

## Sorpcia metylénovej modrej a metylvioleti rôzne upraveným bentonitom z Fintíc

S. MOCIK

*Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

Skúma sa vplyv úpravy bentonitu z Fintíc niektorými kyselinami a sodnými soľami na schopnosť sorpcie organických farbív metylénovej modrej a metylvioleti z ich vodných roztokov. Porovnáva sa sorpčná schopnosť rôzne upravených vzoriek bentonitu s hodnotou pH ich vodných suspenzií.

Pri úprave bentonitov minerálnymi kyselinami sa uvoľňujú ióny  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a ióny alkalických kovov, čím sa obsah  $\text{SiO}_2$  zvýši o 15—20 % [1].

Poznanie chemického zloženia prírodného bentonitu a produktov získaných jeho úpravou môže poskytnúť pomoc pri hľadaní súvisu medzi fyzikálnochemickými a technologickými vlastnosťami týchto látok [2]. Preto sa pri niektorých vzorkách upravených kyselinami urobil chemický rozbor [3].

Podľa [4] pri vzájomnej reakcii ílových minerálov s vodnými roztokmi MM alebo MV\* sa sorbujú nielen kladné ióny uvedených farbív, ale aj ióny  $\text{Cl}^-$ . Pri zisťovaní množstva sorbovaného farbiva sa použila statická metóda [5].

Pri produktoch získaných po úprave kyselinami a sodnými soľami sa určilo pH ich vodných suspenzií [6]. Zistené hodnoty sa porovnávali so sorpčnou schopnosťou jednotlivých vzoriek pre uvedené organické farbivá.

### Experimentálna časť

Na úpravu bentonitu z Fintíc sa použila kyselina sírová (10, 20, 30, 40, 50 %), kyselina ortofosforečná (20, 40, 60, 80 %) a kyselina chlorovodíková (5, 10, 15, 20, 25, 30 %).

Do 100 g pôvodnej rozdrvenej zeminy preosiatej cez sito o veľkosti 900  $\text{ó}/\text{cm}^2$  sa pridalo 600 ml roztoku kyseliny. Suspenzia sa pravidelne premiešavala 2 hodiny na vriacom vodnom kúpeli za použitia spätného chladiča. Odstránenie nadbytočnej kyseliny sa dosiahlo viacnásobnou dekantáciou destilovanou vodou a premývaním upraveného bentonitu.

Na úpravu sa ďalej použili 1 M roztoky solí  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Do 30 g pôvodnej rozdrvenej zeminy preosiatej cez sito o veľkosti 900  $\text{ó}/\text{cm}^2$  sa pridalo 300 ml 1 M roztoku príslušnej sodnej soli a suspenzia sa pretrepávala 2 hodiny. Nadbytočná soľ sa odstránila viackrát opakovanou dekantáciou etylalkoholom.

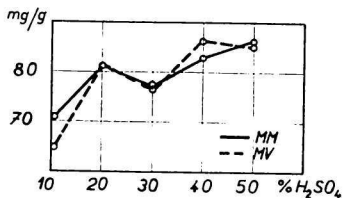
Takto upravené vzorky sa vysušili a preosiali cez sito o veľkosti 4900  $\text{ó}/\text{cm}^2$ . Pred použitím na sorpciu a na meranie pH ich vodných suspenzií sa vysušili pri 105—110 °C do konštantnej váhy.

\* Použité skratky: MM metylénová modrá, MV metylviolet.

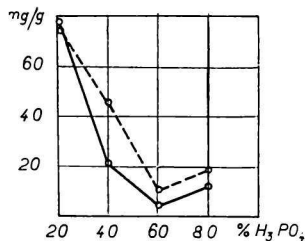
Adsorpcia organických farbív MM a MV sa zistovala z 200 ml 0,2 % roztoku príslušného farbiva, do ktorého sa pridal 1 g upraveného bentonitu podľa postupu uvedeného v [7]. Pri meraní koncentrácie MM sa použila vlnová dĺžka 520 nm a pri MV 470 nm.

Výsledky meraní sú zostavené v grafoch na obr. 1—4.

