



ORIGINAL ARTICLE

Received: 2015/05/19

Accepted: 2015/11/09

# Adsorption of Phosphorous on Natural and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Modified Pumice

Mohammad Noori Sepehr (Ph.D)<sup>1</sup>, Anoshiravan Mohseni Bandpi (Ph.D)<sup>2</sup>, Ebrahim Mohammadi Kalhori (Ph.D)<sup>3</sup>, Mahmoud Taghavi (M.Sc)<sup>4</sup>, Mansur Zarrabi (Ph.D)<sup>5</sup>

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

2. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.

3. Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

4. Ph.D candidate in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

5. Corresponding Author: Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran. Email: mansor62@gmail.com Tel: 09126952302

## Abstract

**Introduction:** Phosphate is known to be the main limiting elements in the reuse of wastewater effluents and then it is the key element to outbreak of eutrophication. Therefore the objective of this work was to investigate the adsorption of phosphorous by natural and surface modified pumice with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Methods:** The present work was a fundamental-practical study which done in batch system. In this work, natural and modified pumice were used for removal of phosphorous from aqueous solution. Several experimental parameters including pH (2-10), adsorbent mass (2-10 g/L), initial phosphorous concentration (5-20 mg/L), ionic strength and contact time were studied. All experiments were conducted in batch system with varying one experimental parameter, while others were constant.

**Results:** The results show that modification of pumice with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> will improve adsorbent sorption capacity without any structural distortion. In addition, higher removal efficiency was observed at 10 g/L of adsorbent dose, pH 6, 130 min contact time and 20 mg/L of phosphorus concentration. In the optimal conditions, 69% and 97% of phosphorus removal were achieved by natural and modified pumice adsorbents, respectively. In addition, removal efficiency decreased for increasing ionic strength. Pseudo second order kinetic model best describe adsorption of phosphorus onto used adsorbent.

**Conclusion:** The results of present work well demonstrate that pumice have substantial adsorption capacity for phosphorus and in the case of its modification, its adsorption capacity will be improved.

**Keywords:** Phosphorous, Pumice, Hydrogen Peroxide, Adsorption

**Conflict of interest:** The authors declared that there is no Conflict interests.



### This Paper Should be Cited as:

Adsorption of Phosphorous on Natural and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Modified Pumice. ....J Toloobehdasht Sci 2017; 16(2):46-61. [Persian]



# حذف فسفر توسط پوکه معدنی خام و پوکه

## معدنی اصلاح شده با پراکسید هیدروژن

نویسندگان: محمد نوری سپهر<sup>۱</sup>، انوشیروان محسنی بندپی<sup>۲</sup>،  
ابراهیم محمدی کلهری<sup>۳</sup>، محمود تقوی<sup>۴</sup>، منصور ضرابی<sup>۵</sup>

۱. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج
۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران
۳. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج
۴. دانشجوی دکترای تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد
۵. نویسنده مسئول: دکترای تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرالبرز، کرج

تلفن تماس: ۰۹۱۲۶۹۵۲۳۰۲ Email: mansor62@gmail.com

### طلوع بهداشت

#### چکیده

**مقدمه:** فسفر به عنوان یکی از عوامل اصلی محدود کننده در استفاده مجدد از فاضلاب و همچنین یکی از عناصر مهم در بروز پدیده اتروفیکاسیون در منابع آبی می باشد. لذا، پژوهش حاضر به منظور بررسی کارایی پوکه معدنی و شکل اصلاح شده آن با پراکسید هیدروژن در حذف فسفر از محلول های سنتتیک انجام گرفته است.

**روش بررسی:** این مطالعه یک مطالعه بنیادی-کاربردی می باشد که در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه، پوکه معدنی خام و شکل اصلاح شده آن در جهت حذف فسفر مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای مختلفی از قبیل pH محلول (۲-۱۰)، غلظت جاذب (۲-۱۰ g/L)، غلظت اولیه فسفر (۲۰-۵ mg/L)، قدرت یونی محلول و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات در سیستم ناپیوسته و با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها انجام گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که پراکسید هیدروژن کارایی پوکه معدنی را بدون تغییر در ساختار آن ارتقا می دهد. بیشترین میزان حذف فسفر در دوز جاذب ۱۰ g/L، زمان تماس ۱۳۰ دقیقه، pH برابر ۶ و غلظت mg/L ۲۰ از فسفر اتفاق می افتد. در این شرایط بیش از ۶۹٪ و ۹۷٪ از فسفر به ترتیب توسط پوکه معدنی خام و شکل اصلاح شده آن حذف گردید. علاوه بر آن نشان داده شد که افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش کارایی حذف فسفر می گردد. معادله شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون خطی بالایی روند حذف فسفر را توسط جاذب های مورد مطالعه نشان داد.

**بحث و نتیجه گیری:** نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که پوکه معدنی خام قابلیت خوبی در حذف فسفر از خود نشان می دهد. علاوه بر این مشخص گردید که اصلاح ساختار شیمیایی جاذب خام باعث افزایش ظرفیت جذب آن می گردد.

**واژه های کلیدی:** فسفر، پوکه معدنی، پراکسید هیدروژن، جذب سطحی

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال شانزدهم

شماره: دوم

خرداد و تیر ۱۳۹۶

شماره مسلسل: ۶۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۴/۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۸/۱۸

**مقدمه**

در سال های اخیر، کاهش نزولات جوی در بیشتر مناطق جهان منجر به استفاده از پساب تصفیه خانه به عنوان یک منبع بالقوه تغذیه آب های زیرزمینی و آبیاری مزارع کشاورزی شده است (۱). در این گونه موارد، وجود برخی ترکیبات باعث ایجاد محدودیت های اساسی در استفاده از پساب به عنوان منبع تغذیه آب های زیرزمینی گردیده است. در بین مواد گوناگون موجود در پساب، وجود نترات و فسفات از جمله موارد مهم ایجاد محدودیت در استفاده مجدد از پساب به عنوان منبع تغذیه آب های زیرزمینی می باشند (۲). تخلیه پساب های حاوی نترات و فسفات منجر به بروز پدیده اتروفیکاسیون در منابع آبی گردید و از این طریق باعث ایجاد محدودیت در استفاده بهینه از پساب تصفیه خانه شده اند (۳). در بین دو گونه ذکر شده، وجود فسفات به عنوان عامل کلیدی بروز پدیده اتروفیکاسیون مطرح می باشد. فسفر به اشکال مختلفی از جمله ارتوفسفات، پلی فسفات و فسفر آلی در فاضلاب ها یافت می شود و غلظت آن در فاضلاب های شهری متوسط معمولاً ۴-۱۶ mg/L برحسب فسفر می باشد و در خروجی تصفیه خانه های فاضلاب شهری متداول غلظت آن به حدود ۲-۵ mg/L میرسد (۴). فسفر بوسیله تحریک رشد بیش از حد جلبک ها باعث مصرف اکسیژن منابع آبی گردیده و از این طریق باعث نابودی منابع دریافت کننده پساب های تصفیه خانه ها می گردد (۵). جهت حفاظت منابع آبی و استفاده ایمن از پساب تصفیه خانه، حداکثر غلظت فسفر در خروجی تصفیه خانه در محدوده ۰/۵-۱ mg/L ذکر گردیده است (۶). معمولاً روش های بیولوژیکی و رسوب دهی شیمیایی عمده ترین روش های مورد استفاده جهت فسفر از پساب ها می

