

مدل‌سازی ایزوترم و سینتیک جذب فسفات از محلولهای آبی با استفاده کلینوپتیلولایت اصلاح شده

محمد ملکوتیان^۱

نادر یوسفی^۲

نعمت‌اله جعفرزاده حقیقی‌فرد^۳

(دریافت ۸۹/۲/۲۹ پذیرش ۸۹/۱۰/۱)

چکیده

تخلیه فسفر به آبهای سطحی منجر به رشد بیش از حد جلبکها شده و در نتیجه یوتریفیکاسیون رودخانه و دریاچه را به دنبال دارد. از این رو حذف این ماده به منظور جلوگیری از مغذی شدن منابع آبهای سطحی موضوعیت یافته است. هدف از این مطالعه احیای کلینوپتیلولایت، بررسی کارایی کلینوپتیلولایت اصلاح شده در جذب فسفات از محلولهای آبی و مدل‌سازی ایزوترم و سینتیک واکنش‌های جذب فسفات بود. به منظور مطالعه آماده‌سازی جاذب از سورفکتانت‌های هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA - Br)، هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلراید (HDTMA - Cl)، سدیم دسیل سولفات (SDS)، ستریماید C استفاده شد. آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته انجام شد و تأثیر پارامترهای pH، دز جاذب، غلظت اولیه فسفات و زمان تماس و اندازه ذرات بر جذب فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاحی^۱ مورد بررسی قرار گرفت. نهایتاً از متداول‌ترین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب برای بررسی فسفات و دینامیک واکنش استفاده شد. حداکثر جذب فسفات به ترتیب در pH و زمان تماس برابر ۷ و ۹۰ دقیقه به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه فسفات، راندمان حذف کاهش یافت. ایزوترم لانگمیر نوع ۲ بیشترین تطابق را با داده‌های این مطالعه نشان داد ($R^2=0/997$). با توجه به نتایج حاصله در بهترین حالت بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۲۲/۷۳ میلی گرم بر گرم است که در میزان جاذب برابر ۵ گرم در لیتر به دست آمد. آنالیز سینتیک نشان داد که جذب فسفات بر خاک کلینوپتیلولایت اصلاحی مطابق سینتیک پخش بین ذره‌ای انجام شده است ($R^2=0/999$). با توجه به راندمان بالای حذف فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاحی می‌توان از این روش به عنوان جاذبی نسبتاً کارآمد و ارزان قیمت برای جذب فسفات استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: حذف فسفات، خاک کلینوپتیلولایت، دترجنت‌های کاتیونی، سینتیک جذب، ایزوترم جذب

Kinetics Modeling and Isotherms for Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution by Modified Clinoptilolite

Mohammad Malakootian¹

Nader Yousefi²

NeematAllah Jaafarzadeh Haghighifard³

(Received May 19, 2010 Accepted Dec. 22, 2010)

Abstract

The Phosphorous discharge into the surface water led to excessive growth of algae and eutrophication in lakes and rivers. Therefore the phosphorus removal is important due to negative effect on water resources. The aim of this study was to investigate the modification of clinoptilolite and application of modified clinoptilolite for phosphorous adsorption from aqueous solution and isotherms and kinetics modeling. Hexadecyl Trimethyl Ammonium bromide (HDTMA-Br), Hexadecyl trimethyl Ammonium Chloride (HDTMA-Cl), Sodium Decyl Sulphate (SDS) and Cetrinide-C were used for modification of clinoptilolite. Experiments were conducted using jar apparatus and batch system. The effect of pH, adsorbent doses, contact time, phosphate initial concentration and particle size were studied surveyed on phosphate adsorption by modified clinoptilolite. The most common isotherms and the kinetics adsorption equations were used for determination of adsorption rate and dynamic reaction. The results showed that maximum phosphate adsorption was obtained in the pH of 7 and contact time 90min. Also it was found with the increasing of phosphate initial concentration, phosphate removal efficiency

1- Prof. of Environmental Health Resarch Center and Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran (Corresponding Author) 09131401536 m.malakootian@yahoo.com

2- M.Sc. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3- Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Jondishapur University of Medical Sciences, Ahwaz, Iran

۱- استاد مرکز تحقیقات بهداشت محیط و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان (نویسنده مسئول) ۰۹۱۳۱۴۰۱۵۳۶ m.malakootian@yahoo.com

۲- دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز

decreased significantly. Langmuir No 2 showed a good correlation compared to other isotherms ($R^2=0.997$). Maximum adsorption capacity was obtained in 20g/L adsorbent dose (22.73mg/g). Also Interparticle diffusion kinetics well fits with experimental data ($R^2=0.999$) with constant rate of 3.84mg/g min^{0.5}. The result showed that modified clinoptilolite can be used successfully as low cost and effective adsorbent for phosphate removal.

Keywords: Phosphate Removal, Clinoptilolite Soil, Cationic Surfactant, Adsorption Kinetic, Adsorption Isotherm.

