

Ispitivanje jonoizmenjivačkih svojstava bentonitske gline sa lokaliteta Guberevac kod Leskovca

U ovom radu ispitivani su hemijski sastav i struktura prirodnog uzorka gline sa lokaliteta Guberevac kod Leskovca u cilju njene karakterizacije. Ispitivan je afinitet uzorka prirodne gline i uzorka gline tretirane koncentrovanim rastvorom NaCl prema izmeni katjona: Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} . Na osnovu ispitivanja hemijskog sastava i strukturnih karakteristika prirodnog uzorka gline utvrđeno je da je ispitivani uzorak Ca-montmorilonitska glina sa nešto povećanim sadržajem gvožđa. Rezultati dobijeni ispitivanjem kapaciteta izmene katjona pokazuju da uzorak prirodne gline poseduje afinitet prema izmeni katjona: Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} . Tretiranje gline rastvorom NaCl prouzrokovalo je njene bolje jonoizmenjivačke karakteristike. Na ovaj način izmena katjona Ca^{2+} povećana je oko tri puta, Mg^{2+} oko 25 puta, dok je izmena Fe^{3+} katjona neznatno povećana.

Uvod

Jonoizmenjivači su supstance koje mogu da izmene ekvivalentnu količinu jona sa okolinom. Oni hemijski reaguju, ali se strukturno ne menjaju. Prema prirodi dele se na organske i neorganske, a prema poreklu na prirodne i sintetske (Filipović, Lipanović 1995). Svi jonoizmenjivači sadrže osnovnu strukturu i funkcionalne grupe. Prema karakteru jona koji se vezuju za funkcionalne grupe izmenjivači se dele na (Delić 1975):

- katjonske – kod kojih funkcionalne grupe imaju anjonski karakter (izmenjuju se katjoni)
- anjonske – kod kojih funkcionalne grupe imaju katjonski karakter (izmenjuju se anjoni)

Svi glineni minerali su po hemijskom sastavu hidrosilikati aluminijuma kod kojih može doći do potpune ili delimične izostrukturalne zamene aluminijuma magnezijumom i gvoždem. Kod nekih glinenih minerala kao osnovni sastojci se nalaze alkalni i zemnoalkalni metali.

U sastav kristalne rešetke svakog glinenog minerala ulaze tetraedarski i oktaedarski tip sloja. Tetraedarski slojevi nastaju međusobnim spajanjem

*Milica Milenković
(1985), Leskovac,
Lepše Stamenković
85A, učenica 4.
razreda Medicinske
škole u Leskovcu*

tetraedara kod kojih se silicijum nalazi u centru, a četiri kiseonika na rogljevima tetraedra. Oktaedarski slojevi nastaju međusobnim spajanjem oktaedara kod kojih se u centru nalazi atom aluminijuma, a šest hidroksilnih grupa na rogljevima oktaedra.

Zavisno od načina spajanja tetraedarskih i oktaedarskih slojeva razlikuju se dva osnovna tipa glinenih minerala:

- kaoliniti (tip sloja 1:1)
- montmoriloniti (tip sloja 2:1)

Kaolinitički tip sloja nastaje kondenzacijom jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja koja se može predstaviti sledećom jednačinom:



Između pojedinih slojeva kaolinita se formiraju vodonične veze koje formira vodonik iz hidroksilnih grupa oktaedarskog sloja, koje se pri slaganju slojeva nalaze naspram kiseonikovih atoma u tetraedarskom sloju. Kaolinit ima malu sposobnost primanja stranih katjona unutar strukture, pa ih vezuje samo po ivicama čestica.

Montmorilonitički tip sloja nastaje kondenzacijom dva tetraedarska i jednog oktaedarskog sloja, tako da je oktaedarski sloj sa obe strane obložen tetraedarskim slojevima. Tetraedarski slojevi su kondenzovani sa oktaedarskim tako da su sve hidroksilne grupe sa vrhova tetraedara sa po jednom hidroksilnom grupom iz oktaedarskog sloja stvorile zajednički kiseonični sloj uz izdvajanje jednog molekula vode po svakoj nastaloj vezi.

Proces se može predstaviti sledećom jednačinom:



Vrhovi tetraedara iz jednog i drugog tetraedarskog sloja usmereni su ka sredini montmorilonitskog sloja tako da spoljne strane montmorilonitskog sloja izgrađuju kiseonične ravni heksagonalno umreženih atoma kiseonika sa pravilnom raspodelom heksagonalnih praznina. Montmorilonit može da apsorbuje strane katjone ne samo na ivicama strukture već i u unutrašnjosti.

