

ALEKSANDRA S. DAKOVIĆ¹
TANJA V. RAONIĆ²
SRĐAN D. MATIJAŠEVIĆ¹
MAGDALENA R.
TOMAŠEVIĆ-ČANOVIĆ¹
ANA S. RADOSAVLJEVIĆ-
-MIHAJLOVIĆ¹

¹Institut za tehnologiju
nuklearnih i drugih mineralnih
sirovina, Beograd

²Institut za onkologiju i
radiologiju Srbije, Beograd

NAUČNI RAD

UTICAJ TIPA IZMENLJIVOG KATJONA NA PROVODLJIVOST SUSPENZIJA BENTONITA

Proučavana je provodljivost vodenih suspenzija bentonita. Polazni Ca-bentonit (Ca-Mont) je jonskom izmenom u jonoizmenjivačkoj koloni preveden u Na-oblik, a zatim su iz Na-bentonita (Na-Mont) sintetisani organobentoniti – Do-Mont (100-Na), Pr-Mont (50-Na) i Pr-Mont (100-Na). Određivana je provodljivost polaznog, Na-Mont i organobentonita, pri različitim koncentracijama vodenih suspenzija (5–20 mas%). Najveća vrednost provodljivosti je dobijena za 20% suspenziju Na-Mont, dok organski katjon u strukturi bentonita smanjuje njegovu provodljivost.

Bentoniti su gline koje nastaju razlaganjem vulkanskih tufova i sadrže iznad 70% minerala montmorilonita. Montmorilonit pripada grupi slojevitih silikata, čiju osnovnu strukturu čine tetraedarski slojevi nastali međusobnim povezivanjem tetraedara sa Si^{4+} jonom u centru i četiri O^{2-} jona u rogljevima i oktaedarski slojevi nastali povezivanjem oktaedara sa Al^{3+} jonom ili Mg^{2+} jonom u centru i šest hidroksilnih grupa u uglovima.

Usled izostrukturalne zamene svakog šestog Al^{3+} jona u oktaedarskom sloju sa Mg^{2+} jonom, alumo silikatski sloj montmorilonita je negativno naelektrisan, a ovaj višak negativnog naelektrisanja se kompenzuje pozitivno naelektrisanim jednovalentnim i/ili dvovalentnim izmenljivim katjonima koji ulaze u međuslojni prostor [1,2].

Prodiranje molekula vode između slojeva bentonita daje specifične osobine sistemu bentonit-voda i odražava se na osobine suspenzija bentonita u vodi. Međuslojna voda solvatiše katjone kao što su: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i čini ih pokretnim unutar slojeva kristala, te na taj način omogućuje brzu i laku izmenu međuslojnih katjona. Ovi katjoni koji kompenzuju negativno naelektrisanje elementarne ćelije bentonita mogu biti kompletno zamenjeni drugim neorganskim kao i velikim brojem organskih katjona [3,4].

Zbog svojih osobina: velike mogućnosti izmene konstitucionih katjona, adsorpcije, sposobnosti bubrenja i visoke provodljivosti, razni oblici bentonita nalaze svoju primenu kao senzorski materijali, jonski provodnici, nosači za metalne katalizatore kao i za smanjenje otpora cevni uzemljivača na terenima sa visokim vrednostima specifičnog otpora tla [5]. Osnovne karakteristike koje bentonit treba da poseduje za potrebe uzemljivača jeste relativno visoka provodljivost (niska otpornost), dobra

sposobnost bubrenja i da nije agresivan, odnosno da ne izaziva koroziju uzemljivača.

Provodljivost suspenzija bentonita zavisi od stepena jonske izmene, odnosno od vrste i količine katjona prisutnog u izmenljivom položaju bentonita [6,7]. Podaci o tome kako tip i osobine izmenljivog katjona utiču na provodljivost vodenih suspenzija bentonita nisu nađeni u literaturi.

U ovom radu je ispitan uticaj prirode izmenljivog katjona na provodljivost vodenih suspenzija bentonita.

