

MIROSLAVA M. DOJČINOVIĆ
DANA S. SIMIĆ
MILJENKO L. MARTIĆ

Institut za opštu i fizičku hemiju,
Beograd

STRUČNI RAD

553.67 +676/.678:628.51

SEPIOLIT – DOMAĆA MINERALNA SIROVINA ZA MALA I SREDNJA PREDUZEĆA I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE

Dat je pregled faza istraživanja i razvoja proizvoda na bazi sepiolita. Ukazano je na svetske depozite, osnovna svojstva, fizičko-hemijske i druge karakteristike i praktičnu primenu minerala.

Posebna pažnja posvećena je radu u IOFH sa sepiolitom iz rudnika Goleš na Kosovu, a pregled rezultata dat je kroz patent i publikacije.

Ukazano je da je sepiolit ispitivan u industriji boja kao pigment i pseudopigment, u industriji gume kao pojačavajuće punilo u gumi, u sepiolitskoj hartiji za prečišćavanje otpadnih gasova u domaćinstvu i industriji, ili u hartiji u kombinaciji sa aktivnim ugljem; sepiolitski prah u kombinaciji sa sepiolitskom hartijom za prečišćavanje trafo ulja. Ukazano je da je upotreba sepiolita u različitim vidovima proizvodnje pogodna za razvoj malih i srednjih tehnologija zasnovanih na domaćoj sirovini, što je strateški interes Republike Srbije, pa su i naša istraživanja od interesa za postavljanje takvih tehnologija, a posebno onih za zaštitu životne sredine.

Poslednjih desetak godina XX veka grupa saradnika Instituta za opštu i fizičku hemiju istraživala je novi materijal magnezijum silikat na bazi rude "sepiolit" iz Magnohromovog rudnika magnezita Magure – Goleš na Kosovu.

Iz dostupne literature, rezultati svetskih istraživačkih centara pokazali su da je sepiolit ne samo materijal interesantan za naučnoistraživački rad, već da nalazi i veliku praktičnu primenu. Činjenica da u SR Jugoslaviji ima sepiolita i da ovaj mineral nije kod nas intenzivnije proučavan, bila je odlučujuća da rezultatima naših naučnih istraživanja, posebno primenjenih, doprinesemo ovim znanjima.

Izučavanja su obuhvatila depozite, morfologiju, fizičko-hemijske karakteristike materijala, metode modifikacije i opšte podatke i potencijale za korišćenje sepiolita. Naš doprinos izučavanju bila je sepiolitska hartija, jer u dostupnoj literaturi nije pominjana, kao ni njena primena, a otvorene su mogućnosti da se i dalje hartija modifikuje i proširuje njena upotreba.

Mogućnosti da se u Srbiji razvijaju male i srednje tehnologije zasnovane na jednom od domaćih resursa na osnovu naših istraživanja postaju sasvim evidentne.

IZUČAVANJE SEPIOLITA U SVETU

Nalazišta i primena

Sepiolitska nalazišta su poznata u Japanu, Kini, Turskoj, Africi (Kenija, Tanzanija), Španiji, Engleskoj, Nevada i Kaliforniji. Najveća nalazišta su u Španiji i Turskoj. Prvobitna primena sepiolita bila je za ručno pravljenje suvenira, lula za duvan, šahovskih figura i ogrlica a velike količine sepiolita koristile su se za prostirke za kućne ljubimce zbog sorpcionih svojstava.

Danas su u svetu poznate brojne industrijske primene sepiolita. Značajne količine se koriste u naftnoj industriji, za izbeljivanje maziva i pripremu specijalnih rastvora za bušenje. Ispitivanja su pokazala da je efekat izbeljivanja povezan sa dejstvom kapilara, a ne površinskom aktivnošću sepiolita, dok se priprema rastvora za bušenje bazira na stabilnosti sepiolita na flokulaciju pod uticajem soli.

U proizvodnji glukoze sepiolit se može koristiti za prečišćavanje rastvora iz procesa kiselinske hidrolize dekstrina. Takođe je poznata primena sepiolita pri proizvodnji vina, pri čemu sepiolit odstranjuje belančevine koje zamućuju vino.

