

حذف فسفر از محلول آبی توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن

حسن بلبل^۱، مجید فکری^۲، مجید حجازی مهریزی^{۳*}، ناصر برومند^۴

- ۱- دانشجوی دکتری علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران
- ۲- استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران
- ۳- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران
- ۴- دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

تاریخچه مقاله	چکیده
دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۸ پذیرش نهایی: ۱۳۹۷/۱۱/۰۳	
کلمات کلیدی: به پروردگی، جذب سطحی، رس‌های آنیونی، سینتیک، فسفر، هم‌دمای	<p>تجمع فسفر در محیط‌های آبی باعث به خطر افتادن حیات موجودات زنده می‌شود. از این رو، ارائه یک روش موثر جهت حذف فسفر از محلول‌های آبی ضروری به نظر می‌رسد. مطالعه حاضر با هدف تولید یک کانی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن و بررسی رفتار آن در جذب فسفر از محلول آبی انجام شد. کانی مورد نظر به روش هم-رسوبی در فاز مایع با ترکیب کلرید منیزیم و کلرید آهن با نسبت مولی ۳ به ۱ در $pH=10$ در آزمایشگاه تهیه و ساختار بلوری آن توسط آنالیز پراش پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. قابلیت جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن تولید شده با انجام آزمایشات تعادلی در حالت بسته بررسی و اثر عواملی نظیر غلظت اولیه فسفر، pH و زمان تماس مطالعه گردید. نتایج نشان داد که فرآیند جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای یک فرآیند وابسته به pH بوده و بیشترین جذب در $pH=4$ اتفاق افتاد. زمان تعادل برای واکنش جذب فسفر ۶۰ دقیقه بود و سینتیک جذب به خوبی توسط مدل شبه رده دوم توصیف گردید. داده‌های هم‌دمای جذب فسفر به خوبی با مدل لانگمویر برازش یافتند و حداکثر ظرفیت جذب فسفر ۱۳/۹۶ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. مطالعات سینتیکی و اثر pH بر روی جذب فسفر نشان داد که مکانیسم‌های احتمالی درگیر در فرآیند جذب فسفر به صورت برهم‌کنش الکترواستاتیک، تبادل لیگاندی و تشکیل کمپلکس سطحی بود. نتایج این پژوهش نشان داد که هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن به عنوان یک جاذب کم هزینه و دوست‌دار محیط زیست قابلیت موثری در حذف فسفر از محلول‌های آبی دارا می‌باشد.</p>

* عهده دار مکاتبات

Email: mhejazi@uk.ac.ir

مقدمه

امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب‌ها و فاضلاب‌ها و چگونگی دفع آنها به یک چالش زیست محیطی جدی تبدیل شده است. اگرچه فسفر یک عنصر ضروری برای رشد موجودات زنده محسوب می‌شود، اما تجمع بیش از اندازه آن در اکوسیستم‌های آبی، سلامت و حیات موجودات آبی را با خطر مواجه می‌کند. فسفر از منابع مختلفی نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی، کاربرد کودهای فسفوره، صنایع رنگ و شوینده‌ها و فرآوری کانی‌ها وارد محیط زیست می‌شود. تجمع بیش از اندازه فسفر در آب‌های سطحی با بروز پدیده غنی‌شدن یا به‌پروردگی^۱ همراه است. به‌پروردگی در پی برهم خوردن تعادل ورودی و خروجی نیتروژن و فسفر در منابع آبی به وقوع می‌پیوندد. از آنجا که نیتروژن اتمسفر توسط جلبک‌ها به صورت بیولوژیکی تثبیت می‌شود، بنابراین فسفر به عنوان عنصر محدودکننده اصلی در بروز این پدیده در آب‌های سطحی شناخته می‌شود (۱۳). به‌پروردگی منجر به بروز مشکلات زیست محیطی متعددی از قبیل تخریب دریاچه‌ها و منابع آبی شده و به عنوان یک تهدید بوم‌شناختی جدی در محیط زیست مطرح است (۲۰). سازمان بهداشت جهانی حد بیشینه تخلیه فسفر در محیط زیست را ۱-۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین کرده است (۱۸). بنابراین، ارائه راهکار مناسب جهت ممانعت از ورود فسفر به محیط زیست و حذف آن از محیط‌های آبی در راستای نیل به استانداردهای کیفیت آب و خاک از اهمیت بالایی برخوردار است.

تاکنون روش‌های متعددی نظیر روش‌های زیستی، فیزیکی، رسوب شیمیایی، جذب سطحی و اسمز معکوس جهت حذف آلاینده‌هایی نظیر فسفر از محیط‌های آبی ارائه شده است که اغلب این روشها محدودیت‌هایی نظیر حذف ناقص، هزینه‌بر بودن و صرف انرژی زیاد دارا می‌باشند (۵، ۲۰ و ۳۰). روش‌های زیستی معمولاً فرآیند پیچیده و کندی داشته و برای

