anjona u rastvoru.

6.1. Alkalitet i pufersko svojstvo mulja

Crveni mulj ima izraženo pufersko svojstvo koje se manifestuje kroz njegovu sposobnost da održi koncentraciju alkalnih anjona u rastvoru. Ovo svojstvo je poznato kao puferski kapacitet crvenog mulja. Puferski kapacitet uslovljavaju alkalni anjoni koji su prisutni i u rastvorljivom i čvrstom obliku, dok su za kiselo/bazna svojstva čestica crvenog mulja odgovorne površinske -OH grupe.

Jednostavan eksperiment u kome je crveni mulj sekvencijalno ispiran sa H₂O, pokazao je da se masa čvrstih materija smanjila sa sekvencijalnim pranjem, ali ne i pH vrednost, niti se promenila koncentracija Na⁺, Al(OH)₄⁻, CO₃²⁻ i OH⁻ u rastvoru [30]. Ovaj 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.

Glavni alkalni anjoni u crvenom mulju koji puferuju rastvor su: OH⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻, Al(OH)₄⁻/Al(OH)_{3(aq)}, i u manjoj meri H₂SiO₄²⁻/H₃SiO₄⁻, VO₄³⁻/HVO₄²⁻ i PO₄³⁻/HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻. Ovi anjoni su proizvodi rastvaranja većine BPCSSs. Reakcije glavnih alkalnih anjona u rastvoru i konstante disocijacije su sumirane u Tabeli 4. pH vrednost između dve pKa vrednosti je puferki region za Brønsted par kiselina-baza. Tako je npr, puferka oblast za HCO₃⁻ oko pH vrednosti 8,275 (prosek od 10,2 i 6,35), a za H₃SiO₄⁻ je oko pH vrednosti 11,4. Iznad pH vrednosti 10,2 i u odsustvu viška Ca²⁺, Na₂CO₃ kontroliše koncentracije HCO₃⁻/CO₃²⁻ u rastvoru, jer alternativni kalцит (CaCO₃) je praktično nerastvorljiv. Dakle, Na₂CO₃ i druge alkalne materije koje su rastvorljivije na pH >10 puferuju pH rastvora [19]. Treba naglasiti i da Al(OH)₄⁻ precipitira brzo ispod pH vrednosti 10 formirajući gipsit.

Tabela 4. Pufer reakcije uobičajenih slabih baza u vodenom rastvoru crvenog mulja [43-45]

Table 4. Buffering reactions of common weak bases in aqueous solution of red muds [43-45]

Reakcija	Konstanta disocijacije kiseline
OH ⁻ + H ₃ O ⁺ ⇌ 2H ₂ O	pK _w = 14.0
Al(OH) ₄ ⁻ + 2H ₂ O ⇌ Al(OH) ₃ + OH ⁻	pK _{a4} ~ 10.2
CO ₃ ²⁻ + H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + OH ⁻	pK _{a2} = 10.2
HCO ₃ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₂ CO ₃ + OH ⁻	pK _{a1} = 6.35
H ₂ SiO ₄ ²⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ SiO ₄ ⁻	pK _{a2} = 12.95
H ₃ SiO ₄ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₄ SiO ₄	pK _{a1} = 9.85
PO ₄ ³⁻ + H ₂ O ⇌ HPO ₄ ²⁻ + OH ⁻	pK _{a3} = 12.35
HPO ₄ ²⁻ + H ₂ O ⇌ H ₂ PO ₄ ⁻ + OH ⁻	pK _{a2} = 7.2
H ₂ PO ₄ ⁻ + H ₂ O ⇌ H ₃ PO ₄ + OH ⁻	pK _{a1} = 2.25

Već smo istakli da dodavanje kalcijuma (u obliku gašenog kreča) pre, tokom i posle luženja, dovodi do formiranja velikog broja BPCSSs, koje daju značajan puferki kapacitet rastvorima crvenog mulja. Brojnost ovih materija u crvenom mulju zavisi od egzaktnih uslova obrade boksita.

