

Mogućnost sanacije zagađenja rečne vode glinama

Cilj istraživanja je ispitivanje mogućnosti primene glina u sanaciji zagađenja vode od cinka i mangana i razmatranje mehanizma adsorpcije. U analizi su korišćeni uzorci glina (smektitske i kaolinitske) i uzorak vode sa reke Despotovice. Voda je tretirana glinama (sa i bez podešene optimalne pH vrednosti), a hemijska analiza vode rađena je pre i posle tretmana. Koncentracije hlorida, jona kalcijuma i magnezijuma određene su volumetrijski, koncentracije jona sulfata kolorimetrijski, a metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) određene su koncentracije jona cinka i mangana. Koncentracije jona kalcijuma, magnezijuma, hlorida i sulfata su određene da bi se utvrdio mehanizam adsorpcije kod glina. Rezultati eksperimenta su pokazali da je smektitska glina bolja od kaolinitske za prečišćavanje vode od jona cinka i sulfata. Međutim, uočeno je da se koncentracije hlorida povećavaju, a da se koncentracije mangana ne menjaju pri tretmanima vode i smektitskom i kaolinitskom glinom, pa bi trebalo izvršiti dalje prečišćavanje vode.

Uvod

Pri istraživanju zagađenih vodotokova, potrebno je sagledati način na koji to zagađenje može da se sanira. Zagađenje toksičnim metalima najčešće potiče iz jalovišta i rudnika. Zahvaljujući svojoj strukturi, gline se mogu koristiti za smanjenje povišenih koncentracija toksičnih metala i kao takve pogodne su za sanaciju navedenog zagađenja (Bedford 2013). Cilj ovog istraživanja bio je da se proveri koji od dva tipa glina će biti efikasniji u sanaciji zagađenja vode reke Despotovice, kao i utvrđivanje mehanizma adsorpcije.

Uzorak vode je uzet iz reke Despotovice koja se nalazi u centralnoj Srbiji, 12 km severno od Gornjeg Milanovca. Tokom ranijih istraživanja u vodi reke detektovane su povišene koncentracije sulfata, hlorida, mangana i cinka. Zbog zagađenja ovim jonima reka Despotovica spada u V klasu kategorizacije vodotokova. Pretpostavlja se da zagađenja sulfatima i hloridima

*Aleksa Vizi (1999),
Zemun, Dunavska 8,
učenik 3. razreda
Zemunske gimnazije*

*Snežana Karanović
(1998), Beograd,
Glasinačka 11,
učenica 4. razreda
Farmaceutsko-
fizioterapeutske škole
u Beogradu*

MENTOR:

*Nikola Kljajić,
tehnolog, student
master studija,
Univerzitet u
Beogradu,
Tehnološko-metalurški
fakultet, Departman za
hemijsko procesno
inženjerstvo*

potiču usled upotrebe plavog kamena i bakar oksihlorida u voćnjacima u blizini vodotoka. Prisustvo jona cinka i mangana je posledica izlivanja industrijskih voda iz rudnika cinka i gvožđa u blizini (Dmitrović 2016).

Smanjenje koncentracija jona toksičnih metala (cink i mangan) je direktna posledica jonske izmene sa jonima iz strukture glina. Međutim, u ovom radu se nismo oslanjali na korelaciju izmene koncentracija toksičnih metala sa jonima iz strukture glina, tako da ne možemo da pretpostavimo sa kojim su se jonima toksični metali zamenili. Pored uklanjanja jona toksičnih metala, gline vrše i izmenu katjona i anjona. Kapacitet glina za adsorpciju anjona manji je u odnosu na katjone usled čega je intenzitet promene koncentracije anjona manji u odnosu na katjone (Chichester *et al.* 1970). Dosadašnjim istraživanjima na glinama utvrđeni su optimalni uslovi za adsorpciju teških metala: vreme kontakta adsorbent-rastvor (10 min), količine adsorbenta (2.5 g gline/dm³) i vrednosti pH uzorka (pH 6). Uočeno je da značajan uticaj na promenu stepena adsorpcije imaju kompeticija i desorpcija različitih jona (Karanović i Vratarić 2015).