پالایش آب در غلظت‌های زیاد فسفر مناسب نیستند. علاوه بر آن، در بسیاری از روش‌های زیستی و شیمیایی، لجن حاصل از ترسیب آلاینده به علت دارا بودن مواد شیمیایی مختلف، مشکلات زیست محیطی متعددی در پی دارد (۱۴). از میان این روش‌ها، فرآیند جذب سطحی به دلیل کم هزینه بودن، سهولت و سادگی انجام و کارایی بالا در محلول‌های رقیق، مورد استفاده بیشتری قرار گرفته است (۵). از همین رو، مواد مختلفی مانند خاکستر، اکسیدهای آهن و آلومینیوم، اکسید زیرکونیوم، بنتونیت، زئولیت و کربن فعال توسط پژوهشگران مختلف به عنوان جاذب فسفر جهت حذف فسفر از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است (۱۲، ۱۷، ۳۰، ۳۱، ۳۳ و ۳۵). اخیراً، گرایشات زیادی به سمت استفاده از ترکیبات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای^۲ به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت، دوست‌دار محیط زیست و با کارایی بالا برای جذب آلاینده‌های آنیونی ایجاد شده است (۵).

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای نوعی از رس‌های آنیونی دو بعدی در اندازه نانو هستند که ظرفیت جذب آنیونی بالایی دارند. ساختار شیمیایی کلی این ترکیبات به صورت $(M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2)^{x+} (A^{n-})_{x/n}$ می‌باشد که در آن M^{2+} و M^{3+} به ترتیب نماینده کاتیون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی بوده، A^{n-} نشان‌گر آنیون بین لایه‌ای با ظرفیت n و x نسبت مولی $(M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+}))$ می‌باشد که معمولاً گستره‌ای بین ۰/۱۸ تا ۰/۳۳ دارا می‌باشد (۵). کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی که در ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای وجود دارند، معمولاً Mg^{2+} ، Zn^{2+} ، Ca^{2+} و Mn^{2+} بوده و کاتیون‌های سه ظرفیتی اغلب شامل Al^{3+} ، Fe^{3+} و Cr^{3+} می‌شوند. این ترکیبات در واقع به نوعی رس‌های غیرسیلیکاتی محسوب می‌شوند که از تناوب ورقه‌های اکتاهدرال شبیه به بروسایت^۳ با بار مثبت تشکیل

2- Layered double hydroxide
3- Brucite

1- Eutrophication

تحت تاثیر عواملی نظیر زمان، غلظت اولیه فسفر و pH می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تهیه هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن

برای تهیه هیدروکسید دوگانه لایه‌ای از روش هم-رسوبی گزارش شده توسط وانگ و همکاران^۱ (۲۹) استفاده گردید. بدین ترتیب که محلولی حاوی ۰/۰۳ مول کلرید منیزیم و ۰/۰۱ مول کلرید آهن تهیه و به تدریج به درون ظرف حاوی ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۱ مولار در حال هم‌زدن اضافه شد. pH محلول واکنش بر روی ۱۰ تنظیم و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نگهداری شد. تعلیق به دست آمده تصفیه شد و تا رسیدن به pH خنثی چندین مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد. ذرات هیدروکسید دوگانه لایه-ای پس از خشک کردن تعلیق در دمای ۷۰ درجه به مدت یک شبانه‌روز جمع‌آوری شدند و پس از خرد شدن، به وسیله الک با اندازه ۶۰ مش غربال گردیدند. آنالیز پراش اشعه ایکس^۲ به منظور مطالعه درجه تبلور ذرات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تولید شده با کمک دستگاه پراش‌نگار اشعه ایکس مدل Philips X'pert Pro MPD ساخت کشور هلند در محدوده زوایای تفرق ۵ تا ۷۰ درجه (CuK α radiation) انجام گردید.

آزمایش‌های تعادلی جذب فسفر

به منظور بررسی کارایی جاذب تهیه شده در جذب فسفر از محلول آبی، آزمایش‌های تعادلی جذب فسفر به صورت بسته در لوله‌های سانتریفیوژ پلی اتیلنی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام گردید و برخی از ویژگی‌های موثر بر فرآیند جذب شامل اثر pH در بازه ۱۰-۲، غلظت اولیه فسفر در بازه ۳۰۰-۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس در بازه ۱۴۴۰-۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از پیش‌آزمایش‌های انجام

شده‌اند. این بارهای مثبت اضافی در اثر جایگزینی هم-شکل کاتیون‌های سه ظرفیتی با کاتیون‌های دوظرفیتی در ورقه‌های اکتاهدرال به وجود آمده و توسط یک آنیون بین لایه‌ای خنثی می‌شوند. از آنجا که آنیون مذکور پیوندهای بسیار ضعیفی در فضای بین لایه‌ای ایجاد می‌کند، به راحتی با سایر آنیون‌ها قابل تبادل بوده و بنابراین، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای را به تبادل گره‌های آنیونی با قدرت انتخاب‌گری بالا تبدیل کرده است. از جمله ویژگی‌های هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای می‌توان به تراکم بالای بار لایه‌ای، فضای بین لایه‌ای زیاد، پایداری حرارتی بالا و ظرفیت تبادل آنیونی بالا اشاره کرد که این ویژگی‌ها امکان جذب آلاینده‌های آنیونی و مولکول-های قطبی را به عنوان جاذب‌های زیست محیطی به این ترکیبات داده است (۲۴). پژوهش‌های متعددی در رابطه با استفاده از ترکیبات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای جهت جذب گونه‌های متنوعی از آنیون‌ها نظیر سلنیت، فلوراید، آرسنات، پرکلرات، کرومات، وانادات و آنتیمونیت از محلول‌های آبی انجام گرفته است (۳، ۱۵، ۲۱، ۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۸). تنوع هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای از نظر نوع کاتیون‌های فلزی و آنیون بین لایه‌ای، ظرفیت و سرعت جذب زیاد، سهولت و هزینه پایین تولید، این ترکیبات را به گزینه‌های مناسبی برای جذب فسفر تبدیل کرده است (۵). ویژگی‌های ساختاری این ترکیبات نظیر نوع آنیون بین لایه‌ای، نوع و نسبت کاتیون دوظرفیتی به سه ظرفیتی و روش تولید، اثر قابل توجهی بر جذب آنیون‌ها دارد. اغلب پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه جذب فسفر توسط هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای اغلب بر روی ترکیبات منیزیم-آلومینیوم با آنیون بین لایه‌ای کربنات صورت گرفته و اطلاعات اندکی در مورد قابلیت جذب فسفر توسط ترکیبات منیزیم-آهن با آنیون بین لایه‌ای کلر وجود دارد. هدف از انجام این مطالعه، سنتز و مشخصه‌یابی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای با ترکیب منیزیم-آهن با نسبت مولی منیزیم به آهن ۳ به ۱ و آنیون بین لایه‌ای کلر و بررسی قابلیت جذب فسفر توسط آن