باشند. محدودیت اساسی این روش ها تولید حجم بسیار زیادی از لجن غنی از فسفر و متعاقب آن مدیریت لجن تولیدی می باشد که قسمت اعظم هزینه های کنترل فسفر را به خود اختصاص می دهد (۷). بنابراین استفاده از روش های حذف بهینه و کارآمد در حذف فسفر می تواند مشکلات مربوط به روشهای بیولوژیکی و رسوبدهی شیمیایی را مرتفع سازد. فرآیند جذب سطحی یکی از روشهای بسیار جذاب در حذف آلاینده ها از آب و فاضلاب بوده و بصورت متداول از کربن فعال تجاری برای این منظور استفاده می گردد. به دلیل گران بودن کربن فعال تجاری، نیاز به احیای مجدد و همچنین نیروی متخصص، امروزه از جاذب های طبیعی به عنوان ماده جاذب استفاده می گردد که به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن، نیازی به احیای مجدد نداشته و بنابراین جاذب مصرف شده براحتی می تواند در زمین دفع گردد (۸). امروزه محققان توجه زیادی به استفاده از سنگ های آتش فشانی در حذف آلاینده های محیط زیست می کنند چرا که معتقدند این گونه مواد قابلیت تبادل یونی بالا و دارای ساختارهای متخلخلی می باشند که بر جذابیت این مواد طبیعی به عنوان جاذب می افزاید. از جمله این مواد می تواند به پوک‌ه معدنی (Pumice) اشاره کرد. پوک‌ه معدنی از جمله سنگ های آتش فشانی می باشد که بدلیل ساختار متخلخل و غیر متبلور و همچنین داشتن مقادیر زیادی از اکسید سیلیس و آلومینیوم در حذف آلاینده های محیط زیست و همچنین پزشکی مورد توجه قرار گرفته است (۹). تا کنون از پوک‌ه معدنی برای حذف آلاینده هایی از قبیل رنگ های آذو (۱۰)، فنل و کلروفنل (۱۱)، فلزات سنگین (۱۲)، گاز دی اکسید کربن (۱۳) و مواردی از این قبیل استفاده گردیده است.



پارامترها انجام گردید. جهت تهیه محلول فسفر از هیدروژن دی پتاسیم فسفات ( $KH_2PO_4$ ) خریداری شده از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۸٪ استفاده گردید. محلول مادر فسفر با انحلال ۰/۴۴ گرم از هیدروژن دی فسفات پتاسیم در یک لیتر آب بدون یون تهیه گردید. غلظت محلول فوق برابر  $100 \text{ mg/L}$  بود که به عنوان محلول مادر انتخاب گردیده و محلول های کاربردی بصورت روزانه و با رقیق سازی از محلول مادر تهیه گردید. از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال جهت تنظیم pH محلول (Jenway, model 3510) استفاده گردید. پارامترهای مختلفی از جمله غلظت اولیه فسفر ( $20-5 \text{ mg/L}$ )، pH محلول ( $10-13$ )، غلظت جاذب ( $10-2 \text{ g/L}$ ) و زمان واکنش ( $0-130$ ) دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات ستون ناپیوسته با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها انجام گرفت. برای مثال جهت بررسی تاثیر pH، محلول فسفر با غلظت  $15 \text{ mg/L}$  ساخته شده و به مقدار ۲۰۰ سی سی به ۵ عدد بشر اضافه گردید. سپس به هر کدام از بشرها در حدود  $6 \text{ g/L}$  از جاذب های مورد نظر اضافه گردیده و تا زمان رسیدن به نقطه تعادل بروی میکسر (Hanna-Hi 190M, Singapore) با دور  $200 \text{ rpm}$  اختلاط صورت گرفت. در نهایت جاذب های مورد نظر از روی میکسرها جدا گردیده، بعد از فیلتر کردن باصافی واتمن به اندازه ۴۵ میکرون، غلظت نهایی فسفر براساس روش مولیبدات آمونیوم در طول موج  $470 \text{ nm}$  (model 1700, Shimadzu Japan) مطابق با کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب تعیین مقدار گردید (۱۴). در این مطالعه از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه برای تحلیل نتایج استفاده گردید.

باتوجه به مشکلاتی که در رابطه با وجود فسفر در محیط زیست بیان گردید و همچنین مزایای ذکر شده در مورد پوکه معدنی، هدف اصلی این پژوهش استفاده از پوکه معدنی جهت بررسی کارایی آن در حذف فسفات از محلول های آبی می باشد.

## روش بررسی

پوکه معدنی از منطقه تیکمه داش آذربایجان شرقی تهیه گردید. جاذب مورد استفاده با آب بدون یون چندین بار شسته شده و جهت حذف مواد آلی و اجزای شل به مدت ۲۴ ساعت در اسید کلریدریک ۱ نرمال غوطه ور گردید. بعد از ۲۴ ساعت، جاذب ها از داخل اسید خارج شده و جهت حذف اسید اضافی چندین بار با آب بدون یون شسته شده و بعد از خشک کردن به عنوان جاذب خام مورد استفاده قرار گرفت. جهت اصلاح جاذب، از پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد استفاده گردید. برای این کار مقداری از جاذب تهیه شده در مرحله اول به داخل محلول پراکسید هیدروژن اضافه گردید و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار داده شد. بعد از ۲۴ ساعت جاذب مورد نظر از داخل محلول پراکسید هیدروژن خارج گردیده، با آب بدون یون چندین بار شسته شده و بعد از خشک کردن در فور در دمای  $103$  درجه سانتی گراد به عنوان جاذب اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح جاذب با پراکسید هیدروژن به این دلیل صورت گرفت که پراکسید هیدروژن به اکسیدان قوی بوده و از طریق اکسید کردن مواد تشکیل دهنده جاذب و همچنین تغییر ساختار بلوری جاذب باعث افزایش نبادل یونی آن خواهد شد.

این مطالعه یک مطالعه بنیادی کاربردی می باشد که در سیستم ناپیوسته و با تغییر دادن یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر



همچنین گروه های عاملی بروی سطح جاذب از روش های FTIR (Bruker- و SEM (LEO 1450 VP, England) VERTEX 70, Germany) استفاده گردید.