Za tumačenje ovogodišnjih rezultata korišćeni su difraktogrami glina iz ranijih istraživanja (Karanović i Vratarić 2015). Difraktogrami su pokazali da glina sa područja Bogovine pripada grupi smektitskih glina (koje sadrže smektit i kvarc), a da glina sa područja Rudovaca pripada grupi kaolinitskih glina (koje sadrže kaolinit, kvarc i kalcit).

Materijal i metode

Uzorak vode je uzet iz reke Despotovice jednokratno 17. avgusta 2017. godine na jednoj stajnoj tački koja se nalazi u blizini jalovišta rudnika i na kojoj je u ranijim istraživanjima uočena najviša koncentracija toksičnih metala (mangana, cinka i ukupnog gvožđa) (Dmitrović 2016).

U laboratoriji je izveden eksperiment u kome je simuliran kontakt vode i gline i ispitan efekat gline na hemijski sastav vode. Eksperiment je izveden na sledeći način: uzorcima vode zapremine 500 cm³ dodato je po 1.25 g gline (2.5 g gline/dm³). Uzorci su mešani na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi tokom 10 minuta. Dobijene suspenzije su nakon toga profiltrirane kroz filter papir poroznosti 125 µm. Eksperiment je urađen primenom dva tipa gline, smektitske i kaolinitske, pri dve različite vrednosti pH u uzorcima vode. Prva vrednost pH je bila osnovna vrednost uzorka, dok je druga podešena na optimalnu vrednost pH 6 (podešena rastvorom HNO₃ koncentracije 0.1 M) (Karanović i Vratarić 2015).

Volumetrijskom metodom su određene koncentracije hlorida, kao i jona kalcijuma i magnezijuma. Koncentracije sulfata su određene kolorimetrijskom metodom, a koncentracije jona cinka i mangana su određene metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS). Vrednost pH je izmerena pH-metrom.

Rezultati i diskusija

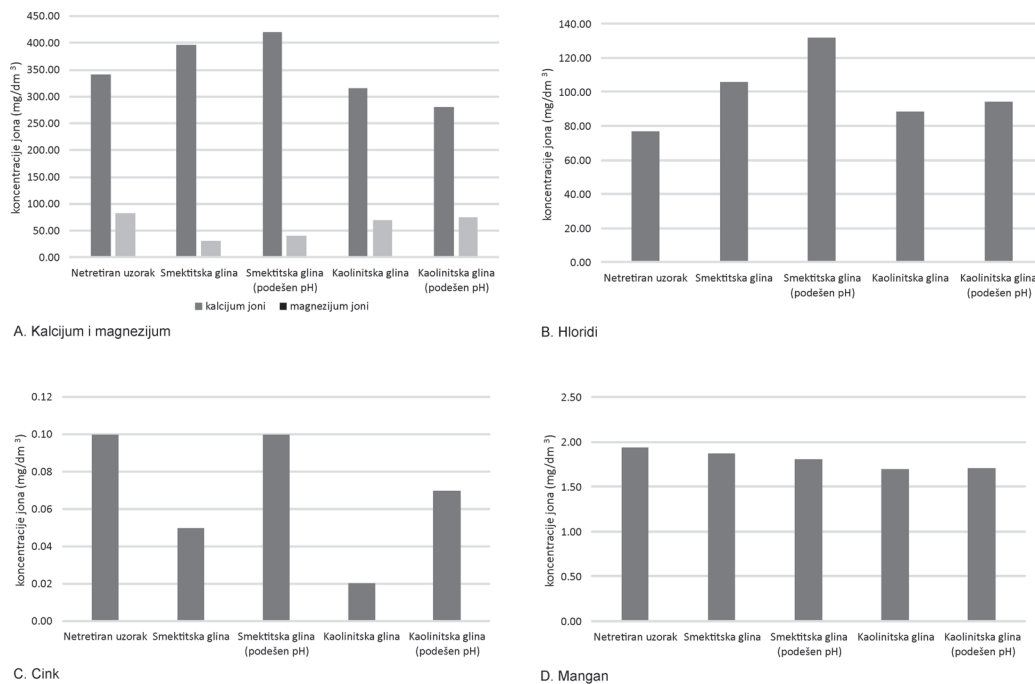
U eksperimentu je dobijen pad koncentracije sulfata u vodi nakon tretmana obema glinama. Korekcijom pH vrednosti uzorka na 6 nije postignuto efikasnije uklanjanje sulfatnog jona iz vode (tabela 1). Pretpostavlja se da je ovo posledica tendencije da sulfatni joni usled dvostruko negativnog naelektrisanja iz strukture gline istiskuju jednostruko negativno naelektrisane jone kao što su hidroksilni joni. Usled toga trend rasta pH vrednosti je suprotan trendu opadanja koncentracije sulfatnih jona. Razmena jednovalentnih anjona dvovalentnim sulfatnim jonima za posledicu ima intezivnije negativno naelektrisanje aktivnih centara i dolazi do veće adsorpcije katjona (Jakovljević i Pantović 1991).