1- Wang *et al.*

2- X-ray diffraction

بلبل و همکاران: حذف فسفر از محلول آبی توسط...

غلظت تعادلی فسفر در آن اندازه گیری گردید. میزان فسفر جذب شده بر روی جاذب در زمان t از معادله (۳) محاسبه گردید:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{w} \quad (3)$$

در این معادله، Q_t میزان فسفر جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم، C_i و C_t به ترتیب غلظت اولیه فسفر و غلظت فسفر در زمان t بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشند. برای بررسی سینتیک فرآیند جذب فسفر بر روی هیدروکسید دو گانه لایه ای، از مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید که روابط (۴) و (۵) شکل غیرخطی معادلات مذکور را نمایش می دهند:

$$q_t = q_{max} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$Q_t = \frac{k_2 q_{max}^2 t}{1 + k_2 q_{max} t} \quad (5)$$

در این معادلات Q_t و q_{max} به ترتیب ظرفیت جذب فسفر در زمان t و زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت معادله شبه درجه اول بر حسب یک بر دقیقه و ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم در دقیقه می باشند (۷ و ۱۳).

بررسی هم دماهای جذب فسفر

هم دماهای جذب فسفر بر روی هیدروکسید دو گانه لایه ای در محلول هایی با غلظت های اولیه متفاوت فسفر در گستره ۵ تا ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH بهینه ۴ و زمان تماس ۶۰ دقیقه (زمان بهینه به دست آمده از آزمایش قبل) مورد مطالعه قرار گرفت. جهت توصیف داده های هم دمای جذب فسفر بر روی هیدروکسید دو گانه لایه ای به ترتیب از مدل های فروندلیچ و لانگمویر مطابق با معادلات (۶) و (۷) استفاده گردید:

$$q = K_F C_E^n \quad (6)$$

$$q = \frac{Q_{max} K_L C_E}{1 + K_L C_E}$$

شده، غلظت اولیه فسفر و مقدار جاذب به ترتیب ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و ۵ گرم بر لیتر انتخاب گردید. سوسپانسیون ها به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند و محلول رویی آنها به کمک سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جداسازی و سپس از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شدند. غلظت تعادلی فسفر به روش اسید آسکوربیک با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۸۸۰ نانومتر اندازه گیری شد (۲۱). میزان فسفر جذب شده بر روی جاذب و درصد حذف فسفر توسط جاذب به ترتیب از معادلات (۱) و (۲) محاسبه گردید:

$$Q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

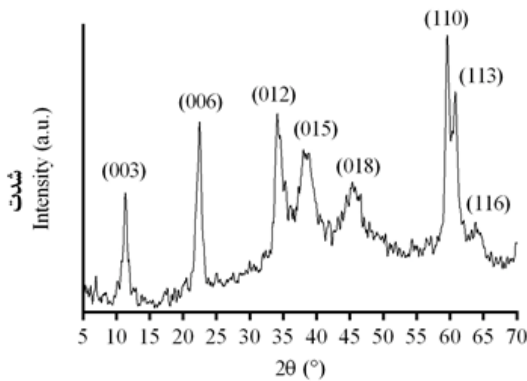
$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

در این معادلات، Q میزان فسفر جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی فسفر بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم و Removal درصد حذف فسفر می باشد (۲۶).

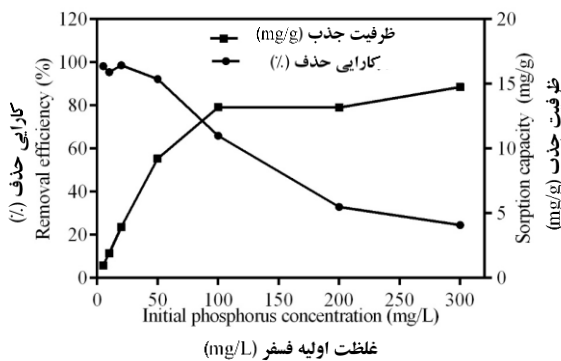
به منظور بررسی اثر pH محلول بر روی فرآیند جذب فسفر توسط جاذب تهیه شده، pH اولیه محلول های فسفر با کمک اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و به کمک دستگاه pH متر مدل جنوی^۱ بر روی مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ تنظیم شد.