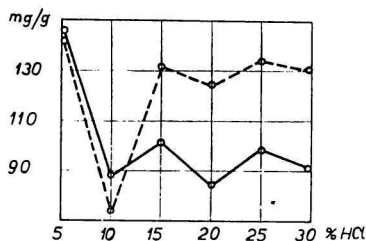
Pre monoionický Na-bentonit, získaný úpravou s  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , stanovili sa adsorpčné izotermy pre obidve použité organické farbivá podľa postupu uvedeného v [7].



Obr. 1. Množstvo sorbovanej MM a MV (mg/g zeminy) v závislosti od koncentrácie kyseliny sírovej.



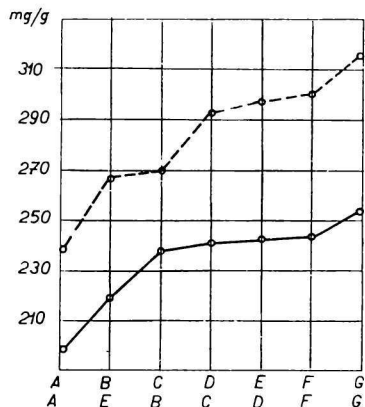
Obr. 2. Množstvo sorbovanej MM a MV v závislosti od koncentrácie kyseliny orto-fosforečnej.



Obr. 3. Množstvo sorbovanej MM a MV v závislosti od koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej.

Obr. 4. Množstvo sorbovanej MM a MV v závislosti od použitej sodnej soli.

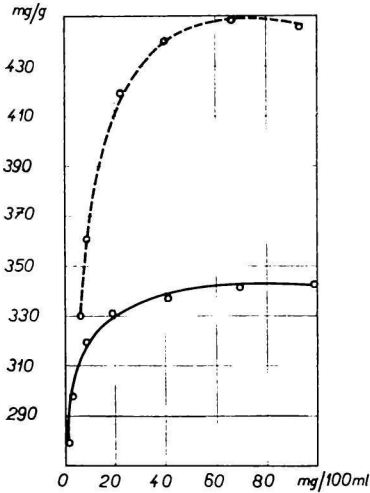
- A. NaCl; B.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 C.  $\text{NaClO}_3$ ; D.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 E.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; F.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
 G.  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



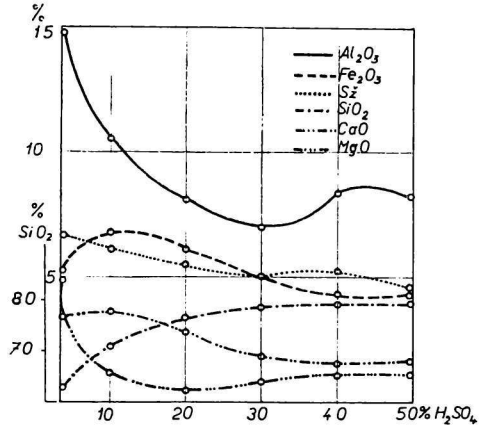
Výsledky meraní sú vyjadrené na obr. 5, kde na os úsečiek sa nanáša rovnovážna koncentrácia farbiva v mg/100 ml, na os poradníc mg príslušného farbiva sorbovaného 1 g bentonitu.

Bentonity upravené s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10, 20, 30, 40, 50 %),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20, 60 %) a HCl (5, 10, 30 %) sa podrobili chemickému rozboru. Zo vzoriek upravených s  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a HCl sa analyzovali len tie, pri ktorých sa zistila najväčšia a najmenšia sorpčná schopnosť pre uvedené organické farbivá. Stanovil sa obsah  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO a strata žiháním. Pre nízky obsah alkálií v prirodzenom bentonite sa upustilo od ich stanovovania. Priebeh zmien v chemickom zložení bentonitu upraveného s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  možno sledovať na obr. 6, kde na os úsečiek sa nanáša koncentrácia použitej kyseliny a na os poradníc percentuálne množstvo

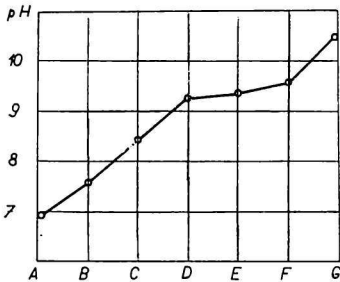
kysličníkov zistených chemickým rozborom, pričom pre porovnanie sa uvádza aj chemické zloženie prirodzeného bentonitu z Fintíc. Chemické zloženie bentonitu, na ktorý sa pôsobilo s  $H_3PO_4$  (20, 60 %) a  $HCl$  (5, 10, 30 %), je v tab. 1.