Pretpostavlja se da se prečišćavanje belančevina, koje se odvija u kiselj sredini, odigrava tako što su amino grupe pozitivno naelektrisane pri pH 7 privučene negativno naelektrisanom površinom sepiolita.

Važna primena je i u livarskoj industriji. Dodatkom male količine sepiolita u kaluparski pesak povećava se njegova čvrstoća u sirovom stanju, a smanjuje krajnja čvrstoća kalupa posle odlivanja, što olakšava njegovo odstranjivanje sa dobijenih odlivaka.

Sepiolit se kao reološki aditiv i ugušćivač koristi u različitim vrstama boja, lepkova, asfaltnih i bitumenskih emulzija, plastisolima i sredstvima za čišćenje. Koristi se kao suspenzioni reagens u suspenzijama đubriva, kao sredstvo za pojačavanje špric betona. U granulisanim materijalima sepiolit predstavlja vezivo za molekulska sita.

Od ostalih brojnih primena sepiolita mogu se pomenuti primene u gumi, cementnim smešama (kao zamena za azbest), vatrostalnim pločama, frikcionim materijalima, insekticidima i različitim adsorbentima za upotrebe u domaćinstvu i industriji i u katalizatorima (kao nosač ili katalizator).

Osnovna svojstva minerala

Sepiolit – beli, sivkast ili blago obojen glinasti mineral, male gustine i jasne vlaknaste makrostrukture spada u grupu filosilikata. Fina i fleksibilna vlakna formi-

Adresa autora: M. Dojčinović, Institut za opštu i fizičku hemiju (IOFH), Studentski trg 12-16, P. fah 551, YU-11000 Beograd, Rad primljen: Novembar 5, 2001
Rad prihvaćen: Januar 8, 2002

rana su od Mg-silikatnih traka dužine 10–15 µm. Ako se vide golim okom pripadaju α-sepiolitima [1], a ako se vide elektronskim mikroskopom pripadaju β-sepiolitima [2]. Zbog izgleda α-sepiolit se često naziva "planinska koža", "planinsko drvo" ili "morska pena", a ime sepiolit potiče od grčke reči "sipina kost".

Idealna formula sepiolita je $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot nH_2O$, gde je $n=6-8$ [3]. Kako se iz formule vidi, mineral sadrži tri tipa molekula vode koja se grejanjem uklanja prema različitim mehanizmima.

Adsorbovana voda se uklanja na nižim temperaturama, a zeolitska, kristalna (vezana voda) i konstitucionalna voda, uklanjaju se na znatno višim temperaturama, da bi iznad 800°C došlo do promena kristalne rešetke i formiranja enstatita ($MgSiO_3$, SiO_2) [4].

Svojstva sepiolita usko su povezana sa njegovom strukturom, tj. longitudinalnim kanalima poprečnog preseka 0,7 x 1,1 nm, takozvanim zeolitskim, zbog kojih sepiolit ima visoku specifičnu površinu, kao i sa aktivnim molekulskim grupama na zidovima vlakana i zidovima kanala, zbog čega je sepiolit važan adsorbent i molekulsko sito [5,6].

IZUČAVANJE SEPIOLITA U IOFH

Domaća nalazišta, prerada i primena

Najveće domaće nalazište sepiolita je na Golešu, rudnik Magure (Kosovo) [7]. Ostala nalazišta su Milićevci kod Čačka i Tmava kod Raške, a sepiolit se javlja i u Pranjanskom basenu. U novije vreme nađen je i na Zlatiboru. Svi pomenuti rudnici u eksploataciji koriste se za otkop magnezita.

Sepiolit iz ovih nalazišta je uglavnom komadni materijal koji sadrži različite primese i veliku količinu vlage. Da bi se koristio treba da se izvrši separacija, sušenje, grubo i fino mlevenje i dodatna završna obrada (hidrofobizacija, mešanje sa drugim komponentama itd.). Što se primene tiče, IOFH je u toku istraživanja i razvoja ove problematike osvojio nekoliko tehnologija.