مطالعه سینتیک جذب فسفر

مطالعات سینتیک جذب فسفر بر روی هیدروکسید دو گانه لایه ای، در محلول های حاوی فسفر با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH=4 (pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در دامنه زمانی ۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه انجام گردید. در فواصل زمانی مشخص (۰، ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه) محلول رویی جداسازی و پس از عبور از کاغذ صافی،



شکل (۱) پراش نگار پرتو ایکس نمونه هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن تولید شده
Figure (1) XRD pattern of the synthesized Mg-Fe layered double hydroxide



شکل (۲) اثر غلظت اولیه فسفر بر میزان و درصد جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (زمان تماس: ۲۴ ساعت، pH=4 و دوز جاذب: ۵ گرم بر لیتر)
Figure (2) The effect of initial P concentration on the sorption capacity and removal efficiency of layered double hydroxide (contact time: 24 h, pH:4, sorbent dose: 5 g/L)

اثر غلظت اولیه فسفر بر کارایی حذف فسفر

همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن با افزایش غلظت اولیه فسفر کاهش یافته است. بیشترین کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در محدوده غلظت اولیه فسفر ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اتفاق افتاده است. با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۲۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای از ۹۸/۷ درصد به ۲۴/۶

(۷)

در این معادلات Q میزان فسفر جذب شده بر روی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی فسفر بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، K_f و n ثابت‌های معادله فروندلیچ هستند که به ترتیب شاخصی از ظرفیت جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و درجه ناهمگنی سطح جذب کننده بوده و بدون واحد می‌باشد. K_L ثابت معادله لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم بوده که شاخصی از انرژی جذب می‌باشد و Q_{max} حداکثر ظرفیت جذب فسفر به وسیله جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم می‌باشد (۲۶).

جهت تعیین دقت و صحت مدل‌های سینتیکی و هم‌دماهای برازش یافته از دو شاخص آماری ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) استفاده گردید. برای اجتناب از خطا در برازش مدل‌ها بر روی داده‌های سینتیکی و تعادلی، شکل غیرخطی معادله‌ها با کمک نرم افزار گراف پد پریسم نسخه ۱۶ ترسیم گردید.

نتایج و بحث

آنالیز پراش پرتو ایکس

شکل ۱ پراش نگار پرتو ایکس از هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن که در محدوده زوایای ۵ تا ۷۰ درجه تهیه شده است را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، ساختار نمونه هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تهیه شده از الگوی پرتو ایکس ترکیبات شبه هیدروتالکیت پیروی می‌کند. وجود پیک‌های تیز و متقارن در صفحات بلوری (۰۰۳)، (۰۰۶)، (۰۱۲)، (۱۱۰) و (۱۱۳) و نیز پیک‌های پهن و نامتقارن در صفحات بلوری (۰۱۵) و (۰۱۸) مویید ساختار بلوری هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تهیه شده می‌باشد.

بلبل و همکاران: حذف فسفر از محلول آبی توسط...

دو گانه لایه‌ای شامل دو مرحله سریع و کند می‌باشد که مرحله سریع مربوط به جذب سطحی به وسیله سطوح خارجی کانی و مرحله کندتر مربوط به تبادل آنیونی با آنیون بین لایه‌ای کانی می‌باشد (۸).

اثر pH بر جذب فسفر

در مطالعات جذب سطحی، pH محلول با اثرگذاری بر بارهای سطحی و گروه‌های عاملی سطح جاذب و نیز گونه‌بندی شیمیایی و سرعت پخشیدگی جذب‌شونده در محلول، نقش بسیار مهمی در فرآیند جذب سطحی ایفا می‌کند (۲۲). شکل ۴ جذب فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای را در pHهای ۲ تا ۱۰ نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، جذب فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای منیزیم-آهن یک فرآیند وابسته به pH بوده و میزان جذب فسفر در $pH=4$ حداکثر بوده است. با افزایش pH محلول از ۴ به ۱۰، ظرفیت جذب فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای از $13/8$ میلی گرم بر گرم به $8/5$ میلی گرم بر گرم کاهش یافته است. در مقادیر بالای pH، غلظت گروه‌های هیدروکسیل در محلول افزایش یافته و رقابت این گروه‌ها با فسفر برای جذب بر روی سطوح جاذب منجر به کاهش جذب فسفر توسط جاذب می‌شود. لو و همکاران (۱۹) بیان داشتند که بالا بودن جذب فسفر در pHهای پایین به دلیل عدم حضور آنیون‌های هیدروکسیل و کربنات بوده و با افزایش pH رقابت این دو آنیون با فسفر باعث کاهش جذب آن می‌شود. علاوه بر آن، هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای دارای میزان قابل توجهی از بارهای وابسته به pH هستند. به طوری که در محیط قلیایی با از دست دادن پروتون بار منفی سطوح آنها افزایش یافته و در محیط اسیدی با دریافت پروتون بار مثبت سطوح بیشتر می‌شود. بنابراین با افزایش pH، بارهای منفی بر روی سطح هیدروکسید دو گانه لایه‌ای افزایش یافته و آنیون‌های فسفر به صورت الکترواستاتیک از سطح جاذب رانده می‌شوند که این امر کاهش میزان جذب فسفر توسط جاذب را به همراه دارد (۹ و ۱۰).