Uklanjanje alkaliteta iz crvenog mulja komplikuje prisustvo alkalnih materija, kao što su so-

dalit i/ili kankrinit i nerastvoreni Na₂CO₃, koji između ostalog egzistiraju u kvazi-ravnoteži sa rezidualnim rastvorom.

6.2. Rastvaranje alkalnih supstanci u mulju

Da bi razumeli neutralizaciju i smanjenje koncentracije alkalnih jona (Na⁺, OH⁻, Al(OH)₄⁻, H₃SiO₄⁻/H₂SiO₄²⁻ i CO₃²⁻) u rastvoru, važno je poznavati mehanizme rastvaranja glavnih minerala koje doprinose KNK, pod datim okolnostima, a ne samo njihov oblik. Ovo je posebno značajno za Na nosive materije kao što su sodalit i kankrinit, kako njihovo rastvaranje doprinosi količini adsorbovanog natrijuma (SAR) iz rezidualnog rastvora i procentu izmenjivog natrijuma (ESP) u katjon izmenjivim kompleksima.

Puferujuća svojstva rastvora povezana sa Na⁺, Al(OH)₄⁻, CO₃²⁻ i OH⁻ jonima, nastala su zbog rastvaranja alkalnih materija, kao što su nerastvorni Na₂CO₃, alunit, sodalit i/ili kankrinit i mogu biti kvantifikovana pomoću neutralizacionog kapaciteta crvenog mulja (KNK).

Iako se za većinu Bayer-ovih procesnih materija mogu predvideti reakcije rastvaranja u vodi, tek za mali broj su poznati proizvodi rastvorljivosti. U Tabeli 5 date su reakcije rastvaranja i vrednosti proizvoda rastvorljivosti za neke poznate Bayer-ove procesne materije. Kako su u literaturi date konstante rastvaranja i proizvodi rastvorljivosti samo za mali broj BPCSSs, to ima za posledicu da se ne mogu proceniti kapaciteti puferovanja većine BPCSSs. Zaključak da BPCSSs moraju biti odgovorni za puferovanje, proizilazi na osnovu saznanja da oksidi minerala Fe, Al, Ti i Si nisu puferujući agens.

Mehanizmi i faktori koji kontrolišu brzine reakcija rastvaranja su veoma važni, jer oni određuju brzine otpuštanja jona u rastvor i prema tome vremenski okvir u kojem treba proceniti reakcije neutralizacije. Kada se uporede KNK crvenih muljeva iz literature, postaje očigledno da brzine reakcije rastvaranja minerala znatno variraju. S obzirom na veći broj DSP-a, ne iznenađuje činjenica da su saopštene različite vrednosti za njihovo rastvaranje. Wong [36] je izveo eksperimente rastvaranja mulja iz rafinerije Kwinana (Alcoa, Zapadna Australija) i pokazao da XRD pikovi natrodavina (Na₅Ca₂[Al₆Si₆O₂₄]Cl₂(OH)), desilikacionog proizvoda sličnog kankrinitu, počinju da nestaju na pH vrednost ispod 6,3. Ovo sugeruje da su desilikacioni proizvodi umereno rastvorljivi u vodi i potrebno je da budu tretirani sa mineralnim kiselinama da bi se potpuno rastvorili, što je u skladu sa Thornber i Binet's-ovom teorijom Na⁺ izmene [30], verovatno iz DSPs, kao izvora Na⁺ u rastvoru. Nasuprot tome, istraživanje koje su izveli Khaitan i sar. [50] ukazuje na to da DSP počinje rastvaranje na pH ispod 9. Različitost ovih rezultata potvrđuje značaj istraživanja mehanizama i faktora odgo-

vornih za rastvaranje čvrstih alkalnih materija primenjena neutralizacija bude efikasna u dugom prisutnih u crvenom mulju, kako bi postigli da periodu.

