

MECHANISMY SORPCE FOSFÁTŮ Z VODNÝCH ROZTOKŮ KALCINOVANOU FORMOU Mg-Al-CO₃ HYDROTALCITU

BRUNO KOSTURA^a, DALIBOR MATÝSEK^b
a JURAJ LEŠKO^a

^a Katedra chemie, ^b Institut geologického inženýrství, VŠB
– TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava
bruno.kostura@vsb.cz

Došlo 17.6.10, přepracováno 9.2.11, přijato 3.3.11.

Klíčová slova: hydrotalcit, kalcinace, rehydratace, sorpce
fosfátů

Úvod

Hydrotalcit - Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆ · 4 H₂O je poměrně vzácně se vyskytujícím minerálem s vrstevnatou strukturou. Vedle přírodního hydrotalcitu existuje skupina minerálů a syntetických sloučenin s analogickým strukturním uspořádáním, jejichž složení lze vyjádřit obecným vzorcem $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}yH_2O]^{x-}$, kde M^{II} = Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Cu, M^{III} = Al, Cr, Fe, Mn, Ga a A⁻ = CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, Cl⁻, případně další bazicky stabilní anionty. Hodnoty $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ leží obvykle v intervalu 0,25 až 0,33, což odpovídá molárním poměrům M^{II}/M^{III} = 3 až 2. Syntetické strukturní analogy hydrotalcitu jsou označovány jako sloučeniny hydrotalcitového typu¹ (HT). Charakteristickou vlastností HT je schopnost vyměňovat anionty vázané v mezivrstev. V případě HT uhličitanového typu je ovšem tato výměna značně potlačena vysokou afinitou vůči iontům CO₃²⁻. Jejich odstranění a tím výrazné zlepšení sorpčních schopností lze docílit kalcinací HT². Stykem kalcinované formy hydrotalcitu (cHT) s vodným roztokem aniontů dochází nejenom k jejich odstranění z roztoku, ale rovněž k obnově vrstevnaté struktury. Jev bývá označován jako strukturní paměťový efekt^{3,4}. V práci⁵ byla studována sorpce fosfátů kalcinovanými formami Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al, Co-Al, Mg-Fe, Zn-Fe, Ni-Fe a Co-Fe hydrotalcitů. Jako nejlepší sorbent se ukázala forma Mg-Al cHT s molárním poměrem Mg:Al = 2,0. Výsledky sorpce fosfá-

tů kalcinovanými formami HT podobného chemického složení se ovšem mnohdy značně rozcházejí. Sorpční proces bývá charakterizován kinetickými modely pseudoprvního⁶ i pseudodruhého řádu⁷. K ustavení sorpční rovnováhy dochází v širokém časovém intervalu od cca 40 min (cit.^{7,8}) po více než 24 h (cit.²) a sorpční mechanismy jsou popisovány buď Freundlichovou⁸, Langmuirovou^{7,9} nebo Langmuir-Freundlichovou⁶ isothermou. Cílem práce je přispět k lepšímu objasnění těchto sorpčních mechanismů.

Experimentální část

Chemikálie a přístroje

Výrobce Mg-Al-CO₃ hydrotalcitu (HT-I) s obchodním názvem Hybot MA je v České republice firma ASTIN Catalysts and Chemicals. Srovnávací vzorek hydrotalcitu (HT-II) byl připraven ve vsádkovém reaktoru koprecipitační metodou¹⁰ (Na₂CO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, molární poměr Mg:Al = 2, $c(Mg+Al) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Výsledky chemických analýz obou vzorků provedené metodou AAS shrnuje tab. I. Jejich kalcinací podle práce⁹ byly získány kalcinační produkty cHT-I a cHT-II. RTG difrakční analýzy rehydratovaných vzorků byly provedeny na difraktometru ID 3003 (Seifert Roentgen) za těchto podmínek: záření CoK α /Ni filtr, použité napětí 40 kV a proud 35 mA. Obsahy fosforu v roztocích byly stanoveny fotometricky jako fosfomolybdenová modř.

