

بررسی سینتیک جذب فسفات توسط بیوچار باگاس نیشکر

شهرزاد کریمی^۱ و رضا قاسمی فسایی^{۲*}

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۳۱

۱- دانشجوی دکتری بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۲- دانشیار بخش علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ghasemif@shirazu.ac.ir

چکیده

کاربرد بیوچار حاصل از بقایای کشاورزی به‌عنوان جاذب یکی از روش‌های مقرون به صرفه و پرکاربرد برای حذف آلاینده‌هایی همچون فسفات از منابع آب می‌باشد. باگاس در واقع همان تفاله نیشکر است که در مناطق جنوبی کشور ایران به وفور یافت می‌گردد. هدف از این مطالعه بررسی سینتیک جذب فسفات توسط بیوچار باگاس نیشکر و تعیین بهترین مدل سینتیک برای تفسیر این واکنش بود. پس از تعیین pH بهینه، تأثیر غلظت اولیه فسفات و زمان تماس بر جذب فسفات توسط بیوچار باگاس نیشکر بررسی و از ۷ مدل سینتیک جذب برای بررسی جذب فسفات استفاده گردید. حداکثر میزان جذب فسفات در زمان دو ساعت به‌دست آمد. مدل‌های سینتیک تابع نمایی، الوویچ ساده شده، پخشیدگی سهموی و مرتبه اول با داده‌های حاصله تطابق نشان دادند که از میان آن‌ها معادله تابع نمایی اولویت داشت. نیمه عمر جذب فسفات در غلظت‌های مختلف از ۳۰ دقیقه تا ۱۰۰ دقیقه متفاوت بود و با افزایش غلظت اولیه فسفات کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه فسفات میزان جذب آن توسط جاذب و همچنین ثابت‌های سرعت جذب افزایش یافتند. مقادیر بالای ضرایب جذب فسفات نشان داد که بیوچار باگاس نیشکر می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف فسفات از محلول‌های آبی آلوده باشد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، بیوچار، تابع نمایی، جاذب، نیمه عمر

Evaluation of Phosphate Sorption Kinetics by Sugar Cane Bagasse Biochar

S Karami¹, R Ghasemi^{2*}

Received: December 10, 2017 Accepted: April 19, 2020

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz University, Iran

²Assoc. Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz University, Iran

*Corresponding Author, Email: ghasemif@shirazu.ac.ir

Abstract

Application of agricultural residue biochars as an adsorbent is one of the most cost-effective and widely used methods to remove contaminants such as phosphate from water resources. In fact, the bagasse is the waste residues of sugar cane which is abundant in southern parts of Iran. The aim of this study was to investigate the kinetics of phosphate adsorption by bagasse biochar and determine the best kinetic model to interpret this phenomenon. After determining optimal pH, the effects of initial phosphate concentration and contact time on phosphate adsorption by sugarcane bagasse biochar were investigated and 7 kinetic models were used to study the patterns of P adsorption. Maximum adsorption obtained at the time of two hours. Kinetic models of the exponential function, parabolic diffusion, Elovich and first order reaction were compatible with the results but the exponential function model was the best. The half-life of phosphate adsorption in different concentrations varied from 30 minutes to 100 minutes and decreased with increasing initial P concentration. P adsorption rate constants increased as initial concentration of phosphate increased. High values of P adsorption parameters demonstrated that the sugar cane bagasse biochar could be used as an appropriate adsorbent for phosphate removal from aqueous solutions.