Obr. 5. Adsorpčné izotermy Na-bentonitu pre MM a MV.



Obr. 6. Priebeh zmien v chemickom zložení bentonitu upraveného kyselinou sírovou.



Obr. 7. Hodnoty pH suspenzií vzoriek bentonitu upravených sodnými soľami.

- A.  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ;  
 B.  $Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$ ;  
 C.  $Na_2SO_4$ ; D.  $NaCl$ ;  
 E.  $NaClO_3$ ;  
 F.  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ;  
 G.  $Na_2CO_3$ .

Tabuľka 1

	% $H_3PO_4$		% $HCl$		
	20	60	5	10	30
$SiO_2$	76,04	87,53	69,31	72,35	77,76
$Al_2O_3$	10,85	1,93	16,31	12,05	9,24
$Fe_2O_3$	2,50	1,30	3,18	3,38	2,73
$CaO$	1,99	1,42	2,79	2,99	2,53
$MgO$	1,28	1,37	2,15	2,59	2,70
$P_2O_5$	2,90	4,08			
str. $\gamma$	5,49	3,52	5,79	5,25	4,61

pH sa meralo na prístroji PHM 22 (Dánsko) pri teplote 20 °C za použitia sklenej elektródy G 200B a kalomelovej elektródy K 100.

Suspenzia sa pripravila z 1 g upraveného bentonitu a 10 ml destilovanej vody. Zistené hodnoty sú v tab. 2 a na obr. 7. Hodnoty sa merali 24 hodín od prípravy suspenzie.

Tabuľka 2

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH	% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	pH	% HCl	pH
10	2,92	20	3,30	5	3,06
20	2,83	40	3,25	10	3,09
30	2,93	60	2,99	15	3,05
40	2,87	80	2,78	20	3,19
50	2,73			25	2,88
				30	2,88

### Diskusia

Pri pôsobení kyselín na prirodzený bentonit nastáva uvoľňovanie iónov, predovšetkým Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>, čo vidieť z priebehu kriviek znázorňujúcich zmenu obsahu kyslíčnikov uvedených katiónov po úprave rôzne koncentrovanou kyselinou sírovou (obr. 6).

Z priebehu sorpcie (obr. 1) bentonitu upraveného s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vidieť, že počnúc 30 % kyseliny sírovej vzrastá sorpčná schopnosť pre MM a MV

Pri vzorkách upravených s H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> je maximum sorbovaných farbív za použitia 20 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, kým minimum je pri 60 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (obr. 2). Z tab. 1 je zrejmy prudký pokles obsahu Al<sup>3+</sup>.

Pri vzorkách upravených s HCl je sorpčná schopnosť veľmi rozdielna (obr. 3). Medzi 5 a 10 % HCl vidieť prudký pokles sorpčnej schopnosti pre uvedené organické farbivá. V tab. 1 možno zistiť pomerne veľký pokles obsahu hliníka, pričom množstvo iónov Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> zostáva prakticky nezmenené. Sorpčná schopnosť vzoriek po úprave 15—30 % HCl sa veľmi nelíši; vyššiu aktivitu možno prisúdiť tvorbe voľného SiO<sub>2</sub>.

Pri vzorkách upravených rozličnými sodnými soľami vidieť, že najnižšiu schopnosť sorpcie pre MM a MV má bentonit upravený s NaCl a najvyššiu bentonit upravený s CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O (obr. 4).

Vysoká sorpčná schopnosť bentonitu upraveného s CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O pre uvedené farbivá je zrejma aj z priebehu adsorpčných izoteriem na obr. 5.