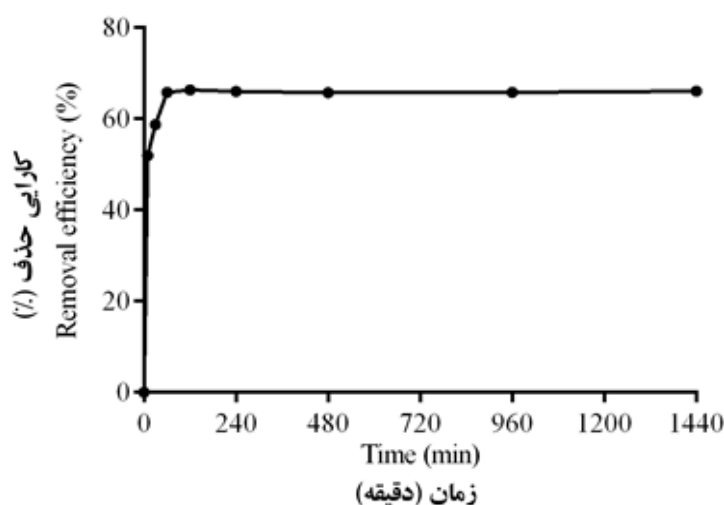
درصد کاهش یافته است. این امر را می‌توان به اشباع شدن مکان‌های فعال جذب فسفر بر روی سطوح هیدروکسید دو گانه لایه‌ای نسبت داد (۳۲). هنگامی که غلظت اولیه فسفر در محلول افزایش می‌یابد، مکان‌های جذبی فعال بر روی سطوح هیدروکسید دو گانه لایه‌ای با یون‌های فسفر اشباع شده و پوشش سطح افزایش می‌یابد که نهایتاً منجر به کاهش کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای می‌گردد (۹).

اثر زمان تماس بر کارایی حذف فسفر

نتایج کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای منیزیم-آهن تحت تاثیر زمان تماس در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای با گذر زمان افزایش یافته و پس از ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده و ثابت شده است. در ۶۰ دقیقه ابتدایی پس از شروع فرآیند جذب فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای، درصد حذف فسفر معادل ۶۶ درصد بوده و پس از این زمان، کاهش معنی‌داری در غلظت باقیمانده در محلول مشاهده نمی‌گردد. حدود ۷۹ درصد فسفر محلول در ۱۰ دقیقه ابتدایی از شروع واکنش، جذب شده است. سرعت بالای فرآیند جذب فسفر توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای را می‌توان به برهم کنش الکترواستاتیک بارهای مثبت موجود بر روی سطوح هیدروکسید دو گانه لایه‌ای با یون‌های فسفر نسبت داد. لو و همکاران^۱ (۱۶) و لالی و همکاران^۱ (۱۱) گزارش که در ابتدا به دلیل فراوانی مکان‌های جذبی در دسترس، سرعت جذب فسفر زیاد بوده و با گذر زمان از شروع آزمایش و نزدیک شدن به زمان تعادل، سطوح هیدروکسید دو گانه لایه‌ای به دلیل اشغال شدن مکان‌های جذب به وسیله یون‌های فسفر اشباع شده و سرعت حذف فسفر کاهش یافته و نهایتاً به تعادل می‌رسد. به طور کلی، فرآیند جذب آنیون به وسیله هیدروکسید

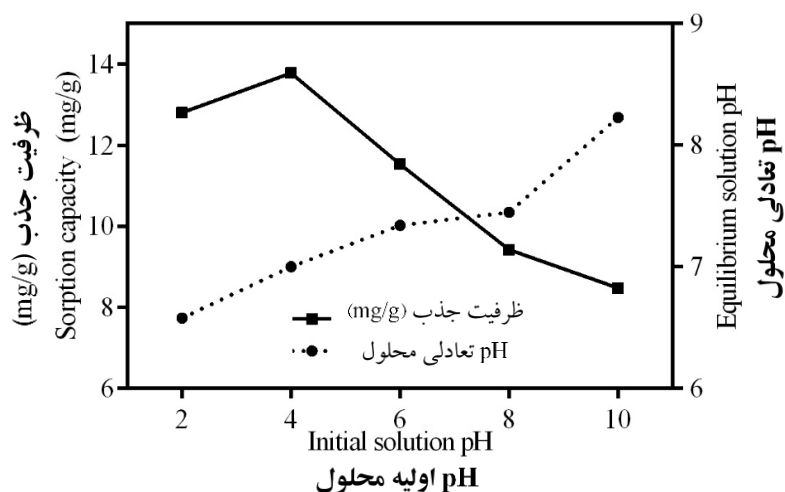
1- Lu et al.

2- Lalley et al.