Keywords: Adsorbent, Biochar, Contamination, Exponential function, Half-life

مقدمه

کاربرد بی‌رویه کودهای شیمیایی و دامی و اثرات سوء آن‌ها بر محیط زیست از چالش‌های مهم عصر کنونی است. فسفر یک عنصر کلیدی است که ورود بی‌رویه آن به آب‌های سطحی مشکل ساز گردیده است. حذف فسفات یک راه‌حل کلیدی برای کنترل پساب‌های آلوده کشاورزی به شمار می‌رود (نماسیویام و سانگیگتا ۲۰۰۴، ژانگ و همکاران ۲۰۱۲). روش‌های بسیاری برای حذف فسفر از آب‌های آلوده پیشنهاد شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی اشاره نمود (کاراکا و همکاران ۲۰۰۴). اساس روش‌های شیمیایی رسوب دادن فسفر به وسیله نمک‌های افزوده شده به آب است که پر هزینه بوده و خود می‌تواند یون‌های جدیدی همچون کلرید و سولفات را به آب‌ها اضافه کند. روش‌های بیولوژیکی زمان بر بوده و حساسیت زیادی به شرایط محیطی ایجاد شده در طول فرآیند حذف دارد. از جمله روش‌های فیزیکی می‌توان به روش الکترودیالیز، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب سطحی اشاره نمود که از میان آن‌ها روش جذب سطحی ساده‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش شناخته شده است (یائو و همکاران ۲۰۱۱ به نقل از یئومان و همکاران ۱۹۸۸). برای افزایش کارایی حذف این عنصر و همچنین کاهش هزینه‌های پاک‌سازی، انواع بسیاری از جذب‌های قابل دسترس پیشنهاد شده است که یکی از آن‌ها بیوچار حاصل از بقایای گیاهی است (ژانگ و همکاران ۲۰۱۲، تان و همکاران ۲۰۱۵). بیوچارها مواد کربنی جامد ریزدانه و متخلخل شبیه به زغال هستند که در اثر پیرولیز یا حرارت دادن مواد آلی و در شرایط اکسیژن کم تولید می‌شوند (مارزی و همکاران، ۲۰۱۶). کاربرد بیوچارها به‌عنوان کود آلی سبب افزایش حاصلخیزی و بهبود ویژگی‌های خاک می‌شود (شین و همکاران ۲۰۱۲، یائو و همکاران ۲۰۱۲، کایان و چن ۲۰۱۳). از طرفی وجود ویژگی‌های خاصی نظیر سطح

ویژه زیاد، تخلخل بالا، گروه‌های عاملی سطحی در بیوچار سبب شده که به‌عنوان یک سطح دارای ویژگی‌های فیزیکی/شیمیایی مناسب برای حذف آلاینده‌ها شناخته شود (تان و همکاران ۲۰۱۵). بسیاری از بیوچارها توانایی بالایی برای جذب آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و دیگر آلاینده‌ها از محلول‌های آبی دارند. بعضاً نشان داده شده که این توانایی حتی از کربن فعال نیز بیشتر بوده است (ژانگ و همکاران ۲۰۱۲، یانگ و همکاران ۲۰۱۴). بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که رفتار سینتیکی جذب‌های دارای منافذ ریز (منجمله بیوچارها)، به میزان جذب سطحی و منافذ درونی آن‌ها بستگی دارد (یائو و همکاران ۲۰۱۱، ویراسوریا و همکاران ۲۰۰۷). از جمله تحقیقاتی که در زمینه حذف فسفات توسط بیوچارهای مختلف صورت گرفته می‌توان به کاربرد پنج نوع بیوچار چوب بلوط، چوب بامبو، بقایای ذرت، علوفه سویا و پوسته بادام‌زمینی (جانگ و همکاران ۲۰۱۵) اشاره نمود. بیوچار معمولاً از مواد اولیه ارزان قیمت و قابل دسترسی همچون بقایای کشاورزی و در دماهای متفاوتی (معمولاً بین ۳۰۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس) تولید می‌گردند. زیست توده اولیه در طول فرایند پیرولیز به سه بخش مواد فرار (گاز)، روغن زیستی (Bio oil) و بخش جامد (Biochar) تبدیل می‌گردد. عملکرد تولید بیوچار، نسبت وزنی بیوچار تولید شده (بخش جامد) به میزان بقایای اولیه بکار گرفته شده است که بسته به نوع بقایای اولیه متفاوت بوده و با افزایش دمای پیرولیز کاهش می‌یابد (مارزی و همکاران، ۲۰۱۶). با توجه به عملکرد نسبتاً کم تولید بیوچار (بین ۶۰ تا ۲۰ درصد بسته به نوع بیوچار و دمای بکاربرده شده در منابع مختلف متفاوت گزارش گردیده است)، میزان فراوانی بقایای اولیه برای تولید مقرون به صرفه حائز اهمیت است.

