Doi broj: 10.5937/rudarstvo26257K

DOBIJANJE GOTOVIH PROIZVODA POSTUPCIMA MODIFIKACIJE ZEOLITSKIH MINERALA

OBTAINING FINISHED PRODUCTS BY PROCESSES OF MODIFICATION OF ZEOLITIC MINERALS

Vladan Kašić[1], Ana Radosavljević-Mihajlović[1], Jovica Stojanović[1], Slavica Mihajlović[1], Nataša Djordjević[1], Ivana Jelić[1]

[1]Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franš d' Eperea 86, Beograd, Srbija

Apstrakt

Postoji više modifikatora površine zeolita, na primer modifikacija površine zeolita primarnim aminima i kvaternarnim amonijum jonima [1]. Organomineralni kompleks nastaje aktivacijom minerala površinski aktivnim supstancama [2,3]. Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu je započeo pre više godina razvoj novih savremenih tehnologija i novih materijala za poljoprivredu kao i materijala za fertilizaciju i meliorizaciju degradiranih i kontaminiranih zemljišta. U ovom radu je dat kratak prikaz dobijanja površinski modifikovanih minerala zeolita kao i šematski prikaz tehnološkog procesa dobijanja asortimana zeolita (Minazel i Minazel Plus) za stočnu hranu u poluindustrijskom postrojenju u ITNMS-u [4].

Ključne reči*: zeolitski minerali, površinska modifikacija, Minazel*

Abstract

There are several zeolite surface modifiers, for example, modification of the zeolite surface with primary amines and quaternary ammonium ions [1]. *The organomineral complex is created by the activation of minerals with surface-active substances* [2,3] . *The Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials (ITNMS) in Belgrade started several years ago the development of new modern technologies and new materials for agriculture as well as materials for fertilization and melioration of degraded and contaminated soils. This paper gives a brief description of the preparation of surface-modified zeolite minerals. Also a schematic representation of the technological process of obtaining the assortment of zeolites (Minazel and Minazel Plus)* [4].

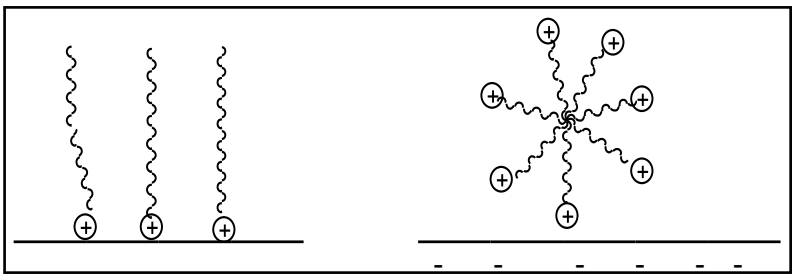
Key words: *zeolite minerals, surface modification, Minazel*

1. UVOD

Modifikacija površine zeolita primarnim aminima i kvaternarnim amonijum jonima [1]. se radi kada se dobija proizvod za adsorpciju slabo polarnih organskih molekula, neorganskih anjona (sulfata, fosfata, hromata), kao i radionuklida. Organomineralni kompleks nastaje aktivacijom minerala površinski aktivnim supstancama [2,3]. Kao najčešće korišćene površinski aktivne supstance sa jonskim polarnim grupama su kvaternarni amonijum joni. Duži niz godina Institut (ITNMS) radi na razvoju novih materijala – adsorbenata na bazi modifikacije hidroalumosilikatnih minerala (posebno zeolita), u svetu definisanih u velikom razvojnom trendu kao SUPERSORB MINERALS. Istraživanja u razvoju materijala – adsorbenata na bazi zeolita, u domenu njihove primene u stočarstvu, sve vreme se vrše u saradnji sa fakultetima za veterinu i poljoprivredu. Rezultati istraživanja su omogućili osvajanje tehnologija prerade prirodnih zeolita do komercijalnih proizvoda – materijala (adsorbenata) koji se nude i plasiraju na tržištu.

2. DOBIJANjE POVRŠINSKI MODIFIKOVANIH ZEOLITA

Mehanizam adsorpcije kvaternarnih amonijum jona na površini klinoptilolita (zeolitski mineral) zavisi od koncentracije organskog katjona u rastvoru [2,5]. Pri nižim koncentracijama organski katjon u rastvoru postoji u obliku monomera, dok pri većim koncentracijama dolazi do formiranja micela. Ispod kritične micelarne koncentracije organski katjon se uglavnom adsorbuje na površini minerala u obliku monomera (slika 1.)