شکل (۳) اثر زمان تماس بر کارایی حذف فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن (غلظت اولیه فسفر: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=4 و دوز جاذب: ۵ گرم بر لیتر)

Figure (3) The effect of contact time on the removal efficiency of P by Mg-Fe layered double hydroxide (initial P concentration: 100 mg/L, pH: 4 and sorbent dose: 5



شکل (۴) اثر pH بر ظرفیت جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن (زمان تماس: ۲۴ ساعت، غلظت اولیه فسفر: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب: ۵ گرم بر لیتر)

Figure (4) The effect of solution pH on the P sorption capacity of Mg-Fe layered double hydroxide (contact time: 24 h, initial phosphorus concentration: 100 mg/L and sorbent dose: 5 g/L)

شکل ۴ نشان می‌دهد که در گستره pH اولیه ۲ تا ۶، پس از انجام فرآیند جذب فسفر توسط جاذب، pH تعادلی محلول افزایش یافته است. این امر را می‌توان به تبادل لیگاندی آنیون‌های فسفر در محلول با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح هیدروکسید دوگانه لایه‌ای و تشکیل کمپلکس‌های دورن‌کره‌ای بر روی سطح جاذب ارتباط داد (۲۶). از طرف دیگر، کاهش pH تعادلی

گوه و همکاران^۱ (۳۰) گزارش دادند که در pH های بالا، بار منفی یون‌ها و بار منفی سطح در اثر تفکیک پروتونی افزایش یافته و بنابراین، دافعه بین یون‌های دارای بار بیشتر باعث کاهش جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در این گستره از pH می‌شود.

بلبل و همکاران: حذف فسفر از محلول آبی توسط...

سرعت کم‌رنگ و تا حدودی حذف گردیده است. افزون بر آن، با توجه به سرعت بالای فرآیندهای تبادل یون در سطح، فرآیندهای پخشیدگی فسفر به درون ذرات هیدروکسید دوگانه لایه‌ای و جذب در مکان‌های بین لایه‌ای را می‌توان به عنوان عوامل محدودکننده سرعت معرفی کرد (۱۶).

هم‌دماهای جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن

هم‌دماهای جذب سطحی رابطه میان غلظت تعادلی جذب شونده و میزان جذب شده بر روی سطح جاذب را در دمای ثابت بیان می‌کنند. شکل ۶ برآزش غیرخطی داده‌های هم‌دمای جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای را توسط مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر نشان می‌دهد. پارامترهای مربوط به مدل‌های مذکور در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس معادله لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای و میزان انرژی جذب به ترتیب ۱۳/۹۶ میلی‌گرم بر گرم و ۰/۵۸ لیتر بر میلی‌گرم به دست آمد. مقادیر بالاتر ضریب همبستگی و مقادیر پایین‌تر خطای استاندارد به دست آمده برای مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ نشان دهنده یکسان بودن انرژی مکان‌های فعال جذب و تک لایه‌ای بودن جذب فسفر بر روی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن می‌باشد. مطالعات مختلف، قابلیت بالای مدل لانگمویر را در توصیف داده‌های هم‌دمای جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای گزارش کرده‌اند (۱ و ۲).

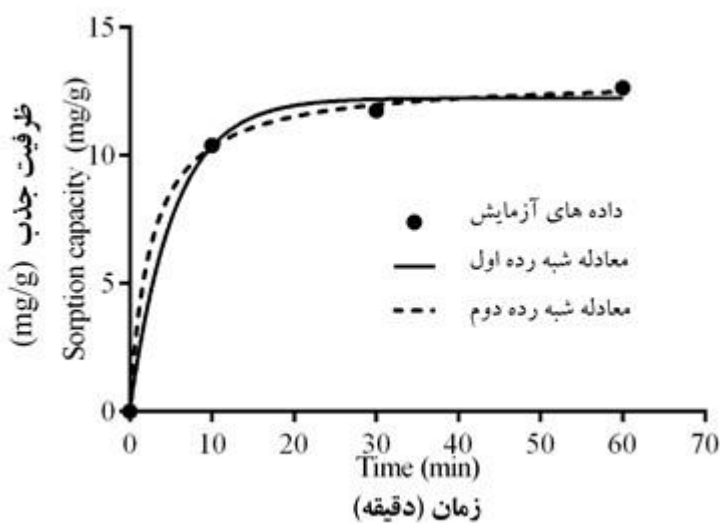
محلول پس از جذب فسفر در pH اولیه ۶ تا ۱۰ به نقطه بار صفر هیدروکسید دوگانه لایه‌ای مرتبط است. لیو و همکاران^۱ (۱۲) گزارش دادند که در pHهای بالاتر از نقطه بار صفر کانی، گروه‌های عاملی سطح هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تفکیک شده و با راهسازی پروتون به درون محلول باعث کاهش pH محلول می‌شوند.

سینتیک جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن

یکی از جنبه‌های مهم پژوهش‌های جذب سطحی، مطالعه سینتیک جذب می‌باشد که نقش مهمی در تبیین مسیر واکنش در فرآیند جذب دارد. داده‌های سینتیک جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن توسط مدل‌های سینتیک شبه رده اول و شبه رده دوم مدل‌سازی شده و در شکل ۵ به نمایش در آمده‌اند. مدل شبه رده اول بیان می‌کند که سرعت جذب با افزایش ظرفیت جذب به صورت خطی کاهش پیدا می‌کند. در حالی که مدل شبه رده دوم جهت توصیف فرآیند جذب شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و عامل محدودکننده سرعت در فرآیند جذب را برهم‌کنش متقابل میان دو ذره شیمیایی در نظر می‌گیرد (۷ و ۳۴). پارامترهای سینتیک جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در جدول ۱ نشان داده شده است. مدل شبه رده دوم با ارائه ضریب همبستگی بالاتر و خطای استاندارد پایین‌تر نسبت به مدل شبه رده اول، توصیف بهتری از سینتیک جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای ارائه داد. برآزش بهتر مدل شبه‌رده دوم بر داده‌های سینتیک جذب فسفر حاکی از این مطلب است که سازوکار جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای یک فرآیند جذب شیمیایی است (۱۰). از طرفی، بالا بودن سرعت جذب فسفر در مراحل ابتدایی واکنش نیز موید این امر می‌باشد. با توجه به این‌که سوسپانسیون حاوی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای و فسفر تا رسیدن به زمان تعادل به خوبی تکان داده شده است، بنابراین نقش فرآیندهای انتقال توده‌ای فسفر به سطح جاذب و انتشار در لایه نازک اطراف ذره به عنوان عوامل محدودکننده

جدول (۱) پارامترهای سینتیکی جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن
Table (1) Kinetic parameters of P sorption on Mg-Fe layered double hydroxide

مقدار	پارامترهای مدل	مدل سینتیکی
12.24	q_{max} (mg/g)	شبه رده اول
0.18	K_1 (min^{-1})	(Pseudo-first order)
0.98	R^2	
0.43	SE	
13.02	q_{max} (mg/g)	شبه رده دوم
0.029	K_2 (g/mg. min)	(Pseudo-second order)
0.99	R^2	
0.20	SE	

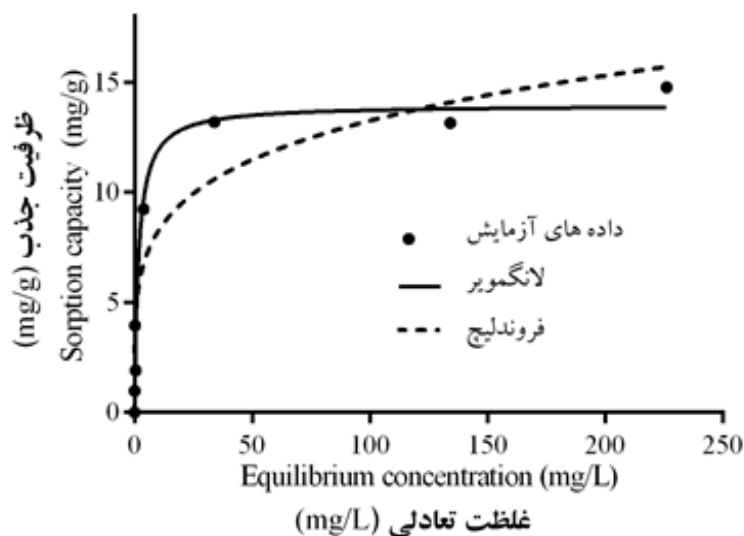


شکل (۵) مدل‌های سینتیکی جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن
Figure (5) Kinetic models of P sorption on Mg-Fe layered double hydroxide

جدول (۲) پارامترهای هم‌دمای جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن
Table (2) Isotherm parameters of P sorption on Mg-Fe layered double hydroxide

مقدار	پارامترهای هم‌دما	هم‌دما
5.10	K_F	فروندلیچ (Freundlich)
0.20	$1/n$	
0.90	R^2	
1.85	SE	
13.98	Q_{max} (mg/g)	لانگمویر (Langmuir)
0.57	K_1 (L/mg)	
0.97	R^2	
0.99	SE	

بلبل و همکاران: حذف فسفر از محلول آبی توسط...



شکل (۶) مدل‌های هم‌دمای جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن
Figure (6) Isotherm models of P sorption on Mg-Fe layered double hydroxide

محلول را در زمانی معادل ۶۰ دقیقه از محلول جذب کرد. مدل‌های شبه رده اول و لانگمویر به ترتیب داده‌های سینتیک و هم‌دمای جذب فسفر توسط جاذب را به خوبی توصیف کردند. حداکثر ظرفیت جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن ۱۳/۹۶ میلی‌گرم بر گرم پیش‌بینی شد. سازوکارهای احتمالی درگیر در فرآیند جذب فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن شامل برهم‌کنش الکترواستاتیک، تبادل لیگاندی و تشکیل کمپلکس سطحی بود. مطالعات بیشتری در زمینه بررسی میزان واجذب فسفر از هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن تحت تاثیر عوامل مختلف مورد نیاز است.

نتیجه‌گیری

نتایج پژوهش حاضر بیان‌گر سهولت و هزینه پایین تولید هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن در آزمایشگاه به عنوان یک جاذب دوست‌دار محیط زیست بود. خصوصیات جذبی فسفر توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تولید شده حاکی از قابلیت بالای جذب فسفر توسط جاذب مذکور بود. فرآیند جذب فسفر توسط جاذب تهیه شده یک فرآیند وابسته به pH و حداکثر میزان جذب فسفر در pH=4 اتفاق افتاد. بیشترین درصد حذف فسفر در گستره غلظت اولیه ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفر اتفاق افتاد و با افزایش غلظت اولیه فسفر در محلول، درصد حذف آن کاهش یافت. هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آهن مقدار ۶۶ درصد فسفر

منابع

1. Cai, P. H., Zheng, C., Wang, H., Ma, J., Hu, Pu, Y., and Liang, P. 2012. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 213: 100-108.
2. Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A., and Sun, D. 2009. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3): 958-964.

3. Chubar, N. and Szlachta, M. 2015. Static and dynamic adsorptive removal of selenite and selenate by alkoxide-free sol-gel-generated Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide: Effect of competing ions. *Chemical Engineering Journal*, 279: 885-896.
4. Eaton, A., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E., and Franson, M. 2005. APHA: standard methods for the examination of water and wastewater. Centennial Edition., APHA, AWWA, WEF, Washington, DC.
5. Goh, K. H., Lim, T. T., and Dong, Z. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*, 42(6-7): 1343-1368.
6. Goh, K. H., Lim T. T., and Dong Z. 2010. Removal of arsenate from aqueous solution by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide: sorption characteristics, prospects, and challenges. *Water Science and Technology*, 61(6): 1411-1417.
7. Ho, Y. S. 2006. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1): 119-125.
8. Hosni, K., and Srasra, E. 2010. Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*, 72(3): 423-431.
9. Jiang, J. Q., and Ashekuzaman, S. 2015. Preparation and evaluation of layered double hydroxides (LDHs) for phosphate removal. *Desalination and Water Treatment*, 55(3): 836-843.
10. Jung, K. W., Jeong, T. U., Hwang, M. J., Kim, K., and Ahn K. H., 2015. Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with MgCl₂ as electrolyte. *Bioresource Technology*, 198: 603-610.
11. Lalley, J., Han, C., Li, X., Dionysiou, D. D., and Nadagouda, M. N. 2016. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: kinetics, equilibrium, and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 284: 1386-1396.
12. Liu, H., Sun, X., Yin, C., and Hu, C. 2008. Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3): 616-622.
13. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., and Bolan, N. S. 2014. Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8): 847-907.
14. Long, F., Gong, J. L., Zeng, G. M., Chen, L., Wang, X. Y., Deng, J. H., Niu, Q. Y., Zhang, H. Y., and Zhang, X. R. 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*, 171(2): 448-455.

15. Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., and Qiu, Y. 2015. Simultaneous removal of arsenate and antimonate in simulated and practical water samples by adsorption onto Zn/Fe layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 276: 365-375.
16. Lü, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L., and Qu, J. 2013. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, 233: 146-154.
17. Lu, S., Bai, S., Zhu, L., and Shan, H. 2009. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1): 95-101.
18. Luengo, C. V., Volpe, M. A., and Avena, M. J. 2017. High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5): 4656-4662.
19. Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D., and Zhou, Z. 2007. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO₃ layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*, 41(7): 1534-1542.
20. Peleka, E., and Deliyanni, E. 2009. Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination*, 245(1-3): 357-371.
21. Prasanna, S. V., and Vishnu Kamath, P. 2008. Chromate uptake characteristics of the pristine layered double hydroxides of Mg with Al. *Solid State Sciences*, 10(3): 260-266.
22. Rahmani, A., Mousavi, H. Z., and Fazli, M. 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3): 94-100.
23. Rojas Delgado, R., De Pauli, C. P., Carrasco, C. B., and Avena, M. J. 2008. Influence of MII/MIII ratio in surface-charging behavior of Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 40(1): 27-37.
24. Rojas R. 2012. Layered double hydroxides applications as sorbents for environmental remediation. In: A. Calixto Carillo and D. Analiz Griego (Eds), *Hydroxides: Synthesis, Types and Applications*, Nova Science Publishers, Inc, pp: 40-73.
25. Rojas, R., Bruna, F., de Pauli, C. P., Ángeles Ulibarri, M., and Giacomelli, C. E. 2011. The effect of interlayer anion on the reactivity of Mg-Al layered double hydroxides: Improving and extending the customization capacity of anionic clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1): 136-141.
26. Sparks, D. L. 2003. *Environmental soil chemistry*, New York, Academic Press, Elsevier.
27. Theiss, F. L., Couperthwaite, S. J., Ayoko, G. A., and Frost, R. L. 2014. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous

- solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 417: 356-368.
28. Wan, D., Liu, H., Liu, R., Qu, J., Li, S., and Zhang, J. 2012. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. *Chemical Engineering Journal*, 195-196: 241-247.
 29. Wang, Y., and Li, G. 2016. Adsorption behavior of phosphate on Mg-Al layered double hydroxide/montmorillonite composite. *Desalination and Water Treatment*, 57(38): 17963-17972.
 30. Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., and Zheng, Z. 2012. Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(7): 2908-2917.
 31. Wang, Z., Shi, M., Li, J., and Zheng, Z. 2014. Influence of moderate pre-oxidation treatment on the physical, chemical and phosphate adsorption properties of iron-containing activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 26(3): 519-528.
 32. Xing, K., Wang, H., Guo, L., Song, W., and Zhao, Z. 2008. Adsorption of tripolyphosphate from aqueous solution by Mg-Al-CO₃-layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328(1-3): 15-20.
 33. Yang, M., Lin, J., Zhan, Y., and Zhang, H. 2014. Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. *Ecological Engineering*, 71: 223-233.
 34. Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., and Yang, L. 2011. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 102(10): 6273-6278.
 35. Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., and Zacharias, I. 2012. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, 62: 101-106.