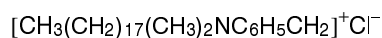
EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazni materijal u eksperimentu je korišćena bentonitska glina iz ležišta Šipovo. Sadržaj montmorilonita u ovom bentonitu je oko 90 mas%, dok su prateće komponente uglavnom kvarc i kalcit (XRPD analiza). Centrifugalnim klasiranjem, kao završnom fazom, izdvojena je klasa < 6 μm koja predstavlja koncentrat za dalja ispitivanja. U prirodnom montmorilonitu dominantan jon u izmenljivom položaju je jon Ca^{2+} , dok su Mg^{2+} , Na^+ i K^+ prisutni u znatno manjim količinama. Polazni uzorak je označen kao Ca-Mont.

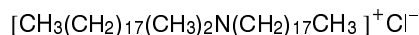
Prirodni Ca-montmorilonit je izmenom u jonoizmenjivačkoj koloni preveden u Na-oblik [8]. Kolona je ispunjena smolom Wolfatit KPS, koja je pre postupka jonske izmene tretirana 5% NaCl najmanje 2 h, a zatim ispirana vodom do negativne reakcije na Cl^- . Kroz ovako pripremljenu kolonu je propuštena suspenzija Ca-montmorilonita.

Kao organske komponente za sintezu organobentonita korišćene su dve kvaternarne amonijum soli u obliku hlorida, tehničke čistoće:

– stearildimetilbenzil amonijum – hlorid (dodigen 1828– Do)



– distearildimetil amonijum – hlorid (propagen WK – Pr)



Adresa autora: A.S. Daković, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd
Rad primljen: Decembar 31, 2002
Rad prihvaćen: Maj 5, 2003

Suspenzija Na–montmorilonita (2%) je aktivirana sa dodigom (100 meq/100g) i propagenom (50 i 100 meq/100g). Reakcija aktivacije je vršena pri strogo kontrolisanim uslovima: $t = 50^{\circ}\text{C}$, brzina mešanja = 4000 o/min, vreme izmene = 15 min. Dobijeni organobentoniti su profilirani, isprani da bi se uklonio višak organske komponente i hlorida, a zatim osušeni na 80°C . Na ovaj način su dobijena tri uzorka organobentonita: Do–Mont(100–Na), Pr–Mont(50–Na) i Pr–Mont (100–Na). Brojevi u uzorcima organobentonita predstavljaju količinu organske faze na 100 g bentonita, upotrebijene za dobijanje organobentonita.

Sadržaj neorganskih katjona u Ca–montmorilonitu, Na–montmorilonitu i organobentonitima su određene metodom sa 1M NH_4Cl [9,10]. Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Sadržaj neorganskih katjona u polaznom, Na–montmorilonitu i organobentonitima.

Table 1. The content of inorganic cations in starting material, Na–montmorillonite and organobentonites.

	C (meq/100g)				
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Σ
Ca–Mont	82,3	9,7	1,3	0,8	94,1
Na–Mont	18,0	11,1	59,0	1,1	89,2
Do–Mont (50–Na)	12,1	0,8	3,7	0,7	20,4
Pr–Mont (50–Na)	10,2	1,2	15,7	0,7	27,8
Pr–Mont (100–Na)	10,3	0,8	6,9	0,4	19,7

Stepen jonske izmene je obračunat kao $(x/\Sigma) \cdot 100$ gde x kod Na–Mont predstavlja razliku sadržaja Na^+ jona u Na–montmorilonitu i polaznom Ca–montmorilonitu a Σ predstavlja sumu katjona u Ca–montmorilonitu, dok kod organobentonita x predstavlja količinu organskog katjona u organobentonitu a Σ predstavlja ukupnu količinu katjona u Na–montmorilonitu. Tako stepen jonske izmene za Na–Mont iznosi 62 mas%, Do–Mont (100–Na) 77 mas%, Pr–Mont (50–Na) 69 mas% i za Pr–Mont (100–Na) 78 mas%. Merenja provodljivosti vodenih suspenzija neorganskih montmorilonita (Ca–Mont i NaMont) i organobentonita su vršena na aparatu Digital Conductivity Meter Mode (JENCO) sa opsegom 0–20 mS/cm ($n=50$ Hz, $I=30\text{mA}$).