مبادله کننده یونی بستگی به بازده مورد نظر، خواص فاضلاب و نوع تصفیه ثانویه به کار رفته دارد [۱]. در مطالعه‌ای که شنگ و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۸ روی حذف فسفر با استفاده از جاذب سرباره کوره فولاد انجام دادند نشان داد که میزان جذب بین ۳۳/۳-۴۶/۵ میلی‌گرم بر گرم متغیر بود [۱۲]. علاوه بر این در مطالعه‌ای که زو و همکاران^۲ در سال ۲۰۱۰ در حذف فسفات از محلولهای آبی با استفاده از خاکستر فعال اصلاح شده انجام دادند نشان داد که حداکثر میزان جذب ۹/۵۵ میلی‌گرم بر گرم بوده است [۱۳]. در مطالعه‌ای که جیانگ و همکاران^۳ در سال ۲۰۱۱ در حذف فسفر با استفاده از آلومینای فعال اصلاح شده با استفاده از کلرید کلسیم انجام دادند نشان دادند که اصلاح آلومینای فعال می‌تواند تا ۱۳ درصد راندمان حذف فسفر را افزایش دهد [۱۴].

هدف از این مطالعه احیای خاک کلینوپتیلولایت، بررسی کارایی کلینوپتیلولایت اصلاح شده در جذب فسفات از محلولهای آبی و مدل‌سازی ایزوترم و سینتیک واکنش‌های جذب فسفات بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- احیای جاذب

جاذب کلینوپتیلولایت از معادن شهر میانه تهیه و به اندازه مطلوب برای انجام آزمایش خرد گردید. پس از شستشو و آبکشی به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه فور با دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شد. به منظور احیای خاک از محلول سورفاکتانت‌های هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید^۴، هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلراید^۵، سدیم دسیل سولفات^۶، ستریماید C در محدوده‌های غلظت کمتر، برابر و بالاتر از حد بحرانی مسیل شدن (CMC) و با نسبت جاذب به محلول احیا کننده ۷:۱ استفاده شد. حد بحرانی مسیل شدن در تجزیه‌های مورد استفاده ۰/۱۸ مولار است. در طول فرایندهای احیا به منظور افزایش تماس خاک با مواد احیا کننده از همزن مغناطیسی با دور ۱۵۰ rpm استفاده شد.

۱- مقدمه

فسفر جزء مهمی از فاضلاب شهری است. این عنصر به شکلهای مختلفی مانند ترکیبات آلی، پلی فسفات‌ها و ارتوفسفات‌ها در فاضلاب دیده می‌شود [۱]. روند افزایشی دفع فاضلابهای شهری به آبهای پذیرنده از سال ۱۹۷۰، فسفر را به‌عنوان یک آلاینده مهم به‌علت ایجاد پدیده یوتروفیکاسیون و تخریب آبهای پذیرنده مطرح نموده است [۲]. فسفر در برخی از فعالیت‌های کشاورزی، تولیدی و صنعتی مثل کود، پاک‌کننده، رنگدانه، تصفیه آب، پردازش مواد معدنی و نمک‌زدایی از آب به‌عنوان ماده ضد رسوب استفاده می‌شود [۳ و ۴]. پسابهای فاضلابهای شهری و روستایی و کشاورزی (به‌عنوان مثال لبنیاتی، دامداری‌ها و کشتارگاهی) دارای غلظت فسفر بسیار بالا بین ۱۵ تا ۲۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر هستند [۵]. حذف فسفر از فاضلاب شهری به‌عنوان روشی مؤثر برای کنترل یوتروفیکاسیون حائز اهمیت است [۳، ۵-۸].

تکنولوژی‌های موجود برای حذف فسفر شامل فرایندهای فیزیکی (ته‌نشینی، فیلتراسیون)، رسوب شیمیایی با نمکهای آهن و آلومینیوم و فرایندهای بیولوژیکی است که متکی به رشد جرم سلولی (باکتریایی، جلبکی و یا گیاهی) و یا تجمع فسفات در سلول باکتریایی است [۱، ۶ و ۹]. در طی ۲۰ سال گذشته توجه زیادی به استفاده از روشهای جایگزین برای حذف فسفر از فاضلاب شده است. طی این سالها استفاده از جاذبهای مختلف نیز مورد ارزیابی قرار گرفته است [۴ و ۱۰]. جذب، فرایندی است که طی آن ماده‌ای که در حالت محلول قرار دارد روی سطح ماده مناسب دیگری تجمع می‌یابد. در حقیقت جذب، عمل انتقال از فاز مایع به فاز جامد است [۹]. عامل مهم در این روشها، انتخاب نوع ماده جاذب در مرحله طراحی سیستم است. برای انتخاب باید عواملی مانند مشخصات فیزیکی و شیمیایی، ظرفیت نگهداری فسفر، پتانسیل احیای فسفر، هزینه و وجود ماده در محل را در نظر گرفت [۵ و ۱۱].