Bentoniti su gline koje sadrže iznad 60% minerala montmorilonita.

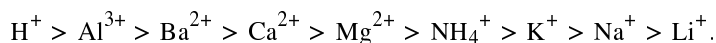
Zbog mogućnosti pojave izostrukturalne izmene katjona aluminijuma u oktaedarskim i silicijuma u tetraedarskim slojevima drugim katjonima, postoji veliki broj minerala koji su srodni montmorilonitu. Za sve ove minerale usvojen je zajednički naziv smektiti. Smektiti poseduju izrazito visoku vrednost kapaciteta izmene katjona što je posledica postojanja neuravnoteženih naelektrisanja strukturnih slojeva ovih silikata.

Kapacitet izmene katjona kod glinenih minerala predstavlja sposobnost gline da adsorbuje ili izmeni katjone. Kapacitet izmene katjona kod glinenih minerala posledica je više uzroka od kojih su najvažniji sledeći:

- nezasićene valence proizvedene usled prekinutih veza na ivicama silikatnih slojeva
- neuravnotežena naelektrisanja proizvedena izostruktornom izmenom atoma unutar kristalne rešetke minerala jednog katjona drugim niže valence
- disocijacija vodonikovih jona iz izloženih strukturalnih OH grupa
- mogućnost zamene katjona iz same kristalne strukture koji pod određenim uslovima mogu biti pristupačni reakcijama izmene

Prema jonima iste valence afinitet glinenih minerala raste sa opadanjem hidratacionog jonskog radijusa. Manje hidratirani i više valentni joni se lakše adsorbuju. Hidratacija katjona opada sa povećanjem kristalografskog radijusa, a raste sa povećanjem naelektrisanja katjona.

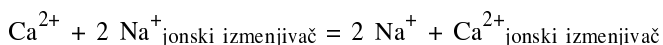
Sposobnost jednog katjona da izmeni drugi data je sledećom (Hofmeisterovom) serijom:



Prema datoj seriji svaki jon može potisnuti jon koji se u ovom nizu nalazi sa njegove desne strane. Procesi izmene katjona kod glina su povratne reakcije i podležu zakonu o dejstvu masa. Reakcije izmene imaju izvesne sličnosti sa adsorpcijom, a razlika je u tome što su reakcije izmene stehiometrijske. Na svaki mol jona adsorbovanog iz rastvora, izmenjivač istovremeno daje jedan mol drugog jona istog naelektrisanja, što kod adsorpcije nije slučaj. Pri reakcijama izmene pojedinih članova u nizu, zavisno od njihovog položaja, uspostavlja se favorizovana ili nefavorizovana ravnoteža (Tecilazić-Stevanović 1990).

Montmorilonit ima izrazite koloidne osobine. Jako bubri i podleže jonskoj izmeni. Gline iz grupe montmorilonita (bentonita) primenjuju se u industriji kao adsorbensi i jonoizmenjivači. Montmorilonit u izvornom obliku poseduje određene adsorpcione osobine koje se mogu poboljšati dejstvom kiselina na njega (tzv. kiselinska aktivacija) (Nedeljković 1999).

Jonoizmenjivači se koriste za otklanjanje stalne tvrdoće vode. Jon Ca^{2+} iz vode može lako da zameni postojeći jon Na^+ iz strukture ovih jedinjenja. Postupak se sastoji u tome da se tvrda voda koja sadrži Ca^{2+} , Mg^{2+} ili Fe^{2+} dovede u dodir sa jonoizmenjivačem čiji je pokretni jon Na^+ . Izmena se može prikazati sledećom ravnotežom:



Konstanta ravnoteže je reda veličine 10 ili nešto manja. Ako želimo da pomerimo ravnotežu više nadesno, tvrdu vodu moramo provesti kroz veću količinu jonoizmenjivača. Regeneracija jonoizmenjivača izvodi se rastvorom NaCl veće koncentracije, što pomiče ravnotežu ulevo (Filipović, Lipanović 1995).

Uvođenje jona Na^+ u strukturu prirodnog montmorilonita poboljšalo bi njegove jonoizmenjivačke karakteristike, jer veliki broj katjona može izmeniti jon Na^+ iz gline (Hofmeisterova serija).