Pri bentonitoch s pomerne vysokou hodnotou pH vodnej suspenzie prejavuje sa veľká sorpčná schopnosť pre MM a MV. Napríklad 1 g bentonitu po úprave s CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O sorbuje 254,4 mg MM, prípadne 317,2 mg MV z celkového

množstva 400 mg príslušného farbiva vo vodnom roztoku (obr. 4). Naproti tomu bentonit upravený s 50 %  $H_2SO_4$  (obr. 1) sorbuje za rovnakých podmienok 86,2 mg MM a 85,8 mg MV. Po úprave s 20 %  $H_3PO_4$  (obr. 2) sorbuje 79,1 mg MM a 76,6 mg MV a po úprave s 5 % HCl (obr. 3) 147,9 mg MM a 145,2 mg MV.

## СОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОЙ СИНИ И МЕТИЛВИОЛЕТА НА РАЗЛИЧНО ОБРАБОТАННОМ БЕНТОНИТЕ ИЗ ФИНТИЦ

С. Моцик

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

Бентонит из Финтиц обрабатывался некоторыми кислотами и растворами солей. Измерялась сорбция метиленовой сини и метилвиолета, равновесная концентрация которых определялась спектрофотометрически при длине волны 520 нм в случае метиленовой сини и 470 нм для метилвиолета. Для моноионного бентонита Na, полученного обработкой  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , были определены изотермы адсорбции для обоих органических красителей.

Можно предполагать, что содержание Al в обработанных образцах влияет в значительной мере на способность метиленовой сини и метилвиолета адсорбироваться из их водных растворов. При повышении pH в щелочной области возрастает и сорбционная способность примененных органических красителей.

*Preložila T. Dillingarová*

## SORPTION VON METHYLENBLAU UND METHYLENVIOLETT AM VERSCHIEDENARTIG AUFBEREITETEN BENTONIT AUS FINTICE

S. Mocik

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen  
Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Das Bentonit aus der Lagerstätte Fintice wurde durch einige Säure- und Salzlösungen aufbereitet. Es wurde die Sorption von Methylenblau und Methylviolett gemessen, und die Gleichgewichtskonzentration wurde spektralphotometrisch bei 520 nm für Methylenblau und bei 470 nm für Methylviolett ermittelt. Die Adsorptionsisothermen beider organischer Farbstoffe wurden für das monoionische Na-Bentonit, das durch Aufbereiten mittels einer Natriumacetatlösung dargestellt wurde, bestimmt.

Es ist anzunehmen, daß der Aluminiumgehalt der aufbereiteten Proben die Sorptionseigenschaft für Methylenblau und Methylviolett in wässrigen Lösungen beträchtlich beeinflußt. Durch Erhöhung des pH im alkalischen Gebiet wächst auch die Sorptionseigenschaft für angeführte organische Farbstoffe an.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Ovčarenko F. D., *Gidrofilnosť glin i glinistych mineralov*, 219. Izdatelstvo Akademii nauk USSR, Kijev 1961.
2. Merabišvili M. S., Mbivnišvili O. M., Mačabeli G, A., *Sravnitel'noje izučeniye aktivirujemości bentonitovyh glin glavnejšich mestoroždenij sojuza*. Sborník *Prirodnyje mineralnyje sorbenty*, 137, 143. Izdatelstvo Akademii nauk USSR, Kijev 1960.
3. Jarkovský J., *Analýza silikátových hornin*, 75. Štátne vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1960.
4. Berlin T. S., *Opredelenije jemkosti pogloščeniya glin s pomoščju organičeskich krasitelej*. Sborník *Issledovanije i ispolzovanije glin*, 759. Izdatelstvo Lvovskogo Universiteta, Lvov 1958.
5. Krczil F., *Aktive Tonerde*, 110. Stuttgart 1938.
6. Lorenz W., *Tonind. Ztg* **85**, 45 (1961).
7. Gregor M., Masár J., Mocik S., *Chem. zvesti* **13**, 524 (1959).

Do redakcie došlo 3. 12. 1963  
V revidovanej podobe 6. 6. 1964

*Adresa autora:*

*Inž. Stanislav Mocik, C. Sc., Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.*