Tabela 5. Reakcije rastvaranja uobičajenih puferujućih materija prisutnih u crvenom mulju [44-49]

Table 5. Dissolution reactions of common buffering solids present in red mud [44-49]

Reakcije rastvaranja	Proizvod rastvarljivosti ^a
Natron-dekahidrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- + 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 1.31$
Kalcit $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 8.35-9.74$
Hidrokalumit $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \times \text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) + \text{HCO}_3^- + 7\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = \text{n/d}$
Tri-kalcium aluminat (TCA or hidrogrosular, n=0) $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{12-4n}(\text{SiO}_4)_n(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{OH}^-$	$\text{pK}_{\text{sp}} = \text{n/d}$
Hidrogrosular (0<n≤0,6 u Bayer-ovom procesu) $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_{12-4n}(\text{SiO}_4)_n(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{H}_4\text{SiO}_4 + 6-4\text{OH}^-$	$\text{pK}_{\text{sp}} = \text{n/d}$
Hidroksisodalit ^b $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \times 2\text{NaOH} + 24\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 8\text{Na}^+ + 8\text{OH}^- + 6\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{pK}_{\text{sp}} = \text{n/d}$
Kankrinit ^c $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \times 2\text{CaCO}_3 + 26\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{2+} + 8\text{OH}^- + 2\text{HCO}_3^- + 6\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{H}_4\text{SiO}_4$	$\text{pK}_{\text{sp}} = \text{n/d}$
$\text{NaAlSiO}_4(\text{s}) + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{Si}(\text{OH})_4$	-
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{s}) + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 82,57$
Piroksin $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6(\text{s}) + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{H}_4\text{SiO}_4^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 35,25$
Aragonit $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 9,97$
$\text{AlOOH}(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_{\text{sp}} = 35,09^{\text{d}}$ $\text{pK}_{\text{sp}} = 33,39^{\text{e}}$ $\text{pK}_{\text{sp}} = 33,00^{\text{f}}$ $\text{pK}_{\text{sp}} = 33,8^{\text{g}}$
$\text{AlOOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	

^a $\text{pK}_{\text{sp}} = -\log K_{\text{sp}}$, ^b U sodalitu $2 \cdot \text{OH}^-$ su zamenjeni sa $2 \cdot \text{Cl}^-$.

^c U viševitu $2 \cdot \text{CaCO}_3$ su zamenjeni pomoću $2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ i $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; u hidroksikankrinitu, $2 \cdot \text{CaCO}_3$ su zamenjeni pomoću $2 \cdot \text{NaOH}$ i $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^d – Diaspor, ^e – Bemit, ^f – Bajerit, ^g – Gipsit

^b In sodalite $2 \cdot \text{OH}^-$ are replaced by $2 \cdot \text{Cl}^-$.

^c In vishnevite, $2 \cdot \text{CaCO}_3$ are replaced by $2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ and $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; in hydroxycancrinite, $2 \cdot \text{CaCO}_3$ are replaced by $2 \cdot \text{NaOH}$ and $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

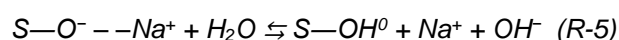
^d – Diaspor, ^e – Bemite, ^f – Bayerite, ^g – Gibbsite

Rastvorljivost BPCSs proizvoda je nepoželjna i zbog toga što glinene površine mogu da napuknu u uslovima povišenog alkaliteta, i da tako dođe do nepoželjnog curenja. Iz tog razloga, neutralisanje alkaliteta crvenog mulja je posebno značajno u slučajevima kada se prilikom mokrog odalaganja na jalovištima kao zaptivna masa koristi glina, što je čest slučaj.

6.3. Izmjena alkalnih jona na površini mulja

Pored rastvaranja minerala nosioca alkalnih anjona, moraju da budu uzete u obzir i reakcije izmene koje se dešavaju na mineralnoj površini metalnih oksida. Chvevdov i saradnici [18] su ustanovili da se deo puferskog kapaciteta crvenog mulja između pH = 6 - 9 može pripisati titraciji

površinskih hidroksilnih (-OH) grupa, kao i da je njegov kapacitet puferovanja značajno poboljšan u slučaju sorpcije poliakrilatnog flokulanata. Takođe, na pH > 10, sve mineralne površine su negativno naelektrisane pa može doći do otpuštanja elektrostatički vezanih Na^+ jona sa njihove površine, usled jonske izmene sa katjonom ili protonom:



gde je: $\text{S}-\text{O}^-$ deprotonizovao, a samim tim i negativno naelektrisano površinsko mesto na hematitu, čije naelektrisanje je kompenzovano sa Na^+ jonom. Slične reakcije izmene su moguće na ivičnim mestima drugih minerala. Kako pH vrednost tokom kisele neutralizacije pada, ukupno negativno

površinsko naelektrisanje crvenog mulja se smanjuje, i OH^- i drugi anjoni iz rastvoru postaju privučeni površinom čije površinsko naelektrisanje postaje sve više pozitivno.