PRIMENA SEPIOLITA U BOJAMA I DRUGIM FORMULACIJAMA

Mineralni ugušivač i reološki aditiv

Vodne suspenzije obrađenog sepiolita pokazuju tiksotropno i pseudotropno ponašanje, pre svega zbog vlaknaste strukture i prisustva silanolnih grupa na površini čestica. Zato je mikronizirani sepiolit pogodan za mineralne ugušivače i reološke aditive u premaznim sredstvima [8]. U toku dispergovanja, po prestanku dejstva mehaničkih smicajnih sila, primećeno je građenje gel struktura. U gel strukturi čestice vode i mikroniziranih pigmenata i punioca se nalaze unutar sepiolitske rešetke, a znatna količina vode se adsorbuje na spoljašnjoj i unutrašnjoj površini čestica. Pretpostavlja se da između igličastih čestica sepiolita postoje jake van der Waals-ove sile, kao i vodonične veze između silanolnih i OH grupa.

U poređenju sa drugim mineralnim aditivima, sepiolit ima veću efikasnost, jer se kod njega ne događa osmotno bubrenje sa katjonima iz rastvora kao kod montmorilonita, a ima i veći broj silanolnih grupa na površini čestica od atapulgita, tako da gradi suspenzije sa jače izraženim tiksotropnim svojstvima. U odnosu na organska sredstva za tiksotropiju, sepiolit pokazuje veću stabilnost prilikom lagerovanja, jer nije bio degradabilan.

Delimični supstituent titan-dioksida

Na osnovu istraživanja u IOFH pokazano je da se specijalno obrađeni beli sepiolit može koristiti kao delimični supstituent titan dioksida u vodorazredivim bojama. Sepiolit je pogodan za ovu namenu, zbog ultramikroporozne strukture čestica, zahvaljujući kojoj se ponaša kao pseudopigment u svim vodorazredivim premazima. Kao slojevit silikat sa vlaknastim česticama, sepiolit se odlikuje velikom specifičnom površinom i zapreminom mikro i mezo pora. U toku pripreme boje, unutar čestica sepiolita se zadržava veća količina vazduha, tako da osušeni film boje pokazuje pokrivnu moć, a sepiolit u ovakvim premazima predstavlja beli pigment koji zamenjuje do 30% titan dioksida [9]. Hidrofobnost površine, hemijska inertnost kao i visok stepen beline, dodatne su prednosti prilikom upotrebe sepiolita kao belog pigmenta u bojama. Sepiolit koji se koristi kao delimični supstituent titan dioksida, istovremeno predstavlja reološki aditiv i sredstvo za poboljšanje stabilnosti u toku lagerovanja boje.

Pored navedenih tehničkih preimućstava, sepiolit je veoma povoljan i sa ekonomske tačke gledišta, jer supstituiše uvozne sirovine (titan dioksid, litopon), a pri tome je domaća, mineralna sirovina.

Antikoroziorno sredstvo u specijalnim premazima

Iz literature je poznato da se u premazima za donje delove automobila sepiolit koristi kao efikasno sredstvo za poboljšanje otpornosti na slanu, maglu i ljušpanje. Takođe može se koristiti kod elektroforetskih premaza kao antikoroziorno sredstvo, u kombinaciji sa stroncijum hromatom. Dobijeni elektroforetski premazi pokazuju visoku otpornost na ivičnu koroziju [10].

Aditivi u disperzivnim lepkovima

Sepiolit se može koristiti kao sredstvo za produženje radnog veka adheziva (zaptivnih masa) na bazi vinil-acetatnog polimera i poliakrilata. Dobijeni lepkovi pokazuju dobru adhezivnost i otpornost na vodu [11].