### یافته ها

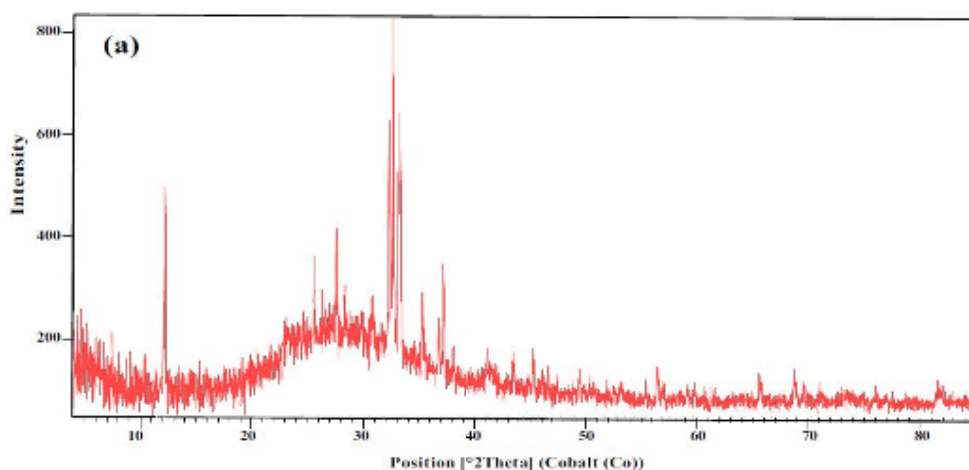
آنالیز فلورانس اشعه ایکس (XRF) نشان داد (جدول مورد نظر نشان داده نشده است) که بیشترین جزء تشکیل دهنده جاذب مورد استفاده را اکسید های سیلیس (۶۳/۴۵٪) و آلومینیوم (۱۷/۲۴٪) تشکیل می دهند. درجه بالای اکسید سیلیس نشان دهنده میزان بالای خلوص جاذب های مورد استفاده می باشد. همچنین میزان بالای اکسید های آهن نشان دهنده رنگ ظاهری و دانسیته جاذب ها می باشد که در این مطالعه رنگ ظاهری پوکه معدنی روشتر بوده و این به دلیل میزان کمتر اکسید آهن می باشد. در شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز روش XRD آورده شده است.

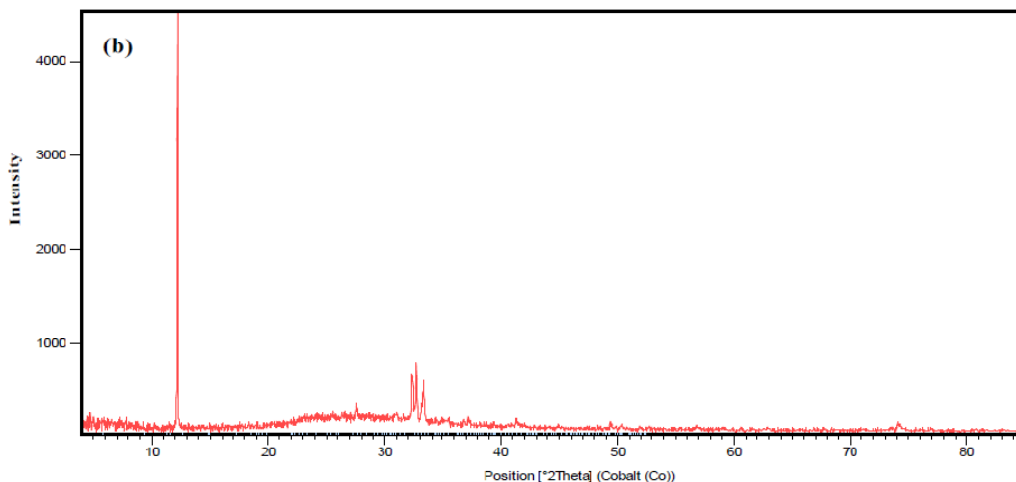
از معادله شبه درجه دوم (معادله ۱) جهت بررسی سنتتیک واکنش ها استفاده گردید (۱۵). شکل خطی معادله شبه درجه دوم بصورت زیر می باشد:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t \quad \text{معادله ۱}$$

در این معادله  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب نشان دهنده میزان آلاینده بروی جاذب در زمان  $t$  و نقطه تعادل بر حسب  $mg/g$  می باشد. و  $k_2$  ( $g/mg \min$ ) نیز به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت واکنش معادله سنتتیک شبه درجه دوم می باشند.

جهت تعیین مواد تشکیل دهنده جاذب های مورد استفاده از آنالیز فلورانس اشعه ایکس (XRF) با استفاده از دستگاه ساخت کشور هلند مدل Philips-Magix Pro استفاده گردید. جهت بررسی میزان درجه کریستاله شدن جاذب ها از روش پراکنش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips Xpert pro ساخت کشور هلند تعیین گردید. جهت بررسی مرفولوژی و





شکل ۱ نتایج حاصل از پراکنش اشعه ایکس بروی پوکه معدنی خام (۲a) و پوکه معدنی اصلاح شده (۲b)

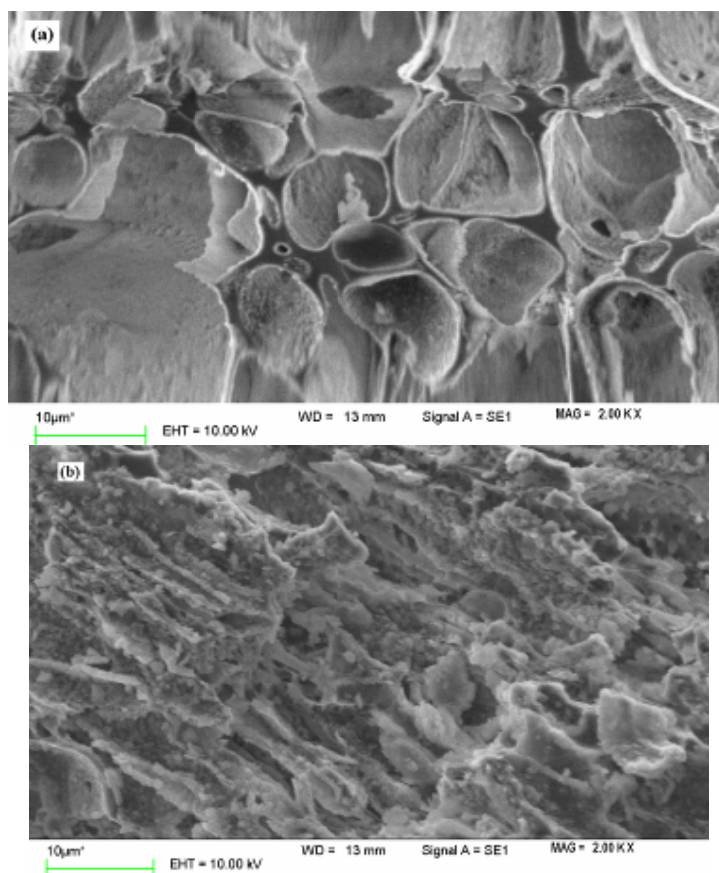
درشت تر و زبرتر می باشد که باعث می شود منافذ داخلی کمتری در آن ایجاد گردد. در شکل ۲b نشان داده شده است که اصلاح پوکه معدنی خام با پراکسید هیدروژن باعث از بین رفتن سطح زبر و درشت جاذب گردیده و به این ترتیب سطح آن هموژنتر و متخلخل تر جاذب خام گردد. این امر باعث افزایش میزان تبادل در روی سطح جاذب اصلاح شده خواهد گردید.