باگاس نیشکر از جمله بقایای گیاهی است که به وفور در جنوب کشور ایران یافت می‌شود و لازم است

استفاده قرار گرفت. درصد کربن و نیتروژن جاذب با استفاده از دستگاه آنالیز عنصری (CHN) بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه شیراز تعیین گردید. قابلیت هدایت الکتریکی و پ-هاش در عصاره یک به بیست جاذب به آب مقطر تعیین گردید. غلظت فسفر بیوچار پس از خاکستر کردن و عصاره‌گیری با هیدروکلریک اسید دو نرمال، با استفاده از روش زرد آمونیوم وانادومولیبیدات (چاپمن و پرت ۱۹۶۱) اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل جاذب (سامنر و میلر ۱۹۹۶، جاسکین و همکاران ۲۰۰۸) نیز تعیین گردید. عملکرد تولید بیوچار (نسبت وزن بیوچار تولید شده به وزن بقایای اولیه) محاسبه گردید.

تعیین pH بهینه جذب

مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی ۱۶۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر از منبع پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) به ازای هر نیم گرم جاذب به لوله‌های ساتریفیوژ افزوده شد. مقادیر pH مختلف (در محدوده ۴ تا ۹) با استفاده از اسیدکلریدریک و سود ۱/۰ نرمال، تنظیم گردید. نمونه‌ها پس از دو ساعت تکان دادن، ساتریفیوژ و صاف شده و غلظت فسفات باقیمانده در روش روشناور توسط دستگاه اسپکتروفتومتر و با روش آمونیوم وانادومولیبیدات (چاپمن و پرت ۱۹۶۱) تعیین گردید. زمان تعادل و مقدار جاذب با توجه به آزمایشات مقدماتی و نیز مطالعات مشابه (یائو و همکاران ۲۰۱۱، تان و همکاران ۲۰۱۵) تعیین گردید.

بررسی سینتیک واکنش جذب

با توجه به آزمایشات مقدماتی، pH بهینه جذب برابر ۶ در نظر گرفته شد. غلظت‌های مختلف فسفر (۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر) از منبع پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) تهیه و پس از تنظیم pH و افزودن محلول نترات سدیم ۰/۰۱ مولار برای کاهش اثر قدرت یونی در غلظت‌های مختلف، به حجم رسانده و مورد استفاده قرار گرفتند. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی فسفات با غلظت‌های مختلف به نیم گرم

به دنبال راه‌حلی برای استفاده بهینه از این بقایا بود. باگاس درواقع همان تفاله نیشکر است که به دلیل داشتن مواد قندی و الکل پس از چند روز دچار خودسوزی شده و سبب بروز مشکلاتی برای کشاورزان و اهالی می‌گردد. بنابراین تبدیل این بقایا به بیوچار می‌تواند یک تصمیم دو سر برد، هم برای مدیریت پسماندها و هم برای حفاظت از محیط زیست باشد (ژانگ و همکاران ۲۰۱۰، کائو و همکاران ۲۰۰۹). عواملی همچون مقدار جاذب، مدت زمان تماس جاذب با آب آلوده و همچنین میزان pH بر مقدار فسفات جذب شده به‌وسیله جاذب‌های مختلف اثر گذار است (یائو و همکاران ۲۰۱۱). ژانگ و همکاران (۲۰۱۲) با کاربرد باگاس نیشکر اصلاح شده به روش شیمیایی و بقایای باگاس نیشکر (بدون اصلاح شیمیایی) بیان کردند که حداکثر جذب فسفر در باگاس نیشکر اصلاح شده و در pH خنثی بود. آنان همچنین بیان کردند که معادله سینتیکی مرتبه اول بهترین مدل برای بیان سینتیک جذب فسفات به‌وسیله باگاس نیشکر اصلاح شده بود. هدف از پژوهش حاضر بررسی توانایی بیوچار بقایای نیشکر برای جذب فسفر از محلول‌های با غلظت مختلف فسفر و تعیین بهترین مدل سینتیکی برای تفسیر جذب فسفات توسط بیوچار باگاس نیشکر بود.