REZULTATI I DISKUSIJA

Vodena suspenzija bentonita se ponaša kao elektrolit. Izmenljivi katjoni u bentonitu su odgovorni za provodljivost elektrolita.

Provodljivost elektrolita je aditivna veličina određena izrazom:

$$\kappa_i = \sum z_i \cdot F \cdot c_i \cdot u_i = |z_+| \cdot F \cdot c_+ \cdot u_+ + |z_-| \cdot F \cdot c_- \cdot u_-$$

gde: $|z|$ predstavlja naelektrisanje jona, F predstavlja Faradejevu konstantu, c predstavlja koncentraciju jona i u

predstavlja pokretljivost jona u $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ (brojno je jednaka brzini kretanja jona pri jediničnom gradijentu električnog potencijala).

Raspodela jona u suspenziji bentonit/voda analogna je raspodeli u sistemu jonoizmenjivačka smola/voda uz nastanak membranskog potencijala.

Suspendovanjem bentonita u vodi, deo izmenljivih katjona bentonita prelazi u rastvor, usled čega rastvor postaje pozitivno naelektrisan a čestice bentonita negativno naelektrisane. Na granici bentonit/rastvor formira se gradijent potencijala koji sprečava dalji odlazak katjona u rastvor. Uspostavlja se stacionarno stanje uz jednakost elektrohemijskih potencijala katjona u bentonitu (I) i u vodenom rastvoru (II) [11]:

$$\mu_k + zF\phi^I = \mu_k + zF\phi^{II}$$

U eksperimentu su merene provodljivosti vodenih suspenzija polaznog Ca–montmorilonita, Na–montmorilonita i organobentonita pri različitim koncentracijama suspenzije (5, 10, 15 i 20 mas%) [12,13]. Rezultati su prikazani u tabeli 2.

Tabela 2. Provodljivost Na–montmorilonita i organobentonita pri različitim koncentracijama suspenzije

Table 2. Electrolytic conductivity of Na–montmorillonite and organobentonites for different concentrations of suspension.

	κ (mS/cm)			
	5 mas%	10 mas%	15 mas%	20 mas%
Ca–Mont	0,12	0,19	0,25	0,35
Na–Mont	1,09	2,60	3,99	5,83
Do–Mont (100–Na)	1,29	2,04	2,40	2,76
Pr–Mont (50–Na)	0,95	1,39	1,97	2,24
Pr–Mont (100–Na)	0,20	0,28	0,30	0,32

Iz ovih rezultata prikazanih u tabeli 2 može se videti da, kod svih ispitivanih uzoraka, sa povećanjem koncentracije suspenzije provodljivost raste kao i da suspenzije Ca–montmorilonita i organobentonita pokazuju znatno niže vrednosti provodljivosti u odnosu na provodljivost Na–montmorilonita. Tako, kod uzorka Do–Mont (100–Na) provodljivost suspenzije se kreće od 1,29 mS/cm (za 5 mas% suspenziju) do 2,76 mS/cm (za 20 mas% suspenziju). Uzorak Pr–Mont (50–Na) pokazuje veći porast provodljivosti sa porastom koncentracije suspenzije (od 0,95 mS/cm do 2,24 mS/cm) od uzorka Pr–Mont (100–Na) kod koga su zabeležene i najniže vrednosti za provodljivost (od 0,20 mS/cm do 0,32 mS/cm). Slične, niske, vrednosti za provodljivost je pokazala suspenzija Ca–montmorilonita, čije se vrednosti kreću od 0,12 mS/cm za 5 mas% suspenziju do 0,35 mS/cm za 20 mas% suspenziju.

Upoređivanjem vrednosti za provodljivost uzoraka Pr–Mont (50–Na) i Pr–Mont (100–Na) može se videti da sa povećanjem koncentracije organskog katjona (veći stepen jonske izmene) provodljivost suspenzije opada.

Tabela 3. Sadržaj zaostalih neorganskih katjona u uzorcima organobentonita.
Table 3. The content of unexchanged inorganic cations in organobentonite samples.