از جاذبهایی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان کربن فعال و پلیمرهای مصنوعی و جاذبهای معدنی سیلیسی را نام برد [۹]. روشهای تبادل یونی و جذب به‌عنوان روشهای دوستدار محیط زیست در بسیاری از نقاط جهان با استفاده از مواد مبادله کننده طبیعی مانند بوکسیت، بنتونیت، خاکستر فرار و لیکا مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. جداسازی فسفر را می‌توان در تصفیه اولیه، ثانویه و یا پیشرفته انجام داد. انتخاب بهینه و مناسب جسم جاذب یا

¹ Sheng et al.

² Xu et al.

³ Jiang et al.

⁴ HDTMA – Br

⁵ HDTMA – Cl

⁶ SDS

۲-۲- آماده‌سازی محلولهای سنتتیک

از نمک فسفات پتاسیم هیدراته^۱ برای ساخت محلول ذخیره استفاده گردید. به این منظور ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات تهیه و سایر غلظتهای فسفات از رقیق‌سازی محلول ذخیره آماده گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده دارای درجه خلوص آزمایشگاهی و ساخت شرکت مرک^۲ بود. مراحل آزمایش در دمای 20 ± 0.5 درجه سلسیوس انجام شد. روش اندازه‌گیری فسفات از کتاب روشهای استاندارد آزمایش آب و فاضلاب اقتباس گردید [۱۵].

۳-۲- انجام آزمایش‌ها در شرایط ناپیوسته

۳-۲-۱- بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب فسفات

در بررسی اثر زمان تماس، ۲ گرم از زئولیت به محلولهای ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت اولیه ۸۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات افزوده شد و هر یک از نمونه‌ها در فواصل ۱۵ دقیقه‌ای از همزن خارج شد و مورد آنالیز قرار گرفت.

۳-۲-۲- تأثیر pH بر راندمان حذف فسفات

به علت اینکه pH اغلب فاضلهای صنعتی و شهری در محدوده ۶ تا ۹ قرار دارد بنابراین با توجه به ملاحظات برای تعیین pH بهینه، محدوده pH بین ۳ تا ۱۲ انتخاب گردید [۹]. پس از تنظیم pH با استفاده از اسیدکلریدریک و سود ۰/۱ نرمال، مقدار ۲ گرم جاذب به ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه فسفات با غلظت ۸۰ میلی‌گرم در لیتر افزوده شد. پس از طی مدت زمان ۹۰ دقیقه (زمان تماس بهینه) غلظت فسفات باقیمانده تعیین شد.

۳-۳-۲- بررسی تأثیر دز جاذب بر راندمان حذف فسفات

در این مرحله به منظور تعیین مقدار بهینه جاذب بر اساس مطالعات گذشته مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم خاک به محلولهای ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ۷ افزوده شد. پس از ۹۰ دقیقه زمان تماس، غلظت فسفات باقیمانده در محلول تعیین گردید [۱۶].

۳-۳-۲- تأثیر غلظت اولیه فسفات بر راندمان حذف فسفات

مطابق مطالعات گذشته، به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه فسفات بر میزان جذب، به محلولهای ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظتهای اولیه فسفات ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۶۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و pH

^۱ KH_2PO_4

^۲ Merck

برابر ۷، ۲ گرم جاذب افزوده شد و پس از زمان تماس ۹۰ دقیقه، میزان فسفات باقیمانده در محلول تعیین شد [۱۶].

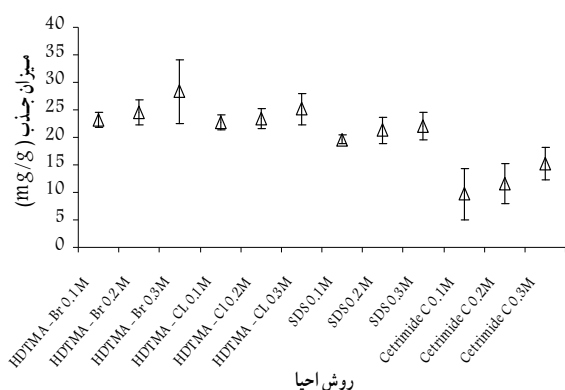
۳-۳-۵- تأثیر اندازه ذرات

در بررسی اثر اندازه ذرات از مش‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ استفاده گردید [۱۶]. به این منظور ۲ گرم جاذب به محلولهای ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی ۸۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات با pH برابر ۷ افزوده شد. در فواصل ۱۵ دقیقه در مدت زمان ۹۰ دقیقه عمل نمونه‌گیری انجام شد و میزان فسفات تعیین گردید.