MINERAL SEPIOLIT KAO POJAČAVAJUĆE PUNILU U GUMI

U IOFH je ispitivan uticaj ovog minerala na reološka svojstva smeša kao što su "Mooney" viskoznost, karakteristike umešavanja i svojstva vulkanizacije; mehanička svojstva vulkanizata na bazi prirodnog kaučuka, stiren-butadienskog kaučuka i akrilo-nitril butadi-

enskog kaučuka, kao što su zatezna svojstva, tvrdoća i otpornost na cepanje. Nađeno je da se sepiolit lako disperguje i umešava u sva tri tipa kaučuka i da izuzetno povećava module pri malim i srednjim izduženjima, kao i otpornost na cepanje, naročito u prirodnom i akrilonitril butadienskom kaučuku [12].

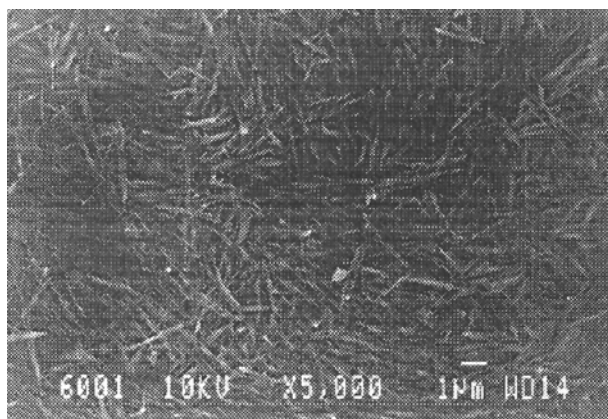
MINERAL SEPIOLIT KAO KOMPONENTA SEPIOLITSKE SORPCIONE I KATALITIČKE HARTIJE

Zbog vlaknaste strukture, prisutne vode i slobodnih silanolnih grupa, sepiolit je idealni materijal kao punioci i aktivni konstituent za različite hartije, kartone i multikomponentne formulacije za zaptivke, kalupe i druge nezapaljive "saću" slične strukture, što se navodi u kratkim apstraktima japanskih patenata [13–15].

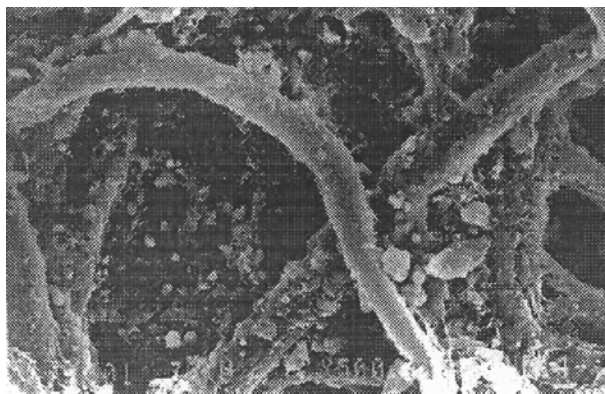
U IOFH su napravljene sorpcione i katalitičke hartije [16] koje predstavljaju tankoslojne sorbente ili katalizatore na vlaknastom nosaču na bazi minerala sepiolita, a koje po izgledu, mehaničkim i strukturnim karakteristikama i načinu proizvodnje, predstavljaju ravnu ili profilisanu hartiju sa aktivnim puniocem ili poroznom prevlakom.

Razvijena su tri tipa hartije, sepiolitska sorpciona hartija bazirana na celuloznim vlaknima; sepiolitska sorpciona ili katalitička hartija bazirana na staklenim vlaknima i kompozit od komercijalne hartije od staklenih vlakana sa filmom sepiolita, (tankoslojni sorbent, katalizator ili hromatografski papir).