Tabela 1. Promena koncentracije sulfata i pH vrednosti nakon tretmana glinama

Uzorci vode	Δ pH	Koncentracija sulfata (mg/dm ³)
Netretiran uzorak	–	218.04
Smektitska glina	0.17	152.80
Smektitska glina (podešen pH)	0.09	163.70
Kaolinitiska glina	0.42	87.60
Kaolinitiska glina (podešen pH)	0.38	120.20

Tretman ispitivane vode smektitskom glinom doveo je do značajnog pada koncentracije kalcijuma u vodi. Ova pojava je bila intenzivnija u vodi u kojoj je pre primene gline korigovana vrednost pH na 6 (slika 1A). Na ovoj pH vrednosti veća je koncentracija H⁺ jona, što dovodi do intenzivnijeg elektrostatičkog odbijanja katjona u vodi i njihovog češćeg kontakta sa površinom gline (Kumrić *et al.* 2013). U slučaju kaolinitiske gline zapažen je porast koncentracije kalcijuma u vodi nakon tretmana. Porast koncentracije navedenog jona je intenzivniji pri korekciji pH vrednosti. Ovaj proces je posledica rastvaranja kalcita iz gline koje je intenzivnije pri nižim vrednostima pH (slika 1A).

Tretman ispitivane vode smektitskom glinom doveo je do blagog smanjenja koncentracije magnezijuma u vodi. Ova promena je slabije izražena pri podešavanju pH vrednosti. Pretpostavlja se da je promena koncentracije jona magnezijuma manjeg intenziteta zbog njihove kompeticije za aktivne centre sa jonima kalcijuma. Usled zauzimanja aktivnih centara pri većoj efikasnosti adsorpcije jona kalcijuma, joni magnezijuma se adsorbuju u slabijoj meri pošto se radi o krupnijim jonima sa manjom gustinom naelektrisanja koji imaju manju tendenciju adsorpcije (Trijić 1999). Intezivniji pad koncentracije magnezijuma uočen je pri tretmanu vode kaolinitiskom glinom bez obzira na korekciju vrednosti pH (slika 1A). Ovo se objašnjava time što su aktivni centri na glinama slobodni usled desorpcije jona kalcijuma u rastvor pa nema kompeticije između ova dva tipa jona.