Dynamické sorpční experimenty

Pro určení saturační kapacity cHT a stanovení adsorpčních isoterem byly připraveny podle práce¹¹ sady suspenzí. Každá suspenze obsahovala 0,5 g vzorku a 100 cm³ roztoku fosfátu rozdílné koncentrace (200 až 2000 mg fosfátu/dm³). Suspenze byly třepány po dobu 120 h na horizontální třepačce rychlostí 180 kmitů min⁻¹ při teplotě 20 °C. Měření časové závislosti sorpce fosfátů z roztoků o koncentracích 400, 700 a 1000 mg fosfátu/dm³ byla realizována stejně, pouze s jinými kontaktními časy. Suspenze byly poté zfiltrvány, ve vyluzích byl stanoven zbytkový fosfor. Filtrační koláč byl vysušen na vzduchu a analyzován metodou RTG.

Tabulka I

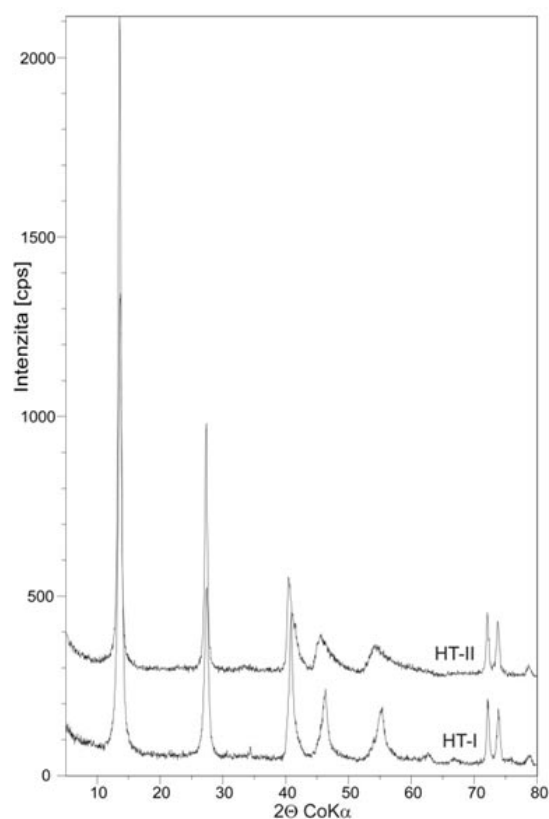
Složení komerčního hydrotalcitu Hybot (HT-I) a syntetického hydrotalcitu (HT-II)

Vzorek	Mg [hm.%]	Al [hm.%]	Ca [hm.%]	Na [hm.%]	K [hm.%]	Molární poměr Mg/Al
HT-I	17,80	9,02	0,034	0,100	0,004	2,19
HT-II	20,95	10,52	0,014	0,033	0,004	2,21

Výsledky a diskuse

Charakteristika a sorpční vlastnosti použitých vzorků hydrotalcitu

Práce je zaměřena na rehydrataci kalcinované formy komerčního hydrotalcitu (cHT-I) v přítomnosti fosfátů. Získané poznatky byly ověřeny na laboratorně připraveném vzorku stejného složení (cHT-II). Difrakční záznamy obou vzorků (obr. 1) jsou prakticky identické. Přítomné difrakční linie odpovídají tabelovaným hodnotám pro hydrotalcit. Bazální difrakční linie (003 a 006) obou vzorků