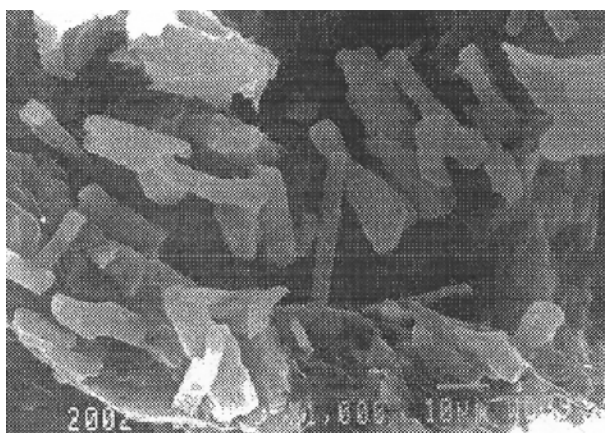
Papiri sa celuloznim i staklenim vlaknima testirani su na sorpciju NO_x , NH_3 , HCl , SO_2 i H_2O [17]. Njihove sorpcione karakteristike podudaraju se sa podacima iz literature [18,19], izuzev NO_x , koji se dobro sorbuju na sobnoj temperaturi i to tako da u prvim ciklusima sorpcije – desorpcije dolazi do hemisorpcije, a da fizička sorpcija ima reverzibilni karakter i iznosi 12%, jer se ponavlja u svih 30 TSA ciklusa, posle desorpcije grejanjem na 160°C . Sorpcija amonijaka je oko pet puta veća na hartiji koja je sorbovala azotove okside od sorpcije na čistoj hartiji [20]. Vizuelni prikaz dat je na slikama 1–3.



Slika 1. Uzorak sepiolitskog praha korišćen za hartiju i mlevenje
Figure 1. The sample of sepiolite powder used for paper manufacturing and in a milling process



Slika 2. Sepiolitska hartija posle sorpcije NO_x
Figure 2. Sepiolite paper after NO_x sorption



Slika 3. Sepiolitska hartija sa sorbovanim NH_3 posle zasićenja sa NO_x i posle 100 dana stajanja na vazduhu
Figure 3. Sepiolite paper with sorbed NH_3 after saturation with NO_x and 100 day storage in air

Proces regeneracije sepiolita u papiru ne utiče na strukturu papira [20].

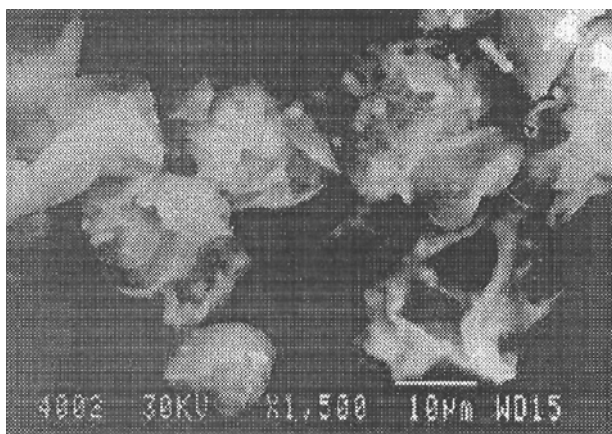
ISPITIVANJE FIZIČKO-HEMIJSKIH I DRUGIH KARAKTERISTIKA GOLEŠKOG SEPIOLITA

Detaljna ispitivanja sepiolita sa Goleša data su u magistarskoj tezi [22] i u radu [23]. Fizičko-hemijske karakteristike sepiolita sa Goleša ispitivane su pomoću SEM, XRD, IR-spektroskopije, DTA-TG analize, BET-metodom i klasičnom hemijskom analizom. Nađeno je (SEM) da je Goleški sepiolit prema dužini vlakana između španskog (kratkih vlakana) i turskog (dužih vlakana) i da je najčešće dvofazni sistem sepiolita i magnezita, čiji udeo može biti i do 40%, pa je kristalinitet sepiolitske faze u uzorcima različit (XRD); ispitivanja IR-spektroskopijom u oblasti vibracija od 4000 do 400 cm^{-1} pokazala su da spektri u potpunosti odgovaraju IR spektrima sepiolita datim u literaturi [24, 25]. Hemijski sastav goleškog sepiolita [23] pokazuje da ima nizak procenat primesa, sem magnezita, koje utiču na blagu obojenost uzorka. TG-DTA krive [22] pokazuju da se gubitak mase odigrava u četiri temperaturna intervala. Teksturane karakteristi-

ke (BET metoda) uslovljene su sadržajem i stepenom kristaličnosti sepiolita. Zavisno od sadržaja magnezita specifična površina uzoraka kreće se u granicama od 200 do 350 m²/g (uobičajene za sepiolit), a povećava se posle odgovarajućeg kiselinog tretmana.