U ovom radu je izvršena karakterizacija prirodnog materijala iz grupe montmorilonita sa ležišta Guberevac kod Leskovca.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje jonoizmenjivačkih karakteristika gline sa lokaliteta Guberevac prema izmeni jona Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} i to:

- prirodnog uzorka gline
- uzorka gline koji je tretiran rastvorom NaCl

Ekperimentalni deo

Ispitivanja uzorka prirodne gline sa lokaliteta Guberevac urađena su da bi se utvrdio njen hemijski sastav, kao i strukturne i termičke osobine.

Na ispitivanom uzorku izvršena je granulometrijska analiza, nakon čega su na frakciji 2 μm primenjene sledeće metode: hemijska analiza, termička analiza i strukturna analiza primenom metode difrakcije X-zraka (analize koje je uradio IHTM–Beograd)

Granulometrijska analiza vršena je na probnom uzorku (40 g) u cilju određivanja procentualne zastupljenosti frakcija različitih veličina zrna prisutnih u uzorku. U tu svrhu primenjena je metoda dekantacije (Poharc-Logar 1999; Kostić-Gvozdrenović 1975).

Rendgenska ispitivanja obavljena su na difraktometru za prah marke PHILIPS PW 1710 sa bakarnom antikatodom talasne dužine $l = 1.54178 \text{ \AA}$ i sa grafitnim monohromatorom. Uslovi snimanja bili su sledeći: napon 40 kV, jačina struje 30 mA, slit 1.0 i 0.1 mm. Uzorak je pripremljen u standardnom aluminijumskom ramu i snimljen u opsegu 2 q od 3 do 60°.

Termička ispitivanja vršena su na aparatu marke Derivatograph-C, MOM-Budimpešta. Hemijska analiza izvršena je klasičnom silikatnom analizom (Kostić-Gvozdrenović 1975). Kapacitet izmene za uzorak prirodne gline ispitivan je na sledeći način:

U 150 ml rastvora CaCl_2 , MgCl_2 i FeCl_3 , koncentracije približno 0.04 mol/dm³ potapano je po 10 g gline. Rastvori sa glinom su ostavljeni da stoje 24 h na sobnoj temperaturi uz povremeno mešanje, a po isteku ovog vremena uzorci su procedeni. Određena je količina Ca^{2+} , Fe^{3+} i Mg^{2+} u svim rastvorima pre i posle potapanja gline.

Sadržaj Ca^{2+} i Mg^{2+} je određen kompleksometrijski (Savić 1990), a sadržaj Fe^{3+} određen je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (Py Unicam sp9).

Uzorci gline tretirani rastvorom NaCl pripremljeni su tako što je po 200 g gline potapano u 800 g 25% rastvora NaCl i ostavljeno da stoji 24 časa na sobnoj temperaturi uz povremeno mešanje. Po isteku ovog vremena glina je dekantovanjem odvojena od rastvora, a zatim isprana destilovanom vodom. Nakon ispiranja glina je osušena u sušnici na temperaturi od 150°C. Ispitivanje jonoizmenjivačkih karakteristika aktivirane gline obavljeno je na isti način kao i kod prirodnog uzorka.

Rezultati i diskusija

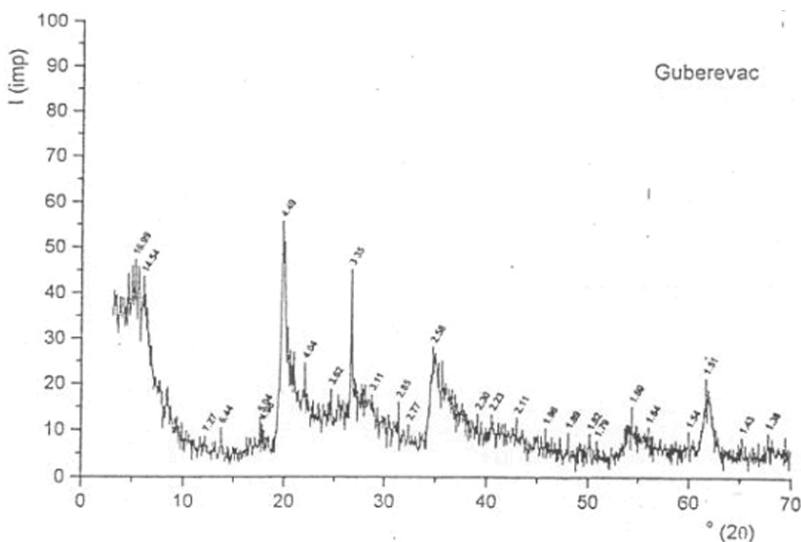
Rezultati granulometrijske analize uzorka prirodne gline sa lokaliteta Guberevac prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Rezultati granulometrijske analize uzorka prirodne gline sa lokaliteta Guberevac

klasa (mm)	masa (g)	težinski %	kumulativni %
> 0.063	0.50	1.25	1.25
0.063–0.005	17.50	43.75	45.00
0.005–0.002	8.00	20.00	65.00
< 0.002	14.00	35.00	100.00