	5 mas%		10 mas%		15 mas%		20 mas%	
	meq/100cm ³	κ mS/cm	meq/100cm ³	κ mS/cm	meq/100cm ³	κ mS/cm	meq/100cm ³	κ mS/cm
Na-Mont	4,46	1,09	8,92	2,60	13,37	3,99	17,84	5,83
Do-Mont (100-Na)	1,02	1,29	2,04	2,04	3,06	2,40	4,08	2,76
Pr-Mont (50-Na)	1,39	0,95	2,78	1,39	4,17	1,97	5,56	2,24
Pr-Mont (100-Na)	0,98	0,20	1,97	0,28	2,95	0,30	3,94	0,32

Provodljivost organobentonita predstavlja sumu provodljivosti organskog i neorganskog katjona. Da bi se videlo kako i koliko neorganski katjon doprinosi provodljivosti, preračunate su količine zaostalih neorganskih katjona u organobentonitima. Preračunavanja su vršena u odnosu na količinu čvrste faze u suspenziji. Ovi rezultati su prikazani u tabeli 3.

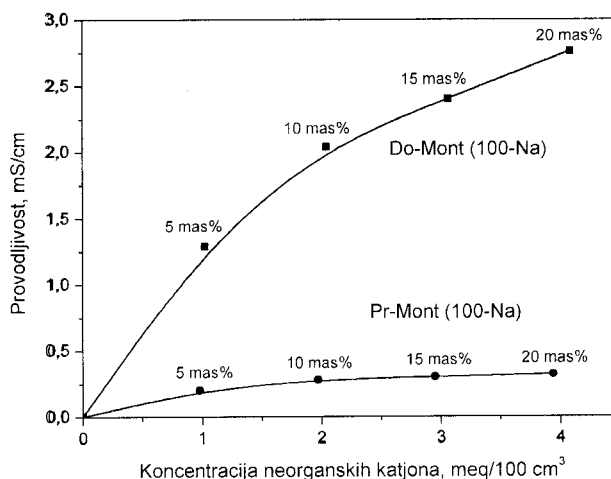
Iz rezultata prikazanih u tabeli 3 se može videti da u uzorcima organobentonita Pr-Mont (50-Na) i Pr-Mont (100-Na) su prisutne određene količine neorganskih katjona. Sa povećanjem količine ovih katjona provodljivost vodenih suspenzija organobentonita raste što ukazuje da neorganski katjoni najviše doprinose provodljivosti. Osim toga, organski katjon, propagen, je mnogo većih dimenzija nego prisutni neorganski katjoni, a samim tim i manje pokretljiv, pa zaostali neorganski katjoni su odgovorni za provodljivost suspenzija organobentonita, dok sam organski katjon malo doprinosi provodljivosti elektrolita.

Osim koncentracija zaostalih neorganskih katjona u suspenzijama organobentonita, struktura i veličina samog organskog katjona utiče na provodljivost. Na slici 1 su date uporedne krive zavisnosti provodljivosti suspenzije Do-Mont (100-Na) i Pr-Mont (100-Na) od koncentracije zaostalih neorganskih katjona.

Sa slike 1 se može videti da pri približno istim koncentracijama zaostalih neorganskih katjona (približno isti stepen jonske izmene) suspenzija organobentonita Do-Mont (100-Na) pokazuje znatno veće vrednosti provodljivosti od suspenzije organobentonita Pr-Mont (100-Na), u čitavoj oblasti koncentracija. Ova razlika je najviše izražena za 20 mas% suspenziju organobentonita, gde pri približno istim koncentracijama zaostalih neorganskih katjona (oko 4 meq/100 cm³), suspenzija Do-Mont (100-Na) ima provodljivost 2,76 mS/cm a suspenzija Pr-Mont (100-Na) 0,32 mS/cm. Ove razlike u provodljivosti suspenzija organobentonita ukazuju da provodljivost zavisi i od prirode i veličine samog organskog katjona. Dodigjen je manji molekul od propagena, a samim tim i pokretljiviji, te je provodljivost suspenzije Do-Mont (100-Na) veća od provodljivosti suspenzije Pr-Mont (100-Na).