7. ZAKLJUČAK

Tokom prerade boksita generiše se čitav niz materija, koji nisu izvorno prisutni u boksitu, i koji završavaju u crvenom mulju. Ove materije se nazivaju Bayer-ove procesne materije, i nastaju dejstvom sode i kreča na boksit. One poseduju izražena alkalna svojstva, i na taj način doprinose alkalitetu crvenog mulja. Posebnu podgrupu ovih materija čine desilikacioni produkti, od kojih su najpoznatiji sodalit i kankrinit. I pored regeneraciji lužine i višestrukog ispiranja, crveni mulj i dalje zadržava jak alkalitet. Visok alkalitet crvenog mulja predstavlja njegovo štetno svojstvo, koje ima negativan uticaj na njegovo odlaganju, primenu i revegetaciju jalovišta. Alkalitet crvenog mulja potiče od jona u rastvoru ali i od čvrstih alkalnih materija, i snažno je puferovan prisustvom alkalnih materija (hidroksida, karbonata, aluminata i aluminosilikata). Alkalitet u čvrstom stanju doprinosi puferskim svojstvima i visokom neutralizacionom kapacitetu mulja. Glavni alkalni anjoni u crvenom mulju koji puferuju rastvor su: OH^- , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, i u manjoj meri $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$, $\text{VO}_4^{3-}/\text{HVO}_4^{2-}$ i $\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. Ovi anjoni su proizvodi rastvaranja većine BPCSs. Iako se za većinu Bayer-ovih procesnih materija mogu predvideti reakcije rastvaranja u vodi, tek za mali broj su poznati proizvodi rastvorljivosti. Ovo predstavlja ozbiljan nedostatak u nauci, pa je razumevanje mehanizama koji koji dovode do alkaliteta još uvek nedovoljno ispitano. Samo na osnovu određenih saznanja da oksidi minerala Fe, Al, Ti i Si nisu puferujući agensi, mi zaključujemo da BPCSs moraju biti odgovorni za puferovanje. Većina BPCSs su nerastvorne ili slabo rastvorne u vodi, a rastvaraju se u mineralnim kiselinama. Pri razmatranju uzroka koji uslovljavaju visok alkalitet mulja, pored rastvaranja minerala nosioca alkalnih anjona, moraju se razmotriti i reakcije izmene koje se dešavaju na mineralnoj površini metalnih oksida.

Naelektrisanje površine pri tom igra značajnu ulogu u adsorbvanju ili otpuštanju alkalnih jona. Alkalitet crvenog mulja može se analizirati preko više parametara, kao što su: pH, neutralizacioni kapacitet, rezidualni Na-karbonat, adsorbovani Na, stepen izmenjivog natrijuma. Višestruko puferujuće materije izazivaju kompleksno neutralizaciono ponašanje mulja, a na KNK krivama se uočavaju prevoji koji nisu karakteristični za čiste materije. KNK krive takođe pokazuju da crveni mulj ima jako puferujuće dejstvo i da je njegova neutralizacija dugotrajan proces. Alkalitet iz crvenog mulja je vrlo

teško ukloniti ispiranjem vodom. Tretman mulja CO_2 , mineralnim kiselinama i gipsom dovodi do smanjenja alkaliteta. Odležavanje mulja na jalovištima takođe doprinosi smanjenju alkaliteta i njegovih posledica.