اسکن جاذب های مورد نظر با استفاده از تکنیک FTIR برای تعیین گروه های عاملی (شکل نشان داده نشده است) در طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  انجام گرفت.

در مورد پوکه معدنی خام، پیک مشاهده شده در باند  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۴۳ نشان دهنده باند ترکیبات سیلس-اکسیژن (Si-O-Si) می باشد. پیک های مشاهده شده در باندهای  $784 \text{ cm}^{-1}$  و  $464 \text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به باند Si-O-Si می باشد. همچنین پیک مشاهده شده در باند  $3449 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب مولکول های آب و باند H-O و پیک مشاهده شده در باند  $1640 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند H-OH می باشد.

شکل ۱a نشان دهنده آنالیز XRD برای پوکه معدنی خام و شکل ۱b نشان دهنده آنالیز XRD برای پوکه معدنی اصلاح می باشد. درجه کریستالیزاسیون را می توان در زاویه های  $2\theta = 12^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 32.5^\circ, 33^\circ, 33.5^\circ, 34.5^\circ$  منحنی گنبدی شکل در فاصله  $2\theta = 20-40^\circ$  نشان دهنده فاز غیرمتبلور در نمونه خام جاذب های مورد استفاده می باشد. با توجه به پیک های مشاهده شده، ترکیبات آنورتیت، کلسیت، کوآرتز و دولومیت در نمونه های خام وجود خواهند داشت. آنورتیت، یک عضو غنی از کلسیم گروه اجسام پلاژیوکلاس با فرمول کلی  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  می باشد (۱۶). در پوکه معدنی اصلاح شده، کاهش سطح مقطع فاز گنبدی شکل به علت کاهش در فاز غیر متبلور نسبت داده می شود که این امر نشان دهنده اکسید شدن جاذب خام در حضور پراکسید هیدروژن و متبلور شدن ساختار بلوری آن می باشد.

در شکل ۲ نتایج حاصل از اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داده شده است. همانطوری که در شکل ۲a دیده می شود، سطح پوکه معدنی خام همانند گلبرگ های یک گل،



شکل ۲: نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی برای پوکه معدنی خام (۲a) و پوکه معدنی اصلاح شده (۲b)

زمان تماس، میزان جذب فسفر به مقدار کمتری صورت گرفت. بنابراین در این مطالعه زمان تماس ۳۰ دقیقه به عنوان نقطه تعادل انتخاب گردیده و در سایر آزمایشات به عنوان زمان واکنش ثابت در نظر گرفته شد. در مورد پوکه معدنی اصلاح شده، با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۳۰ دقیقه راندمان حذف به ترتیب برابر ۶۹، ۷۳، ۱۱ و ۹۲ درصد برای غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ mg/L از فسفر مشاهده شد. در مورد پوکه معدنی خام نیز راندمان حذف در زمان تماس ۱۳۰ دقیقه به ترتیب برابر ۱۹، ۲۸، ۳۲ و ۳۵ درصد برای غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ mg/L از فسفر مشاهده شد. همچنین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه فسفر راندمان حذف افزایش یافت. به این ترتیب راندمان

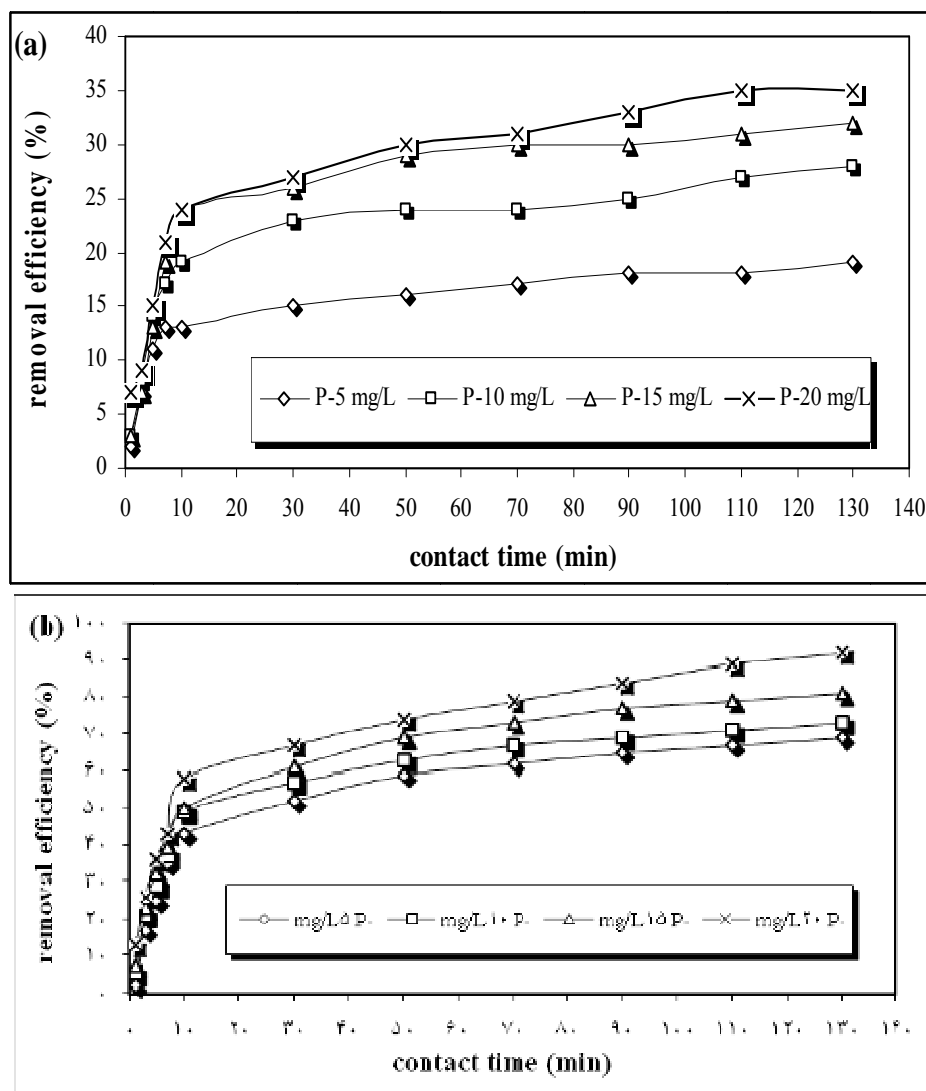
با توجه به عدم تغییر پیک باند های ارتعاش در اثر تابش اشعه مادون قرمز در مورد جاذب اصلاح شده می توان اینطور نتیجه گیری کرد که پراکسید هیدروژن علاوه بر اصلاح ساختار بلوری جاذب و کاهش فاز غیرمتبلور، باعث عدم تغییر در گروه های عاملی جاذب می شود.