Slika 1. Promena koncentracije jona nakon tretmana glinama

Figure 1. The change of the ion concentrations after the water treatment
A – calcium and magnesium, B – chlorides, C – zinc, D – manganese

Koncentracija hloridnih jona raste pri tretmanu vode glinom. Ovaj porast koncentracije hlorida je intenzivniji u slučaju tretmana vode kaolinitnskom glinom (slika 1B). Pretpostavlja se da je ovaj proces posledica izmene ovih jona sa površine gline sa viševaletenim anjonima iz rastvora kao što su sulfati. Intenzivnija promena koncentracije u slučaju kaolinitnske gline posledica je njene strukture u kojoj se hloridni joni nalaze samo na površini i lakše dolazi do njihove desorpcije. Smektitnska glina takođe sadrži hloridne jone, ali se oni nalaze kako vezani na površini njene strukture, tako i u intermolekulskim slojevima, usled čega su ovi joni slabije dostupni za izmenu sa drugim anjonima.

U slučaju jona cinka uočen je značajan pad koncentracije u vodi nakon tretmana smektitnskom glinom pošto ovi joni imaju manji prečnik i veću gustinu naelektrisanja u odnosu na ostale katjone (slika 1C). Joni mangana su slabije adsorbovani zbog većeg prečnika i jednake valentnosti naelektrisanja, pa je gustina naelektrisanja na površini jona manja u odnosu na jone cinka (slika 1D). Usled toga joni mangana imaju manju tendenciju vezivanja za gline pa nije uočena značajna promena koncentracije ovog jona (Jakovljević i Pantović 1991).

Pri pH vrednosti 6, iako je ona optimalna za adsorpciju jona toksičnih metala, primećena je manja adsorpcija katjona usled njihove kompeticije sa H^+ jonima koji imaju izuzetno visoku gustinu naelektrisanja i mali prečnik. Posledica toga jeste veća tendencija i lakše vezivanje ovih jona za gline od ostalih jona. Pri ovoj pH vrednosti primećena je i manja adsorpcija sulfatnih jona usled toga što je manja koncentracija hidroksilnih jona koji ih slabije odbijaju ka strukturi glina (Kumrić *et al.* 2013).

Bolja adsorpcija na smektitnoj glini uslovljena je njenom strukturom. Smektitni poseduju veliki kapacitet katjonske izmene (60-150 mmol M^+ /100 g – Mitić 2013) i adsorpcije, kao i sposobnost bubrenja. Usled ugradnje aluminijumovih jona (Al^{3+}) na mesto silikatnih jona (Si^{4+}) tokom mineralogeneze (proces izomorfne supstitucije), rešetka postaje negativno naelektrisana, pa dolazi do ugradnje katjona da bi se održala stabilnost. Moguća je i zamena hidroksilnih jona (OH^-) drugim jonima, usled čega dolazi do pojave permanentnog negativnog naelektrisanja na česticama smektita i adsorpcije po površini (Mitić 2013). Uprkos sličnim strukturama, kaolinit, usled konstantnog rastojanja među slojevima u kristalu i niskog kapaciteta katjonske izmene (3-15 mmol M^+ /100 g – Nenadović *et al.* 2015), ima manji adsorpcijski kapacitet od smektita. Konstantno rastojanje među susednim slojevima kaolinita onemogućava širenje kristalne rešetke pod uticajem vode, time i ulazak hidratiranih jona u pore. Adsorpcija jona stoga se odvija samo po površini kristala (Nenadović *et al.* 2015).

Najznačajnija uočena promena kod tretmana kaolinitom glinom jeste porast koncentracije hlorida usled čega voda može preći u III klasu kategorizacije vodotoka. Takođe, koncentracije kalcijuma su se povećale zbog rastvaranja kalcita iz sastava kaolinitne gline. Posle tretmana vode smektitom glinom koncentracije hlorida se povećavaju, dok dolazi do intenzivnije adsorpcije jona kalcijuma i cinka nego kod tretmana kaolinitom glinom. Međutim, smektitna glina bez podešene pH je bolje adsorbovala jone cinka. Gline nisu imale značajan uticaj na promenu koncentracije jona mangana, pa je voda i dalje u V klasi kategorizacije vodotokova. Gline su se pokazale efikasnim u uklanjanju jona sulfata.