Konačno, alkalitet crvenog mulja treba da se otkloni, jer značajno utiče na deponovanje, upotrebu, neutralizaciju, brzinu taloženja, gustinu, hidrauličku provodljivost, brzinu sušenja, prašenje i druge parametre. Iz tog razloga razumevanje složenih mehanizama puferovanja i neutralizacije crvenog mulja predstavlja važnu oblast istraživanja. Razumevanje reakcija i mehanizama koji uzrokuju visok i dugoročno održiv alkalitet, može doprineti uspešnijoj neutralizaciji i pronalaženju novih postupaka, kao i različitih primena neutralisanog mulja.

Zahvalnica

Rezultati prikazani u ovom radu su deo istraživanja u okviru projekata broj 19/6-020/961-86/14 i 19-6-020/961-18/13, čiju je realizaciju sufinansiralo Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske. Autori se ovom prilikom zahvaljuju Ministarstvu na pruženoj pomoći.

7. LITERATURA

- [1] R.K. Paramguru, P.C.Rath, V.N.Misra (2005) Trends in red mud utilization – a review., Miner. Process. Extr. M., 26, 1–29.
- [2] R.Vračar, Ž.Živković (1993) Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd.
- [3] G.Power, M.Gräfe, C.Klauber (2011) Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, Hydrometallurgy, 108, 33–45.
- [4] Bauxite Residue management: Best Practice (2015) World aluminium & European Aluminium Association, 1-31.
- [5] A.Kutle, K.Nad, J.Obhodas, V.Oreščanin, V. Valković (2004) Assessment of environmental condition in the waste disposal site of an ex-alumina plant near Obrovac, Croatia, X-Ray Spectrom, 33(1), 39–45.
- [6] S.Ruyters, J.Mertens, E.Vassilieva, B. Dehandschutter, A.Poffijn, E.Smolders (2011) The Red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil, Environ. Sci. Technol., 45, 1616–1622.
- [7] A.Gelencser, N.Kovats, B.Turoczi, A.Rostasi, A. Hoffer, K.Imre, I.Nyiro-Kosa, D.Csakberenyi-Malasics, A.Toth, A.Czitrovszky, A.Nagy, S.Nagy, A.Acs, A.Kovacs, A.Ferincz, Z.Hartyani, M.Posfai (2011) The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust, Environ. Sci. Technol., 45, 1608–1615.
- [8] S.Wang, H.M.Ang, M.O.Tadé (2008) Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, Chemosphere, 72, 1621–1635.
- [9] M.Klauber, G.Gräfe, G.Power (2011) Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization, Hydrometallurgy, 108, 11–32.