در شکل ۳a و ۳b به ترتیب اثر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بروی کارایی حذف پوکه معدنی خام و پوکه معدنی اصلاح شده نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و غلظت اولیه فسفر، کارایی حذف هر دو نوع جاذب افزایش می یابد. با افزایش زمان تماس تا ۱۰ دقیقه اول، میزان جذب فسفر بطور سریع افزایش یافت و بعد از حدود ۳۰ دقیقه



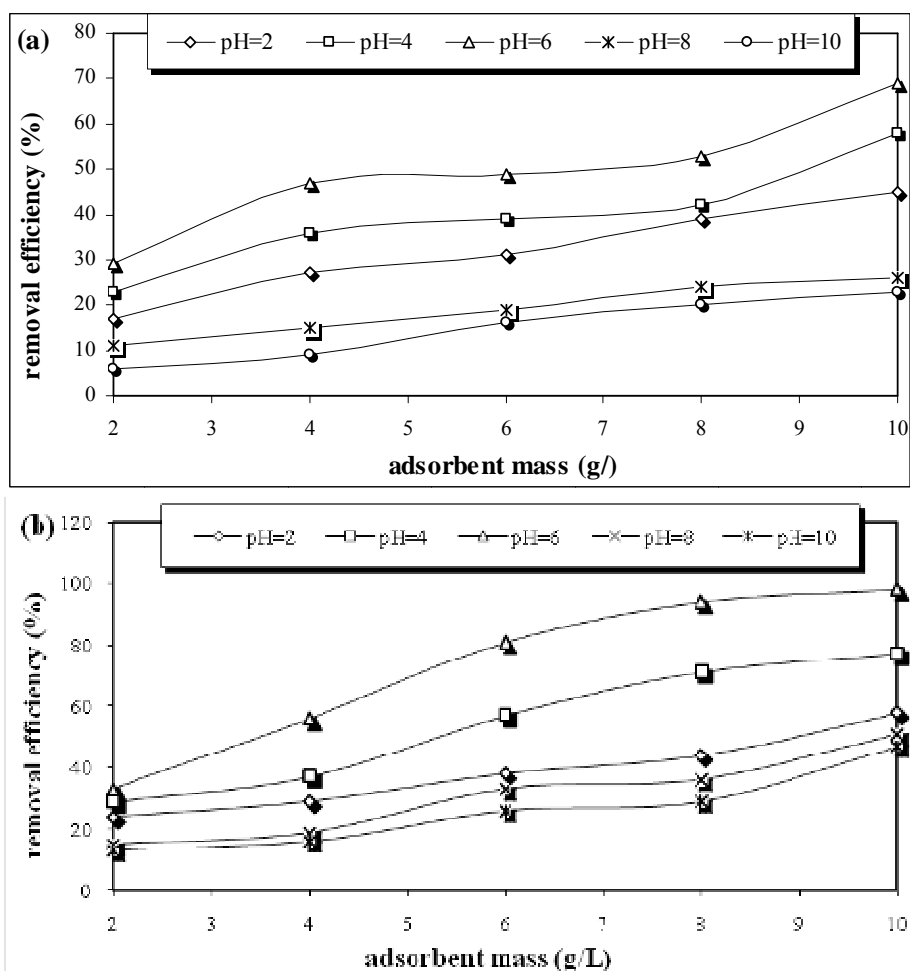
یون باعث افزایش راندمان جذب یون فسفر گردید. افزایش راندمان حذف با افزایش میزان غلظت اولیه فسفر و زمان تماس از لحاظ آماری رابطه معنی داری را از خود نشان داد ( $P < 0.05$ ).

حذف فسفر با افزایش غلظت آن از ۵ تا ۲۰ mg/L در زمان تماس ۱۳۰ دقیقه از ۶۹٪ به ۹۲ درصد برای پوکه معدنی اصلاح شده و از ۱۹٪ به ۳۵٪ برای پوکه معدنی خام افزایش یافت. بنابراین مشخص گردید که افزایش زمان تماس و غلظت اولیه



شکل ۳: اثر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بر روی راندمان حذف پوکه معدنی خام (۵a) و پوکه معدنی اصلاح شده (۵b) (pH=۶، میزان جاذب ۶ g/L، دمای ۲۰ درجه سلسیوس)





شکل ۴ اثر pH محلول و میزان جاذب بر روی کارایی حذف فسفر (زمان تماس ۱۳۰ دقیقه، دمای ۲۰ درجه سلسیوس و غلظت فسفر برابر ۱۵ mg/L)

یافت. علاوه بر آن با افزایش pH محلول از ۶ تا ۱۰ میزان حذف فسفر از ۸۱٪ به ۲۶٪ برای پوکه معدنی اصلاح شده و از ۴۹٪ به ۱۶٪ برای پوکه معدنی خام کاهش یافت. به این ترتیب مشخص گردید که بیشترین میزان حذف فسفر به ترتیب در محیط های خنثی، اسیدی و قلیائی اتفاق می افتد. با افزایش میزان جاذب، میزان حذف فسفر افزایش یافت و بیشترین میزان حذف فسفر در دوز جاذب ۱۰ g/L مشاهده شد. در pH برابر ۶، با افزایش دوز

در شکل ۴ اثر pH محلول و میزان جاذب بر روی راندمان حذف نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶ راندمان حذف افزایش می یابد و با افزایش مجدد pH از ۶ تا ۱۰ راندمان حذف کاهش می یابد. در مورد پوکه معدنی خام، در میزان دوز ثابت ۶ g/L با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶، راندمان حذف از ۳۸٪ به ۸۱٪ برای پوکه معدنی اصلاح شده و ۳۱٪ به ۴۹٪ برای پوکه معدنی خام افزایش



۵۸۵۰) به محلول فوق اضافه گردید و مشاهده گردید که با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۳۰ دقیقه، راندمان حذف فسفر از ۱٪ به ۴۹٪ برای پوکه معدنی اصلاح شده و از ۱٪ به ۲۷٪ برای پوکه معدنی خام افزایش یافت. با مقایسه نتایج محلول فسفر عاری از کلرید سدیم و محلول فسفر حاوی کلرید سدیم با غلظت ۵۸۵۰ mg/L، ملاحظه می گردد که قدرت یونی محلول باعث کاهش چشمگیر حذف فسفر توسط جاذب پوکه معدنی خام و شکل اصلاح شده آن می گردد. علاوه بر آن، تغییرات حذف فسفر با افزایش قدرت یونی محلول از لحاظ آماری رابطه معنوی داری از خود نشان داد ( $P < 0.05$ ). در جدول ۱ مقادیر پارامترهای معادله سنتیکی شبه درجه دوم برای جاذب های مورد مطالعه آورده شده است. نتایج نشان داد که سنتیک حذف فسفر با ضریب رگرسیون خطی بالایی (بیش از ۹۸٪ برای کل داده ها) از معادله سنتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند.