ZAKLJUČAK

Vodena suspenzija Na-montmorilonita je pokazala najveće vrednosti za provodljivost, tako za 20 mas% suspenziju provodljivost κ iznosi 5,83 mS/cm. Suspen-



Slika 1. Uporedne krive zavisnosti provodljivosti od koncentracije zaostalih neorganskih katjona za uzorke Do-Mont (100-Na) i Pr-Mont (100-Na).

Figure 1. Comparative curves of the electrolytical conductivity vs concentration of unexchanged inorganic cations for the samples Do-Mont (100-Na) and Pr-Mont (100-Na).

zije organobentonita su pokazale znatno manje vrednosti provodljivosti od suspenzije Na-montmorilonita iz kojeg su dobijeni. Sa povećanjem sadržaja organskog katjona provodljivost suspenzije organobentonita opada. Zaostali neorganski katjoni u organobentonitima najviše doprinose provodljivosti elektrolita. Na provodljivost suspenzija organobentonita utiču i priroda i veličina organskog katjona.

LITERATURA

- [1] G. Borchardt, in J.B. Dixon and S.B. Weed (Eds), Minerals in Soil Environments, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin USA, 1989, 675
- [2] R.W. Grimshaw, The Chemistry and Physics of Clays and Applied Ceramic Materials, Ernest Benn Ltd., London, 1971, 140
- [3] D.H. Solomon, Chemistry Pigments and Fillers, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [4] S. Yariv, in M.E. Schrader and George Loeb (Eds.) Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, Plenum Press, New York, 1992, 279
- [5] V. Gulth, S. Brosda, J. Schomburg, Applications of Clay Minerals in Sensor Techniques, Applied Clay Science 11 (1996) 229
- [6] W.R. Jones, Bentonite Rods Assure Ground Rod Installation in Problem Soils, IEEE Transactions on Power Apparatus and System, 99 (4) (1980) 1343

- [7] M.P. Atkins, D.J.H. Smith, D.J. Westlake, *Clay Minerals* **18** (1983), 229
- [8] O. Samuelson, *Ion Exchange Separations in analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1963
- [9] M. Tomašević-Čanović, J. Kačanik, L. Mihailović, XXXI Sa-
vetovanje Hemičara Srbije, Beograd, 1989
- [10] D. Ming and J. Dixon, *Clays Clay Miner.* **45** (1) (1987) 42
- [11] S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beo-
grad, 1999
- [12] M. Tomašević-Čanović, D. Nedeljković, V. Živanović, A.
Daković, A. Vujaković, M. Kostić, *Proceedings of the 3 Th
International conference on fundamental and Applied As-
pects of Physical Chemistry*, 1996, 189
- [13] A. Daković, A. Vujaković, J. Lemić, M. Tomašević-Čano-
vić, XIV Jugoslovenski simpozijum o elektrohemiji, Zbornik
radova, Bečići, 1998, 143

SUMMARY

INFLUENCE OF THE TYPE OF EXCHANGEABLE CATION ON THE ELECTROLYTIC CONDUCTIVITY OF BENTONITE SUSPENSIONS

(Scientific paper)

Aleksandra S. Daković¹, Tanja V. Raonić², Srdjan D. Matijašević¹, Magdalena R. Tomašević-Čanović¹,
Ana S. Radosavljević-Mihajlović¹

¹Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Yugoslavia,

²Institute for Oncology and Radiology of Serbia, Belgrade

The electrolytic conductivity of bentonite aqueous suspensions was investigated. The starting material (Ca-Mont) was exchanged with sodium ions, using an ion exchange column. The sodium form of bentonite (Na-Mont) was used to obtain organobentonites. The electrolytic conductivity of the starting material, Na-Mont and organobentonites was studied for different suspension concentration. The highest value of the electrolytic conductivity was obtained for Na-Mont, while the organic cation in the bentonite structure decreased the electrolytic conductivity.

Key words: Bentonite • Organo-
bentonite • Electrolytic con-
ductivity •

Ključne reči: Bentonit • Organo-
bentonit • Provodljivost elektrolita •