Rezultati granulometrijske analize pokazuju da se uzorak prirodne gline može označiti kao praškasto-glinovit, sa sadržajem glinovite komponente (< 5 μm) od 55%, praškaste komponente od 35 % (< 2 μm) i peska (> 006 μm). Difraktogram frakcije < 2 μm prikazan je na slici 1, a rezultati u tabeli 2.

Na osnovu dobijenog difraktograma i korišćenjem ASTM datoteke u uzorku je utvrđeno prisustvo glinovitih minerala smektitske i ilitske grupe, kvarca i feldspata. Asimetričnost pikova koji potiču od glinovite komponente ukazuje na prisustvo neuređene strukture.



Slika 1.
Difraktogram uzorka prirodne gline sa lokaliteta Guberevac

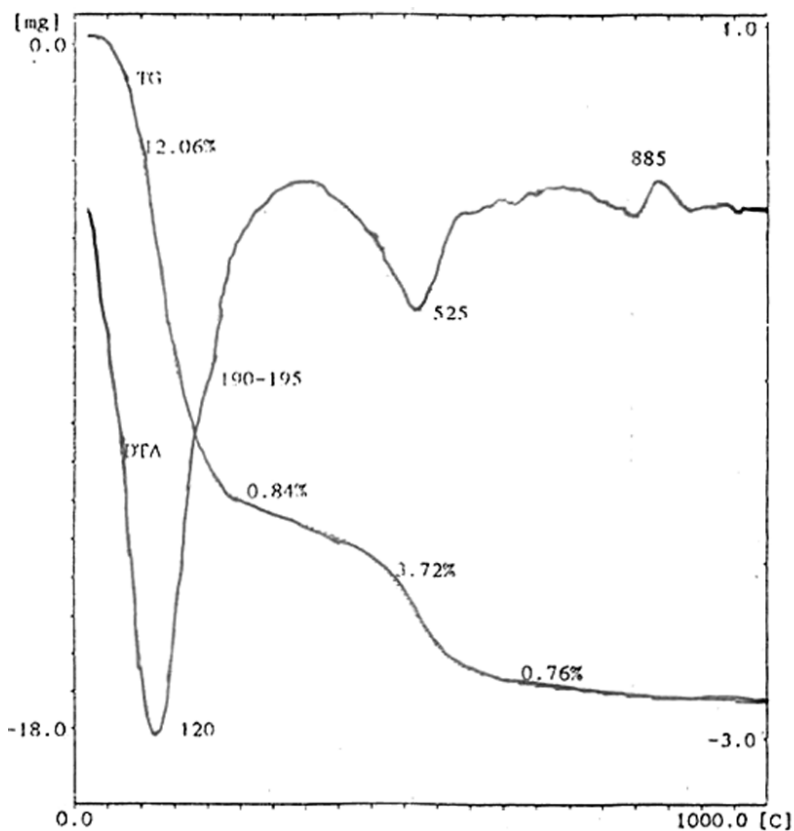
Figure 1.
Diffractogram of natural clay sample from Guberevac

Tabela 2. Rezultati rendgenske difrakcije uzorka prirodne gline sa lokaliteta Guberevac (frakcija < 2 mm)

<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ (%)	mineral
15.6137	33.81	S
10.4946	22.81	I
5.0163	22.81	S
4.4759	100.00	S
3.3417	77.55	Q
3.1219	22.81	F
2.5743	43.13	S
1.8191	22.81	S
1.6882	27.29	S
1.5016	30.50	S

S – smektit, Q – kvarc, I – ilit, F – feldspat

Rezultata termičkih ispitivanja koje je uradio IHTM–Beograd prikazani su na slici 2.



