

Slavko Smiljanić^{1*}, Gordana Ostojić²,
Aleksandar Došić¹

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

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:622.794.2/.3:537.242.082,72

doi: 10.5937/ZasMat1801007S



Zastita Materijala 59 (1)

7 - 20 (2018)

Ispitivanje uticaja tretmana i mineraloškog sastava na tačku nultog naelektrisanja crvenog mulja

IZVOD

Crveni mulj predstavlja jalovinu koja zaostaje nakon prerade boksita u glinicu po Bayer-ovom postupku. Svi elementi prisutni u crvenom mulju se nalaze u formi različitih minerala. Ovi minerali ne egzistiraju kao individualne čestice, nego su povezani sa drugim mineralima u agregate koji predstavljaju čestice crvenog mulja. Površinsko naelektrisanje predstavlja svojstvo crvenog mulja, koje utiče na niz njegovih karakteristika. Površinsko naelektrisanje se može razmatrati preko tačke nultog naelektrisanja. U ovom radu određena je tačka nultog naelektrisanja originalnog crvenog mulja i pojedinih tretiranih uroraka. Primenjeni tretmani imali su različit uticaj na pomeranje PZC i pufer područja. Originalni uzorak crvenog mulja odlikovao se visokom vrednošću pH_{PZC} ($9,7 \pm 0,2$). Delimično ispiranje nije uticalo na promenu PZC, što sugerise na veliku količinu zaostale baze iz proseca luženja. Termički tretman crvenog mulja nije bitno uticao na promenu finalne pH vrednosti pri kojoj se uočava plato ($pH_{PZC} = 9,4-9,9$), dok je kiselinski tretman imao izraženiji uticaj ($pH_{PZC} = 6,2-7,9$). Vrednosti PZC za kiselinski tretirane uzorke dobijene u inertnom elektrolitu, bile su niže od onih dobijenih u destilovanoj vodi. Svi razmatrani uzorci imali su izražen puferski region u kojem su finalne pH vrednosti bile nezavisne od inicijalnih. Delimično ispiranje i termički tretman nisu značajnije uticali na promenu pufer područja, dok je kiselinski tretman izazivao suženje pufer oblasti sa povećanjem koncentracije kiseline. Za pomeranje PZC tretiranih muljeva najodgovornije su fazne promene koje nastaju pri tretmanu, neutralizacija zaostale baze i alkalnih anjona u rastvoru, te promena kristalčnosti i rastvorljivosti minerala u mulju. Pravilnim izborom tretmana može se uticati na naelektrisanje površine mulja.

Ključne reči: crveni mulj, tačka nultog naelektrisanja, mineraloški sastav, tretman, fazne transformacije, pufer područje.

1. UVOD

Crveni mulj je otpadni materijal koji nastaje nakon prerade boksita u glinicu po Bayer-ovom postupku. Godišnje se u svetu produkuje oko 120 miliona tona ovog materijala, a njegov ukupni inventar odložen u životnu sredinu procenjuje se na oko 3 milijarde tona [1]. Uprkos, različitim mogućnostima primene [2-4], masovno korišćenje ovog materijala do danas nije postignuto, pa se on uglavnom odlaže kao jalovina. Neadekvatno odlaganje crvenog mulja može predstavljati potencijalnu opasnost po životnu sredinu i živi svet [5-7].

Crveni mulj se odlikuje raznorodnim hemijskim i mineraloškim sastavom [2,8]. Glavni elementi prisutni u crvenom mulju su Fe, Al, Si, Ti, Na i Ca, i oni se javljaju u obliku različitih oksida i hidroksida. Pored ovih glavnih elemenata, koji čine oko 90 % mase crvenog mulja, u njemu se pojavljuje i čitav niz minornih konstituenata. Crveni mulj u svom sastavu sadrži veći broj minerala, od kojih su najznačajniji: hematit, getit, bemit, anatas, rutil, kvarc, sodalit ili kankrinit, kalcijum aluminosilikati, tri-kalcijum aluminati i drugi. Deo minerala prisutnih u crvenom mulju vodi poreklo direktno iz boksita, a deo je sintetisan tokom odvijanja Bayer-ovog procesa. Značajna grupa minerala sintetisana tokom Bayerovog procesa vodi poreklo iz procesa desilikacije i dodavanja kreča u različite faze Bayer-ovog procesa. Ova grupa minerala se naziva desilikacioni produkti. Desilikacioni produkti mogu imati značajan uticaj na površinska svojstva crvenog

*Autor za korespondenciju: Slavko Smiljanić

E-mail: slavkosm@gmail.com

Rad primljen: 03. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 26. 09. 2017.

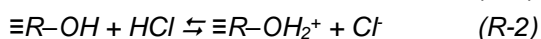
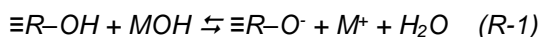
Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

mulja, alkalitet, puferovanje, jonsku izmenu i neutralizacioni kapacitet [8-10].

Kako crveni mulj predstavlja heterogenu smešu minerala, mikro čestice različitih minerala ne pojavljuju se obavezno kao diskretne čestice, već su fizički međusobno povezane sa drugim mineralima, i kao takve egzistiraju u suspenziji. Za ove heterogene agregate, koji predstavljaju gradivne elemente crvenog mulja 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 [11], a površinske -OH grupe su odgovorne za kiselo/bazna svojstva čestica. Zato je razumno očekivati da će površina čestica crvenog mulja pokazivati sličnu vrstu ponašanja. Zbog velikog broja minerala prisutnih u crvenom mulju i različitih udela pojedinačnih minerala, površinska svojstva crvenog mulja se razlikuju od površinskih svojstava čistih minerala, a i od svojstava dominantnog minerala u mulju, kao i međusobno.

Jedna od mogućnosti za primenu crvenog mulja jeste njegova upotreba kao sorbenta i koagulanta u tretmanu otpadnih voda i remedijaciji zemljišta [2,3,12,13]. Na tu mogućnost primene upućuje njegov raznorodan mineraloški sastav, koji mu daje svojstva kompozitnog sorbenta.

Hemijski procesi između površine oksida i rastvorenih vrsta iz mase rastvora imaju veliki značaj u hemiji površine. Poznavanje površinskih svojstava crvenog mulja, predstavlja korisnu informaciju sa više aspekata. Za razmatranje površinskih svojstava crvenog mulja značajno je poznavati naelektrisanje njegove površine. Poznato je da su površine oksida nerastvorljivih u vodi, naelektrisane pozitivno ili negativno. Pojava naelektrisanja na površini oksida obično se objašnjava hidratacijom, solubilizacijom i sl. Površine nerastvornih hidroksida u interakciji sa alkalijama ponašaju se kao proton donori a sa kiselinama kao proton akceptori:



Kao što se može videti, OH⁻ se ne adsorbuje, ali neutrališe H⁺ na površini, povećavajući na taj način gustinu negativnog naelektrisanja. Da bi se održala elektronutralnost, naelektrisanje na površini privlači jone suprotnog znaka (kontra-jone). Kao što je prikazano u gornjoj ravnoteži, u prvom slučaju O⁻ je potencijalno determinirajući jon, a M⁺ je kontra-jon (R-1), dok je u drugom slučaju H⁺ potencijalno determinirajući jon, a Cl⁻ kontra-jon (R-2). Znak naelektrisanja površine zavisi od pH rastvora. Zbog činjenice da površina može sadržati istovremeno i pozitivno i negativno naelektrisanje,

smatra se da je gustina naelektrisanja jednaka razlici između njih:

$$\sigma = F(\Gamma_+ Z_+ - \Gamma_- Z_-) \quad (C/cm^2) \quad (1)$$

gde su:

- σ – gustina naelektrisanja (C/cm²),
- F – Faradejeva konstanta (C/mol),
- Γ – Količina adsorbovanih jona (mol/cm²),
- Z – Valenca, uključujući i znak.