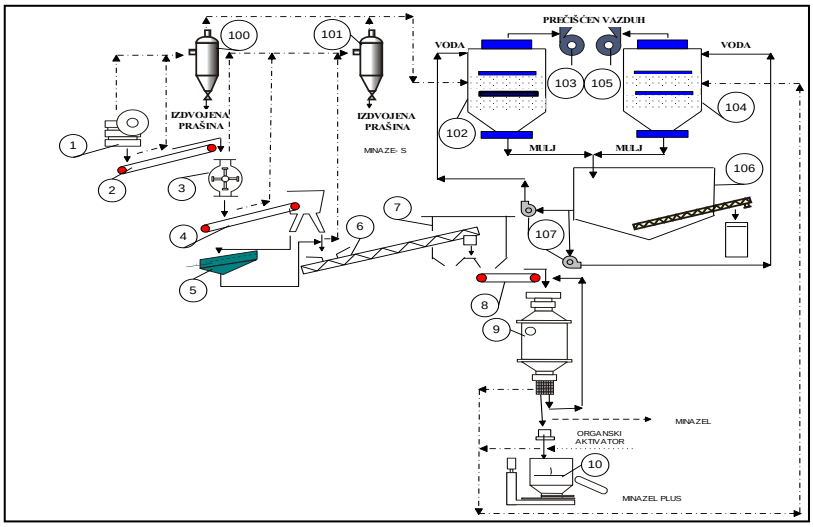


Slika 1. Adsorpcija organskog katjona na površini minerala; a) u obliku monomera, b) u obliku micele (prema Daković, 2001)

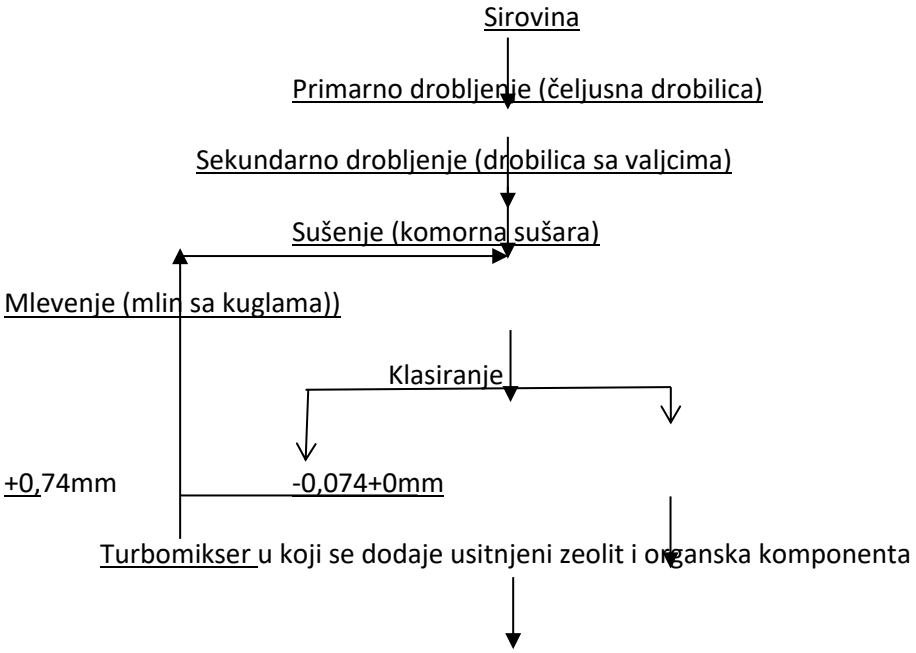
3. DOBIJANjE PROIZVODA NA BAZI MINERALA ZEOLITA