Slika 2. Termogravimetrijska kriva (TG) i kriva dobijena metodom diferencijalne termogravimetrije (DTA) za ispitivani uzorak gline sa lokaliteta Guberevac

Figure 2. Thermogravimetric curve (TG) and curve obtained by differential thermogravimetry (DTA) for the analyzed clay sample from Guberevac

Na osnovu izgleda i položaja pikova na DTA krivoj može se zaključiti da je ispitivani uzorak smektit-montmorilonit. Na 120°C pojavljuje se jak endotermni pik koji odgovara gubitku međuslojne vode i koji je praćen gubitkom mase od 12.06%. Na desnoj strani ovog pika uočava se pregeb na 190–195°C karakterističan za smektite koji imaju Ca kao dominantan međuslojni katjon. Drugi endotermni pik koji odgovara procesu oslobađanja OH grupe iz strukture nalazi se na 525°C i praćen je gubitkom mase od 3.72%. Kao posledica nešto povećanog sadržaja Fe, položaj ovog pika je na nešto nižoj temperaturi u odnosu na krive montmorilonita bez Fe. Najslabiji endotermni pik nalazi se na oko 850°C i praćen je slabim egzotermnim pikom na 885°C (Thorez 1976).

Rezultati hemijske analize prirodnog uzorka gline sa lokaliteta Guberevac frakcije 2 mm prikazani su u tabeli 3. Rezultati hemijske analize podržavaju rezultate dobijene primenom ostalih metoda. Ispitivani uzorak predstavlja Ca-montmorilonitsku glinu sa nešto povećanim sadržajem Fe. Deo silicijuma u uzorku je vezan za kvarc i ostale silikatne minerale detektovane u smeši (ilit i feldspate), deo K₂O vezan je za ilit, a deo CaO i Na₂O za feldspate.

Tabela 3. Rezultati hemijske analize prirodnog uzorka gline sa lokaliteta Guberevac (frakcija < 2 mm)

oksid	zastupljenost (%)	oksid	zastupljenost (%)
SiO ₂	51.34	MnO	0.03
Al ₂ O ₃	21.99	TiO ₂	0.20
Fe ₂ O ₃	6.60	CO ₂	–
CaO	2.16	Org. materija	0.13
MgO	2.22	H ₂ O ¹¹⁰	10.72
Na ₂ O	0.17	H ₂ O ¹⁰⁰⁰	5.67
K ₂ O	1.50	SO ₃	tragovi

Rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona prirodnog uzorka gline prikazani su u tabeli 4.

Rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona uzorka gline koji je tretiran rastvorom NaCl prikazani su u tabeli 5.

Rezultati dobijeni ispitivanjem kapaciteta izmene katjona prirodnog uzorka gline ukazuju na to da uzorak prirodne gline poseduje afinitet prema izmeni katjona Ca²⁺, Mg²⁺ i Fe³⁺. Jonska izmena je najizraženija kod katjona Fe³⁺, zatim Ca²⁺, a najmanje kod Mg²⁺, što je u skladu sa teorijskim podacima. Jonski radijus Ca²⁺ (0.106 nm) veći je od jonskog radijusa Mg²⁺ (0.078 nm) i Fe³⁺ (0.067 nm). Katjon Ca²⁺ ima manji hidratacioni radijus od katjona Mg²⁺ i Fe³⁺ zato što hidratacija katjona opada sa povećanjem jonskog radijusa, a raste sa naelektrisanjem katjona

(Filipović, Lipanović 1995). Prema jonima iste valence afinitet glinenih minerala raste sa opadanjem hidratacionog jonskog radijusa i porastom naelektrisanja (Tecilazić-Stevanović 1990).

Tabela 4. Rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona prirodnog uzorka gline

	katjon (mmol)		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
količina katjona u rastvoru pre potapanja gline	5.375	5.445	3.149
količina katjona u rastvorima nakon potapanja gline za pet proba	4.480	5.397	1.949
	4.380	5.440	1.926
	4.520	5.320	2.524
	4.540	5.300	2.018
	4.540	5.260	2.376
srednja vrednost količine katjona u rastvorima nakon potapanja gline	4.492	5.343	2.159
srednja vrednost promene količine katjona u rastvoru	0.883	0.102	0.990

Tabela 5. Rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona uzorka gline koji je tretiran rastvorom NaCl

	katjon (mmol)		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
količina katjona u rastvoru pre potapanja gline	5.535	5.555	3.294
količina katjona u rastvorima nakon potapanja gline za pet proba	2.670	2.940	2.083
	2.715	2.970	2.203
	2.700	2.895	2.324
	2.730	2.910	2.255
	2.760	2.910	1.876
srednja vrednost količine katjona u rastvorima nakon potapanja gline	2.715	2.925	2.148
srednja vrednost promene količine katjona u rastvoru	2.610	2.630	1.876