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata pokazano je da smektitna i kaolinitna glina nisu dovoljno efikasne u sanaciji zagađenja od toksičnih metala iz vode. Smektitna glina pokazuje značajan uticaj na smanjenje koncentracije jona cinka i sulfata, dok se promene koncentracije ostalih jona ne zapažaju, ili su malog inteziteta. Takođe, preporučuje se dodatni tretman prečišćavanja, zbog činjenice da glina nije značajno uticala na promenu koncentracije jona mangana. Upotrebom kaolinitne gline je smanjena koncentracija jona cinka, ali se u vodu desorbuju joni kalcijuma i hlorida usled čega se pogoršava kvalitet vode pa samim tim nije preporučljiva za uklanjanje toksičnih metala.

Zahvalnost. Veliku zahvalnost dugujemo mlađem saradniku Jovanu Dmitroviću za ukazanu pomoć tokom celog istraživanja. Takođe, zahvalnost upućujemo svom mentoru, Nikoli Kljajiću, za pomoć oko analize dobijenih rezultata istraživanja.

Literatura

- Bedford B. 2013. *Clays in the removal of heavy metals*. London: University College London
- Chichester F. W., Harward M. E., Youngberg, C.T., 1970. pH dependent ion exchange properties of soils and clays from Mazama Pumice. *Clays and Clay Minerals*, 18: 81-90.
- Dmitrović J. 2016. Uticaj jalovišta na koncentracije teških metala u vodi reke Despotovice. Istraživački radovi polaznika Letnjeg kampa geologije i voda za 2016. godinu. Istraživačka stanica Petnica, Program geologije
- Jakovljević M., Pantović M. 1991. *Hemija zemljišta i voda*. Beograd: Naučna knjiga
- Karanović S., Vratarić M. 2015. Dinamika adsorpcije olovo(II) i bakar(II) jona na glinama. *Petničke sveske*, 74: 288.
- Kumrić K. R., Đukić A. B., Trtić Petrović T. M., Vukelić N. S., Stojanović Z., Grbović Novaković J. D., Matović Lj. 2013. Simultaneous removal of divalent heavy metals from aqueous solutions using raw and mechanochemically treated interstratified montmorillonite/kaolinite clay. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (23): 7930.
- Mitić A. 2013. Priprema sorbenata na bazi montmorionita za uklanjanje neorganskih i organskih polutanata iz vode. Master rad. Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, Višegradska 33, 18000 Niš
- Nenadović S., Kljajević Lj., Nenadović M., Mirković M., Marković S., Rakočević Z. 2015. Mechanochemical treatment and structural properties of lead adsorption on kaolinite. *Environmental Earth Sciences*, 73: 7669.
- Trijić M. 1999. Interakcija vode i zemljišta. *Petničke sveske*, 49: 268.

Rehabilitation of Water and Mechanism of Adsorption – Despotovica River

The purpose of this research was to determine if clays can be used for the rehabilitation of water of Despotovica river from toxic metals and to learn the mechanism of adsorption. Two types of clay were sampled (smectite and kaolinite clay) and one sample of the water was taken. In the laboratory, the clays were used in the treatment of the water (with and without corrected pH). After that, the concentrations of chlorides, calcium and magnesium ions were determined using the volumetric method. The concentrations of sulfates were determined using the colorimetric method, and the concentrations of the zinc and manganese ions were determined using the atomic absorption spectrophotometric (AAS) method. The results showed that smectite clay is better in the rehabilitation of the water from high concentrations of sulfates and zinc ions. However, both clays are not good for the rehabilitation of the water of Despotovica river because neither of them adsorbs manganese ions, and they both desorb chlorides in high amounts.