Neki drugi autori definišu neto gustinu električnog naelektrisanja, σ_{net} , kao funkciju unutrašnjeg površinskog naelektrisanja (σ_0) zbog nesavršenosti rešetke, neto protonisanog naelektrisanja (σ_H) zbog vezivanja H⁺ ili delovanja HO⁻ i naelektrisanja zbog drugih površinskih kompleksa (σ_{sc}) [14].

$$\sigma_{net} = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{sc} \quad (C/cm^2) \quad (2)$$

Budući da reakcije koje uslovljavaju naelektrisanje površine zavise od pH vrednosti, može se reći da je površinsko naelektrisanje zavisno od pH. U zavisnosti od pH vrednosti, aktivni centri na površini oksida mogu biti protonisani (pozitivno naelektrisani, protoni) ili deprotonisani/hidroksilirani (negativno naelektrisani, hidroksilni joni). *Površinsko naelektrisanje može se razmatrati pomoću tačke nultog naelektrisanja* (eng. *point of zero charge – PZC*). Na tački nultog naelektrisanja, površina može biti neutralna ili naelektrisana jednakim gustinama pozitivnog i negativnog naelektrisanja. *Tačka nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost rastvora (pH_{PZC}) pri kojoj je ukupno površinsko naelektrisanje čvrste faze jednako nuli [15], odnosno to je ona pH vrednost rastvora pri kojoj imamo jednak broj pozitivno i negativno naelektrisanih centara na površini čvrste faze.* Tačka nultog naelektrisanja (PZC), se obično određuje u odnosu na pH elektrolita, a PZC vrednost se dodjeljuje čvrstoj fazi (određenom supstratu ili koloidnoj čestici). Sličan koncept u elektrohemiji je elektrodni potencijal u tački nultog naelektrisanja (naboja).

pH vrednost se koristi da opiše tačku nultog naelektrisanja samo za sisteme u kojima su H⁺/HO⁻ potencijalni determinišući joni, što je situacija u većini slučajeva. Uopšteno, PZC je vrednost negativnog decimalnog logaritma aktiviteta potencijalnog determinirajućeg jona u masi fluida, i koristi se da definiše stanje površine dispergovane čvrste faze na interfejsu čvrsto/rastvor. Značaj poznavanja pH_{PZC} vrednosti je u poznavanju naelektrisanja površine i mogućnosti promene njenog naelektrisanja. Površina minerala je pozitivno naelektrisanje kada je pH vrednost rastvora niža od tačke nultog naelektrisanja, a negativno naelektrisana kada je pH vrednost rastvora viša od tačke nultog naelektrisanja. Kada je pH niži od PZC vrijednosti, za

sistem se kaže da je "ispod PZC". Ispod PZC, kisela voda donira više protona nego hidroksidnih grupa, i tako se površina adsorbensa naelektriše pozitivno (privlači anjone). S druge strane, "iznad PZC" površina je negativno naelektrisana (privlači katjone/odbija anjone).

Površinsko naelektrisanje konstitutivnih čestica, utiče na čitav niz fizičkih i hemijskih svojstva kao što su reologija, agregacija, koagulacija, površinska hidratacija, jonska izmena, rastvaranje, precipitacija i koprecipitacija, redoks potencijal i dr. Poznavanje površinskog naelektrisanja crvenog mulja značajno je kako prilikom separacije čvrsto/rastvor i odlaganja, tako i prilikom procene njegovih potencijalnih primena. Poznavanje vrednosti tačke nultog naelektrisanja je značajno i pri proceni sorpcionih svojstava čvrstog supstrata. PZC određuje koliko lako čvrst supstrat može da adsorbuje potencijalne jone. Mobilnost jona u vodenom okruženju kontroliše se procesima adsorpcije na interfejsu čvrsto/rastvor. Uopšteno, adsorpcija na interfejsu čvrsto/rastvor je važna u procesima kao što su korozija, kataliza, koagulacija i flokulacija, taloženje, flotacija, tretman voda, remedijacija zemljišta i dr., te sintezi i ponašanju nanočestica, tenzida i sl.

PZC vrednost crvenog mulja počiva na sadržaju i PZC vrednosti njegovih konstituenata, a zavisi i od procesnih uslova i tipa primenjenih flokulanata [10,16]. U sirovom crvenom mulju istovremeno postoje površine sa promenljivim naelektrisanjem (Fe-, Al-, Ti-, Ca-, Si- oksidi i hidroksidi), trajno negativno naelektrisane površine (koje proizilaze iz DSP-a) i trajno pozitivno naelektrisane površine (kao hidrokalamit i hidrotalkit). Dakle, postoji promenljivo ili pH zavisno naelektrisanje i stalno ili pH nezavisno naelektrisanje. Vrednosti saopštene u literaturi za nulto naelektrisanje pojedinačnih minerala se razlikuju pa je ispravnije govoriti o pH regionima, nego o preciznim egzaktnim pH vrednostima.

Dok su raspodela i veličina čestica dobro poznata i često razmatrana svojstva, koncept tačke nultog naelektrisanja (PZC) je ređe razmatran, iako se radi o važnom svojstvu koje je posebno značajno u analizi ponašanja čestičnih materijala, posebno onih sa koloidnim česticama.

U ovom radu određena je tačka nultog naelektrisanja za sirovi crveni mulj iz fabrike glinice „Alumina“ Zvornik, i za pojedine tretirane uzorke. Pokazano je kako primenjeni tretmani utiču na površinsko naelektrisanje i puferski kapacitet analiziranih uzoraka. Pri razmatranju PZC diskutovan je i mineraloški sastav uzoraka koji doprinosi površinskom naelektrisanju, kao i njegov uticaj na oblast puferovanja, a razmotren je i uticaj tretmana na promene u mineraloškom sastavu mulja, te uti-

caj PZC na sorpciona svojstva razmatanih muljeva. Cilj rada je da doprinese boljem razumevanju pojava na površini čestica crvenog mulja i da pokaže kako se izborom tretmana mulja može uticati na promenu naelektrisanja njegove površine, te da uspostavi korelaciju između faznih transformacija i promena površinskog naelektrisanja. Predstavljeni rezultati će doprineti širenju saznanja o svojstvima crvenog mulja, i to o njegovom površinskom naelektrisanju. Bolje razumevanje površinskog naelektrisanja i procesa i mehanizama koji na njega utiču omogućava bolje upravljanje muljem.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazni materijal u ovom istraživanju korišćen je crveni mulj iz fabrike glinice "Alumina". Fabrika "Alumina" se nalazi u severoistočnom delu Republike Srpske (Bosna i Hercegovina), u industrijskoj zoni grada Zvornika. U ovoj fabrici vrši se prerada boksita bemitnog tipa u glinicu. Proces proizvodnje glinice odvija se po Bayer-ovom postupku. Nakon separacije crveni mulj/aluminatni rastvor, izdvojeni mulj se višestruko ispira pre hidrauličnog transporta na jalovište tipa lagune. Polazni uzorak sirovog mulja uzet je iz pogona, posle zadnjeg ispiraća, a pre hidrauličnog transporta. Određivanje tačke nultog naelektrisanja je izvršeno na uzorku originalnog crvenog mulja i na tretiranim uzorcima.

2.1. Priprema originalnog uzorka

Mulj iz pogona dopremljen je u laboratoriju u zatvorenim plastičnim posudama i ostavljen je da miruje mesec dana kako bi se omogućilo što efikasnije odvajanje čvrste faze od tečnosti. Nakon perioda mirovanja, izvršena je separacija pažljivim dekantovanjem bistre tečne faze, vodeći računa da ne dođe do gubitka finih čestica mulja. Preostala suspenzija je izlivena u plitke posude i sušena u sušnici na 105 °C, preko noći. Dobijena kompaktna masa nakon sušenja, je potom izdrobljena i samlevena u avanu. Sprašeni materijal je prosejan kroz sito (prečnika otvora 200 meša). Dobijeni prah, tamno crvene boje, čuvan je u zatvorenoj plastičnoj posudi i korišćen je u daljim eksperimentima. Ovako dobijeni prah označen je sa BRM (Basic red mud).

2.2. Priprema tretiranih uzoraka

Za tretiranje polaznog crvenog mulja primenjeni su delimično ispiranje, termički tretman i kiseliniski tretman.

Da bi umanjili uticaj zaostale slobodne baze iz uzorka na određivanje tačke nultog naelektrisanja, BRM uzorak je ispran sa destilovanom vodom. Ispiranje je obavljeno mešanjem 100 g BRM praha sa 2 L destilovane vode (čvrsto/tečno = 1/20), u

plastičnoj posudi od 5 L. Mešanjem BRM praha sa destilovanom vodom formirana je suspenzija, koja je ostavljena da miruje preko noći, kao bi se mulj istaložio. Narednog dana izvršeno je pažljivo dekantiranje (vodeći računa da ne dođe do odlivanja finih čestica mulja), potom je mulj ponovo osušen i sprашen. Postupak ispiranja je ponovljen tri puta. Tačka nultog naelektrisanja određena je u originalnom uzorku BRM koji je ispran samo jednom i u uzorku koji je ispran 3 puta (delimično ispran crveni mulj).

Termički i kiselinski tretmani sprovedeni su po ranije opisanam procedurama [17,18]. Termički tretman izvršen je žarenjem dela originalnog BRM uzorka u električnoj peći, pri temperaturama 200, 400, 600, 800 i 900 °C, u toku 3 h. Ovi uzorci su obeleženi kao BRMtemperatura žarenja. Kiselinski tretman je sproveden mešanjem dela originalnog BRM uzorka sa hlorovodoničnom kiselinom koncentracija: 0,05; 0,25; 0,1; 0,5; 0,75 i 1 mol/dm³, pri odnosu tečno:čvrsto = 20:1. Nakon tretmana čvrste faze su isprane tri puta u destilovanoj vodi, radi ispiranja zaostale kiseline. Dobijeni uzorci su označeni kao: BRMkoncentracija kiseline.

2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja –pH_{PZC}

Za određivanje vrednosti tačke nultog naelektrisanja, korišćena je metoda uravnotežavanja (šaržna ekvibraciona metoda) [19, 20]. Ova metoda je povoljnija u odnosu na metodu potencijometrijske titracije, jer smanjuje uticaj rastvorljivih vrsta, pošto koristi posebne uzorke pri različitim pH vrednostima (od niskih do visokih). Kako rastvorljivost čvrstog materijala dostiže svoj minimum u PZC, i povećava se sa pomeranjem prema nižim i višim pH vrednostima, to je u srednjem regionu pH, gde se registruje plato, količina rastvorljivih vrsta najmanja, tako da je njihov uticaj na PZC zanemarljiv.