- [10] H.Sutar, S.C.Mishra, S.K.Sahoo, A.P.Chakraverty, H.S.Maharana (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview, *American Chemical Science Journal*, 4(3), 255-279.
- [11] Y.Pontikes (Editor) (2015) Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Conference, Leuven, Belgium, 5-7/10/2015, 27-385.
- [12] C.Klauber, N.Harwood, R.Hockridge, C.Middleton (2008) Proposed mechanism for the formation of dust horizons on bauxite residue disposal areas. In: D.H. de Young, (Ed.), *Light Metals*. TMS, New Orleans, pp. 19–24.
- [13] Pinjarra Alumina Refinery Efficiency Upgrade (2007) Dust Management Plan for the Alcoa Pinjarra Bauxite Residue Disposal Area, Alcoa World Alumina Australia, 1-27
- [14] M.Gräfe, C.Klauber (2011) Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation, *Hydrometallurgy*, 108, 46–59.
- [15] S.Rai, K.L.Wasewar, A.Agnihotri (2017) Treatment of alumina refinery waste (red mud) through neutralization techniques: A review, *Waste Management & Research*, 35(6), 563-580.
- [16] L.K. Hudson (1987) Alumina production. (Prod. Alum. Alumina). *Crit. Rep. Appl. Chem.*, 20 11–46.
- [17] B.Whittington (1996) The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process, *Hydrometallurgy*, 43(1–3), 13–35.
- [18] D.Chvedov, S.Ostap, T.Le (2001) Surface properties of red mud particles from potentiometric titration, *Colloid. Surface. A*, 182, 131–141.
- [19] M.Gräfe, G.Power, C.Klauber (2009) Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry, CSIRO Document DMR–3610, p. 50.
- [20] Y.Liu, C.Lin, Y.Wu (2007) Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method, *J. Hazard. Mater.*, 146(1-2), 255–261.
- [21] S.B.Rai, K.L.Wasewar, R.S.Mishra, S.P.Puttewar, M.J.Chaddha, J.Mukhopadhyay, C.K.Yoo (2013) Neutralization of Red Mud using Inorganic Acids, *Research Journal of Chemistry and Environment*, 17(7), 10-17.
- [22] P.Castaldi, M.Silvetti, L.Santona, S.Enzo, P.Melis (2008) XRD, FTIR and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals, *Clay. Clay. Miner.*, 56, 461–469.
- [23] R.C.Sahu, R.Patel, B.C.Ray (2010) Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 28–34.
- [24] G.Jones, G.Joshi, M.Clark, D.McConchie (2006) Carbon capture and the aluminium industry: preliminary studies, *Environ. Chem.*, 3(4), 297–303.
- [25] R.Courtney, J.Timpson (2004) Nutrient status of vegetation grown in alkaline bauxite processing residue amended with gypsum and thermally dried sewage sludge — a two year field study. *Plant Soil*, 266(1–2), 187–194.
- [26] C.Hanahan, D.McConchie, J.Pohl, R.Creelman, M.Clark, C.Stocksiek (2004) Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues (Red Mud), *Environmental Engineering Science*, 21(2), 125-138.
- [27] S.Rai, K.L.Wasewar, D.H.Lataye, J.Mukhopadhyay, C.K.Yoo (2013) Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10, 305–314.
- [28] R.C.Sahu, R.K.Patel, B.C.Ray (2008) Neutralization of Red Mud Using Mine Water, Conference on Emerging Trends in Mining and Allied Industries, NIT, Rourkela (EYMAI- 2008), 320-323.
- [29] K. Snars, R. Gilkes, M. Wong (2004) The liming effect of bauxite processing residue (red mud) on sandy soils., *Aust. J. Soil Res.*, 42(3) 321–328.
- [30] M.R.Thornber, D.Binet (1999) Caustic soda adsorption on Bayer residues, In: Alumina, Worsley (Ed.), 5th International Alumina Quality Workshop, Bunbury, AQW Inc., p. 498–507.
- [31] C.Lin, G.Maddocks, J.Lin, G.Lancaster, C.Chu (2004) 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, 649–657.
- [32] D.Rubinos, F.Díaz-Fierros, M.T.Barral (2011) Neutralization and Decontamination of Acid Leachates using Bauxite Red Mud, Aachen, Germany "Mine Water – Managing the Challenges" IMWA, 441-446.
- [33] E.Chockalingam, S.Subramanian, J.J.Braun (2010) Bioremediation of acid mine water utilising red mud and *Desulfotomaculum nigrificans*, *Miner. Process. Extr. M.*, 119, 153–162.
- [34] Y.Liu, R.Naidu, H.Ming (2011) Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma*, 163, 1–12.
- [35] C.Carter, H.Sloot, D.Cooling, A.Zomerren, T. Matheson (2008) Characterization of untreated and neutralized bauxite residue for improved waste management., *Environ. Eng. Sci.*, 25(4), 475–488.
- [36] J.W.C.Wong (1988) Neutralization and cation dissolution characteristics of bauxite refining residue. Hazardous and Industrial Waste, 20th Mid-Atlantic Conference. Hazardous Materials Control Research Institute, Silver Spring, MD, p. 247–264.
- [37] I.Smičiklas, S.Smiljanić, A.Perić-Grujić, M.Šljivić-Ivanović, M.Mitrić, D.Antonović (2014) Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability, *Chemical Engineering Journal*, 242, 27–35.
- [38] T.Newson, T.Dyer, C.Adam, S.Sharp (2006) Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 132(2), 143–151.
- [39] S.Smiljanić, I.Smičiklas, A.Perić-Grujić, B.Lončar, M.Mitrić (2010) Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni²⁺ ions, *Chemical Engineering Journal*, 162, 75–83.
- [40] M.R.Thornber, C.A.Hughes (1986) The mineralogical and chemical properties of red mud waste from the Western Australia alumina industry. In: Wagh, A.S., Desai, P. (Eds.), *Proceedings of the International Conference on Bauxite Tailings*. The Jamaica Bauxite Institute. The University of the West Indies, Kingston, Jamaica, p. 1–21.
- [41] R.Courtney, J.Timpson (2005) Reclamation of fine fraction bauxite processing residue (red mud) amended with coarse fraction residue and gypsum., *Water Air Soil Pollut.*, 164(1–4), 91–102.