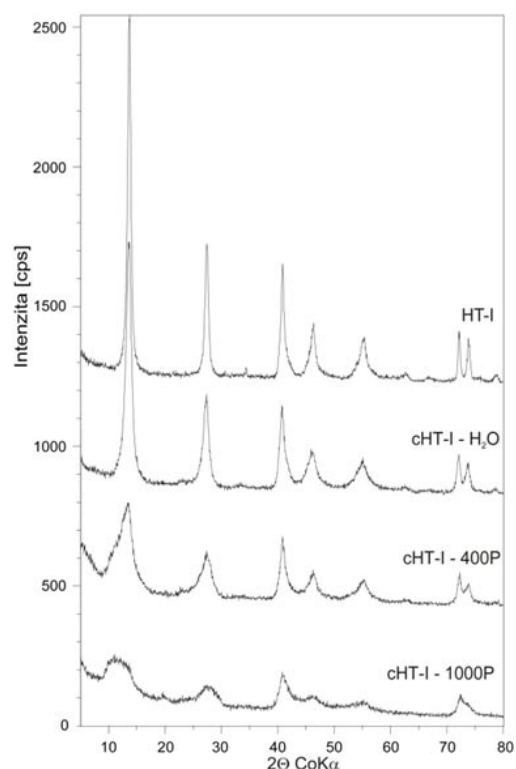
Obr. 1. Srovnání difrakčních záznamů komerčního (HT-I) a připraveného (HT-II) hydrotalcitu

Tabulka II

Shrnutí výsledků sorpce fosfátů na kalcinovaných vzorcích cHT-I a cHT-II

Sorbent	Langmuir			Freundlich		
	a_L^a [dm ³ mg ⁻¹]	Q_0^a [mg g ⁻¹]	R^2	K_F^b [dm ³ g ⁻¹]	n^b	R^2
cHT-I	0,229	89,30	0,989	40,782	6,60	0,887
cHT-II	0,368	84,75	0,997	33,390	5,18	0,848

^a Q_0 je Langmuirovo adsorpční maximum, a_L je koeficient afinity, ^b K_F je Freundlichova konstanta, která je indikátorem adsorpční kapacity, n je konstanta



Obr. 2. Srovnání RTG – záznamů komerčního hydrotalcitu (HT-I) a jeho kalcinované formy (cHT-I) po regeneraci v H₂O a ve vodných roztocích fosfátů o různé koncentraci

jsou ostré, nebazální linie jsou nedokonale vyvinuté a vytvářejí neuniformně rozšířená difrakční pásma. V práci¹² je tento jev vysvětlen náhodnou rotací vrstev ve směru osy c. Vysoké saturační kapacity (tab. II) ukazují, že oba vzorky jsou dobrými sorbenty fosfátů. Sorpční proces lze v obou případech charakterizovat Langmuirovou adsorpční isothermou, což je v dobré shodě např. s pracemi^{5,7}.

Vliv koncentrace fosfátů na rehydrataci hydrotalcitu

Vzorek cHT-I byl rehydratován ve vodě a vodných roztocích fosfátů různé koncentrace (400 mg fosfátu/dm³ – roztok 1, 700 mg fosfátu/dm³ – roztok 2, 1000 mg fosfátu/

dm³ – roztok 3). Difraktogramy získaných produktů byly srovnány s RTG-záznamem vzorku HT-I (obr. 2). Původnímu HT-I se nejvíce blíží vzorek rehydratovaný ve vodě (cHT-I-H₂O). Podle práce¹⁰ tento vzorek strukturně odpovídá hydroxidové formě HT Mg₄Al₂(OH)₁₂(OH)₂ × 3 H₂O (ICDD-PDF No. 35-964). Z obrázku je dále patrné, že rostoucí koncentrace fosfátů negativně ovlivňuje rehydrataci cHT.

Kinetika sorpce fosfátů

Kinetická měření byla provedena se vzorkem cHT-II, získaná data pak analyzována kinetickými modely pseudoprvního a pseudodruhého řádu. Z obr. 3 je zřejmé, že v případě zředěného roztoku 1 se sorpční rovnováha ustavuje již po 2 hodinách, zatímco u koncentrovanějšího roztoku 2 až po 24 hodinách. V případě roztoku 3 dochází k ustavení rovnováhy velmi pomalu v intervalu 24–95 h. Pro všechny použité koncentrace vyhovuje kinetický model pseudodruhého řádu, což je v dobré relaci s výsledky prací^{7,13}.