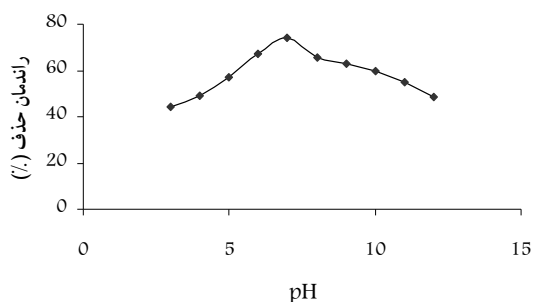
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر روشهای مختلف احیا

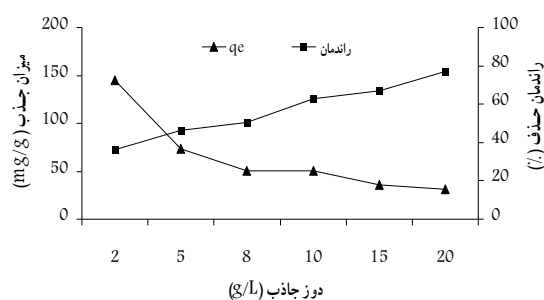
نتایج به دست آمده از احیای خاک به وسیله دترجنت کاتیونی در میزان جذب ۲۰ گرم در لیتر و غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر در شکل ۱ نشان داده شده است. طبق نتایج، حداکثر ظرفیت جذب به میزان ۳۲/۰۵ میلی‌گرم فسفات به ازای هر گرم جاذب مصرفی در احیا به وسیله HDTMA - Br به دست آمد. اصلاح شدن سطح زئولیت با سورفاکتانت‌ها باعث می‌شود که محتوای کربن آنها بالا رفته و قابلیت جذب گونه‌های آلی و آنیونی را پیدا کنند [۱۷]. اگر از سورفاکتانت‌ها با غلظت کمتر از CEC استفاده شود، تنها یک لایه از مولکول‌های سورفاکتانت روی سطح زئولیت می‌نشینند و این فرم از زئولیت نسبت به جذب مولکول‌های آلی تمایل بیشتری پیدا می‌کنند. در صورتی‌که از غلظت‌های بالاتر سورفاکتانت استفاده شود و لایه‌ای دو گانه از مولکول‌های سورفاکتانت بر سطح زئولیت تشکیل شود، آن را برای جذب مولکول‌های آلی مناسب‌تر می‌سازد [۱۷].



شکل ۱- تأثیر روشهای مختلف احیا بر ظرفیت جذب کلینوپتیلولایت (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر)



شکل ۳- تأثیر pH های مختلف بر راندمان حذف فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر)



شکل ۴- تأثیر دز جاذب بر میزان جذب و راندمان حذف فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر ۷)

۷۷/۲۳ افزایش ولی میزان جذب از ۱۴۵/۲۸ به ۳۰/۸۹ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت. این امر به دلیل افزایش میزان برخورد و آزاد بودن باندهای آماده روی زئولیت است. این نتایج توسط جانگ و همکاران^۱ در جذب فسفات به وسیله *active red mud* در سال ۲۰۰۷ و همچنین بلیر و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۶ در حذف فسفر به وسیله آپاتیت و همچنین ژانگ و همکاران^۳ در سال ۲۰۱۱ در حذف فسفات به وسیله هیدروکسیدهای با لایه دوگانه نیز تأیید شده است [۶، ۱۸، ۲۰].

۳-۵- بررسی تأثیر غلظت اولیه فسفات بر حذف فسفات

نتایج حاصل از بررسی تأثیر غلظت اولیه فسفات روی جذب فسفات در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فسفات، ظرفیت حذف افزایش ولی راندمان جذب کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۲۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در گرم میزان جذب از ۰/۹۶ به ۹/۷۷

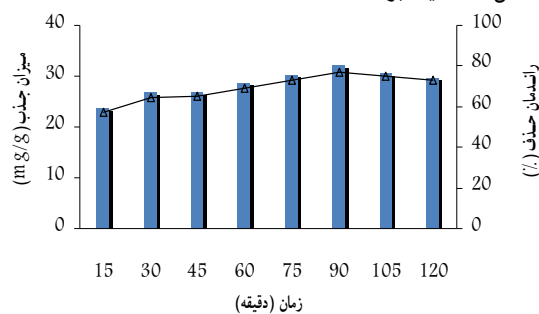
¹ Chang et al.

² Bellier et al.

³ Zhang et al.

۳-۲- بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف و ظرفیت جذب فسفات

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف و ظرفیت جذب فسفات در شکل ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافته و بعد از مدت زمان ۹۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. پس زمان تماس بهینه برای انجام واکنش ۹۰ دقیقه بود.



شکل ۲- تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف و ظرفیت جذب فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر)

۳-۳- بررسی تأثیر pH بر میزان جذب

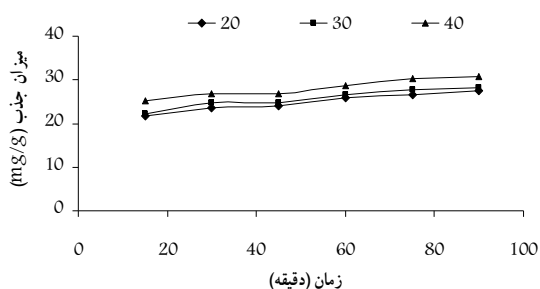
شکل ۳ نتایج تأثیر pH های مختلف بر ظرفیت جذب را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج حاصله با افزایش pH تا ۷ راندمان حذف افزایش یافته و بعد از آن دوباره کاهش می‌یابد. به طوری که حداکثر ظرفیت جذب ۳۱/۷ میلی‌گرم فسفات به ازای هر گرم جاذب مصرفی در pH برابر ۷ به دست آمد. کمترین ظرفیت جذب نیز برابر ۱۸/۲۵ بود که در pH برابر ۴ و زمان تماس ۱۵ دقیقه به دست آمد. در pH های قلیایی یون OH⁻ به عنوان یک یون رقیب برای جذب آنیون های فسفات عمل نموده و برخی از جایگاههای زئولیت را اشغال می‌کند. طبق مطالعات انجام شده در حذف فسفات، بهترین میزان جذب توسط رس در pH برابر ۶ تا ۷ و آلومینای فعال در pH برابر ۶/۵ به دست آمده است [۱۸ و ۱۹].

۳-۴- بررسی تأثیر دز جاذب بر حذف فسفات

نتایج حاصل از بررسی تأثیر دز جاذب روی جذب فسفات در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش میزان دز جاذب، درصد حذف فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br افزایش، ولی میزان جذب کاهش می‌یابد. با تغییر مقدار جاذب از ۲/۰ گرم به ۲۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف فسفات از ۳۸/۰۱ به

۳-۷- مطالعات ایزوترم‌های جذب فسفات روی کلینوپتیلولایت اصلاح شده

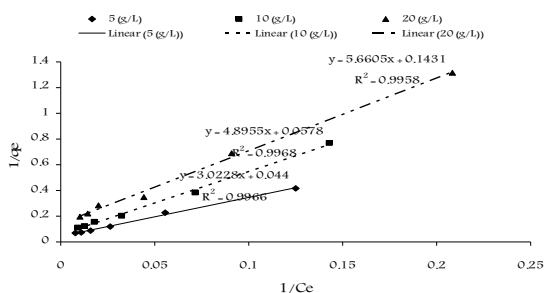
آنالیز اطلاعات حاصل از ایزوترم به منظور توسعه معادله‌ای که توسط آن بتوان طراحی لازم را انجام داد، اهمیت فراوان دارد. علاوه بر این از ایزوترم جذب می‌توان برای توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و همچنین بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود [۲۳]. معادلات و نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های مورد مطالعه به ترتیب در جدولهای ۱ و ۲ آمده است.



شکل ۶- تأثیر اندازه ذرات جاذب بر ظرفیت جذب خاک

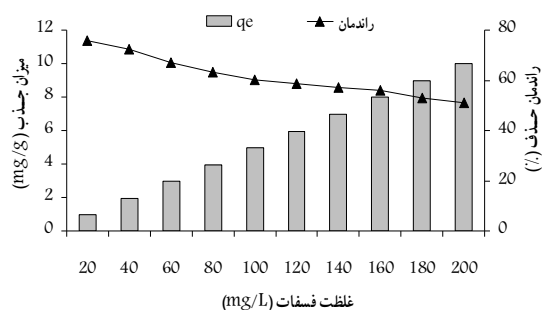
کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر)

بر اساس نتایج نشان داده شده در جدول ۲ ایزوترم لانگمیر نوع ۲ بهترین تفسیر را از جذب فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با دترجنت HDTMA-Br از خود نشان می‌دهد ($R^2=0/997$). در سال ۲۰۱۱ در مطالعه‌ای جیانگ و همکاران در جذب فسفر با استفاده از جاذب آلومینای فعال اصلاح شده نشان داده‌اند که جذب فسفر از ایزوترم لانگمیر پیروی می‌کند [۱۴]. با توجه به نتایج حاصله در بهترین حالت بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۲۲/۷۳ میلی‌گرم بر گرم بود که در میزان جاذب برابر ۲۰ گرم در لیتر به دست آمد. در شکل ۷ ایزوترم لانگمیر نوع ۲ نشان داده شده است.



شکل ۷- منحنی همدمای لانگمیر نوع ۲ برای جذب فسفات روی خاک کلینوپتیلولایت اصلاح شده با HDTMA-Br (غلظت اولیه فسفات ۸۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

میلی‌گرم بر گرم افزایش اما راندمان حذف از ۷۶/۰۸ به ۵۱/۱۲ درصد کاهش می‌یابد. این امر می‌تواند ناشی از بیشتر بودن باندهای آزاد جاذب و باندهای تبادل یون در غلظتهای پایین فسفر باشد. علاوه بر این در سیستم‌های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی فسفات موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌نماید و بنابراین با افزایش غلظت فسفات در محلول ورودی، ظرفیت جذب فسفات جذب شده، افزایش می‌یابد. این نتایج توسط در یزو و همکاران^۱ در جذب فسفات به وسیله سربار کوره فولاد در سال ۲۰۰۶ و کریشنام و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۸ در حذف فسفات به وسیله Coir Pith نیز تأیید شده است [۱۸ و ۲۱].



شکل ۵- اثر غلظت اولیه فسفات بر ظرفیت جذب و راندمان حذف

فسفات توسط خاک کلینوپتیلولایت اصلاح HDTMA-Br (دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر و pH برابر ۷)

۳-۶- بررسی تأثیر اندازه ذرات جاذب

نتایج حاصل از تأثیر اندازه ذرات جاذب بر ظرفیت جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. طبق نتایج حاصله با افزایش اندازه ذرات، از ظرفیت جذب جاذب نیز کاسته می‌شود. به طوری که بیشترین میزان جذب در اندازه ذرات با مش ۴۰ و به میزان ۳۰/۷ میلی‌گرم بر گرم بوده است و کمترین میزان جذب نیز در اندازه ذرات با مش ۲۰ بوده که برابر با ۲۱/۷ میلی‌گرم بر گرم است. این امر می‌تواند به دلیل افزایش سطح در دسترس برای جذب در ذرات کوچک تر باشد که کارایی حذف فسفات توسط زئولیت را افزایش می‌دهد. نتایج این مطالعه توسط پروچاسکا و همکاران^۳ در سال ۲۰۰۶ در حذف فسفر با استفاده از دولومیت نیز تأیید شده است [۲۲].

¹ Drizo et al.

² Krishnan et al.

³ Prochaska et al.

جدول ۱- مشخصات ایزوترم‌های مورد بررسی

مرجع	فرم خطی	معادله اصلی	نوع ایزوترم
[۲۴ و ۲۵]	$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	فروندلیج
	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e$		لانگمیر ۱
[۲۶ و ۲۷]	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{K_L Q_m}\right) \frac{1}{C_e}$	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	لانگمیر ۲
	$q_e = Q_m - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e}$		لانگمیر ۳
	$\frac{q_e}{C_e} = K_L Q_m - K_L q_e$		لانگمیر ۴
[۲۸]	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e)$	تمکین
[۲۷]	$\ln q_e = \ln Q_m - K_{D-R} \varepsilon^2$	$q_e = \exp(-K_{D-R} \varepsilon^2)$	دوبینین ۲
		$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	رادوشکویچ ۳
[۲۷]	$\log\left(\frac{Q_m}{q_e} - 1\right) = \log K_G - N_b \log C_e$	-	عمومی
[۲۹]	$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \left(\frac{1}{K_B Q_m}\right) + \left(\frac{K_B - 1}{K_B Q_m}\right) \frac{C_e}{C_s}$	$q_e = \frac{K_B C_e Q_m}{(C_s - C_e) \left[1 + (K_B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)\right]}$	بت

جدول ۲- نتایج به دست آمده از محاسبات ایزوترم جذب مورد مطالعه

دز جاذب (g/L) برای فسفات			پارامتر ایزوترم	نوع ایزوترم
۲۰	۱۰	۵		
۱/۶۱	۱/۴۳	۱/۴۸	n	فروندلیج
۰/۴۹	۰/۴۲	۰/۲۱	K _F	
۰/۹۶۹	۰/۹۷۷	۰/۹۷۹	R ²	
۷/۰۸	۱۴/۵۸	۲۲/۷۸	Q _m	لانگمیر نوع ۱
۰/۰۲۵	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	K _L	
۰/۹۷۵	۰/۹۸۸	۰/۹۸۵	R ²	
۶/۹۹	۱۷/۳۱	۲۲/۷۳	Q _m	لانگمیر نوع ۲
۰/۰۲۵	۰/۰۱۲	۰/۰۱۴	K _L	
۰/۹۹۶	۰/۹۹۷	۰/۹۹۷	R ²	
۶/۷۷	۱۴/۵۵	۲۳/۳۱	Q _m	لانگمیر نوع ۳
۰/۱۴۸	۰/۰۶۷	۰/۰۴۲	K _L	
۰/۹۰۵	۰/۹۵۱	۰/۹۵۴	R ²	
۷/۲۹	۱۵/۳۸	۲۴/۹۳	Q _m	لانگمیر نوع ۴
۰/۰۲۴	۰/۰۱۴	۰/۰۱۳	K _L	
۰/۹۰۵	۰/۹۵۱	۰/۹۵۵	R ²	
۳/۳۳	۵/۰۸	۵/۶۴	A _T	تمکین
۱/۴۴	۲/۸۴	۴/۶۶	B _T	
۰/۹۷۵	۰/۹۸۷	۰/۹۸۲	R ²	
۳/۶۱	۶/۶۲	۱۰/۸۴	Q _m	دوبینین-رادوشکویچ
۸ × ۱۰ ^{-۶}	۲ × ۱۰ ^{-۵}	۲ × ۱۰ ^{-۵}	K _{D-R}	
۰/۸۰۷	۰/۸۵۰	۰/۸۰۱	R ²	
۱/۰۱	۰/۹۴	۱/۰۲	N _b	Generalized
۳۹/۷۲	۷۰/۰۱	۷۱/۶۱	K _G	
۰/۹۸۵	۰/۹۹۴	۰/۹۹۴	R ²	
۱۱/۹۹	۲۱/۵۱	۳۲/۵۷	Q _m	BET
۱۰/۹۷	۷/۷۵	۸/۰۸	K _B	
۰/۹۸۴	۰/۹۸۸	۰/۹۷۸	R ²	

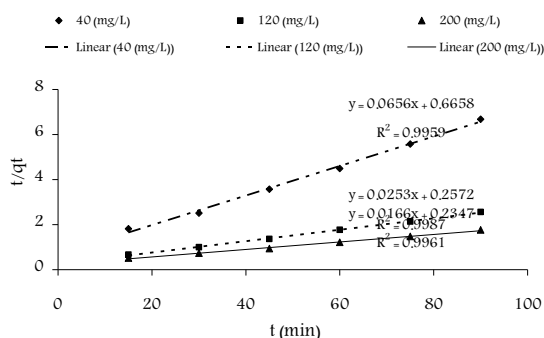
۳-۸- مطالعه سینتیک‌های جذب فسفات روی کلینوپتیلولايت اصلاح شده

برای درک دینامیک واکنش‌های جذب می‌توان اطلاعات حاصله از سینتیک جذب را مورد بررسی قرار داد. در جدول ۳ چهار نوع سینتیک معمول که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفتند، ارائه شده است. خلاصه نتایج محاسبات سینتیک‌های مختلف مورد بررسی در این پژوهش برای جذب سرب و کادمیم بر لجن فعال خشک شده در جدول ۴ ارائه شده است.

مطالعه سینتیک جذب فسفات بر خاک کلینوپتیلولايت اصلاحی برای انتخاب شرایط بهینه بهره‌برداری از فرایند ناپوسته در مقیاس کامل ضروری است. مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب برای طراحی و مدل‌سازی فرایند مفید است. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که سینتیک معادله درجه دوم بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است ($R^2=0.999$). در مطالعه‌ای که از اکار و همکاران^۱ در سال ۲۰۰۳ در جذب فسفر

^۱ Ozacar et al.

با استفاده از جاذب Calcined Alunite انجام دادند نیز نشان داده شده است که جذب فسفر از منحنی سینتیک درجه دو پیروی می‌کند [۴]. منحنی سینتیک معادله درجه دو در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- منحنی سینتیک معادله درجه دوم برای جذب فسفات روی خاک کلینوپتیلولايت اصلاح شده با HDTMA-Br (دز جاذب ۲۰ گرم در لیتر، pH برابر ۷ و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

جدول ۳- معادلات و فرم خطی سینتیک‌های مورد بررسی در این مطالعه

مرجع	فرم خطی	معادله	نوع سینتیک
[۳۱ و ۳۰]	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	درجه اول کاذب
[۳۲]	$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	درجه دوم
[۲۷]	$q_e = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t$	$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$	ایلوویچ ^۲
[۲۷]	$q_t = K_{dif} t^{0.5} + C$	-	پخش بین ذره ای

جدول ۴- نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	غلظت فسفات (mg/L)			پارامتر سینتیک
	۲۰۰	۱۲۰	۴۰	
درجه اول	۰/۰۸	۰/۰۹	۰/۰۹	k_1
	۹۵/۹۶	۸۶/۷۸	۲۴/۳۱	$q_e \text{ cal}$
	۰/۹۳۶	۰/۸۳۷	۰/۹۶۹	R^2
درجه دوم	۰/۰۰۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۶	k_2
	۶۰/۲۴	۳۹/۵۲	۱۵/۲۴	$q_e \text{ cal}$
	۳/۶۲	۴/۶۹	۱/۳۹	h
Elovich	۰/۹۹۶	۰/۹۹۹	۰/۹۹۶	R^2
	۱۶/۶۳	۱۳/۲۸	۴/۴۶	α
	۰/۰۸	۰/۱۴	۰/۳۵	β
پخش بین ذره ای	۰/۹۴۱	۰/۹۳۹	۰/۸۸۷	R^2
	۳/۸۴	۲/۱۷	۰/۸۶	K_{dif}
	۱۷/۹۳	۱۶/۳۶	۶/۱۴	C
	۰/۸۶۷	۰/۸۶۲	۰/۷۹۵	R^2

^۲ Elovich

با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه فسفات، ثابتهای سرعت جذب افزایش می یابد. رابطه مستقیمی بین سرعت جذب و غلظت اولیه فسفات وجود دارد. بنابراین می توان این گونه برداشت نمود که جذب فسفات روی خاک کلینوپتیلولایت با سرعت بالایی انجام می گیرد که از دیدگاه مهندسی و اقتصادی بسیار مطلوب و حائز اهمیت است.

۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۲۲/۷۳ میلی گرم در گرم است که در روش احیا به وسیله

درجنت هگزداسیل تری متیل آمونیوم بروماید به دست آمد و برای سایر روشهای احیا ظرفیت جذب کمتر از این بود. پس می توان این نوع روش را به عنوان روشی موثر برای احیای خاک کلینوپتیلولایت به حساب آورد.

۵- قدردانی

این مطالعه در قالب طرح شماره ۸۸/۱۷۳ مصوب معاونت پژوهشی بوده و مورد پشتیبانی مالی قرار گرفته است. به این وسیله نویسندگان از کمیته تحقیقات بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان که طرح بالا را مورد تصویب قرار داده اند تشکر و قدردانی می نمایند.

۶- مراجع

- 1- Kaimejad, M., and Ebrahimi, S. (2004). *Environmental engineering*, 2nd Ed., Sahand University Pub., Tabriz. (In Persian)
- 2- Drizo, A., Frost, C. A., Grace, J., and Smith, K. A. (1999). "Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems." *Water Research*, 33, 3595-3602.
- 3- Nowack, B., and Stone, A. (2006). "Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite". *Water Research*, 40, 2201-2209.
- 4- Ozacar, M. (2003). "Equilibrium kinetic modeling of adsorption of phosphorous on calcined alunite." *Adsorption*, 9, 125-132.
- 5- Drizo, A., Forget, C., Chapuis, R. P., and Comeau, Y. (2006). "Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite." *Water Research*, 40, 1547-1554.
- 6- Bellier, N., Chazarenc, F., and Comeau, Y. (2006). "Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite." *Water Research*, 40, 2965-2971.
- 7- Ozacarand, M. (2003). "Equilibrium kinetic modeling of adsorption of phosphorous on calcined alunite." *Adsorption*, 9, 125-132.
- 8- Kermani, M., Bina, B., Movahedian, H., Amin, M. M., and Nikaeen, M. (2010). "Performance and modeling of moving bed biofilm process for nutrient removal from wastewater." *J. of Water and Wastewater*, 3, 9-19. (In Persian)
- 9- Tchobanoglous, G., Burton, F., and Stensel, D. (2003). *Wastewater engineering, treatment and reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill, New York.
- 10- Lu, G., Qiang, B., and Dan, S. (2008). "Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag." *J. Zhejiang Univ. Sci A*, 9, 125-132.
- 11- Johansson, L., and Gustafsson, J. (2000). "Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-Mechanisms." *Water Research*, 34, 259-265.
- 12- Sheng, G., Shi, Q., and Hong, D. (2008). "Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag." *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, 9(1), 125-132.
- 13- Xu, K., Deng, T., Liu, J., and Peng, W. (2010). "Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash." *Fuel*, 89(12), 3668-3674.
- 14- Jiang, Z., Han, J., and Liu, X. (2011). "Behavior of phosphorus adsorption from aqueous solutions on modified activated alumina." *Advanced Materials Research*, 152 - 153, 945-949.

- 15- APHA, AWWA, and WEF. (1998). *Standard method for examination of water and wastewater*, 20th Ed., American Public Health Association Publication, Washington DC.
- 16- Cucarella, V., Renman, G., and Qual., J.E. (2009). "Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments-a comparative study." *J. Environ. Qual.*, 38, 381-392.
- 17- Bowman, R., Sullivan., E., and Li, Z. (2000). "Uptake of cations, anions and nonpolar organic molecules by surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff." Colella, C., and Mumpton F.A. (Eds), *Natural zeolites for the third millennium*.
- 18- Liu, C., Li, Y. -Z., Luan, Z. -K., Chen, Z. -Y., Zhang, Z. -G., and Jia, Z. -P. (2007). "Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud." *J. of Environmental Sciences*, 19, 1166-1170.
- 19- Chi, N., Dong, B., and Liao, Y. (2010). "Advanced phosphate removal by adsorption onto activated alum porcelain in simulation water." *Coll. of Environ. Sci. and Eng.*, 18, 1-4.
- 20- Zhang, G. and Xu, J. (2011). "Competitive adsorption of fluoride and phosphate on mgal-co3 layered double layer." *Advanced Materials Research*, 160 - 162, 182-188.
- 21- Krishnan, K., and Haridas, A. (2008). "Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith." *J. of Hazardous Materials*, 152, 527-535.
- 22- Prochaska, C., and Zouboulis, A. (2006). "Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate." *Ecological Engineering*, 26, 293-303.
- 23- Hameed, B.H. (2009). "Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue." *J. Hazard. Mater.*, 162, 939-944.
- 24- Altin, O., HO, O., and Dogu, T. (1998). "Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal clay mineral interactions." *J. of Colloid and Interface Science*, 198,130-140.
- 25- Freundlich, H.M.F. (1906). "Uber die adsorption in losungen." *J. Phys. Chem*, 57(A), 385-470.
- 26- Langmuir, I. (1916). "The constitution and fundamental properties of solids and liquids." *J. An. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- 27- Nemr, A.E. (2009). "Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies." *J. of Hazardous Materials*, 161, 132-141.
- 28- Temkin, M., and Pyzhev, J.A.V. (1940). "Kinetics of ammonia synthesis on promoted Iron catalysts." *Acta Physiochem*, 12, 217-229.
- 29- Brunauer, S., Emmet, P.H., and Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers." *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- 30- Fan, X., Parker., D.J. and Smith, M.D. (2003). "Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials." *Water Research*, 37, 4929-4937.
- 31- Shams Khorramabadi, Gh., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., and Jorfi, S. (2010). "Cd(II) adsorption using waste sludge from a municipiap wastewater treatment system." *J. of Water and Wastewater*, 1, 57-62. (In Persian)
- 32- Azizian, S. (2004). "Kinetic models of sorption: A theoretical analysis." *Colloid and Interface Sci*, 726, 47-52.