Kao medij u kojem je određivana tačka nultog naelektrisanja korišćen je rastvor NaCl, a za pojedine uzorke izvršeno je ispitivanje finalnog pH u zavisnosti od inicijalnog pH, u destilovanoj vodi. Iako je uobičajeno određivanje PZC u inertnom elektrolitu, ponekada se vrši i određivanje u destilovanoj vodi kako bi se procenio uticaj jonske jačine na površinsko naelektrisanje. U svim slučajevima inicijalne pH vrednosti rastvora podešene su u širokom opsegu (1 – 12), dodavanjem minimalnih količina razblaženih rastvora HCl ili NaOH, vodeći računa da se ne poremeti jonska jačina polaznog rastvora. Određivanje pH_{PZC} je vršeno tako što je u 25 mL rastvora (prethodno podešene pH vrednosti - pH_i) dodato 125 mg suvog sprашenog mulja (odnos čvrsto/tečno - 1:200). Suspenzije su uravnotežavane u plastičnim falcon tubama, na horizon-

talnom laboratorijskom šejkeru, 24 časa, pri brzini mućkanja od 120 rpm. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su centrifugirane 15 min pri 4000 rpm, tečne faze su procedene kroz filter papir (plava traka) i u supernatantu su izmerene finalne pH vrednosti rastvora (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja je određena iz platoa grafika pH_{finalno} vs pH_{inicijalno}. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (22 ± 2 °C). Za merenje pH vrednosti korišćen je laboratorijski pH metar Hana Edge HI2020.

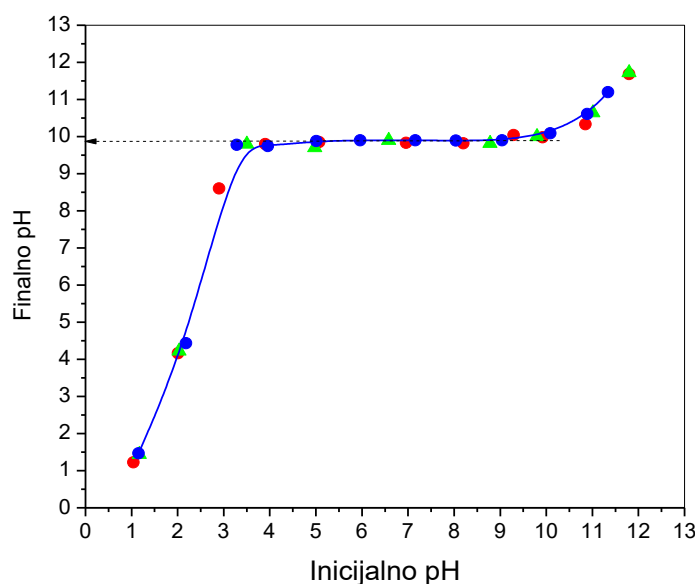
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Originalni uzorak crvenog mulja odlikovao se sitnozrnatom strukturom i visokim alkalitetom. 50 % čestica imalo je dijametar manji od 10 μm. Koncentracija čvrste materije u suspenziji sirovog mulja iznosila je oko 300 g/dm³. Sadržaj slobodne baze u tečnoj fazi iznosio je oko 10 g/dm³ Na₂O, što je uslovljavalo visok alkalitet, kako suspenzije, tako i čvrste faze. pH vrednost čvrste faze u destilovanoj vodi se kretala u opsegu 9,78 – 10,65, za različite odnose čvrsto/rastvor [21]. Sa porastom odnosa čvrsto/rastvor do 1:5 (200 g/dm³), uočen je rast pH vrednosti. Za veće odnose čvrsto/rastvor je postignut plato, tako da se pH vrednost praktično nije menjala sa daljim povećanjem količine dodatog crvenog mulja. Glavne mineralne faze u polaznom mulju bile su: hematit, sodalit, gipsit, bajetit, kalcit, kvarc, anatas i rutil. Najvažnije hemijske komponente u BRM bile su: Fe₂O₃ (42,42 %), Al₂O₃ (18,08 %), SiO₂ (12,62 %), Na₂O (8,92 %) TiO₂ (4,63 %), CaO (2,86 %) [21]. Visok sadržaj Na₂O bio je glavni uzrok visokog alkaliteta uzorka.

Površinsko naelektrisanje analiziranih uzoraka crvenog mulja, razmatrano je preko tačke nultog naelektrisanja.

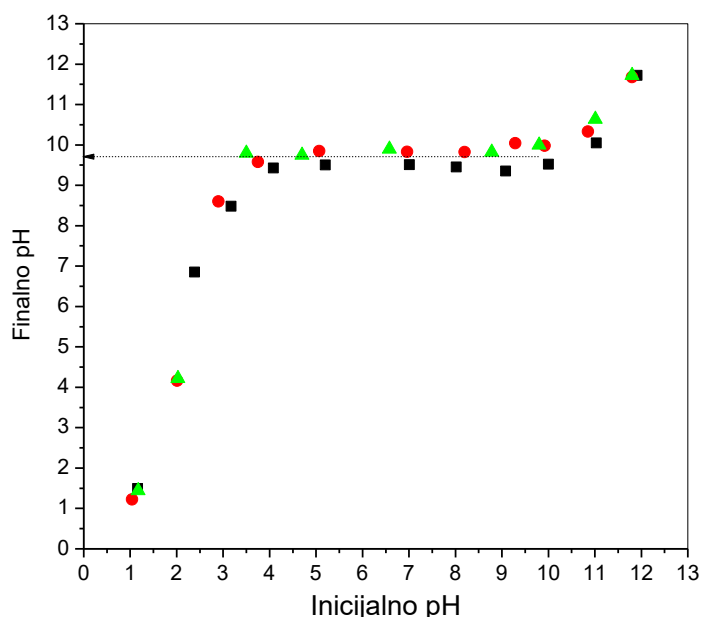
Na Slikama 1 i 2 prikazani su odnosi između inicijalnih i finalnih pH vrednosti, dobijen nakon 24 časa uravnotežavanja originalnog BRM sa destilovanom vodom i rastvorima NaCl (Slika 1), i delimično ispranog BRM sa rastvorima NaCl (Slika 2).

Sa platoa dijagrama pH_i vs pH_f, prikazanih na Slikama 1 i 2, procenjene su vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Za slučaj originalnog uzorka BRM, procenjena je vrednost PZC od 9,9 ± 0,1 (Slika 1). Vrednosti PZC dobijene u rastvorima NaCl (koncentracije 0,001 i 0,01 mol/dm³) i destilovanoj vodi pokazuju potpuno slaganje. U slučaju delimično ispranog BRM, sa dijagrama se može proceniti vrednost PZC od 9,7 ± 0,2 (Slika 2). Vrednosti PZC dobijene u NaCl koncentracije 0,001 i 0,01 mol/dm³ pokazuju dobro slaganje (pH_{PZC} ≈ 9,9), dok je u najkoncentrovanijem elektrolitu dobijena malo niža vrednost (9,5).



Slika 1. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja originalnog BRM sa destilovanom vodom (—●—) i rastvorom NaCl ($0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● i $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Odnos čvrsto/tečno = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Figure 1. The relations between the initial and the pH values after equilibration of original BRM with distilled water (—●—), and NaCl solutions ($0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● and $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Solid/liquid ratio = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)



Slika 2. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja demimično ispranog BRM sa rastvorom NaCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ - ■, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● i $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Odnos čvrsto/tečno = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Figure 2. The relations between the initial and the pH values after equilibration of incomplete washed BRM with NaCl solutions ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ - ■, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● and $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Solid/liquid ratio = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Na osnovu izloženog, možemo zaključiti da se PZC BRM uzorka nalazila u intervalu 9,5-9,9. Pošto nije došlo do značajnijeg pomeranja tačke

nultog naelektrisanja, sa promenom koncentracije elektrolita (za slučaj razblaženijih rastvora), može se zaključiti da je PZC nezavisna od jonske jačine rastvora NaCl, pa se NaCl u ovom slučaju ponaša

kao inertni elektrolit (odnosno da se joni Na^+ i Cl^- sorbuju nespecifično). Finalne pH vrednosti su praktično konstantne u širokom opsegu inicijalnih pH (pH: 3,3 – 10,3), nezavisno od upotrebljenog elektrolita i njegove koncentracije. Delimično ispiranje crvenog mulja nije uticalo na pomeranje ni PZC ni puferske oblasti, što ukazuje na značajan alkalitet u cvrstoj formi. Uklanjanje alkaliteta iz crvenog mulja komplikuje prisustvo alkalnih materija (kao što su npr sodalit i/ili kankrinit, nerastvoreni Na_2CO_3 i dr), koje postoje u kvazi-ravnoteži sa rezidualnim rastvorom. Alkalni minerali uglavnom su nerastvorni ili slabo rastvorni u vodi, pa je zbog toga alkalitet iz mulja vrlo teško ukloniti ispiranjem vodom. Ovo zapažanje je u skladu sa zaključcima koje su publikovali Thornber i Binet [22]. Oni su pokazali da prilikom ispiranja crvenog mulja sa vodom, nije došlo do sniženja pH vrednosti, kao ni koncentracije Na^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} i OH^- jona u rastvoru, uprkos smanjenju mase. pH rastvora crvenog mulja bio je puferovan pomoću alkalnih materija, sve dok se ove materije nisu potpuno rastvorile, a proizvodi njihovih reakcija uklonili. Sa druge strane, pokazano je da intenzivno ispiranje crvenog mulja iz fabrike "Alumina" Zvornik, može dovesti do značajnijeg pomeranja PZC naniže (pHPZC $\approx 7,5 \pm 0,2$), iako temeljno ispiranje nije dovelo do rastvaranja sodalita i kalcita kao značajnih uzročnika visokog alkaliteta [17]. Međutim, ponovno žarenje temeljno ispranog mulja, uslovalo je pomeranje pH i PZC ka vrednosti koju je imao neisprani uzorak [18].