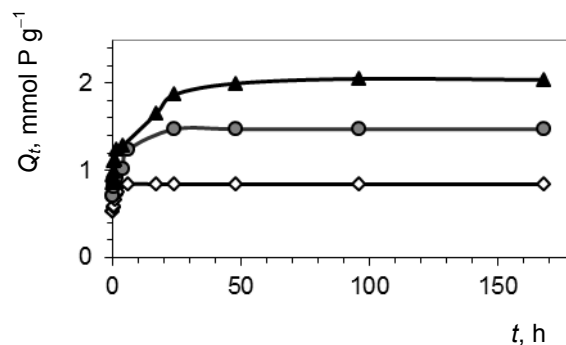
Intrapartikulární difuzní model

Je-li rychlost sorpce řízena difuzními mechanismy, lze poměr množství látky adsorbované v čase t (Q_t , mmol g⁻¹) a množství látky adsorbované v nekonečném čase (Q_∞ , mmol g⁻¹) vyjádřit obecnou rovnicí:

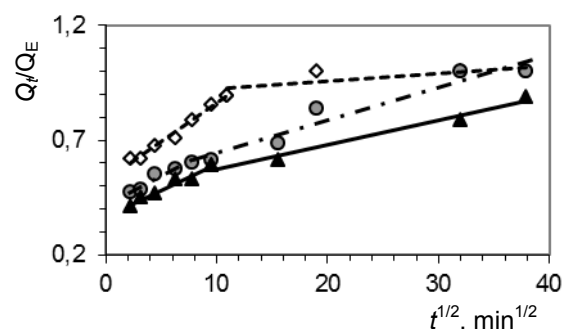
$$Q_t / Q_\infty = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D}{r^2} t \right)^{1/2} = \alpha t^{1/2} \quad (1)$$

kde r je poloměr částic a D difuzní koeficient. Ten je pro zředěné roztoky konstantní. Závislost (Q_t/Q_∞) vs. druhá odmocnina času je lineární. Práce¹⁴ ukázala, že uvedený model vyhovuje jak situaci, kdy je rychlost sorpce řízena difuzními procesy, tak i případu, kdy je rychlost sorpce určována chemickou reakcí. V prvním případě je koeficient α konstantní, zatímco ve druhém závisí na koncentraci látky v roztoku. Pro praktické výpočty lze množství látky adsorbované v nekonečném čase (Q_∞) nahradit množstvím látky adsorbované v rovnováze (Q_E). V případě roztoku 1 lze tento model aplikovat na data získaná během prvních

2 hodin. Poté se ustavuje trvalá rovnováha. U obou koncentrovanějších roztoků lze přímky proložit daty za první 1,5 hodiny a následně i daty v časovém intervalu 1,5 až 24 hodin. V počáteční fázi reakce se směrnice závislosti (Q_t/Q_E) vs. $t^{1/2}$ mění v intervalu 0,023 až 0,033. Z obr. 4 je zřejmé, že rozdíly směrnic jsou sice malé, což ukazuje na



Obr. 3. Časová závislost sorpce fosfátů z různě koncentrovaných roztoků vzorkem cHT-II. $\diamond c = 400$ mg fosfátu/dm³, $\bullet c = 700$ mg fosfátu/dm³, $\blacktriangle c = 1000$ mg fosfátu/dm³



Obr. 4. Aplikace difuzního modelu na sorpci fosfátů vzorkem cHT-II. $\diamond c = 400$ mg fosfátu/dm³, $\bullet c = 700$ mg fosfátu/dm³, $\blacktriangle c = 1000$ mg fosfátu/dm³

Tabulka III

Kinetické konstanty získané aplikací modelu pseudo-druhého řádu na data časové závislosti sorpce fosfátů vzorkem cHT-II