ISPIŤIVANJE UTICAJA MLEVENJA NA FIZIČKO–HEMIJSKE KARAKTERISTIKE GOLEŠKOG SEPIOLITA

Mlevenje sepiolita utiče na fizičko–hemijske karakteristike, samim tim i na mogućnost primene. Uzorci sepiolita čvrste i meke koegzistencije mleveni su u tri tipa mlinova: kugličnom mlinu, mlinu sa vazdušnom strujom i koloidnom mlinu [26]. Mlevenje utiče na izdvajanje sepiolitskih vlakana i na parcijalnu amorfizaciju, a menja se i prividna viskoznost i reološke karakteristike razblaženih vodenih suspenzija sepiolita. Na viskoznost posebno utiče tip mlevenja. Na slici 4 prikazan je uzorak mlevenja belog sepiolita meke koegzistencije, dobijen mlevenjem u koloidnom mlinu.



Slika 4. Mlevenje sepiolita (slika 1) u koloidnom mlinu
Figure 4. The milling of sepiolite (Figure 1) in a colloidal mill

U radu [27] revijskog karaktera dat je pregled angažovanja u IOFH, a navedene su i dalje pretpostavke za primenu modifikovanog sepiolitskog praha ili sepiolitske hartije, na primer za hemisorpciju Hg ili As. Sepiolit može biti nosač za katalizatore, ili sam delovati kao katalizator.

ZAKLJUČAK

Kako je iz literature evidentno, grupa saradnika u IOFH je u SR Jugoslaviji među prvima koja se detaljnije bavila ispitivanjem sepiolita – otpadnog materijala kod kopanja magnezita, ukazavši na njegovu potencijalnu primenu, pre svega, kod proizvodnje sepiolitske hartije i filtera na bazi ove hartije.

Posebno se ističe mogućnost sorpcije azotovih oksida, jer bi se pravljenjem industrijskih postrojenja sa ovakvim filterima uklonile žučkasto–braon perjanice azo-

tovih oksida u otpadnim gasovima azotara, dok bi se otpadni amonijak koristio kao azotno đubrivo, a i životna sredina zaštitila od ovakvih štetnih efluenata. Modifikacijom sepiolitne hartije otvaraju se široke mogućnosti za uklanjanje i drugih gasova i teških metala što je takođe doprinos zaštiti životne sredine.

Niz primena sepiolita, od boja i lakova, preko gume, hartije i keramike, predstavlja potencijal za razvoj odgovarajućeg niza tehnologija. Karakteristike sepiolita kao sorbenta nosača katalizatora i katalizatora omogućavaju njegovu značajnu primenu u hemijskoj i petrohemijskoj industriji i zaštiti životne sredine.

Opšti zaključak bi bio, da se na bazi sepiolita mogu razviti mnoge tehnologije, koje spadaju u grupu manjih tehnologija i koje ne zahtevaju značajnija investiciona ulaganja niti veliki obim proizvodnje. Osnovna prepreka za brži razvoj ovih tehnologija bila je u nedostupnosti materijala iz rudnika Goleš – Kosovo. Međutim, niz drugih nalazišta u užoj Srbiji na kojima su kopovi već otvoreni ili omogućeno njihovo brzo otvaranje daju mogućnosti kako oživljavanja tehnologija na bazi magnezita, što je van obima ovog rada, tako i razvoj domaće eksploatacije sepiolita i tehnologija zasnovanih na njemu. Razvoj ovih tehnologija bi doprineo ekonomičak i manjih i siromašnijih nalazišta magnezita i opštem razvoju proizvodnje nemetala u Srbiji.