Prisutvo desilikacionog produkta sodalita, u BRM, značajno je sa aspekta površinskog naelektrisanja, kako sodalit ima permanentno negativno naelektrisanje. Sodalit je mineral sličan zeolitu, sa visokim kapacitetom jonske izmene, što može imati značajan uticaj na površinska svojstva crvenog mulja, kao i na kapacitet sorpcije. Pored toga, sodalit, zajedno sa drugim alkalnim mineralima, doprinosi visokom alkalitetu i neutralizacionom kapacitetu.

Zbog visokog alkaliteta uzorka, PZC je pomeštena visoko u bazno područje. To znači da će u širokom opsegu pH vrednosti rastvora (pH < 9,5) površina mulja biti pozitivno naelektrisana. Široka puferska oblast ovog mulja ukazuje na značajan neutralizacioni kapacitet. Iako se radi o sirovom crvenom mulju, koji generalno sadrži veliku količinu baze zaostale iz procesa luženja, ovakav rezultat ipak može ukazati na nedovoljno ispiranje mulja u pogonu, ili na upotrebu nedovoljno adekvatnih agenasa za poboljšanje separacije aluminatni rastvor/crveni mulj i taloženje mulja. Pri uslovima koji vladaju u pogonu čestice crvenog mulja će biti negativno naelektrisane. Međutim ukoliko se radi poboljšanja aglomeracije i taloženja dodaju agensi

koji imaju optimalno delovanje u blago alkalnom području, tada može doći do promene naelektrisanja čestica mulja. Ovu činjenicu treba uzeti u obzir prilikom izbora dodataka za poboljšanje separacije mulj/rastvor. Iako se znanje gde leži PZC može iskoristiti da pomogne u taloženju čestica crvenog mulja pomoću koagulacije, rafinerije koje ispuštaju suspenziju crvenog mulja u lagune preferiraju flokulaciju kao opciju zgušnjavanja mulja. Razlog za ovo leži u tome, što kako se približavamo PZC mineralnih agregata, to će zahtevati stalnu neutralizaciju alkalnih sastojaka, kako bi održali naelektrisanje i istovremeno smanjenje jonske jačine. Flokulacija funkcioniše na drugačijem mehanizmu od koagulacije. Pošto flokulant zahteva koncentraciju katjona u rastvoru da premosti negativno naelektrisanje koje proističe od površina minerala i negativno naelektrisanog polimera [23,24], to je flokulacija pogodnija u slučaju snažno puferujućih materija i visoke koncentracije Na^+ jona u rastvoru (što je upravo slučaj sa crvenim muljem). Uticaj flokulanata na svojstva crvenog mulja i površinsko naelektrisanje detaljno su razmatrali D. Chvedov i saradnici i Kun-yu Zhanag i saradnici [10,16]. Takođe, iako izgleda, s obzirom na uslove koji vladaju na jalovištu, da bi moglo doći do promene površinskog naelektrisanja, ova pojava je suzbijena prisutnim alkalnim mineralima, zahvaljujući čemu se crveni mulj godinama odupire promeni pH vrednosti tečne faze, održavajući je visoko alkalnom.

Nadalje, izvršeno je ispitivanje uticaja širokog ranga inicijalnih pH vrednosti na finalnu pH vrednost nakon 24 časovnog uravnotežavanja termički i kiselinski tretiranih uzoraka u destilovanoj vodi. Vrednosti pH koje odgovaraju platou i pufer područja, termički i kiselinski tretiranih uzoraka BRM-a prikazani su u Tabelama 1 i 2, respektivno.

Tabela 1. Vrednosti pH_i koje odgovaraju platou i pufer područja termički tretiranih uzoraka BRM, nakon uravnotežavanja u destilovanoj vodi ($c/t = 1:200$, $t = 24$ h)

Table 1. pH_i values corresponding to the plateau and buffer region of the thermally treated samples of BRM, after equilibration in distilled water ($s/l = 1:200$, $t = 24$ h)

Termički tretirani uzorci	pH vrednost koja odgovara platou	Pufer područje
BRM200	9,4	4 – 10
BRM400	9,7	4 – 10
BRM600	9,8	4 – 10
BRM800	9,9	4 – 10
BRM900	9,4	4 – 10

Kako se vidi iz rezultata prikazanih u Tabeli 1, žarenje crvenog mulja nije značajno uticalo na promenu naelektrisanja njegove površine, u poređenju sa netretiranim uzorkom. Primetno je blago sniženje PZC za uzorke žarene na 200 i 900 °C (pH = 9,4), dok za uzorke žarene na 400, 600 i 800 °C nije zapaženo pomeranje tačke nultog naelektrisanja (pH = 9,7-9,9). PZC za temeljno ispran crveni mulj žaren na 600 °C, u inertnom elektrolitu i destilovanoj vodi, procenjena sa dijagrama pH_i vs pH_f iznosila je oko 9,4, i bila je za oko 2 pH jedinice viša u odnosu na PZC temeljno ispranog uzorka [18]. Razlog za ovo treba tražiti u faznim transformacijama i gubitku konstituenata koji se razgrađuju na višim temperaturama, te većoj specifičnoj površini, što prouzrokuje veću rastvorljivost uzorka žarenog na 600 °C. Ovo blago sniženje u odnosu na BRM600 može se pripisati efikasnijem uklanjanju zaostalog alklateta tokom temeljnog ispiranja. Slaganje vrednosti PZC dobijenih u destilovanoj vodi i inertnom elektrolitu, ukazuje na nezavisnost PZC od jonske jačine u ovom slučaju.

XRD analiza, termički tretiranih uzoraka temeljno ispranog mulja iz fabrike „Alumina“ Zvornik, pokazala je određene fazne promene, koje mogu biti odgovorne za uočene razlike u pH vrednostima koje odgovaraju pojavi platoa. Uočeno je da žarenje na 200 °C uzrokuje fazne transformacije u gipsitu i bajeritu koje se manifestuju u smanjenju intenziteta njihovih pikova. Ovi minerali doprinose alkalnim svojstvima crvenog mulja. Potpun gubitak ovih pikova bio je primećen u uzorcima žarenim pri $t \geq 400$ °C [17]. Ova zapažanja su u skladu sa drugim rezultatima publikovanim za procese dehidracije gipsita i bajerita [25-29]. Odstranjivanje vode iz gipsita i bajerita odvija se u dve faze, i već na 500 °C polazni hidroksidi su transformisani u γ -glinicu. γ -glinica nastala u oblasti niskih temperatura je jako disperzna i higroskopna, i tek na temperaturama preko 950 °C počinje da se transformiše u stabilnu nehigroskopnu glinicu [25, 29, 30]. Isključenje vode iz faze gipsita i bajerita dovodi do povećanja specifične površine i poroznosti crvenog mulja [28,31], ali i do povećanja njegove rastvorljivosti [30]. Smanjenje kristaličnosti, povećanje poroznosti i rastvorljivosti alkalnih minerala sa povišenjem temperature žarenja usloveli su pomeranje PZC naviše, za uzorke BRM400, BRM600 i BRM800. Dalje, primećeno je smanjenje intenziteta pikova sodalita za temeljno ispran mulj iz „Alumine“ Zvornik, žaren na 600 °C, i njihov gubitak pri višim temperaturama žarenja. Takođe, na višim temperaturama primećen je gubitak kalcita [17]. Isključenje sodalita iz crvenog mulja smanjuje broj permanentno negativno naelektrisanih centara. Gu-

bitak sodalita i kalcita, koji su tipični alkalni minerali, te povećanje kristaličnosti hematita, doprinose sniženju puferskog platoa za uzorak žaren na 900 °C. Ove transformacije su identifikovane na XRD dijagramima žarenih uzoraka ispranog mulja iz „Alumine“ [17], a u skladu su i sa analizama muljeva iz drugih rafinerija [32-35].