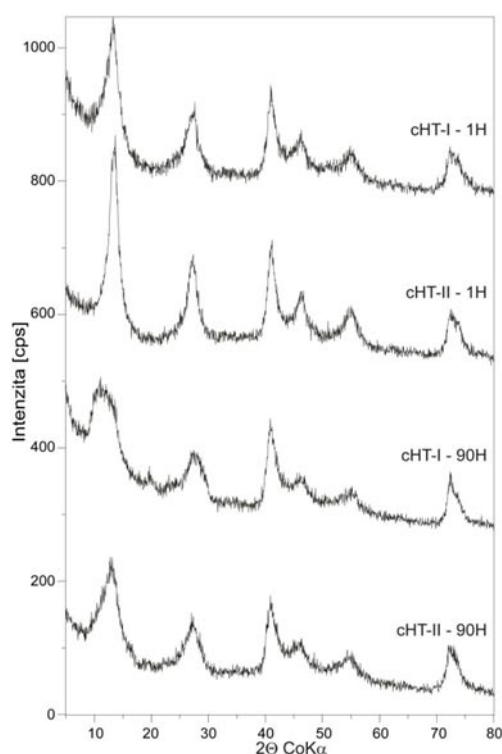
Koncentrace [mg fosfátu/dm ³]	Q_E^a [mmol P/g]	k^a [g/mmol h]	R^2
1000	2,054	0,435	0,998
700	1,478	1,838	0,999
400	0,842	10,206	0,999

^a Q_E je množství fosforu adsorbovaného v rovnováze, k je rovnovážná rychlostní konstanta adsorpce

stejný sorpční mechanismus, ale nejsou zanedbatelné. Hodnota koeficientu α tedy není zcela nezávislá na koncentraci fosfátů v roztoku. V intervalu 1,5 až 24 hodin došlo ke změnám sklonu přímk, hodnoty koeficientů α klesly a leží v intervalu 0,011 až 0,014. Sorpce fosfátů probíhá nadále, ovšem jiným mechanismem. Podobné výsledky byly dosaženy i pro komerční vzorek cHT-I rehydratovaný v roztoku 3. Hodnota koeficientu α činila po 1,5 hodině 0,030, v intervalu 1,5 až 24 hodin klesla na 0,008. Tyto výsledky ukazují, že sorpce fosfátů formou cHT probíhá ve dvou krocích, rychlém a pomalém. Rychlost sorpce rychlého kroku je určována difuzními procesy. Pokud jsou po jeho skončení v roztoku ještě přítomny fosfáty, následuje pomalý krok a rychlost sorpce je řízena chemickou reakcí.

RTG-difrakční analýza rehydratačních produktů

Výsledky RTG-difrakční analýzy vzorků cHT-I a cHT-II po hodinové a 90 hodinové rehydrataci v roztoku 3 shrnuje obr. 5. Je z něj zřejmé, že bazální difrakční linie (003 a 006) vzorku cHT-II jsou po 1. hodině rehydratace velmi dobře vyvinuty a korespondují s tabulkovými hodnotami. Po 90 hodinách již tyto linie dokonale vyvinuty nejsou, vrstevnatá struktura se deformuje. U komerčního cHT-I nejsou bazální difrakční linie (003) a (006) dokonale vyvinuty ani během počáteční fáze rehydratace.



Obr. 5. Srovnání RTG záznamů vzorků cHT-I a cHT-II po hodinové a 90 hodinové rehydrataci v přítomnosti fosfátů (počáteční koncentrace $c = 1000 \text{ mg fosfátu/dm}^3$)

S rostoucím časem se kvalita difrakčního záznamu dále zhoršuje a po 90 hodinách rehydratace vykazuje vrstevnatá struktura značnou defektnost. Ukazuje se, že rehydrataci cHT v přítomnosti fosfátů ovlivňuje nejen kontaktní doba, ale rovněž počáteční kvalita regenerované HT struktury. Difrakční záznam cHT-I (90 h) obsahuje dále jednu velmi slabou linii s mezivrstevní vzdáleností 0,523 nm, kterou nelze jednoznačně vyhodnotit. U obou vzorků po hodinové rehydrataci tato linie zjištěna nebyla, u vzorku cHT-II (90 h) je jen velmi málo zřetelná. Tato linie může náležet koprecipitované fosfátové fázi – kingitu $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Výsledky ukazují, že při kontaktu kalcinačního produktu s roztokem obsahujícím fosfáty dochází nejprve k rychlé rehydrataci směsného oxidu. Produktem tohoto děje je HT v hydroxidové formě. Současně je uskutečňována povrchová sorpce fosfátů na pevné fázi. Pokud jsou v roztoku přítomny další fosfátové ionty, následuje pomalý krok, interkalace fosfátů do mezivrsteví, případně i precipitace Al-fosfátů. Tyto procesy vedou k deformaci vrstevnaté struktury.