جاذب از ۲ تا ۱۰ g/L راندمان حذف از ۳۳٪ به ۹۸٪ برای پوکه معدنی اصلاح شده و از ۲۹٪ به ۶۹٪ برای پوکه معدنی خام افزایش یافت. افزایش و سپس کاهش راندمان حذف با افزایش میزان pH محلول از لحاظ آماری رابطه معنی داری از خود نشان نداد ( $P < 0.05$ ). این درحالی است که افزایش راندمان حذف در اثر افزایش میزان جاذب از لحاظ آماری رابطه معنی داری را از خود نشان داد ( $P < 0.05$ ).

نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی محلول نشان داد که با افزایش میزان قدرت یونی محلول میزان جذب فسفر کاهش می یابد. در شکل ۳ نشان داد شده که در غلظت ثابت ۱۵ mg/L از فسفر، با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۳۰ دقیقه راندمان حذف از ۷٪ به ۸۱٪ برای پوکه معدنی اصلاح شده و از ۳٪ به ۳۲٪ برای پوکه معدنی خام افزایش می یابد. جهت بررسی قدرت یونی محلول، ۰/۱ مول از ماده کلرید سدیم (معادل با غلظت mg/L

جدول ۱ پارامترهای حاصل از معادله سنتیکی شبه درجه دوم

پوکه معدنی اصلاح شده					پوکه معدنی خام				
$R^2$	$q_{e, exp}$	$q_{e, calc}$	$k_2$	غلظت فسفر	$R^2$	$q_{e, exp}$	$q_{e, calc}$	$k_2$	غلظت فسفر
۰/۹۷	۰/۵۸	۰/۶۴	۰/۰۷	۵ mg/L	۰/۹۸	۰/۱۶	۰/۱۶	۱/۵۴	۵ mg/L
۰/۹۹	۱/۲	۱/۲۹	۰/۱	۱۰ mg/L	۰/۹۸	۰/۴۷	۰/۴۷	۰/۴۱	۱۰ mg/L
۰/۹۹	۲/۱	۲/۱۴	۰/۱۱	۱۵ mg/L	۰/۹۸	۰/۸	۰/۸۴	۰/۲	۱۵ mg/L
۰/۹۹	۳/۱	۳/۱۶	۰/۱۱	۲۰ mg/L	۰/۹۹	۱/۱۶	۱/۲	۰/۱۳	۲۰ mg/L

## بحث و نتیجه گیری

توسط یونهای فسفر اشغال می گردد و در حدود ۱۰ دقیقه بعد از شروع واکنش به تدریج سطح جاذب اشباع شده و جذب فسفر توسط منافذ داخلی جاذب انجام می گیرد که در شکل ۴ با شیب ملایمی نشان داده شده است (۶،۱). نتایج مشابه ای توسط محققان مختلفی گزارش شده است. در مطالعه ای از بنتونیت

نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از ۱ تا ۱۰، راندمان حذف به سرعت افزایش یافته و بعد از زمان تماس ۱۰ دقیقه راندمان حذف با شیب ملایمی افزایش می یابد. این امر نشان دهنده آن است که سطح جاذب در مراحل اولیه به سرعت



بروی مواد سیلیسی پوشش داده شده با لانتانیم (۱)، در جذب فسفر بروی بنتونیت اصلاح شده با اکسید های آهن و آلومینیوم (۱۸) و در جذب فسفر بروی خاکستر فرار اصلاح شده (۱۹) پدیده مشابه ای گزارش شده است.

نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب از ۲ تا ۲ g/L کارایی حذف فسفر افزایش می یابد و بیشترین میزان حذف در دوز ۱۰ g/L مشاهده گردید. برای توصیف این پدیده می توان اینطور بیان کرد که با افزایش میزان جاذب، محل های فعال جذب سطحی افزایش یافته و به این ترتیب میزان جذب افزایش خواهد یافت. به همان مقدار که میزان جاذب افزایش می یابد به دنبال آن میزان سطح مخصوص و محل های قابل تبادل نیز افزایش خواهد یافت که این امر باعث افزایش کارایی فرآیند جذب خواهد شد. نتایج مشابهی توسط پاولو و همکاران و سایر محققان گزارش شده است (۲۰، ۲۱). نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه تحت تاثیر pH محلول قرار می گیرد. pH محلول یکی از مهمترین پامترهای موثر در فرآیند جذب سطحی می باشد و از طریق تغییر دادن بار سطحی جاذب و همچنین بار یونهای می تواند بر جذب سطحی تاثیر بگذارد (۱). در این مطالعه بهترین pH جهت حذف فسفر برابر ۶ بدست آمد. تاثیر pH محلول بروی کارایی جذب فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه را می توان به تغییر بارهای موجود بروی جاذب ها و همچنین تغییر گروه های فسفر در محیط های اسیدی، خنثی و قلیائی توضیح داد. در مقادیر pH پائین یونهای  $H^+$  با یونهای فسفر جهت جذب بروی رزین رقابت خواهند کرد و از آنجایی که در محیط های اسیدی غلظت یونهای  $H^+$  بسیار بیشتر از

اصلاح شده با یونهای آهن جهت حذف فسفر استفاده شده است. نتایج این تحقیق نشان داده است که زمان تعادل در زمان تماس ۵۰ دقیقه مشاهده شده است. در این نقطه از زمان تماس بیش از ۵۰٪ حذف فسفر گزارش شده است (۱۷). در مطالعه ای که توسط لیانگو و همکاران انجام گردیده است از خاک بنتونیت اصلاح شده با هیدروکسیل آلومینیوم، هیدروکسیل آهن و هیدروکسیل آهن-آلومینیوم برای حذف فسفر استفاده شده است در این بررسی زمان تعادل در حدود ۲۰۰ دقیقه بدست آمده است. همچنین میزان دوز جاذب در ۴ g/L و غلظت اولیه فسفر ۲۰ mg/L بوده است و بعد از ۲۰۰ دقیقه زمان تماس توسط هر سه جاذب به حدود ۱ mg/L کاهش یافته است (۱۸). در مطالعه دیگری، کیو و همکاران از خاکستر فرار و شکل اصلاح شده آن برای حذف فسفر استفاده کرده اند. در این بررسی غلظت فسفر ۷۰ mg/L و دوز جاذب نیز ۱۰ g/L انتخاب شده است. کیو و همکاران مشاهده کرده اند که خاکستر فرار اصلاح نشده در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه تنها قادر به حذف ۱۰ mg/L از فسفر بوده است در حالی که خاکستر فرار اصلاح شده توانست در همین مدت زمان ۶۳ mg/L از فسفر را حذف کنند. نکته جالب توجه در این مطالعه این بود که افزایش زمان تماس تاثیر چندانی در افزایش کارایی حذف از خود نشان نداد (۱۹). همچنین نشان داده شد که افزایش غلظت اولیه فسفر باعث افزایش میزان جذب فسفر می گردد. در توصیف این پدیده می توان به افزایش نیوری دراگ و یا رانش در اثر افزایش غلظت اولیه فسفر اشاره کرد که باعث افزایش گرایان غلظت از سمت فسفر به سمت جاذب می گردد (۶، ۱۷). مشابه همین پدیده در جذب سایر آلاینده ها نیز گزارش شده است. در حذف فسفر