Termički tretmani izazvali su blago suženje puferske oblasti (vrednost se kretala u intervalu od 4 do 10) u odnosu na originalan mulj, ali je puferska oblast bila nezavisna od temperature žarenja (Tabela 1). Ovo ukazuje da su primenjeni termički tretmani izazivali kompleksne fazne transformacije, i da je uprkos dekompoziciji pojedinih alkalnih minerala još uvek zaostalo dosta alkaliteta u čvostoj fazi. Iz ovog razloga uzorci su i nakon žarenja zadržali visok puferski kapacitet. Temeljno ispran uzorak žaren na 600 °C imao je takođe pufersku oblast u opsegu 4-10, pre i nakon sorbovanja nikla, ali je specifična sorpcija nikla snizila PZC za tri pH jedinice u odnosu na neopterećen uzorak (vrednost PZC uzorka opterećenog niklom, u destilovanoj vodi, iznosila je oko 6.5) [18]

Za razliku od termičkog tretmana, kiselinski tretman je uslovio vidno pomeranje PZC naniže u odnosu na vrednosti dobijene za BRM uzorak i termički tretirane uzorke, a primetno je i suženje puferske oblasti (Tabela 2).

Tabela 2. Vrednosti pH_i koje odgovaraju platou i puferskom području, kiselinski tretiranih uzoraka BRM-a, nakon uravnotežavanja u destilovanoj vodi ($\check{c}/t = 1:200$, $t = 24$ h)

Table 2. pH_i values corresponding to the plateau and buffer region of the acid-treated samples of BRM, after equilibration in distilled water ($s/l = 1:200$, $t = 24$ h)

Kiselinski tretirani uzorci	pH vrednost koja odgovara platou	Pufer područje
BRM0,05	7,9	3,5 – 10
BRM0,1	7,8	3,5 – 10
BRM0,25	6,6	4,5 – 9,5
BRM0,5	6,2	4,5 – 9
BRM0,75	6,1	4 – 9
BRM1	6,2	5 – 9

Tretman sa 0,05 i 0,1 mol/dm³ kiselinom doveo je do pomeranja platoa za dve pH jedinice naniže, u odnosu na BRM (sniženje na 7,9 i 7,8 pH). Povišenje koncentracije kiseline na 0,25 i 0,5 mol/dm³ uslovljava dalje pomeranje pH platoa naniže (na 6,6 i 6,2, respektivno), dok dalje povišenje koncentracije kiseline nije izazvalo promene. Pomeranje PZC u destilovanoj vodi, pokazuje sličan

trend kao pomeranje PZC kiselinski tretiranih uzoraka u 0,1 mol/dm³ NaCl, stim da su PZC vrednosti određene u inetrtnom elektrolitu bile niže (pH_{PZC} = 6,8-5,6) [36]. Niže vrednosti PZC dobijene u rastvoru NaCl ukazuju da tretman kiselinom izaziva značajnije promene u strukturi minerala, u odnosu na temeljno ispiranje ili termički tretman. Pomeranje PZC takođe pokazuje slaganje sa promenama pH vrednosti (muljevi tretirani koncentrovanijom kiselinom imali su nižu pH vrednost, neobjavljeni rezultati). Vrednosti PZC u destilovanoj vodi za uzorke tretirane razblaženijom kiselinom (0,05 i 0,1 mol/dm³), bile su bliske PZC vrednosti u inertnom elektrolitu za temeljno ispran mulj, dok su za uzorke tretirane koncentrovanijim kiselinama dobijene niže vrednosti bar za jednu pH jedinicu u odnosu na PZC temeljno ispranog mulja [17]. Iz ovoga se zapaža da se sličan efekt neutralizacije mulja može postići tretmanom sa kiselinom ili temeljnim ispiranjem.

Uprkos pomeranju platoa ka nižim vrednostima pH i suženju puferske oblasti, kiselinski tretirani uzorci uspeji su i dalje da sačuvaju značajan puferski kapacitet. Puferski kapaciteti ovih uzoraka su i dalje znatni, ali sa porastom koncentracije kiseline smanjuje se opseg inicijalnih pH vrednosti u kome tretirani muljevi održavaju pH rastvora konstantnim. Puferske oblasti dobijene u destilovanoj vodi nisu se značajnije razlikovale od onih dobijenih u inertnom elektrolitu [36], i pokazivale su karakteristično suženje puferske oblasti sa porastom koncentracije kiseline primenjene za tretman (širina platoa sužena od 3,5 – 10 pH_i za niske koncentracije kiseline na 5 – 9 pH_i za više koncentracije kiseline) (Tabela 2). Ovo ukazuje na veliki neutralizacioni kapacitet polaznog uzorka BRM, kao i da primenjeni kiselinski tretman nije uspeo potpuno da rastvori alkalne minerale.

Pomeranje PZC naniže kod kiselinsko tretiranih uzoraka i smanjenje puferskog kapaciteta izazvani su rastvaranjem kalcita, sodalita i drugih alkalnih minerala i neutralizacijom zaostale baze i alkalnih anjona iz rastvora. Sa druge strane pošto aklalni minerali koji puferuju rastvor nisu bili potpuno rastvoreni pri primenjenoj proceduri tretmana, to je ovaj uzorak zadržao još uvek značajan puferski kapacitet (pH_i se održava konstantnim za opseg pH_i od 5 – 9, za tretman najkoncentrovanijom kiselinom), koji je još uvek viši od uobičajenih vrednosti (6 – 8). Rastvaranje kalcita i sodalita kod kiselinski tretmanog mulja iz „Alumine“ je potvrđeno XRD i ATR-FTIR analizom tretiranih uzoraka [36]. Primećeno je da sa povišenjem koncentracije kiseline snižava intenzitet pikova za sodalit, kvarc i kalcit, dok hematit, rutil i anatas ostaju stabilni, a

gipsit pokazuje promenu intenziteta. Sniženje intenziteta pikova sodalita i kalcita primećeno je već pri koncentraciji kiseline od 0,05 mol/dm³. Povišenje koncentracije kiseline na 0,1 mol/dm³, prouzrokovalo je dalje smanjenje njihovog intenziteta. Tretman sa kiselinom koncentracije 0,25 mol/dm³ izazvao je potpuni gubitak sodalita, dok je kalcit uklonjen pri tretmanu sa kiselinom koncentracije 0,5 mol/dm³ [36]. Kada je u pitanju rastvaranje sodalita i kalcita, slična zapažanja mogu se naći i kod drugih istraživača [31,32,37-39].

K. Snars i R. Gilkes su na osnovu ispitivanja crvenih mulja iz 11 rafinerija zaključili da kod crvenih muljeva tretiranih kiselinama sodalit i kalcit puferuju istovremeno (rastvaraju se istovremeno), te da je puferovanje pri niskim pH vrednostima (pH < 4) rezultat rastvaranja Fe oksida. Većina puffer područja analiziranih muljeva nalazila se između pH 6 i 8, a svaki crveni mulj je pokazivao drugačiju krivu puferovanja [39].

Pošto sa povećanjem koncentracije kiseline preko 0,5 mol/dm³, nije došlo do pomeranja PZC, to znači da je za dalju značajniju promenu mineraloškog sastava, odnosno za dalje rastvaranje preostalih alkalnih minerala, potrebno promeniti radne uslove (npr vreme kontakta, temperaturu, koncentraciju kiseline i dr).

Poznavanje PZC je posebno važno za sorpcione procese, jer određuje kada će biti favorizovano elektrostatičko privlačenje katjonskih a kada anjonskih vrsta, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Raznolik mineraloški sastav crvenog mulja otvara mogućnost njegove primene kao sorbenta i imobilizacionog agensa za širok spektar polutanata prisutnih u vodi i zemljištu. Različiti minerali mogu imati različito površinsko naelektrisanje pri istom pH, pa ovo daje crvenom mulju kapacitet za uklanjanje polutanata u širokom pH opsegu. Kada je površina crvenog mulja neto pozitivno naelektrisana, on na svojoj površini i dalje ima i negativno naelektrisane lokacije, ali je broj pozitivno naelektrisanih mesta veći i obrnuto.

Aproksimativni pH regioni nultog naelektrisanja za pojedine minerale prisutne u crvenom mulju dati su u Tabeli 3.

Naelektrisanje koje proističe sa površine minerala ili kristalne strukture se distribuira kroz kiseonični sloj strukture minerala i proteže u rastvor, gde stvara električni ili difuzioni dvojni sloj. Debljina ovog sloja zavisi (između ostalog) od jonske jačine a time i od koncentracije i naelektrisanja katjona i anjona u rastvoru.