Rezultati ispitivanja kapaciteta izmene katjona uzorka gline koji je tretiran rastvorom NaCl pokazuju poboljšanje jonoizmenjivačkih karakteristika ovako izmenjene gline. Izmena katjona Ca^{2+} pokazuje gotovo trostruko povećanje, izmena katjona Mg^{2+} povećana je oko 26 puta, a došlo je i do nešto veće izmene katjona Fe^{3+} . Poboljšanje jonoizmenjivačkih karakteristika posledica je ugrađivanja Na^+ u strukturu gline nakon tretiranja rastvorom NaCl. Katjoni Mg^{2+} , Ca^{2+} i Fe^{3+} se na ovaj način lakše uklanjaju iz rastvora svojih soli u kojima je potopljena glina. Na^+ kao izmenjivi katjon najlakše napušta glinu, jer ima manji afinitet da se za nju veže u odnosu na druge katjone. Znatno povećanje jonske izmene Mg^{2+} najverovatnije je posledica promene kristalne strukture minerala, a samim tim i promene naelektrisanja kristalnih slojeva gline.

Zaključak

Na osnovu ispitivanja hemijskog sastava i strukturnih karakteristika prirodnog uzorka gline sa lokaliteta Guberevac utvrđeno je da je ispitivani uzorak Ca-montmorilonitska glina sa nešto povećanim sadržajem gvožđa.

Rezultati dobijeni ispitivanjem kapaciteta izmene katjona pokazuju da uzorak prirodne gline poseduje afinitet prema izmeni katjona Ca^{2+} , Mg^{2+} i Fe^{3+} . Tretiranje gline rastvorom NaCl prouzrokovalo je njene bolje jonoizmenjivačke karakteristike.

Na ovaj način izmena katjona Ca^{2+} povećana je oko tri puta, Mg^{2+} oko 26 puta, dok je izmena Fe^{3+} katjona neznatno povećana.

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da se tretiranjem gline rastvorom NaCl dobija jonoizmenjivač boljih karakteristika, koji bi se mogao upotrebiti za uklanjanje stalne tvrdoće vode.

Za korišćenje ove gline kao jonoizmenjivača za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda potrebno je ispitati i afinitet gline prema izmeni katjona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} i Pb^{2+} .

Zahvalnost. Zahvaljujem se prof. Vesni Poharc-Logar, IHTM centar za hemiju – Beograd, na pomoći u određivanju hemijskog sastava i strukturno-termičkih karakteristika uzorka gline.

Literatura

ASTM tablice

Delić D. 1975. *Neorganska hemijska tehnologija*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet

Filipović I., Lipanović S. 1995. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga

- Kostić-Gvozdenović Lj. 1975. *Praktikum iz tehnologije keramike*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet
- Nedeljković J. 1999. Diplomski rad Priprema adsorbenasa kiselinskom aktivacijom bentonitskih glina. Tehnološki fakultet u Novom Sadu
- Poharc-Logar V. 1999. *Metode ispitivanja minerala*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet
- Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije (klasične metode)*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Thorez J. 1976. *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Lellote B4820 Dison, Belgique
- Tecilazić-Stevanović M. 1990. *Osnovi tehnologije keramike*. Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet
- Wilson M. J. 1987. *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Glasgow: Blackie and Son

Milica Milenković

Analysis of Ion Changing Characteristics of Bentonite Clay from Guberevac Site Near Leskovac

In this paper the chemical composition and structure of a natural clay sample from the Guberevac site near the city of Leskovac were analyzed. The affinity of the natural clay sample and a clay sample treated with a concentrated NaCl solution towards the exchange of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} cations was analyzed. Based on the chemical composition analysis and the structural characteristics of the natural clay sample it was determined the analyzed sample is Ca-montmorillonite clay with a slightly increased iron content. The results obtained by the analyses of the ion changing capacity show that the natural clay sample has an affinity towards the exchange of Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} cations. Treating the clay with the NaCl solution resulted in better ion changing characteristics. In this way, the exchange of Ca^{2+} cations was increased three times, Mg^{2+} around 25 times, while the exchange of Fe^{3+} cations was only slightly increased.