مواد و روش‌ها

تهیه بیوچار

باگاس نیشکر از کارخانه کشت و صنعت نیشکر دهخدا واقع در استان خوزستان تهیه گردید و پس از هوا خشک شدن آسیاب و از الک ۲۵۰ میکرومتر عبور داده شد. سپس به مدت ۴ ساعت در شرایط عدم حضور اکسیژن (درون فویل آلومینیومی در بسته و دارای چند سوراخ ریز) و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در کوره الکتریکی قرار داده شد (روش اصلاح شده کیم و همکاران، ۲۰۱۲). بیوچار تولید شده از الک ۱۰۰ میکرومتر عبور داده شد و سپس مورد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad [۱]$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad [۲]$$

که در آن‌ها C_0 و C_e به ترتیب غلظت فسفات در محلول اولیه و تعادلی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر، m مقدار جاذب بر حسب گرم، R راندمان جذب فسفات بر حسب درصد و q_e مقدار فسفات جذب شده بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم جاذب است.

معادلات سینتیکی بررسی شده در این مطالعه در جدول ۱ آورده شده است.

از بیوجار باگاس نیشکر افزوده شد. تیمارهای اعمال شده در ۸ زمان (۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲، ۶۴ و ۱۲۸ دقیقه) مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمایش در بازه دمایی 25 ± 2 درجه سلسیوس انجام شد. نمونه‌ها با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه تکان داده و با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ در ۲۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۵ دقیقه روشن‌آور از بیوجار جدا و صاف شد. غلظت فسفات باقیمانده در محلول روشن‌آور توسط دستگاه اسپکتروفتومتر و با روش آمونیوم وانادومولیدات (چاپمن و پرت ۱۹۶۱) اندازه‌گیری گردید. میزان و درصد جذب فسفر توسط جاذب به ترتیب توسط معادلات ۱ و ۲ محاسبه گردید:

جدول ۱- معادلات سینتیکی بررسی شده در این مطالعه.

منابع	ثابت معادلات	معادله خطی	نوع سینتیک
اونکن و متیسون (۱۹۸۲)	k_0 ثابت سرعت مرتبه صفر ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$q_t = q_0 + k_0 t$	مرتبه صفر
اونکن و متیسون (۱۹۸۲)	k_1 ثابت سرعت مرتبه اول (min^{-1})	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } q_0 + k_1 t$	مرتبه اول
اونکن و متیسون (۱۹۸۲)	k_2 ثابت سرعت مرتبه دوم (mg kg^{-1}) ⁻¹	$1/q_t = 1/q_0 + k_2 t$	مرتبه دوم
اونکن و متیسون (۱۹۸۲)	k_3 ثابت سرعت مرتبه سوم (mg kg^{-1}) ² min^{-2}) ⁻¹	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 + k_3 t$	مرتبه سوم
چاین و کلیتون (۱۹۸۰)	k_p ثابت سرعت پخشیدگی (mg kg^{-1}) ^{-0.5}	$q_t = q_0 + k_p t^{0.5}$	پخشیدگی سه‌موی
چاین و کلیتون (۱۹۸۰)	a ثابت سرعت جذب اولیه فسفات ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$) b ضریب سرعت جذب (mg kg^{-1}) ⁻¹	$\text{Ln } q_t = \text{Ln } a + b \text{ Ln } t$	تابع نمایی
چاین و کلیتون (۱۹۸۰)	a_s سرعت جذب اولیه ($\text{mg kg}^{-1} \text{min}^{-1}$) B_s ثابت جذب (mg kg^{-1}) ⁻¹	$q_t = 1/B_s \text{ Ln } a_s B_s + 1/B_s \text{ Ln } t$	الوویچ ساده شده

q_0 و q_t به ترتیب مقدار فسفات جذب شده بر حسب (mg kg^{-1}) بعد از t ثانیه و در زمان $t=0$ هستند.