Tabela 3. Aproksimacija područja tačke nultog naelektrisanja za pojedinačne minerale, uobičajeno prisutne u crvenom mulju

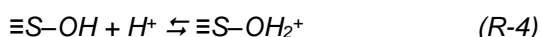
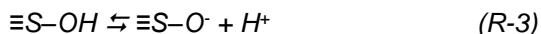
Table 3. Approximate regions of zero surface charge for individual minerals commonly present in red mud

Mineral	Formula	Naelektrisanje površine/ pH _{PZC} područje [8,14]
Sodalit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·[2NaOH, Na ₂ SO ₄] ^a	Permanentno negativno
Kankrinit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2[CaCO ₃]·0[H ₂ O] ^b	
Kvarc - kristalni	SiO ₂	< 2
Kvarc - amorfni	SiO ₂	1 – 2,5
Rutil	TiO ₂	4,6 – 6,7
Anatas	TiO ₂	5,8 – 7,2
Gipsit	γ-Al(OH) ₃	5,0 – 8,5
Diaspor	α-AlOOH	6,4
Magnetit	Fe ₃ O ₄	6,5 – 6,8
Getit	α-FeOOH	7,5 – 8,5 – 9,0
Bemit	γ-AlOOH	8,2
Perovskit	CaTiO ₃	8,1
Kalcit	CaCO ₃	8,3
Hematit	α-Fe ₂ O ₃	8,7 – 9,8
Hidrotalkit	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)	Permanentno pozitivno
Hidrokalumit	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ ·6H ₂ O	

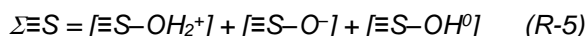
^a Sodalit može biti hidratisan sa 0 – 6 molekula vode.

^b Kankrinit može biti hidratisan sa 0 – 2 molekula vode.

Neto naelektrisanje crvenog mulja je negativno u jako baznim rastvorima, a pozitivno u jako kiselim rastvorima. Površinski aktivne –OH grupe crvenog mulja (predstavljene sa ≡S–OH) su sposobne da adsorbuju ili desorbuju H⁺, te na taj način menjaju naelektrisanje na svojoj površini:



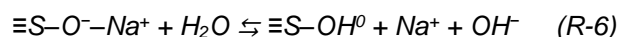
pa aktivni centri, u zavisnosti od uslova okoline, mogu biti pozitivno ili negativno naelektrisani ili neutralni:



gde ≡S predstavlja površinu minerala.

Hematit, najzastupljeniji mineral u crvenom mulju, ima višu PZC od svih ostalih minerala prisutnih u crvenom mulju (pH_{PZC} u opsegu 8,7-9,8). Otuda na pH >10, površine svih minerala sa promenljivim naelektrisanjem su negativno naelektrisane. Kada tokom neutralizacije pH vrednost rastvora padne ispod 9,8 i opada dalje, površina hematita postaje neto pozitivno naelektrisana, a ukupno negativno površinsko naelektrisanje crvenog mulja se snižava. Dalji pad pH vrednosti dodatno smanjuje negativno naelektrisanje na površini, pa površina postaje sve pozitivnije naelektrisana sa daljim padom pH. Pri takvim uslovima OH⁻ i drugi anjoni u rastvoru postju privučeni površinom, kako površinsko naelektrisanje postaje sve više pozitivno.

Digestioni rastvor koji zaostaje u crvenom mulju, obično ima pH iznad 12 i stoga čestice crvenog mulja nose značajno negativno površinsko naelektrisanje, zbog jonizovanih hidroksilnih grupa na njihovim površinama. Negativno naelektrisana površina će odbijati anjone i privlačiti katjone. U odsustvu alternativnih katjona u rastvoru, hematit može izmeniti elektrostatički vezan Na⁺ na svojoj površini za proton i time doprineti puferskom kapacitetu crvenog mulja:



gde je ≡S–O⁻ – deprotonizovano, a samim tim i negativno naelektrisano površinsko mesto na hematitu, čija izmena je kompenzovana sa Na⁺ jonom [8]. Slične reakcije izmene su moguće na ivičnim mestima drugih minerala.

Gubitak faze sodalita, pri temperaturnom i kiselinskom tretmanu crvenog mulja, možemo oceniti kao nepovoljan sa aspekta sorpcionih svojstava. Sodalit ima važnu ulogu u hidroksilaciji površine čestica crvenog mulja. Sodalit precipitira kao diskretna faza, a takođe i na drugim sastojcima prisutnim u mulju, i na taj način čini njihovu površinu reaktivnom usled hidroksilacije [10]. Pored toga, za sorpciju su značajni i njegova visoka specifična površina i kapacitet izmene katjona.

Obavljen je veliki broj istraživanja koji razmatra sorpciona svojstva crvenog mulja, i dobijeni su pozitivni rezultati [2,3,12,13,40,41]. Sorpcija zagađujućih materija na odgovarajućem mineralu zavisi

od svojstava same zagađujuće materije, ali i od karakteristika sorbenta (kristalna struktura, ukupno naelektrisanje i raspodela naelektrisanja, veličina pora, dostupnost površine, kapacitet jonske izmene i dr.). pH sredine ima značajnu ulogu u sorpciji jona zbog uticaja na njihovu specijaciju u rastvoru, ali i na jonizaciju hemijski aktivnih mesta na sorbentu [12,13,40].

Određivanje PZC sorbenta u vodenim rastvorima može biti korisno za objašnjenje mehanizma sorpcije specifične zagađujuće supstance. Ukoliko je pri sorpciji katjona došlo do pomeranja PZC naniže to ukazuje na specifičnu sorpciju datog jona na površini sorbenta. Takođe, visok alkalitet sorbenta može favorizovati površinsku precipitaciju i koprecipitaciju katjona [17,18]. Treba naglasiti da pri razmatranju sorpcije jona na površini mulja ne možemo posmatrati samo elektrostatičko privlačenje, pošto je sorpcija složen proces, koji u sebe uključuje više mehanizama [42], koji se često odigravaju simultano, tako da je vrlo teško odrediti dominantni proces ili utvrditi udeo pojedinih

mehanizama. Ipak, sigurno je da površinsko naelektrisanje reguliše jonsku izmenu i reakcije adsorpcije/desorpcije jona na graničnoj površini mineral – voda (mineral – rastvor), a alkalitet utiče na precipitaciju i koprecipitaciju.

I pored velike važnosti, pH_{PZC} crvenih muljeva su određivane u manjem broju istraživanja, a saopštene vrednosti značajno variraju (Tabela 4) zbog različitog porekla boksita, varijabilnosti promenljivih u Bayer-ovom procesu, dodatka različitih tipova flokulanata i primenjenog inertnog elektrolita. Uobičajene vrednosti za pH_{PZC} , koje se sreću u literaturi, su u rasponu od 6,5 do 8,5 [10,16,43]. Ipak u pojedinim slučajevima su saopštene i neuobičajeno niske vrednosti za pH_{PZC} crvenih muljeva, kao npr 3,2 [44] i 5 [45,46]. Pošto crveni muljevi imaju niz izrazito rastvorljivih minerala koji mogu biti rastvoreni i ponovo istaloženi u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, pozicije njihovih pH_{PZC} su diskutabilne. Literaturni podaci o vrednostima pH_{PZC} za različite netretirane i tretirane uzorke crvenog mulja sistematizovani su u Tabeli 4.

Tabela 4. pH_{PZC} vrednosti za uzorke crvenog mulja iz različitih rafinerija

Table 4. pH_{PZC} values for red mud samples from different refineries

Rafinerija i/ili država u kojoj se nalazi	Neutralizacija/tretman/flokulacija	pH_{PZC}	Ref.
HINDALCO (Renukoot, Indija)	H ₂ O ₂ /pranje/sušenje/žarenje na 500 °C	3,2	[44]
Jajarm Aluminium (Severoistočni Iran)	Pranje vodom/sušenje/kiselina	5	[45]
Eurallumina (Portovesme, Italija)	Ne	5,1	[46]
Eurallumina (Portovesme, Italija)	Ne	5,3	[46]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Kiselina	5,6-6,8	[36]
–	Flokulisan	6,0	[10]
ALCOA Poços de Caldas, Minas Gerais (Brazil)	-	6,1	[47]
–	Ne	6,5	[10]
–	-	6,6	[48]
Centralna Grčka	Ispiranje	6,7	[49]
Alumina-Aluminio of San Ciprian (Lugo, Španija).	Ne	6,9	[50]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Temeljno ispiranje	7,5±0,2	[17]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Flokulisan/pranje vrućom vodom/kiselina	7,6	[16]
–	Flokulisan u prisustvu KNO ₃	7,7	[10]
–	Ne	7,8	[10]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Flokulisan/pranje vrućom vodom/kiselina	8,24	[16]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Vruća voda/kiselina	8,25	[16]
Turska	Kiselina	8,3	[43]
Turska	Kiselina	6,7 – 8,5	[43]
Turska	Kiselina	8,3	[51]
Indija	Kiselina/amonijak	8,5	[52]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Temeljno ispiranje/žarenje na 600 °C	9,4	[18]

Izborom pogodnog tretmana možemo uticati na površinsko naelektrisanje crvenog mulja, tako da se njegova površina može učiniti pogodnom za sorpciju određenih jona. Ovo je vrlo važno za upravljanje procesom sorpcije i dobijanje sorbenata željenih karakteristika i/ili širokog opsega delovanja. Određivanje tačke nultog naelektrisanja je jednostavan način za dobijanje uvida u sorpcioni potencijal razmatranog materijala.