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu započeo pre više godina razvoj novih savremenih tehnologija i novih materijala za poljoprivredu (akceptora, korektora, donora i modulatora – za biljnu i stočarsku proizvodnju), kao i materijala za fertilizaciju i meliorizaciju degradiranih i kontaminiranih zemljišta. Duži niz godina Institut radi na razvoju novih materijala – adsorbenata na bazi modifikacije hidroalumosilikatnih minerala (posebno zeolita), u svetu definisanih u velikom razvojnom trendu kao SUPERSORB MINERALS. Razvoj materijala – adsorbenata zasniva se na dokazanoj osobini hidroalumosilikatnih minerala, posebno zeolita, da na aktivnim centrima koje poseduju, na površini i u strukturi zrna, mogu adsorbovati različite toksične materije iz organizama ljudi i životinja, stočne hrane, degradiranih zemljišta, otpadnih voda i dr. Najveći razvojni domeni ovih materijala dostignuti su tehnologijama organske i neorganske modifikacije koje se postižu u procesima izmene pojedinih aktivnih centara (izmenjivih katjona), na površini ili u strukturi minerala (zeolita), sa drugim organskim ili neorganskim katjonima.Istraživanja u razvoju materijala – adsorbenata na bazi zeolita, u domenu njihove primene u stočarstvu, sve vreme se vrše u saradnji sa fakultetima za veterinu i poljoprivredu. Niz patenata potvrdilo je uspešnost ovih istraživanja kao i interes domaćih potrošača tako i korisnika van zemlje (federacija BiH; R.Hrvatska; Italija; Grčka). Intenzivirana su primenjena istraživanja u obimu poluindustrijskih i industrijskih verifikacija, a posebno u eksperimentalnoj proizvodnji kao finalna faza primene naučnih rezultata.U okviru ITNMS-a isprojektovano je i montirano poluindustrijsko-eksperimentalno postrojenje za preradu rovnog zeolita i proizvodnju šireg asortimana proizvoda za stočarstvo[4]. Na slici 2. je dat šematski prikaz tehnološkog procesa dobijanja asortimana zeolita za stočnu hranu u eksperimentalom postrojenju u ITNMS-u. Dobijanje organo zeolita „suvim“ postupkom prikazano je na slici 2. a šematski prikaz dobijanja organo zeolita dat je na slici.3.Mumpton je još 1973 [6] pisao o primeni i dobijanju proizvoda na bazi prirodnog zeolita. Tehnološki postupci dobijanja proizvoda na bazi zeolita obuhvataju uglavnom usitnjavanje (višestepeno drobljenje, mlevenje) i klasiranje (Pavlović i dr., 1998). Tehnološki procesi prerade mogu imati fleksibilan karakter u pogledu klasiranja i pakovanja u zavisnosti od namene proizvoda. Ukoliko se iz rovne sirovine dobijaju asortimani proizvoda šireg dijapazona potrebno je izvršiti organsku aktivaciju ili modifikovanje površine tih minerala. Finalni proizvod veće krupnoće (npr za adsorpciju amonijaka i neprijatnoih mirisa) dobija se posle drobljenja prosejavanjem na odgovarajućim sitima.Na osnovu šema 2 i 3 koje se

primenjuju u ITNMS-u, može se uočiti da se dobijaju dva proizvoda, jedan se dobija iz prirodnog zeolita (Minazel) a drugi je površinski modifikovan tj. organo zeolit pod nazivom Minazel Plus. Postoje razlike u pogledu kvaliteta pojedinih klasa krupnoće zeolita. Zbog toga je važno definisati koja klasa krupnoće je neophodna za određenu namenu i onda se definiše postupak za dobijanje te klase imajući u vidu kvalitet rovnog zeolita.



Slika 2. Šematski prikaz tehnološkog procesa dobijanja asortimana zeolita (Minazel i Minazel Plus) za stočnu hranu u poluindustrijskom postrojenju u ITNMS (dobijanje organo zeolita „suvim“ postupkom



Pakovanje organozeolita (finalni prizvod)

Slika 3. Šematski prikaz tehnološkog procesa dobijanja organo zeolita u ITNMS

Gotovi proizvodi proizvedeni u ITNMS-u", na bazi prerade prirodnih zeolitskih tufova, su mineralni adsorbenti mikotoksina prisutnih u stočnoj hrani, "Minazel" i "Minazel Plus"[4]. Njihove glavne karakteristike su:

- Dobijaju se tehnološkom preradom (modifikacijom) prirodnog zeolita sa visokim sadržajem zeolitskog minerala klinoptilolita (preko 85%). Po hemijskom sastavu predstavljaju hidratisani alumosilikat alkalnih i zemnoalkalnih katjona.