Závěr

Kalcinovaná forma komerčního Mg-Al- CO_3 hydrotalcitu Hybot je velmi dobrým sorbentem fosfátů z vodných roztoků, saturační kapacita vzorku činí $89,3 \text{ mg P g}^{-1}$. Při kontaktu kalcinačního produktu s roztokem fosfátů dochází nejprve k rychlé rehydrataci směsného oxidu. Jejím produktem je hydrotalcit v hydroxidové formě. Zároveň probíhá povrchová sorpce fosfátů. Následuje pomalý krok – interkalace fosfátových aniontů do mezivrsteví, případně precipitace Al-fosfátů. Způsob retence fosfátů závisí na jejich počáteční koncentraci v roztoku, kvalitě regenerované HT struktury a době kontaktu pevné fáze s roztokem.

Uvedená práce byla realizována díky finanční podpoře Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (výzkumný záměr MSM č. 6198910016).

LITERATURA

1. Zikmund M., Hrnčiarová K.: Chem. Listy 91, 169 (1997).
2. Parker L. M., Milestone N. B., Newman R. H.: Ind. Eng. Chem. Res. 34, 1196 (1995).
3. Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A.: React. Solids 5, 219 (1988).
4. Stanimirova Ts., Kirov G., Dinolova E.: J. Mater. Sci. Lett. 20, 453 (2001).
5. Das J., Patra B. S., Baliarsingh N., Parida K. M.: Appl. Clay Sci. 32, 252 (2006).
6. Lazaridis N. K.: Water Air Soil Poll. 146, 127 (2003).
7. Peleka E. N., Deliyanni E. A.: Desalination 245, 357 (2009).
8. Zhu Mao-xu, Li Yan-ping, Zhang Liang, Ji Hong-wei: Acta Mineral. Sinica 25, 27 (2005).

9. Kovanda F., Kováčsová E., Koloušek D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 1517 (1999).
10. Kostura B., Kovanda F., Valášková M., Leško J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 72, 1284 (2007).
11. Kostura B., Kulveitová H., Leško J.: Water Res. 39, 1795 (2005).
12. Thomas G. S., Rajamathi M., Kamath P. V.: Clays Clay Miner. 52, 693 (2004).
13. Xiang Cheng, Xinrui Huang, Xingzu Wang, Dezhi Sun: J. Hazard. Mater. 177, 516 (2010).
14. Nevskaiia D. M., Santianes A., Muñoz V., Guerrero-Ruiz A.: Carbon 37, 1065 (1999).

B. Kostura^a, D. Matýsek^b, and J. Leško^a
(^a Department of Chemistry, ^b Institute of Ecological Engineering, University of Mining – TU Ostrava): **Mechanisms of Phosphate Sorption from Aqueous Solutions by Calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite**

The study deals with rehydration of calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite (Mg/Al molar ratio 2:1) occurring in the presence of phosphate ions. The sorption process follows the Langmuir isotherm and may be characterized by a pseudo-second-order kinetic model. The sorption capacity of calcined hydrotalcite (89.3 mg P/g) is determined by various sorption mechanisms. Kinetic tests proved the existence of a fast and slow step. The fast step is characterized by rehydration of the mixed oxide leading to the formation of hydroxide form of hydrotalcite associated with surface sorption of phosphates. This step proceeds within the first 90–120 min and its rate is determined by intraparticle diffusion. However, if an excess of phosphates is present in solution, the slow step proceeds – intercalation of phosphate ions into interlayer space realized as the ion exchange with OH[−] anions. Precipitation of Al phosphates may also occur in the slow step. The slow-step processes have a negative impact on the structure-memory effect of calcined hydrotalcite.