4. ZAKLJUČAK

Hemija površine čestica crvenog mulja je veoma komplikovana kako sastav crvenog mulja znatno varira u zavisnosti od tipa boksita i uslova luženja. Većina minerala i oksida koji se nalaze u crvenim mulju pokazuje amfoterno ponašanja u vodenim rastvorima, pa iz tog razloga i površina čestica crvenog mulja pokazuje sličnu vrstu ponašanja. Kako čestice crvenog mulja predstavljaju aglomerate različitih minerala, to se površinska svojstva crvenog mulja razlikuju od svojstava čistih minerala, a i međusobno. Minerali koji pokazuju amfoterna svojstva (kiselo-bazno ponašanje) imaju mogućnost da menjaju svoje površinsko naelektrisanje, jer su njihove površinski aktivne – OH grupe sposobne da adsorbuju ili desorbuju H+. Zbog toga na površini crvenog mulja postoje trajno pozitivno i negativno naelektrisana mesta i lokacije sa promenljivim naelektrisanjem u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

Tačka nultog naelektrisanja je jedan od najvažnijih parametara koji se koristi za razmatranje površina sa varijabilnim naelektrisanjem. U odsustvu specifične sorpcije, površinsko naelektrisanje dominantno potiče od strukturnog naelektrisanja (ako postoji) i varijabilnog naelektrisanja koji se dobija adsorpcijom protona. U odsustvu specifične sorpcije i disocijacije kontra jona PZC je jednaka izoelektričnoj tački. Specifična sorpcija katjona pomena PZC prema nižim vrednostima pH, a anjona prema višim vrednostima pH.

Sirov crveni mulj iz fabrike „Alumina“ Zvornik, odlikovao se visokim alkalitetom i sitnozrnim strukturom. Glavni minerali prisutni u mulju bili su: hematit, sodalit, gipsit, bajetit, kalcit, kvarc, anatas i rutil. Tačka nultog naelektrisanja originalnog uzorka nalazila se duboko u baznom području ($pH_{PZC} \sim 9,9$), a dobijeno je odlično slaganje za inertni elektrolit i destilovanu vodu. Delimično ispiranje nije dovelo do promene pH_{PZC} . Promena koncentracije NaCl nije uticala na pomeranje PZC, što upućuje na zaključak da se NaCl ponaša kao inertni elektrolit. Položaj PZC može upućivati na nedovoljno ispiranje mulja u pogonu ili na upotrebu neadekvatnih dodataka za pospešivanje separacije od aluminatnog rastvora i taloženje mulja. Visoka vrednost pH_{PZC} može se pripisati velikoj količini za-

ostale baze i čvrstih alkalnih minerala. Temeljno ispiranje uzorka dovelo je do značajnog sniženja pH_{PZC} .

Termički tretman nije doveo do značajnijeg pomeranja PZC. Za uzorke žarene na 200 °C i 900 °C došlo je do blagog pada pH_{PZC} ($pH_{PZC} \approx 9,4$), dok je za uzorke žarene na ostalim temperaturama PZC vrednost bila bliska onoj koju je imao netretirani uzorak (9,7-9,9). Razlog za ovo mogu biti strukturne promene koje nastaju pri različitim temperaturama žarenja. Tako na temperaturi žarenja od 600 °C dolazi do faznih transformacija koje povećavaju rastvorljivost alkalnih minerala u crvenom mulju, te kao posledicu toga imamo pomeranje finalne pH vrednosti koja odgovara platou na višu vrednost (9,9). Ponovno sniženje finalne pH vrednosti platoa za uzorak žaren na 900 °C, može biti prouzrokovano dekompozicijom kalcita, gubitkom sodalita, i povećanjem kristalčnosti hematita.

Kiselinski tretman je uslovio pomeranje platoa naniže u odnosu na originalni BRM i termički tretirane uzorke. Crvenom mulju tretiranom sa kiselinom, koncentracije 0,1 mol/dm³, odgovarala je finalna pH vrednost platoa od 7,8. Povišenje koncentracije kiseline na 0,25 i 0,5 mol/dm³ dovelo je do daljeg pomeranja platoa na niže (6,6 i 6,2, respektivno), dok dalje povišenje koncentracije kiseline nije izazvalo promene. Pomeranje PZC u destilovanoj vodi, pokazuje sličan trend kao pomeranje PZC kiselinski tretiranih uzoraka u 0,1 mol/dm³ NaCl, stima da su PZC vrednosti određene u inetrtnom elektrolitu bile niže. Pomeranje platoa naniže kod kiselinsko tretiranih uzoraka izazvano je rastvaranjem kalcita i sodalita, i drugih alkalnih minerala i neutralizacijom zaostale baze i alkalnih jona iz rastvora. Kiselinski tretman pokazao je veći uticaj od temeljnog ispiranja.

Svi analizirani uzorci su pokazali značajan puferski kapacitet, što ukazuje na veliki alkalitet polaznog uzorka, kako u tečnoj frakciji, tako i u vidu teško rastvornih alkalnih minerala. Primenjeni tretmani nisu značajnije uticali na promene puferskih oblasti, ali je evidentno suženje puferskog kapaciteta sa povećanjem koncentracije kiseline primenjene za tretman mulja. Alkalitet sadržan u čvrstoj fazi nije u potpunosti uklonjen prilikom primenjenih tretmana, uprkos promenama finalne pH vrednosti.

Iz sprovedenih istraživanja, evidentno je da tretman mulja može dovesti do promena u mineraloškom sastavu, koje uslovljavaju promenu naelektrisanja površene. Značajno sniženje vrednosti PZC postignuto je temeljnim ispiranjem crvenog mulja i kiselinskim tretmanom, dok termički tretman nije bitno uticao na promenu PZC. Široka puferska

oblast ukazuje na značajan neutralizacioni kapacitet polaznog uzorka, koji nije bio uklonjen primenjenim tretmanima. Tretman mulja sa kiselinom izazvao je slične promene površinskog naelektrisanja kao i temeljno ispiranje. Sve strukturne promene nastale na tretiranim muljevima su potvrđene XRD analizom uzoraka.

Zahvaljujući raznorodnom hemijskom i mineralnom sastavu crveni mulj pokazuje svojstva kompozitnog sorbenta, i zbog različito naelektrisanih centara na njegovoj površini može se koristiti za uklanjanje širokog spektra polutanata iz zagađenih medija. Poznavanje naelektrisanja površine predstavlja važnu informaciju pri primeni mulja kao sorbenta, ali i drugim primenama ovog materijala, kao i pri separaciji od aluminatnog rastvora, neutralizaciji, odaljanju i dr.

Na pH vrednostima nižim od pH_{PZC} površina crvenog mulja je pozitivno naelektrisana, što favorizuje uklanjanje anjona iz rastvora, i obrnuto. Izborom pogodnog tretmana, može se promeniti neto površinsko naelektrisanje mulja, tako da možemo favorizovati elektrostatičko privlačenje određenih jonskih vrsta. Pomeranje pH_{PZC} naniže može biti značajno pri imobilizaciji katjonskih vrsta jer će površina mulja biti negativno neto naelektrisana pri nižim pH vrednostima.

Vrednosti za PZC crvenih muljeva saopštene u literaturi se značajno razlikuju. Razlike se ispoljavaju kao rezultat obrade različitih boksita, različitih dodataka tokom procesa luženja, separacije i taloženja, te samim tim i različitog hemijskog i mineraloškog sastava analiziranih muljeva. Pošto crveni muljevi imaju niz izrazito rastvorljivih minerala koji mogu biti rastvoreni i ponovo istaloženi u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, pozicije njihovih pH_{PZC} su upitne.

Analizirani crveni mulj odlikovao se tačkom nultog naelektrisanja koja je viša od saopštenih za muljeve iz drugih rafinerija. Visoka PZC vrednost originalnog mulja, delimično ispranog i termički tretiranog ($pH_{PZC} = 9,5-9,9$) je nepovoljno sa aspekta elektrostatičkog privlačenja katjona, ali može favorizovati privlačenje anjona u širokom opsegu pH. Od primenjenih tretmana, temeljno ispiranje i kiselinski tretman uspeli su da pomere PZC u neutralno, pa čak i u kiselo pH područje. Delimično ispiranje i termički tretmani nisu imali značajniji uticaj na pomeranje PZC u odnosu na netretirani uzorak. Originalni crveni mulj, delimično ispran, i termički tretirani uzorci odlikovali su se i veoma visokim alkalitetom. Ovaj alkalitet je ostao značajan i nakon kiselinskog tretmana. Ovo potvrđuje pretpostavku o nedovoljnom ispiranju mulja u pogonu.

Zahvalnica

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

5. LITERATURA

- [1] *Bauxite residue management, Best practice* (2015) World Aluminium, European Aluminium Association, p.1-31.
- [2] C.Klauber, M.Gräfe, G.Power (2011) Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization, Hydrometallurgy, 108, 11–32.
- [3] 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.
- [4] Y.Pontikes, Ed. (2015) Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Conference, Leuven, Belgium, proceedings, p. 27-385.
- [5] A.Kutle, K.Nadž, 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.Czitrovsky, 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] M.Gräfe, G.Power, C.Klauber (2009) Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry, CSIRO Document DMR–3610.
- [9] A.R.Hind, S.K.Bhargava, S.C.Grocott (1999) The surface chemistry of Bayer process solids: a review, Colloid. Surface. A., 146, 359–374.
- [10] D.Chvedov, S.Ostap, T.Le (2001) Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloid. Surface. A.*, 182, 131–141.
- [11] W.Stumm, L.Sigg, B.Sulzberger (1992) Chemistry of the solid–water interface: processes at the mineral–water and particle–water interface in natural systems, Inc. John Wiley and Sons, New York.
- [12] 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.
- [13] A.Bhatnagar, V.J.P.Vilar, C.M.S.Botelho, R.A.R. Boaventura (2011) A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, Environ. Technol., 32, 231–249.