- Bakteriološki su ispravni za primenu u ishrani životinja i ne sadrže štetne elemente.

- Selektivno vezuju i inaktiviraju mikotoksine prisutne u kontaminiranoj stočnoj hrani. Ova aktivnost je posebno izražena prema alfatoksinima, zeralenonu, ohratoksinu i T2 toksinu čime se
umanjuje njihovo štetno dejstvo u gastrointestinalnom traktu životinja.

- Ne adsorbuju aminokiseline, vitamine i oligoelemente.

- Njihovo pozitivno dejstvo je potvrđeno dugogodišnjim istraživanjima in vitro u (laboratorijskim uslovima) i in vivo (izvođenjem ogleda na velikom broju životinja u uslovima intenzivne primene u industrijskom tovu životinja).

- Koriste se u količini od 0.2% (Minazel Plus) do 0.5% (Minazel) u potpune krmne smeše preventivne za sve vrste životinja. Preporučuje se njihovo umešavanje u premikse.

- Značajno poboljšavaju zdravstveno stanje životinja. Smanjuju pojavu proliva i vulvovaginitisa, sadržaj mikotoksina u krvi, jetri i drugim organima, redukuju pojavu aflatoksina M1 u mleku, povećavaju imunitet.

- Pozitivno utiču na povećanje proizvodnih rezultata pri intenzivnom gajenju životinja povećavajući telesnu masu životinja i smanjujući njihov mortalitet

- Neškodljivi su, neresorptivni i ne ostavljaju rezidue u mesu, mleku i jajima.

- Čuvaju se na suvom mestu sa neograničenim vekom trajanja.

4. ZAKLJUČAK

Duži niz godina Institut-ITNMS je radio na razvoju novih materijala – adsorbenata na bazi modifikacije hidroalumosilikatnih minerala, posebno zeolita. Razvoj materijala – adsorbenata zasniva se na dokazanoj osobini hidroalumosilikatnih minerala, posebno zeolita, da na aktivnim centrima koje poseduju, na površini i u strukturi zrna, mogu adsorbovati različite toksične materije iz organizama ljudi i životinja, stočne hrane, degradiranih zemljišta, otpadnih voda i dr. Najveći razvojni domeni ovih materijala dostignuti su tehnologijama organske i neorganske modifikacije koje se postižu u procesima izmene pojedinih aktivnih centara (izmenjivih katjona), na površini ili u strukturi minerala (zeolita), sa drugim organskim ili neorganskim katjonima. Rezultati istraživanja su omogućili osvajanje tehnologija prerade prirodnih zeolita do komercijalnih proizvoda – materijala (adsorbenata) koji se sada nude i plasiraju na tržištu. Primenjena istraživanja u obimu poluindustrijskih i industrijskih verifikacija, a posebno u eksperimentalnoj proizvodnji došla su kao finalna faza primene naučnih rezultata.

Zahvalnica: Autori se zahvaljuju Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije na finansijskoj podršci istraživanjima (ugovor 451-03-33/2026-03/200023).

LITERATURA

[1] Pavlović Lj., Nikolić M., Milić D., Gajić M., Đuričić M., Branković B., Martinović P., Tomašević-Čanović M., Dumić M., Živanović V., Skendžić Đ., Opačić M., Andrić Lj., Krstović P., Matejević B., (1998): Domaće nemetalične sirovine za primenu u privredi, Monografija, ITNMS, Beograd, 220.

[2] Czurda K., Theofilou N., (1996): Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe. Karlsruhe, 2-19.

[3] Daković A.,(2001): Adsorpcija mikotoksina na mineralnim adsorbentima, Doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku Hemiju, Beograd, 121.

[4] Kašić, V., Mineragenija zeolitskih tufova Srbije, Doktorska disertacija, RGF, Beograd, (2017), 168.

[5] Li Z., Bowman R.S., (1997): Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. Environ. Sci. Technol. 31. 2407-2412.

[6] Mumpton, A. F., (1973): Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites. Ind. Minerals, No.73., 30-45.

v.kasic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-4430-567X;
a.radosavljevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-9194-161X;
j.stojanovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-2752-6374;
s.mihajlovic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-0904-3878;
n.djordjevic@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-2353-6751;
i.jelic@itnms.ac.rs, ORCID: 0009-0000-9901-9323;