اصلاح شده را در pH برابر ۶ را می توان به پدیده بار سطحی و میزان pH نقطه صفر آن نسبت داد. مطالعات مشابهی نتایج مختلفی را ارائه کرده اند که می توان این نتایج مختلف را به پدیده pH نقطه صفر نسبت داد. در مطالعه، از ژل هیدروکسید آلومینیوم برای حذف فسفر استفاده گردیده است. در این مطالعه بیشترین کارایی حذف فسفر در pH=۵ اتفاق افتاده است (۳). در مطالعه ای که توسط پاولو و همکاران (۲۰) بروی حذف فسفر توسط گل قرمز انجام گردیده است کارایی حذف فسفر در سه محدوده ۴، ۷ و ۱۰ مورد بررسی قرار گرفته است در این مطالعه مشخص گردیده است که بیشترین مقدار فسفر جذب شده در pH برابر ۴ اتفاق می افتد. همچنین در مطالعه دیگری از رزین های تهیه شده از زائدات گندم برای حذف فسفر استفاده گردیده است. در این مطالعه کارایی حذف فسفر در pH محدوده ۲ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفته است و بیشترین کارایی حذف فسفر در pH=۵ مشاهده شده است (۲۲).

الکترولیت های موجود در محلول از یک طرف با تاثیر بروی نیروی جذب الکترواستاتیک بین یونهای موجود در محلول و جذب و از طرف دیگر با تاثیر بروی بار سطحی جذب و مداخله در جذب آلاینده بروی کارائی فرایند جذب تاثیر خواهند داشت (۱۷). در این مطالعه نشان داده شد که قدرت یونی محلول باعث کاهش جذب فسفر می گردد. دلیل این امر را می توان توسط دو نوع پدیده شیمیایی توضیح داد. اولاً، یونهای کلراید و سدیم با یونهای فسفر برای جذب بروی سطح جذب رقابت خواهند کرد که منجر به کاهش میزان فسفر جذب شده خواهد شد. ثانیاً تشکیل کمپلکس های گردابی درونی (inner-sphere complex) و کمپلکس های گردابی

یونهای فسفات می باشد یون غالب جذب شده بروی جذب، یونهای  $H^+$  خواهد بود. در محیط های قلیائی نیز یونهای  $OH^-$  با یونهای فسفر به رقابت پرداخته و بروی جذب خواهند شد. از طرف دیگر در محیط های اسیدی، یون های  $H_3PO_4$  و  $H_2PO_4^-$  گونه های غالب فسفر در محیط خواهند بود و این دو گونه تقریباً خنثی بوده و تمایلی برای رقابت با یونهای  $H^+$  برای جذب بروی جذب را ندارند. با افزایش pH از ۴ تا ۱۰، یون های  $PO_4^{3-}$  و  $HPO_4^{2-}$  گونه های غالب فسفر در محیط خواهند بود به همین دلیل با افزایش بار یونها، جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای سطحی جذب و یونهای فسفات افزایش یافته و بنابراین فسفر بروی جذب جذب خواهد شد. از طرف دیگر با افزایش pH به بیش از ۶، یونهای هیدروکسیل در محیط غالب شده و با یونهای فسفات برای جذب بروی جذب رقابت خواهند کرد به این ترتیب کارایی حذف فسفر کاهش خواهد یافت (۱۹، ۲۰). همچنین میزان حذف فسفر را می توان با توجه به pH نقطه صفر جذب های مورد استفاده توضیح داد. از آنجایی که با اغلب گونه های فسفر در محیط های آبی منفی می باشد بنابراین در pH های پائین تر از pH نقطه صفر، میزان جذب فسفر به دلیل مثبت بودن سطح جذب افزایش خواهد یافت و در pH های بالای pH نقطه صفر بدلیل منفی بودن سطح جذب میزان جذب کاهش خواهد یافت (۱۷). بر همین اساس، در مطالعه حاضر میزان جذب فسفر با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶ افزایش یافت و در محدوده pH ۶ تا ۱۰ میزان جذب کاهش یافت. میزان pH نقطه صفر پوک معدنی براساس مطالعات گذشته در محدوده ۵/۵ تا ۶/۵ گزارش شده است (۱۰، ۱۲). بنابراین علت حذف حداکثری فسفر توسط پوک معدنی خام و



بیرونی (outer-sphere complex) میزان جذب را تحت تاثیر قرار خواهند داد. در زمان تشکیل کمپلکس های درونی، لیگاندهای موجود بروی سطح جاذب مولکول های آب را از قسمت های داخلی با آلاینده جایگزین کرده و بنابراین مستقیمی با آلاینده پیوند برقرار می کنند. در تشکیل کمپلکس های بیرونی هیچ نوع پیوندی بین لیگاندها و آلاینده برقرار نمی گردد و جذب آلاینده ممکن است در اثر نیروی های الکترواستاتیک بوده و بیش از یک پیوند بین مولکول های آب بروی جاذب و آلاینده ایجاد گردد. در صورت تشکیل کمپلکس های درونی، افزایش قدرت یونی محلول باعث افزایش کارایی حذف و یا بدون تاثیر خواهد بود. در صورت تشکیل کمپلکس های بیرونی، افزایش قدرت یونی محلول باعث کاهش کارایی فرآیند جذب خواهد شد (۲۳). با توجه به مطالب اشاره شده و همچنین نتایج حاصله، مشخص گردید که دلیل کاهش حذف فسفر تشکیل کمپلکس های بیرونی و پیوند های الکترواستاتیک بین یونهای فسفر و مولکول های آب موجود بر روی سطح جاذب می باشد.