LITERATURA

- [1] A. Fersman, Men. Acad. Sci. St. Petersburg, **32** (1913) 321
- [2] A. Singer, W.F.A. Kirsten, C. Brehman, S. Afr. J. Geol., **95** (1992) 165
- [3] K. Brauner, A. Preisinger, Tschermaks Min. Petr. Mitt. **6** (1956) 120
- [4] H. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, Clays Clay Miner., **22** (1974) 285
- [5] A.J. Dundy, J. Phys. Chem. **72** (1968) 334
- [6] R.M. Barrer, W. Mackenzie, *ibid.*, **58** (1954) 568
- [7] M. Ilić, M. Baćanac, Ž. Miladinović, Tehnika, **52** (1997) 150
- [8] D. Simić, Interni materijal IOFH
- [9] D. Simić, Interni materijal IOFH
- [10] D. Simić, Interni materijal IOFH
- [11] D. Simić, Interni materijal IOFH
- [12] N. Lazić, M. Dojčinović, D. Vučelić, Yu–Polimeri '98, Zbornik radova, Jagodina 5–8. maj 1998., str. 133
- [13] M. Kenzo, H. Kozo, J. Akio, T. Koji, Jap. patent 04100993A (1992)
- [14] M. Kenzo, H. Kozo, T. Koji, F. Kyoichi, Jap. patent 05132892A (1991)
- [15] M. Kenzo, H. Kozo, T. Koji, F. Kyoichi, Jap. pat. 05269896A (1992)
- [16] M. Mitrović, M. Martić, D. Vučelić, YU–patent P 499/98 (1998)
- [17] M. Dojčinović, M. Mitrović, M. Martić, V. Vučelić, D. Vučelić, J. Serb. Chem. Soc. **66** (2001) 385–396
- [18] A.J. Dundy, J. Phys. Chem., **72** (1968) 334
- [19] K.P. Müller, M. Koltermann, J. Anorg. Allgem. Chem. **36** (1965) 341

- [20] M. Dojčinović, M. Mitrović, M. Rančić, D. Vučelić, J. Serb. Chem. Soc. **64** (1999) 215–219
- [21] M. Rančić, Diplomski rad, Hemijski fakultet, Beograd, 1998.
- [22] M. Radojević, Magistarski rad, Hemijski fakultet, Beograd, 1999.
- [23] M. Radojević, M. Dojčinović, D. Simić, D. Vučelić, O. Kovačević, J. Serb. Chem. Soc., **64** (1999), 215–219
- [24] D.M.D. Gonzales–Roman, R. Ruiz – Cruz, J.R. Pozas–Torro, C. Ramos–Borrado, L. Moreno–Real, Solid State Ionics, **61** (1993) 163–172
- [25] F.R. Cannings, J. Phys. Chem., **72** (1968) 1072–1074
- [26] D. Vučelić, D. Simić, O. Kovačević, M. Dojčinović, M. Mitrović, J. Serb. Chem. Soc., dato za štampu.
- [27] M. Mitrović, M. Dojčinović, D. Vučelić, D. Simić, M. Martić, Bull. Chem. Technol. of Macedonia, **18** (1999) 101–115

SUMMARY

SEPIOLITE – A DOMESTIC MINERAL RAW MATERIAL FOR SMALL AND MEDIUM ENTERPRISES AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

(Professional paper)

Miroslava M. Dojčinović, Dana S. Simić, Miljenko L. Martić
Institute of General and Physical Chemistry, Belgrade, Yugoslavia

The paper presents the phases in the research of sepiolite – hydrated in fibrous magnesium silicate, and in the development of different products, based on sepiolite, at the Institute of General and Physical Chemistry (IGPC). Also, a review on sepiolite world deposits, general properties and practical uses is given in the paper.

An the IGPC sepiolite from the mine Goleš was investigated, concerning its uses in paints, as a pigment and rheological additive; in the rubber industry, as an active filler; in sepiolite, papers, for purifying, waste gases in industry and homes and as a powder combined with sepiolite paper, to purify old transformer oils. It was concluded that a number of technologies based on sepiolite could be developed in small or medium industrial enterprises, which are of the strategic interest for Serbia, especially since domestic sepiolite deposits can be further developed and that some of these technologies are important in environmental protection.

Key words: Sepiolite • Application • Sorption •

Ključne reči: Sepiolit • Primena • Sorpcija •