- [42] J.Ippolito, E.Redente, K.Bararick (2005) Amendment effects on pH and salt content of bauxite residue., *Soil Sci.*, 170(10), 832–841.
- [43] J.P.Gustafsson (2006) Visual MINTEQ 2.53 ed. KTH, Dep Land and Water Resource Engineering, Stockholm.
- [44] W.Stumm, J.J.Morgan (1981) *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- [45] W.L.Lindasay (1979) *Chemical equilibria in soil*, John Wiley & Sons, New York, p 423.
- [46] S.A.Greenberg, T.N.Chang, E.Anderson (1960) Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products., *J. Phys. Chem.*, 64(9), 1151–1157.
- [47] S.A.Greenberg, T.N.Chang (1965) Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide–silica–water system at 25 °, *C. J. Phys. Chem.*, 69(1), 182–188.
- [48] P.Vieillard, F.Rassineux (1992) Thermodynamic and geochemical modelling of the alteration of two cement matrices, *Appl. Geochem.*, (Supp. 1), 125–136.
- [49] J.W.Ball, D.K.Nordstrom (1991) WATEQ4F – User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, U.S.G.S. Open-File Report, pp 90-129.
- [50] S.Khaitan, D.A.Dzombak, G.V.Lowry (2009) Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residues., *Environ. Eng. Sci.*, 26(00), 1–9.

ABSTRACT

THE EFFECT OF CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF RED MUD ON ALKALINITY PARAMETERS

Red mud is highly alkaline colloidal suspension, which remains after processing bauxite into alumina by Bayer's proceedings. Despite repeated washing red mud keep strong alkalinity, due to the presence of residual base and a number of alkaline minerals. This paper examines aspects of Bayer's processes that affect the formation of alkalinity in the mud, and chemical reactions are considered significant for neutralization. Chemical and mineralogical content of red mud varies over a wide range. In the red mud appears a large number of minerals. Part of minerals that occur in the red mud originates from bauxite (insoluble minerals during leaching), and other minerals were synthesized due to the effect of process conditions on bauxite. These newly created minerals contribute significantly to the alkalinity of the red mud. Alkalinity of the red mud is most easily considered through the pH value. The pH of the solid phase of sludge is generally in the range from 10.5 to 12.5, and it is strongly buffered due to the presence of more alkaline minerals (hydroxides, carbonates, aluminates, and aluminosilicates). The presence of more buffering substances in the mud, causing a complex behavior of mud in the neutralization of acids. On neutralization curves are observed inflection points that are not typical of the pure substance. In addition to dissolving minerals holder alkaline anion, when considering the alkalinity should be considered alkaline anion exchange reactions occurring on the surface of metal oxides. Alkaline minerals are generally insoluble or poorly soluble in water, and dissolved in mineral acids. Therefore, the alkalinity of the red mud is very difficult to remove by washing with water. Treatment of mud with mineral acids, CO₂, and gypsum causes a decrease of alkalinity. Aged sludge tailings also contributes to lowering the alkalinity. Finally, the alkalinity of the red mud is necessary to remove, as it is the undesirable property with a wide range of negative impacts. Knowledge of the neutralization mechanisms and dissolution, can contribute to the efficiency of the neutralization and finding new procedures, as well as different applications of neutralized red mud.

Keywords: red mud, alkalinity, chemical-minerological composition, desilification products, pH, acid neutralizing capacity, sodium, buffering, dissolution.

Review paper

Paper received: 07. 08. 2017.

Paper accepted: 29. 08. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal