

تعیین پارامترها و ضرایب ترمودینامیکی و سینتیکی حذف فسفر توسط رزین‌های تبادل یونی ضعیف

محمد رضا سمرقندی^۱ علیرضا رحمانی^۲ سعید برجی^۵
منصور ضرابی^۴ محمد نوری سپهر^۳

(دریافت ۹۰/۷/۳ پذیرش ۹۰/۱۰/۱۱)

چکیده

حذف مقادیر بیش از حد استاندارد فسفر به منظور جلوگیری از بروز پدیده اتریفیکاسیون در منابع آبی ضروری است. در این مطالعه از رزین آنیونی بازی ضعیف با سیکل OH^- برای حذف فسفر از محلولهای شبیه‌سازی شده استفاده گردید. کلیه آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله زمان واکنش، غلظت اولیه فسفر، pH محلول، مقدار رزین و دما بر روی کارایی حذف فرایند مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین کارایی حذف فسفر در pH برابر ۵ مشاهده گردید. نتایج نشان داد که رزین مورد استفاده قادر است که مقدار فسفر موجود در محلولهای شبیه‌سازی شده را از غلظتهای ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم در لیتر در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و در pH برابر ۵ با حداقل ۰/۵ گرم در لیتر از رزین به کمتر از ۰/۸ میلی گرم در لیتر برساند. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی نشان داد که روند حذف فسفر از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین مشخص گردید که نفوذ فیلم مانند، مرحله محدود کننده جذب فسفر بر روی رزین مورد مطالعه است. نتایج حاصل از بررسی ترمودینامیک واکنش نیز نشان داد که واکنش حذف فسفر از لحاظ استوکیومتری خود به خودی صورت گرفته و واکنش از لحاظ دمایی از نوع واکنش‌های گرمازا است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، فسفر، اتریفیکاسیون، ترمودینامیک

Determination of Thermodynamic and Kinetic Parameters During Sorption of Phosphorous by Weakly Anion Exchanger

Mohammad Reza Samarghandi¹

Ali Reza Rahmani²

Mohammad Noori Sepehr³

Mansoor Zarrabi⁴

Saied Borji⁵

(Received Sep. 25, 2011

Accepted Jan. 01, 2012)

Abstract

Removal of phosphorous for control of eutrophication in receiving water is necessary and of great concern for environmental protection. In this work, weak anion exchange resin with OH^- was used for removal of phosphorous from model solution. All experiments were conducted in a batch system. Various parameters such as pH, initial phosphorous concentration, solution temperature, resin dosage and reaction time were studied. High removal was observed at pH 5. After 150 minute reaction time at pH 5 and 0.5 g/L of adsorbent, phosphorous concentration decreased from initial concentrations of 5, 10 and 15 mg/L to below 0.8 mg/L. Experimental data was best fitted onto pseudo-second order model. In addition it was found that film diffusion model is the main rate controlling step in this reaction. Thermodynamic studies demonstrated that removal of phosphorous is an exothermic reaction and randomness in solid-liquid surface during sorption process.

Keyword: Adsorption, Phosphorous, Eutrophication, Thermodynamic.

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran
4. Instructor of Environmental Health Eng., Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran (Corresponding Authors) (+98) 9126952302 mansor62@gmail.com
5. B.S. of Environmental Health, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

- ۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
- ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران
- ۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
- ۴- مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران (نویسنده مسئول) ۰۹۱۲۶۹۵۲۳۰۲ mansor62@gmail.com
- ۵- کارشناس بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، ایران

حذف مواد مغذی و سایر آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶ و ۷]. نکته جالب توجه این است که این‌گونه مواد خاصیت انتخابی برای جذب آلاینده‌های خاص از قبیل فسفر را ندارند. فرایند تبادل یون یکی از جذاب‌ترین روشهای مورد استفاده برای جذب آلاینده‌های آب و فاضلاب است که اغلب در روشهای تصفیه پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرایند آلاینده‌های آب و فاضلاب با یون‌های موجود بر روی جاذب مبادله می‌شوند و زمانی که جاذب اشباع گردد، می‌توان دوباره آن را احیاء کرده و مورد استفاده قرار داد.

با توجه به مشکلاتی که در رابطه با وجود فسفر در محیط زیست بیان گردید و همچنین مزایای کاربرد رزین‌های تبادل یونی، هدف اصلی این پژوهش استفاده از رزین‌های آنیونی بازی ضعیف به منظور بررسی کارایی آنها در حذف فسفات از محلولهای آبی بود. رزین‌های آنیونی بازی ضعیف نسبت به رزین‌های بازی قوی ارزان‌تر بوده و روش احیای آنها نیز آسان‌تر است، به این دلیل که احیای آنها می‌تواند به کمک بازهای ضعیف نیز انجام گیرد. این امر از نقطه نظر اقتصادی می‌تواند بسیار قابل توجه باشد [۸ و ۹]. در این پژوهش تأثیر پارامترهای مختلفی از قبیل زمان تماس، غلظت اولیه فسفر، دما و pH بر روی کارایی حذف فسفر مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از چندین نوع مدل سینتیکی به منظور تعیین نوع فرایند جذب استفاده گردید. در پایان نیز ترمودینامیک فرایند مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای آن تعیین گردید.

۲- مواد و روشها

۲-۱- نوع رزین

رزین مورد استفاده در این تحقیق با نام تجاری ADAM (Varion ADAM) با اندازه متوسط $0.3/0.5$ تا $0.5/0.7$ میلی‌متر و دارای گروههای عاملی OH⁻ از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه گردید. رنگ ظاهری رزین مورد استفاده زرد طلائی بود. به منظور اطمینان از اشباع رزین از گروههای عاملی OH⁻ و حذف سایر یون‌های احتمالی، رزین مورد استفاده در محلول ۱ نرمال سود سوزآور به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد تا کاملاً اشباع گردد. بعد از این مرحله، رزین مورد استفاده چندین بار با آب بدون یون شسته شد و سپس در دمای ۵۵ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه خشک گردید.

۲-۲- آزمایش‌های سیستم ناپیوسته

محلول استوک فسفر با اضافه کردن مقدار مشخصی از فسفات پتاسیم به آب بدون یون تهیه گردید. در این پژوهش پارامترهای

فاضلابهای صنعتی و شهری یکی از عمده‌ترین منابع آلاینده محیط زیست هستند و بسته به نوع فاضلاب و همچنین نوع مواد آلاینده موجود در آنها می‌توانند باعث ایجاد آلودگی در محیط زیست شوند [۱]. فسفات یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های غیر آلی است که در فاضلابهای شهری و با مقادیر متفاوتی در فاضلابهای صنعتی یافت می‌شود و غلظت آن در دریاچه‌ها و دریاها به دلیل تخلیه فاضلابهای شهری و صنعتی به سرعت در حال افزایش است [۲]. فسفر به شکلهای مختلفی از جمله ارتوفسفات، پلی فسفات و فسفر آلی در فاضلابها یافت می‌شود و غلظت آن در فاضلابهای شهری متوسط، معمولاً ۴ تا ۱۶ میلی‌گرم در لیتر برحسب فسفر است و در خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری غلظت آن به حدود ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد [۳]. فسفات و نترات از ریز مغذی‌های ضروری برای رشد جلبک‌های فتوسینتیک و سیانوباکتری‌ها هستند و در صورت ورود بیش از حد آنها، باعث رشد بیش حد جلبک‌ها شده و متعاقب آن پدیده اتریفیکاسیون^۱ بروز می‌کند [۴]. از میان این دو آلاینده اغلب گفته شده است که فسفات عامل کنترل کننده در بروز پدیده اتریفیکاسیون است به این منظور لازم است که فسفات موجود در پسابهای شهری و صنعتی با استفاده از روشهای مناسب حذف گردیده و به حد استاندارد رسانده شود تا از بروز این پدیده خطرناک جلوگیری گردد.

در حال حاضر روشهای بیولوژیکی، متداول‌ترین روش مورد استفاده برای حذف فسفر است. روشهای بیولوژیکی دارای مشکلاتی از قبیل زمان ماند طولانی، کارایی نسبتاً پایین و همچنین مشکلات بهره‌برداری هستند. در روشهای رسوب‌دهی شیمیایی از نمکهای آهن و آلومینیوم برای رسوب‌دهی فسفات استفاده می‌شود. به علت تولید لجن زیاد و همچنین کارایی نسبتاً کم روشهای متداول رسوب‌دهی شیمیایی، امروزه محققان زیادی از سایر روشهای از قبیل فرایند جذب سطحی و یا تبادل یونی برای حذف مواد مغذی و سایر آلاینده جزئی از پسابهای تصفیه‌خانه استفاده می‌کنند [۵]. جذب عبارت است از فرایندی که طی آن مولکول‌های ماده حل شده (ماده جذب شدنی) موجود در یک فاز (محلول یا گاز) به سمت فصل مشترک با فاز دیگر (جامد یا محلول) کشیده و تجمع می‌یابند، بنابراین فرایند جذب سطحی یک پدیده سطحی است. لازمه انجام فرایند جذب، تماس دو فاز با هم است تا جزء یا اجزای موجود در یک فاز به فاز دیگر انتقال یابند [۵]. در سالهای اخیر مواد مختلفی از قبیل کیتوسان، کربن فعال، زئادات کشاورزی و سایر مواد طبیعی و ارزان قیمت به عنوان جاذبهای طبیعی برای

² Merck

¹ Putrefaction

۳-۲- بررسی سینتیک واکنش‌های حذف فسفر

به منظور بررسی سینتیک واکنش حذف فسفر از مدل‌های سینتیکی آورده شده در جدول ۱ استفاده گردید. لازم به ذکر است که از داده‌های مربوط به زمان تعادل به منظور بررسی سینتیک واکنش استفاده گردید.

که در این روابط

q_t و q_e به ترتیب نشان دهنده میلی‌گرم آلاینده جذب شده به ازای هر گرم از جاذب در زمان تعادل و زمان t ، k_1 (1/min)، k_2 (g/mg.min) و k_i (mg/g.min-0.5) به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت سینتیک شبه نوع اول، شبه نوع دوم و سینتیک نفوذ بین ذره‌ای، α (mg/g/min) و β (گرم بر میلی‌گرم) به ترتیب نشان دهنده ثابت سرعت اولیه و انرژی فعال‌سازی در معادله الویج هستند. از مهم‌ترین ویژگی‌های مدل نفوذ بین ذره‌ای قابلیت تعیین ضریب نفوذ بین ذره‌ای (D_p) و ضریب نفوذ فیلم مانند (D_f) است که این دو پارامتر به صورت زیر تعریف می‌شوند

$$D_p = \frac{(0.03r_0^2)}{t_{0.5}} \quad (1)$$

$$D_f = \frac{(0.23r_0\tau C_s)}{(C_L t_{0.5})} \quad (2)$$

که در این روابط

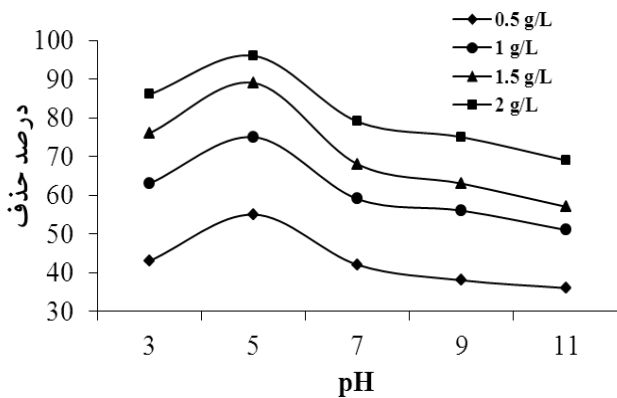
r_0 نشان دهنده متوسط شعاع جاذب مورد استفاده بر حسب سانتی‌متر، Γ نشان دهنده ضخامت لایه فیلم، C_L و C_s به ترتیب نشان دهنده مقدار آلاینده بر روی جاذب و در داخل مایع بر حسب میلی‌گرم در لیتر هستند. پارامتر $t_{0.5}$ نیز نشان دهنده نصف زمان تعادل بر حسب دقیقه است. اگر ضریب D_p در محدوده 10^{-11} تا 10^{-13} سانتی‌متر مربع بر ثانیه قرار بگیرد در این صورت نفوذ

مختلفی از قبیل pH ۳ تا ۹، زمان تماس ۵ تا ۱۵، غلظت اولیه فسفر ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و دز رزین ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تنظیم pH محلولها از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. برای اندازه‌گیری غلظت فسفر از مولیبدات آمونیوم بر طبق کتاب استاندارد متد استفاده گردید. به منظور تعیین تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بر روی کارایی فرایند، ۰/۵ گرم رزین به ۱ لیتر محلول فسفر با غلظتهای ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید. pH محلولهای مورد نظر روی ۵ تنظیم گردید و نمونه‌ها در میکسر با دور ۱۵۰ rpm به هم زده شد. به منظور به دست آوردن زمان تعادل، نمونه‌برداری در فاصله‌های زمانی مشخص از ۵ تا ۱۵۰ دقیقه صورت گرفت و غلظت باقیمانده فسفر تعیین گردید. همچنین به منظور بررسی تأثیر pH محلول و مقدار جاذب مورد استفاده بر روی کارایی فرایند، محلول فسفر با غلظت ۱۵ میلی‌گرم در لیتر در pH های مختلف و دزهای مختلف رزین به مدت ۱۵۰ دقیقه بر روی میکسر با دور ۱۵۰ rpm تا رسیدن به زمان تعادل به هم زده شد و سپس نمونه‌برداری انجام گردید و غلظت باقیمانده فسفر تعیین شد. به منظور بررسی دمای واکنش بر روی کارایی حذف فرایند، محلولهای فسفر با غلظت ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر ساخته شد. در این مرحله نیز pH محلولها بر روی ۵ تنظیم شد. به هرکدام از محلولهای فسفر مقدار ۰/۵ گرم در لیتر از رزین اضافه گردید و سپس در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس در داخل انکوباتور BOD به مدت زمان ۱۵۰ دقیقه به هم زده شد. در پایان بشرهای مورد استفاده از داخل انکوباتور خارج گردید و غلظت نهایی فسفر آنها تعیین گردید.

جدول ۱- نوع سینتیک واکنش و معادله مربوط به آن

نوع سینتیک	معادله خطی	معادله غیر خطی
سینتیک شبه درجه اول	$\text{Log}(1 - \frac{q_t}{q_e}) = -\frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$
سینتیک شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$
سینتیک نفوذ بین ذره‌ای	$\log q_t = \log k_i + 0.5 \log t$	$q_t = k_i t^{0.5}$
سینتیک الویج ^۳	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\frac{aq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}$

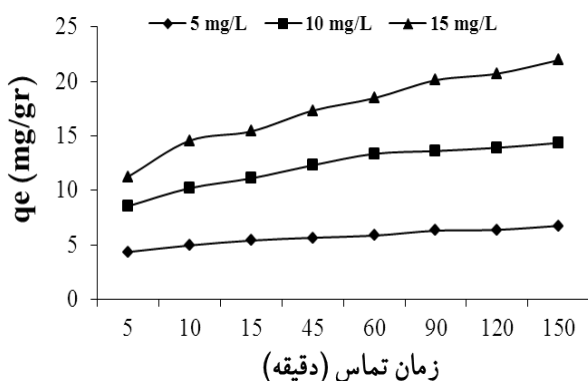
³ Elovich



شکل ۱- تأثیر pH و مقدار جاذب مورد استفاده بر روی کارایی فرایند حذف فسفر (غلظت اولیه فسفر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش ۱۵۰ دقیقه)

۲-۳- بررسی تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه فسفر

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بر روی کارایی حذف فرایند در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش زمان واکنش کارایی حذف فسفر افزایش می‌یابد. در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر از فسفر، با افزایش زمان تماس تا ۵ دقیقه میزان حذف فسفر ۵۳ درصد بود و با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۵۰ دقیقه کارایی حذف فسفر به ۹۰ درصد رسید. در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از فسفر، با افزایش زمان تماس تا ۵ دقیقه میزان حذف فسفر ۵۸ درصد بود و با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۵۰ دقیقه کارایی حذف فسفر به ۹۵/۷ درصد رسید. همچنین در غلظت ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از فسفر، با افزایش زمان تماس تا ۱۵۰ دقیقه میزان حذف فسفر به بیش از ۹۷/۵ درصد رسید. بنابراین مشخص گردید که افزایش غلظت اولیه فسفر و همچنین زمان تماس باعث افزایش کارایی فرایند می‌گردد.



شکل ۲- تأثیر زمان واکنش و غلظت اولیه فسفر بر روی کارایی حذف فرایند (pH برابر ۰.۷، دز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر)

بین ذره‌ای، مرحله محدود کننده سرعت است. اگر ضریب D_F در محدوده بین 10^{-6} تا 10^{-8} سانتی‌متر مربع بر ثانیه قرار بگیرد در این صورت نفوذ فیلم مانند مرحله محدود کننده سرعت خواهد بود.

۲-۴- بررسی ترمودینامیک واکنش حذف فسفر توسط رزین آنیونی ضعیف

به منظور بررسی ترمودینامیک فرایند در دمای ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس از رابطه زیر استفاده گردید

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (3)$$

که در این رابطه

ΔG^0 نشان دهنده انرژی آزاد گیبس بر حسب کیلوژول بر مول، R نشان دهنده ثابت جهانی گازها (8.314 J/mol.K) و T نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلوین است. پارامترهای آنتالپی (ΔH^0) و انتروپی (ΔS^0) مربوط به فرایند جذب از رابطه زیر محاسبه گردیده‌اند

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند، مقادیر $1/T$ در مقابل $\ln K_d$ رسم می‌گردد. شیب خط حاصل شده نشان دهنده مقدار ΔH^0 بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ نشان دهنده پارامتر ΔS^0 بر حسب کیلوژول بر مول است.

۳- نتایج

۳-۱- بررسی تأثیر pH و مقدار رزین مورد استفاده

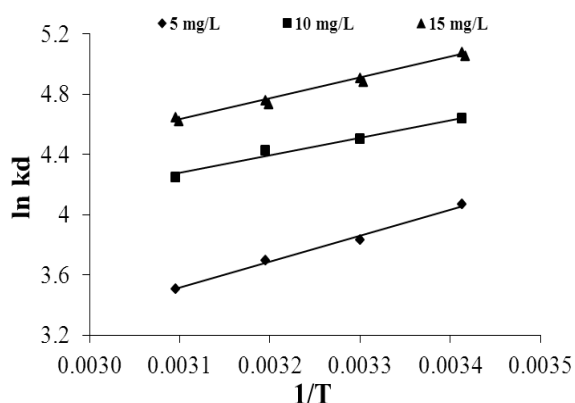
در شکل ۱ نتایج حاصل از بررسی تأثیر pH محلول و مقدار جاذب مورد استفاده نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست با افزایش میزان جاذب مورد استفاده کارایی حذف فسفر افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌گردد که با افزایش pH محلول از ۳ به ۵، کارایی فرایند افزایش یافته و با ادامه افزایش pH محلول از ۵ به ۱۱، کارایی حذف فسفر کاهش می‌یابد. در میزان دز جاذب ۱ گرم در لیتر با افزایش pH محلول از ۳ به ۵، کارایی فرایند از ۶۳ درصد به ۷۵ افزایش یافته و با ادامه افزایش pH محلول از ۵ به ۱۱، کارایی حذف فسفر از ۷۵ درصد به ۵۱ درصد کاهش یافته است. این روند در سایر مقادیر دز جاذب نیز مشاهده گردید. بنابراین نتایج حاصل از این قسمت مشخص ساخت که افزایش دز جاذب در محدوده مورد مطالعه در این تحقیق باعث افزایش کارایی حذف فسفر شد. همچنین بیشترین مقدار حذف فسفر در pH برابر ۵ مشاهده گردید.

۳-۳- بررسی تأثیر دما و تعیین پارامترهای ترمودینامیک واکنش

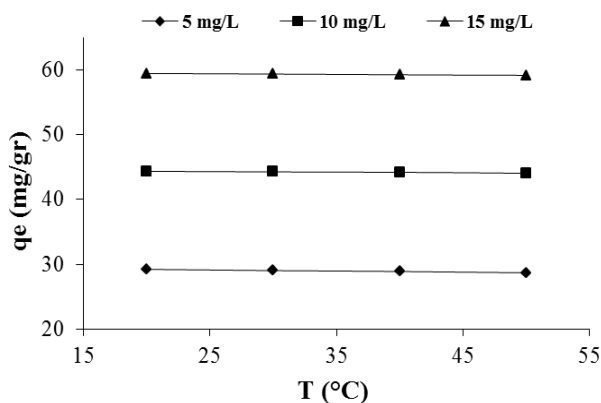
نتایج حاصل از بررسی تأثیر دمای محلول بر روی کارایی حذف فسفر در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزایش دمای محلول باعث کاهش میزان جذب فسفر گردیده است که این امر نشان دهنده گرمازا بودن واکنش است. در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از فسفر، افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۵۰ درجه سلسیوس باعث کاهش کارایی فرایند از ۹۵/۷ درصد به ۹۳/۷ درصد شده است. همین روند در سایر غلظت‌های فسفر مشاهده می‌گردد. همچنین در شکل ۴ نتایج حاصل از رسم مقادیر $1/T$ در مقابل $\ln k_d$ نشان داده شده است. پارامترهای حاصل از معادله ترمودینامیکی در جدول ۲ نشان داده شده‌اند.

۴-۳- بررسی سینتیک واکنش حذف فسفر

به منظور بررسی سینتیک واکنش حذف فسفر از چهار مدل سینتیکی شامل معادله سینتیکی شبه درجه اول، معادله سینتیکی شبه درجه دوم، معادله سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای و معادله سینتیکی الویج استفاده گردید. نتایج حاصل شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج حاصل از برازش داده‌های زمان تعادل بر روی معادله سینتیکی شبه درجه دوم دارای ضریب همبستگی بالاتری ($r^2 > 0.99$) نسبت با سایر معادله‌های مطالعه شده است. در جدول ۳ پارامترهای محاسبه شده از معادله‌های سینتیکی نشان داده شده است. نتایج حاصل از برازش داده‌های زمان تعادل نشان داد که روند حذف فسفر با استفاده از رزین آنیونی بازی ضعیف از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند.



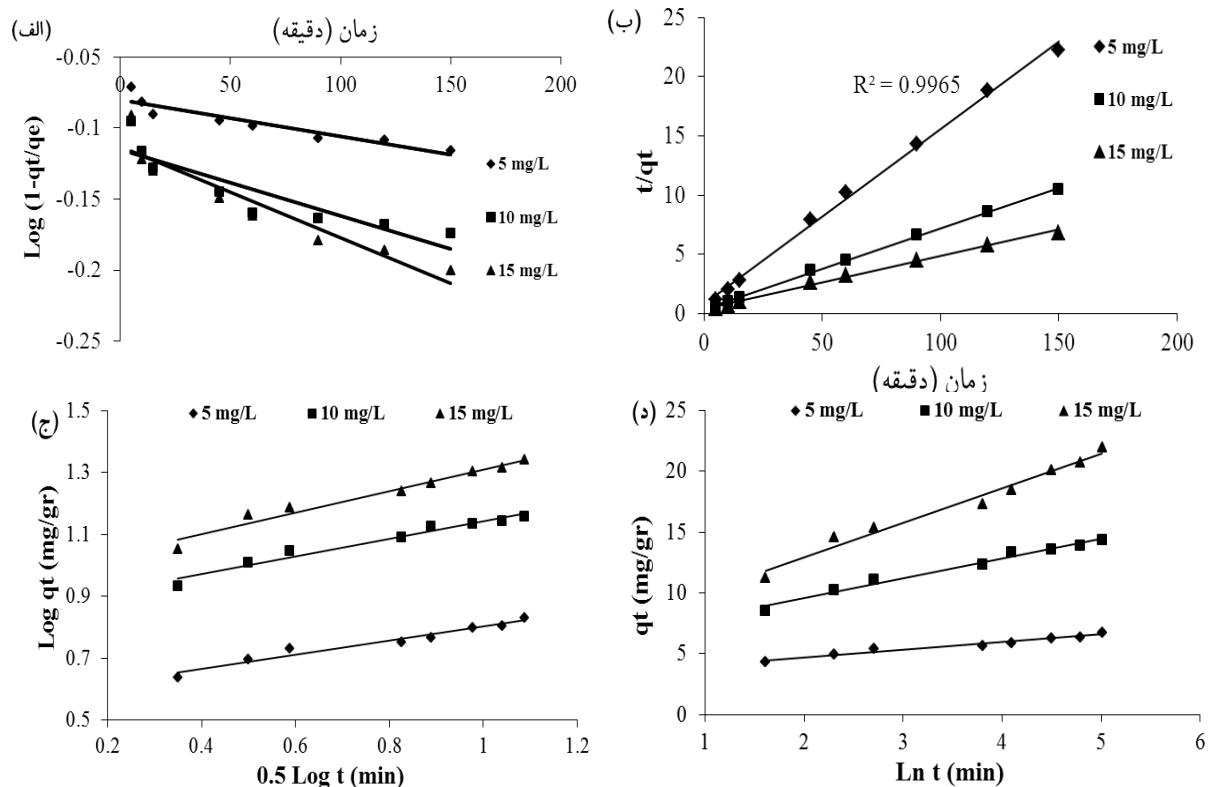
شکل ۴- منحنی مقادیر $1/T$ در مقابل $\ln k_d$ به منظور به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی واکنش در غلظت‌های مختلف فسفر



شکل ۳- نتایج حاصل از تأثیر دمای واکنش بر روی کارایی حذف فسفر (pH برابر ۵، زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر)

جدول ۲- پارامترهای دینامیکی محاسبه شده در غلظت‌های مختلف فسفر

غلظت اولیه فسفر (میلی‌گرم در لیتر)									
۱۵			۱۰			۵			T(°K)
ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0	ΔH^0	ΔG^0	
۲/۸	-۱۱۵۲۰	-۱۲۳۷۳	۵/۲۴	-۹۷۷۷	-۱۱۲۹۳	۱۵/۳	-۱۴۳۴۷	-۹۹۱۲	۲۹۳
		-۱۲۳۵۴			-۱۱۳۴۵			-۹۶۵۱	۳۰۳
		-۱۲۳۷۳			-۱۱۵۱۱			-۹۶۱۰	۳۱۳
		-۱۲۴۶۶			-۱۱۴۰۶			-۹۴۲۰	۳۲۳



شکل ۵- نتایج حاصل از برازش معادله‌های سینتیکی بروی داده‌های زمان تعادل، الف - معادله سینتیکی شبه درجه اول، ب - معادله سینتیکی شبه درجه دوم، ج - معادله سینتیکی نفوذ بین ذره‌ای و د - معادله الویج

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده از مدل های سینتیکی

غلظت اولیه فسفر (میلی‌گرم در لیتر)			پارامتر	نوع معادله
۱۵	۱۰	۵		
مقدار	مقدار	مقدار		
۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۷	k_1	معادله سینتیکی شبه درجه اول
۵۹/۴	۴۳/۴	۲۸/۸	$q_{e,calc}$	
۲۱/۹۵	۱۴/۳۵	۶/۷۵	$q_{e,exp}$	
۰/۹	۰/۸	۰/۸۶	R^2	
۰/۰۰۵	۰/۰۱۳	۰/۰۲۶	k_2	معادله سینتیکی شبه درجه دوم
۲۳/۴	۱۴/۶۱	۶/۸	$q_{e,calc}$	
۲۱/۹۵	۱۴/۳۵	۶/۷۵	$q_{e,exp}$	
۰/۹۹۵	۰/۹۹۸	۰/۹۹۶	R^2	
۹/۱۵	۷/۲	۳/۹۸	k_i	معادله نفوذ بین ذره‌ای
$۰/۹۶ \times 10^{-6}$	$۰/۶۴ \times 10^{-6}$	$۰/۵۳ \times 10^{-7}$	D_p	
$۷/۱۲ \times 10^{-8}$	$۶/۳۸ \times 10^{-8}$	$۴/۶۵ \times 10^{-8}$	D_f	
۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۵۸	R^2	
۲۱۰۶/۵	۷۷۹/۴	۴۳/۲۱	α	
۰/۳۵	۰/۶۲	۱/۶	β	معادله الویج
۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۶	R^2	

۴- بحث

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فسفر توسط رزین آیونی قوی تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرد. pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرایند جذب سطحی است و از طریق تغییر دادن بار سطحی جاذب و همچنین بار یون‌ها می‌تواند بر جذب سطحی تأثیر بگذارد [۱۰]. در این مطالعه بهترین pH به منظور حذف فسفر برابر ۵ به دست آمد. از آنجایی که رزین مورد استفاده در این تحقیق از نوع بازی ضعیف بود و عامل مبادله کننده گونه‌های OH^- بود، بنابراین در مقادیر pH پایین یون‌های H^+ با یون‌های فسفر به منظور جذب بر روی رزین رقابت خواهند کرد و از آنجایی که در محیط‌های اسیدی غلظت یون‌های H^+ بسیار بیشتر از یون‌های فسفات است، یون غالب جذب شده بر روی رزین، یون‌های H^+ خواهد بود. در محیط‌های قلیایی نیز یون‌های OH^- با یون‌های فسفر به رقابت پرداخته و بر روی رزین جذب خواهند شد. از طرف دیگر در محیط‌های اسیدی، H_3PO_4 و H_2PO_4^- گونه‌های غالب فسفر در محیط خواهند بود و این دو گونه تقریباً خنثی بوده و تمایلی برای رقابت با یون‌های H^+ برای جذب بر روی جاذب را ندارند. با افزایش pH از ۳ تا ۹، یون‌های PO_4^{3-} و HPO_4^{2-} گونه‌های غالب فسفر در محیط خواهند بود. به همین دلیل با افزایش بار یون‌ها، جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای سطحی جاذب و یون‌های فسفات افزایش یافته و بنابراین فسفر در جاذب جذب خواهد شد. از طرف دیگر با افزایش pH به بیش از ۹، یون‌های هیدروکسیل در محیط غالب شده و با یون‌های فسفات برای جذب بر جاذب رقابت خواهند کرد، به این ترتیب کارایی حذف فسفر کاهش خواهد یافت. در مطالعه‌ای که توسط پاولو و همکاران^۱ بر روی 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 که بیشترین مقدار فسفر جذب شده در pH برابر ۴ اتفاق می‌افتد [۱]. همچنین در مطالعه دیگری از رزین‌های تهیه شده از زائادات گندم برای حذف فسفر استفاده شده است. در این مطالعه نیز بیشترین کارایی حذف فسفر در pH برابر ۵ اتفاق افتاده است [۱۱].

همچنین مشخص گردید که با افزایش میزان دز جاذب، کارایی حذف فسفر نیز افزایش می‌یابد. دلیل اصلی این امر را می‌توان به

افزایش سطح جاذب و یون‌های قابل تبادل با افزایش مقدار رزین نسبت داد. به همان مقدار که میزان جاذب افزایش می‌یابد به دنبال آن میزان سطح مخصوص و محل‌های قابل تبادل نیز افزایش خواهد یافت که این امر باعث افزایش کارایی فرایند جذب خواهد شد. نتایج مشابهی توسط پاولو و همکاران و همچنین توسط سایر محققان گزارش شده است [۱ و ۳].

کارایی حذف فسفر با افزایش زمان تماس افزایش یافت و در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به نقطه تعادل رسید. در طول ۱۵۰ دقیقه زمان واکنش، غلظت فسفر از ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب به ۰/۵، ۰/۴۳ و ۰/۳۷ میلی‌گرم در لیتر رسید که این مقدار پایین‌تر از استانداردهای فعلی یعنی ۱ میلی‌گرم در لیتر است. نتایج مشابه‌ای توسط محققان مختلفی گزارش شده است. در مطالعه‌ای که توسط لیانگو و همکاران^۲ 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 به دست آمده است. همچنین میزان دز جاذب در ۴ گرم در لیتر و غلظت اولیه فسفر ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بوده و بعد از ۲۰۰ دقیقه زمان تماس توسط هر سه جاذب به حدود ۱ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافته است [۱۲]. در مطالعه دیگری کیو و همکاران^۳ از خاکستر فرآر و شکل اصلاح شده آن برای حذف فسفر استفاده کرده‌اند. در این بررسی غلظت فسفر ۷۰ میلی‌گرم در لیتر و دز جاذب نیز ۱۰ گرم در لیتر انتخاب شده است. کیو و همکاران مشاهده کرده‌اند که خاکستر فرآر اصلاح نشده در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه تنها قادر به حذف ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از فسفر بوده است در حالی که خاکستر فرآر اصلاح شده توانست در همین مدت زمان ۶۳ میلی‌گرم در لیتر از فسفر را حذف کند. نکته جالب توجه در این مطالعه این بود که افزایش زمان تماس تأثیر چندانی در افزایش کارایی حذف از خود نشان نداد [۱۳]. در مطالعه حاضر مقدار رزین مورد استفاده ۰/۵ گرم در لیتر بود که با توجه به مطالعه لیانگو و همکاران و همچنین کیو و همکاران، مشخص می‌گردد که رزین مورد استفاده در این پژوهش کارایی بسیار بالاتری نسبت به جاذب مورد استفاده توسط محققان مذکور دارد.

با افزایش غلظت اولیه فسفر، کارایی فرایند افزایش چشمگیری از خود نشان داد. دلیل اصلی این امر را می‌توان به افزایش نیروی رانش در اثر افزایش غلظت فسفر نسبت داد. در این حالت، افزایش غلظت اولیه فسفر باعث افزایش گرادیان غلظت از محلول به سمت جاذب می‌شود که منجر به نفوذ یون‌های فسفر به داخل رزین نیز می‌گردد. این امر باعث می‌گردد که علاوه بر محل‌های

² Liang-guo et al.

³ Ke et al.

¹ Paola et al.

تبادل یونی، ساختار پلی استایرن رزین نیز به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد. به طور کلی در فرایند جذب سطحی و تبادل یونی در اغلب اوقات افزایش غلظت اولیه آلاینده باعث افزایش کارایی فرایند خواهد شد. نتایج مشابهی در جذب فسفر بر روی خاکستر زغال سنگ، رزین تهیه شده از زائادات گندم و گل قرمز گزارش شده است [۱۰ و ۱۴-۱۶].

با افزایش دمای محیط از ۲۰ به ۵۰ درجه سلسیوس کارایی حذف فسفر کاهش یافت که این امر نشان دهنده گرمازا بودن واکنش است. از آنجا که میزان افزایش کارایی حذف خیلی زیاد نبود نتایج حاصل از تأثیر دما با روش ONE-WAY ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که بین تأثیر دما و راندمان افزایش، تفاوت معنی داری وجود دارد ($P_{value} < 0.05$). همچنین با توجه به جدول ۲ مقادیر منفی پارامتر ΔG_0 نشان می دهد که فرایند حذف فسفر توسط رزین مورد استفاده از لحاظ استوکیومتری امکان پذیر بوده و خود به خودی انجام خواهد گرفت. همچنین مقادیر منفی پارامتر ΔH_0 نشان می دهد که فرایند مورد نظر گرماده بوده و با کاهش دمای محیط میزان حذف بالا خواهد رفت. مقادیر مثبت ΔS_0 نیز نشان می دهد که میزان غیر مترقبه بودن جذب در سطح مایع- جامد در طول فرایند جذب افزایش خواهد یافت. در مطالعات صورت گرفته، محققان مختلفی نتایج مشابهی را گزارش کرده اند. از جمله می توان به مطالعات سیبل و همکاران^۱، هویچیک و همکاران^۲ و لیانگ گو و همکاران اشاره کرد [۹، ۱۲ و ۱۷].

نتایج حاصل از برازش داده های ثابت تعادل بر روی معادلات سینتیکی نشان داد که روند حذف فسفر حتی در غلظت های مختلف فسفر از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند. همچنین در این نوع مدل سینتیکی مشخص گردید که مقادیر ثابت تعادل حاصل از آزمایش ها با مقادیر ثابت تعادل محاسبه شده اختلاف کمتری را نسبت به مقادیر به دست آمده از معادله سینتیکی شبه درجه اول از خود نشان می دهد. به عبارت دیگر مقادیر q_{exp} و q_{ecal} حاصل از معادله سینتیکی درجه دوم اختلاف کمتری نسبت به مقادیر q_{exp} و q_{ecal} حاصل از معادله سینتیکی درجه اول از خود نشان می دهد و این خود دلیلی بر صحت آزمایش های ثابت تعادل و تأیید تبعیت حذف فسفر با استفاده از رزین موجود از معادله سینتیکی شبه درجه دوم است. در مطالعه ای که توسط جیاندا و همکاران^۳ برای حذف فسفر با استفاده از لاتانایوم نشانده شده بر روی مواد سیلیکاته انجام گرفته است، مشاهده گردیده که در هر سه غلظت اولیه از محلول

فسفر، سینتیک حذف از معادله سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند [۱۸]. در این مطالعه مقادیر ضریب سرعت واکنش به طور متوسط ($g/(mg \cdot min)$) 0.00322 گزارش شده است.

در مطالعه حاضر مقدار متوسط ضریب سرعت واکنش در سه غلظت اولیه از فسفر به طور متوسط ($g/(mg \cdot min)$) 0.015 مشاهده گردید که نشان دهنده ضریب ثابت سرعت جذب بالاتری نسبت به مطالعه جیاندا و همکاران است. همچنین در مطالعه لیانگ گو و همکاران نیز گزارش شده است که سینتیک جذب فسفر بر روی خاک بنتونیت حاوی گروه های عاملی آهن- هیدروکسید، آلومینیوم- هیدروکسید و آهن- آلومینیوم- هیدروکسید از معادله شبه درجه دوم تبعیت می کند [۱۲]. در این مطالعه مقادیر q_e برای خاک بنتونیت حاوی گروه های عاملی آهن- هیدروکسید، آلومینیوم- هیدروکسید و آهن- آلومینیوم- هیدروکسید به ترتیب برابر $4/84$ ، $5/05$ و $4/64$ میلی گرم بر گرم گزارش شده است. در مطالعه حاضر مقدار q_e در غلظت های مختلف فسفر به طور متوسط $14/64$ میلی گرم بر گرم مشاهده گردید که به مراتب بالاتر از مقدار گزارش شده توسط لیانگ گو و همکاران است و این امر نشان دهنده ظرفیت بالای رزین آنیونی بازی قوی نسبت به جاذب های مورد مطالعه توسط لیانگ گو و همکاران است. با توجه به جدول ۳ مشخص گردید که مقادیر ضریب D_F در غلظت های مختلف فسفر در محدوده بین ۶ تا ۱۰ تا ۸ تا ۱۰ سانتی متر مربع بر ثانیه قرار می گیرد که این امر نشان می دهد که نفوذ فیلم مانند، مرحله محدود کننده جذب فسفر با استفاده از رزین آنیونی بازی ضعیف خواهد بود. بنابراین با افزایش میزان اختلاط می توان از نفوذ فیلم مانند، جلوگیری کرد و به دنبال آن باعث افزایش نفوذ بین ذره ای شد. همچنین با توجه به این جدول مشخص گردید که ثابت سرعت معادله سینتیکی الویچ با افزایش غلظت اولیه فسفر افزایش می یابد که این امر نشان دهنده کارایی بالاتر فرایند در غلظت های بالاتر فسفر است. به عبارت دیگر افزایش این پارامتر با افزایش غلظت اولیه فسفر نشان می دهد که افزایش غلظت فسفر باعث افزایش کارایی فرایند خواهد گردید.

۵- نتیجه گیری

در این مطالعه از رزین آنیونی بازی قوی با نام تجاری Varion ADAM به منظور حذف فسفر از محلول های آبی استفاده گردید. بالاترین کارایی حذف رزین در pH برابر ۵ مشاهده گردید. همچنین مشخص گردید که افزایش غلظت اولیه فسفر، زمان تماس و دز جاذب باعث افزایش کارایی فرایند می گردد. تأثیر مثبت افزایش غلظت اولیه فسفر بر روی راندمان حذف توسط معادله سینتیکی الویچ نیز به اثبات رسید و مشخص گردید که هر چه میزان

¹ Sibel et al.

² Hubicki et al.

³ Jianda et al.

این مطالعه نشان داد که رزین‌های آنیونی ضعیف دارای گروه‌های عاملی OH^- قابلیت بسیار بالایی برای حذف فسفر در مقادیر موجود در فاضلابهای شهری را دارند.

۶- قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه علوم پزشکی همدان به‌خاطر تأمین مالی این پروژه و همچنین از دانشگاه علوم پزشکی البرز به‌دلیل همکاری در انجام برخی از آزمایش‌های نهایی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

غلظت اولیه فسفر افزایش یابد به همان میزان راندمان حذف افزایش خواهد یافت. نتایج حاصل از برآزش داده‌های زمان تعادل نشان داد که سینتیک حذف فسفر از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که جذب فسفر بر روی رزین مورد مطالعه گرمازا بوده و با کاهش دمای محیط میزان جذب افزایش خواهد یافت. همچنین با توجه به نتایج به‌دست آمده از معادله نفوذ بین ذره‌ای مشخص گردید که افزایش میزان اختلاط باعث افزایش کارایی فرایند خواهد شد. به‌طور کلی نتایج حاصل از

۷- مراجع

- 1- Paola, C., Margherita, S., Giovanni, G., and Salvatore, D. (2010). "Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud." *J. of Hazardous Materials*, 182(4), 266-272.
- 2- Mohammad, Yari, N., and Balador, A. (2008). "Performance of MBBR in the treatment of combined municipal and industrial wastewater, a case study: Mashhad wastewater treatment plant of Parkandabad." *J. of Water and Wastewater*, 65, 38-46. (In Persian)
- 3- Pinar, A.K., Cengiz, K., and Olgun, G., (2010). "Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate." *J. of Radiation Physics and Chemistry*, 79(4) 233-237.
- 4- Kermani, M., Bina, B., Moahedian, H., Amin, M.M., and Nikain, M. (2010). "Performance and modeling of moving bed biofilm process for nutrient removal from wastewater." *J. of Water and Wastewater*, 19(3), 9-19. (In Persian)
- 5- Smita, S., and Ashok, K.S. (2006). "Biological phosphate removal by model based continuous cultivation of acinetobacter calcoaceticus." *J. of Process Biochemistry*, 41(3), 624-630.
- 6- Agnieszka, R., and Gunno, R. (2010). "Long-term phosphate removal by the calcium-silicate material polonite in wastewater filtration systems." *J. of Chemosphere*, 79(7), 659-664.
- 7- Takdastan, A., Azimi, A.A., and Salari, J. (2011). "Removal of turbidity, COD, detergent and phosphate from carwash wastewater by electro coagulation." *J. of Water and Wastewater*, 79, 19-25. (In Persian)
- 8- Tsz-Him, S., Anthony, M., Vinci, K.C., L., and Gordon, M. (2009). "Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin." *J. of Chemical Engineering*, 146(7), 63-70.
- 9- Hubicki, Z., Wolowicz, A., and Leszczynska, M. (2008). "Studies of removal of palladium (II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers." *J. of Hazardous Materials*, 159(8), 280-286.
- 10- Xing, X., Bao-Yu, G., Qin-Yan, Y., Qian-Qian, Z., and Xiao, Z. (2010). "Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution." *J. of Carbohydrate Polymers*, 82(4), 1212-1218.
- 11- Naohito, K., Fumihiko, O., and Hisato, T. (2010). "Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel." *J. of Hazardous Materials*, 181(23), 574-579.

- 12- Liang-guo, Y., Yuan-yuan, X., Hai-qin, Y., Xiao-dong, X., Qin, W., and Bin D. (2010). "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites." *J. of Hazardous Materials*, 179(3), 244-250.
- 13- Ke, X., Tong, D., Juntan L., and Weigong, P. (2010). "Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash." *J. of Fuel*, 89(12), 3668-3674.
- 14- Yan, Y., Renping, W., and Malcolm, C. (2010). "Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell." *J. of Colloid and Interface Science*, 350(1), 538-543.
- 15- Satoshi, A., and Tamiji, Y. (2010). "Characteristics of phosphate adsorption onto granulated coal ash in seawater." *J. of Marine Pollution Bulletin*, 60(4), 1188-1192.
- 16- Qinyan, Y., Yaqin, Z., Qian, L., Wenhong, L., Baoyu, G., Shuxin, H., Yuanfeng, Q., and Hui, Y. (2010). "Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal." *J. of Hazardous Materials*, 176(3), 741-748.
- 17- Sibel, T.A., Ilknur, T., Adnan, O., and Tevfik, G. (2010). "Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore-KCl mixture in environmental cleanup." *J. of Desalination*, 260(6), 107-113.
- 18- Jianda, Z., Zhemin, S., Wenpo, S., Ziyang, C., Zhijian, M., Yangming, L., and Wenhua, W. (2010). "Adsorption behavior of phosphate on lanthanum (III) doped mesoporous silicates material." *J. of Environmental Sciences*, 22(4), 507-511.