نتایج حاصل از بررسی سنتتیک واکنش حذف نشان داد که معادله شبه درجه دوم با ضریب رگرسیون خطی بالائی حذف فسفر توسط پوکه معدنی خام و شکل اصلاح شده آن با پراکسید هیدروژن را نشان می دهد. مقادیر ثابت سرعت واکنش ( $k_2$ ) در مورد پوکه معدنی خام با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۵ به  $1/54$  (g/mg min) به  $0/13$  (g/mg min) کاهش یافت که این امر نشان دهنده کاهش سرعت جذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده می باشد با این وجود مقادیر ظرفیت جذب ( $q_e$ ) با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۵ به  $20$  mg/L از  $3/16$  mg/g

به  $0/16$  به  $1/2$  mg/g افزایش یافت. به عبارت دیگر، با افزایش غلظت اولیه فسفر، ظرفیت جذب افزایش می یابد و این افزایش در غلظت های بیشتر فسفر با سرعت کمتری ( $k_2$ ) انجام می گیرد که این امر را می توان به اشباع شدن جاذب از یون های فسفر نسبت داد (۵). در بررسی اثر غلظت اولیه فسفر که پیشتر بحث شد، همین پدیده مشاهده گردیده بود و بنابراین با توجه به نتایج سنتتیک واکنش می توان به جرأت ادعا کرد که افزایش غلظت اولیه فسفر تاثیر مثبتی بروی کارائی فرآیند خواهد داشت. همچنین در این نوع مدل سنتتیک مشخص گردید که مقادیر ثابت تعادل حاصل از آزمایشات ( $q_{e, exp}$ ) با مقادیر ثابت تعادل محاسبه شده ( $q_{e, calc}$ ) اختلاف کمتری را از خود نشان می دهد. در مورد پوکه معدنی اصلاح شده نیز مشاهده گردید که علاوه بر اینکه با افزایش غلظت اولیه فسفر ثابت سرعت واکنش ( $k_2$ ) افزایش می یابد بلکه ظرفیت جذب فسفر نیز افزایش می یابد. با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۵ به  $5$  mg/L ثابت سرعت واکنش از  $0/07$  (g/mg min) به  $0/11$  (g/mg min) افزایش یافت و به این ترتیب ظرفیت جذب نیز از  $0/64$  mg/g به  $3/16$  mg/g افزایش یافت. در مورد پوکه معدنی اصلاح شده نیز مقادیر ثابت تعادل حاصل از آزمایشات ( $q_{e, exp}$ ) با مقادیر ثابت تعادل محاسبه شده ( $q_{e, calc}$ ) اختلاف کمتری را از خود نشان داد. با توجه به جدول ۲ مشاهده می گردد که ثابت سرعت واکنش در مورد پوکه معدنی خام مقادیر بیشتری را نسبت به پوکه معدنی اصلاح شده از خود نشان می دهد با این وجود مقدار ظرفیت جذب در مورد پوکه معدنی اصلاح شده تقریباً ۲ تا ۴ برابر بیشتر از ظرفیت جذب پوکه معدنی خام مشاهده می گردد. دلیل این تناقض را می توان این طور توضیح داد که در مورد پوکه معدنی خام فقط



اصلاح شیمیایی ساختار آن می تواند باعث افزایش میزان جذب گردد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه علوم پزشکی البرز به خاطر حمایت مالی این تحقیق تشکر و قدردانی می کنند.

### تضاد منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می دارند که هیچ گونه تضاد منافی وجود ندارد.

سطح خارجی جاذب به عنوان محل های جذب فسفر مورد استفاده قرار می گیرد و به دلیل فیزیکی بودن جذب، سرعت جذب نیز افزایش می یابد اما در مورد پوک معدنی اصلاح شده، علاوه بر سطح خارجی جاذب به دلیل اکسید شدن منافذ داخلی جاذب و افزایش تخلخل آن، قسمت های داخلی جاذب نیز در جذب فسفر مشارکت کرده و بنابراین ظرفیت جذب فسفر توسط پوک معدنی اصلاح شده افزایش خواهد یافت. همچنین به دلیل وجود پدیده نفوذ بین ذره ای سرعت واکنش کمتر از پوک معدنی خام می باشد.

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که پوک معدنی خام یک جاذب بالقوه برای حذف فسفر از محیط های آبی می باشد و

### References

- 1- Jianda Z, Zhemin S, Wenpo S, et al. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Science* 2010; 22 (4): 507–511.
- 2- Xiang C, Xinrui H, Xingzu W, et al. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 177 (1-3): 516–523.
- 3- Naohito K, Fumihiko O, Hisato T. Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 181(1-3): 574–579.
- 4- Kermani M, Bina B, Moahedian H, et al. Performance and modeling of moving bed biofilm process for nutrient removal from wastewater, *Water and Wastewater* 2010; 21 (3): 9-19. (In Persian).
- 5- Sibel TA, Ilknur T, Adnan O, et al. Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore–KCl mixture in environmental cleanup, *Desalination* 2010; 260 (1-3): 107–113.
- 6- Yan Y, Renping W, Malcolm C. Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell, *Journal of Colloid and Interface Science* 2010; 350 (2): 538–543.



- 7- Wen-Yi W, Qin-Yan Y, Xing X, et al. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal, *Chemical Engineering Journal* 2010; 157 (1): 161–167.
- 8- Satoshi A, Tamiji Y. Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater, *Marine Pollution Bulletin* 2010; 60 (8): 1188–1192.
- 9- Mehmet S, Selcan FF. Stabilization of subbase layer materials with waste pumice in flexible pavement, *Building and Environment* 2008; 43 (4): 415-421.
- 10- Samarghandi MR, Zarrabi M, Noori Sepehr M, et al. application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2010; 20 (9): 33-44.
- 11- Feryal A. Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant, *Journal of Environmental Management* 2005; 74 (3): 239–244.
- 12- Maria Rosaria P, Agostino S, Marcella R, et al. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, *Journal of Environmental Management* 2009; 90 (1): 364-374.
- 13- Bahtiyar O, Yilmaz Y. Investigation of sorption capacity of pumice for SO<sub>2</sub> capture, *Process Safety and Environmental Protection* 2008; 86 (1): 31– 36.
- 14- AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edition, Washington DC., USA 2003.
- 15- Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical study, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 276 (1): 47-52.
- 16- John WA, Richard AB, Kenneth WB, et al. Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, 2001.
- 17- Miltiadis Z, Areti G, Panagiota S, et al. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites, *Applied Clay Science* 2012; 62–63 (2): 101–106.
- 18- Liang-Guo Y, Yuan-Yuan X, Hai-Qin Y, et al. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 179 (1-3): 244–250.
- 19- Ke X, Tong D, Juntan L, et al. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash, *Fuel* 2010; 89 (12): 3668-3674.



- 20- Paola C, Margherita S, Giovanni G, et al, Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 182 (1-3): 266–272.
- 21- Pinar AK, Cengiz K, Olgun G. Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate. *Radiation Physics and Chemistry* 2010; 79 (3): 233–237.
- 22- Xing X, Bao-Yu G, Qin-Yan Y, et al. Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 2010; 82 (4): 1212-1218.
- 23- Ting L, Kun W, Lihua Z. Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings, *Journal of Hazardous Materials* 2012; 218 (19): 29– 35.