- [14] W.M.White (2013) *Geochemistry*, Wiley-Blackwel, Hoboken, New Jersey, Oxford, English.
- [15] M.Kosmulski (2009) *Surface Charging and Points of Zero Charge*. 1st edition, From the series, *Surfactant Science Series*, Vol. 145. Edited by Arthur T. Hubbard (Santa Barbara Science Project, CA). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (USA).
- [16] K.Y.Zhang, H.P.Hu, L.J.Zhang, Q.Y. Chen (2008) Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diaspora bauxite, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 18, 1285–1289.
- [17] 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.
- [18] S.Smiljanić, I.Smičiklas, A.Perić-Grujić, M.Šljivić, B.Đukić, B.Lončar (2011) Study of factors affecting Ni²⁺ immobilization efficiency by temperature activated red mud, *Chemical Engineering Journal*, 168, 610–619.
- [19] S.K.Milonjić, A.LJ.Ruvarac, MV. Šušić (1975) The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Thermochim. Acta*, 11, 261–266.
- [20] J.J.Gulicovski, L.J.S.Čerović, S.K.Milonjić (2008) Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, *Mater. Manuf. Process.*, 23, 615–619.
- [21] I.Smičiklas, S.Smiljanić, A.Perić-Grujić, M.Šljivić-Ivanović, D.Antonović (2013) The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry, *Chemical Engineering Journal*, 214, 327–335.
- [22] M.R.Thorber, D.Binet (1999) Caustic soda adsorption on Bayer residues. In: *Alumina*, Worsley (Ed.), 5th International Alumina Quality Workshop, Bunbury, AQW Inc, p. 498–507.
- [23] P.D.Fawell, L.J.Kirwan, W. van Bronswijk (2002) Adsorption of polyacrylates on hematite: in situ examination by FTIR-ATR at high and low pH, In: S. Chadrashkar, (Ed.), 6th International Alumina Quality Workshop. AQWInc., Brisbane, p. 301–308.
- [24] L.J.Kirwan, P.D.Fawell, W.van Bronswijk (2004) An in situ FTIR-ATR study of polyacrylate adsorbed onto hematite at high pH and high ionic strength, *Langmuir*, 20(10),4093–4100.
- [25] J.T.Kloprogge, H.D.Ruan, R.L.Frost (2002) Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora, *J. Mater. Sci.*, 37, 1121–1129.
- [26] K.J.D.MacKenzie, J.Temuujin, K.Okada (1999) Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, *Thermochim. Acta*, 327, 103–108.
- [27] D.Xuelian, S.Xinghua, W.Yanqin, L.Jiangong (2009) Thermal decomposition of grinding activated bayerite, *Mater. Res. Bull.*, 44, 660–665.
- [28] J.Pera, R.Boumaza, J.Ambroise (1997) Development of a pozzolanic pigment from red mud, *Cement Concrete Res.*, 27, 1513–1522.
- [29] A.Atasoy (2005) An investigation on characterization and thermal analysis of the Auginish red mud, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 81, 357–361.
- [30] D.Uzun, M.Gülfen (2007) Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulfuric acid solution, *Indian J. Chem. Techn.*, 14, 263–268.
- [31] Y.Li, C.Liu, Z.Luan, X.Peng, C.Zhu, Z.Chen, Z.Zhang, J.Fan, Z.Jia (2006) Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater.*, B137, 374–383.
- [32] S.Wang, Y.Boyjoo, A.Choueib, Z.H.Zhu (2005) Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.*, 39(1), 129–138.
- [33] D.de Ligny, P.Richet, E.F.Westrum Jr, J.Roux (2002) Heat capacity and, entropy of rutile (TiO₂) and nepheline (NaAlSiO₄), *Phys. Chem. Minerals*, 29, 267–272.
- [34] V.M.Sglavo, R.Campostrini, S.Maurina, G.Carturan, M.Monagheddu, G.Budroni, G.Cocco (2000) Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 235–244.
- [35] W.Huang, S.Wang, Z.Zhu, L.Li, X.Yao, V.Rudolph, F.Haghseresht (2008) Phosphate removal from wastewater using red mud, *J. Hazard. Mater.*, 158, 35–42.
- [36] 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.
- [37] T.Newson, T.Dyer, S.Adam, S.Sharp (2006) Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue, *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, ASCE, February, 143–151.
- [38] H.S.Altundoğan, S.Altundoğan, F.Tumen, M.Bildik (2002) Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manag.*, 22(3), 357–363.
- [39] K.Snars, R.J.Gilkes (2009) Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications, *Applied Clay Science*, 46(1), 13–20.
- [40] Y.Liu, R.Naidu, H.Ming (2011) Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma*, 163, 1–12.
- [41] S.H.Lee, J.S.Lee, Y.J.Choi, J.G.Kim (2009) In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments, *Chemosphere*, 77(8), 1069–1075.
- [42] A.W.Adamson (1967) *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd ed., Wiley Interscience Publishers, New York (USA).
- [43] G.Atun. G.Hisarli (2000) A study of surface properties of red mud by potentiometric method *J. Colloid Interf. Sci.*, 228, 40–45.
- [44] V.K.Gupta, M.Gupta, S.Sharma (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste, *Water Res.*, 35, 1125–1134.
- [45] Sh.Norouzi, Kh.Badii, F.D.Ardejani (2010) Activated bauxite waste as an adsorbent for removal of Acid Blue 92 from aqueous solutions, *Water Science & Technology-WST*, 62(11), 2491–2500.
- [46] 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.

- [47] E.C.Resende, L.R.G.Carvalho, M.Schlaf, M.C.Guerreiro (2014) Red mud waste from the Bayer process as a catalyst for the desulfurization of hydrocarbon fuels, RSC Adv., 4, 47287-47296.
- [48] B.H.Rao N.G.Reddy (2017) Zeta Potential and Particle Size Characteristics of Red Mud Waste, Geoenvironmental Practices and Sustainability, Chapter 8, 69-89.
- [49] A.I.Zouboulis, K.A.Kydros (1993) Use of red mud for toxic metals removal – the case of nickel, J. Chem. Technol. Biot., 58, 95–101.
- [50] E.López, B.Soto, M.Arias, A.Núñez, D.Rubinos, M.T.Barral (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, Water Res., 32, 1314–1322.
- [51] R.Apak, E.Tütem, M.Hügül, J.Hizal (1998) Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), Water Res., 32, 430–440.
- [52] J.Pradhan, S.N.Das, R.S.Thakur (1999) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud., J. Colloid Interf. Sci., 217, 137–141.

ABSTRACT

EXAMINATION OF THE INFLUENCE OF TREATMENTS AND MINERAL COMPOSITION ON THE POINT OF ZERO CHARGE OF RED MUD

Red mud represents tailings which remains after the processing of bauxite into alumina by Bayer's proceedings. All the elements are present in the red mud are found in the form of different minerals. These minerals do not exist as individual particles, but are associated with other minerals in aggregates which represent particles of red mud. Surface charge is an important property of the red mud, which affects a number of its characteristics. Surface charge can be considered through the zero charge point. In this paper, the point of zero charge of the original red mud and certain treated samples is determined. Incomplete washing, thermal and acid treatment were used as treatments. The applied treatments had a different effect on the movement of the PZC and buffer region. The red mud sample was distinguished by a high value of pH_{PZC} (9.7 ± 0.2). Incomplete washing did not affect the change in PZC, while thoroughly rinsing caused a significant movement of PZC to a lower pH. This suggests to a large amount of residual base from the leaching process. Thermal treatment of red mud did not significantly affect the change in the final pH at which plateau was observed (pH_{PZC} 9.4-9.9), while acid treatment had a more pronounced effect (pH_{PZC} 6.2-7.9). PZC values for acid-treated samples obtained in an inert electrolyte were lower than those obtained in distilled water, at least for one pH unit. All the analysed samples had a pronounced buffer region in which the final pH values were independent of the initial ones. Partial rinsing and thermal treatment did not significantly affect the change in buffer region, while acid treatment caused the narrowing of the buffer region with increasing acid concentration, but the samples continued to retain significant neutralization capacity.

For the move of the PZC treated muds, major responsibility have phase changes that occur in the treatment, neutralization of the residual base and the anions in the solution, and changing the crystallinity and the solubility of minerals in the mud. Applying the appropriate treatment can affect the change in the mineral composition and, consequently, the changes in the charge of the surface.

Keywords: red mud, point of zero charge, mineral composition, phase transformation, treatment, buffer region.

Scientific paper

Paper received: 03. 09. 2017.

Paper accepted: 26. 09. 2017.

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