که در آن k_1 ثابت سرعت معادله مرتبه اول و $t_{1/2}$ مدت زمان نیمه عمر بر حسب دقیقه است.

مقادیر نیمه عمر با استفاده از مدل سینتیکی مرتبه اول و توسط معادله ۳ محاسبه گردید.

$$t_{1/2} = \frac{0.0693}{k_1} \quad [۳]$$

نتایج و بحث

ویژگی‌های جاذب

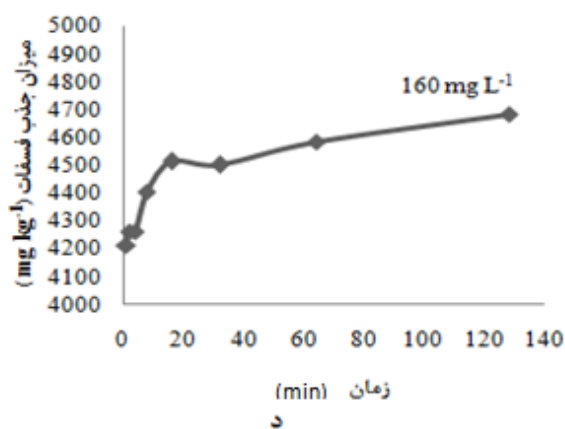
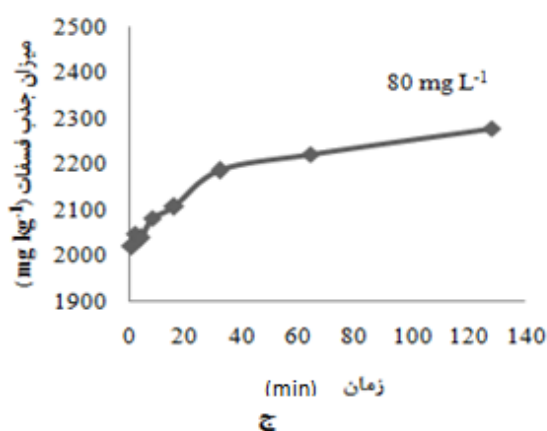
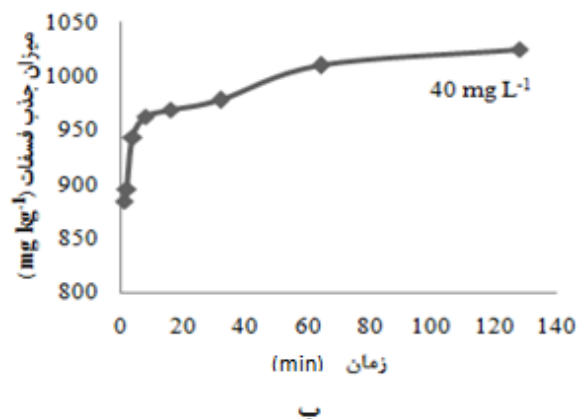
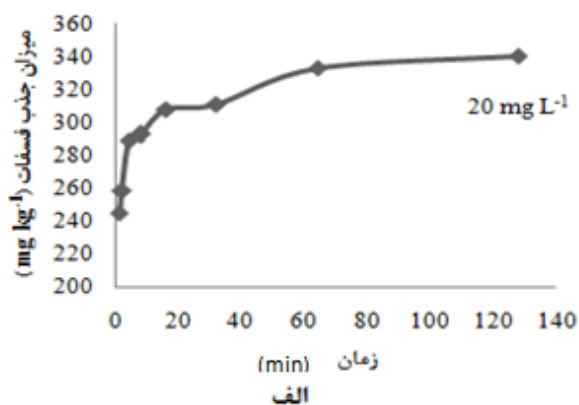
مقدار کربن و نیتروژن بیوچار تولید شده به ترتیب ۵۶ و ۴ درصد تعیین گردید. قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره یک به بیست جاذب به آب برابر ۱/۶ دسی‌زیمنس بر متر و پ-هاش آن برابر ۷/۴ بود. ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار برابر ۱۰۳ سانتی‌مول در کیلوگرم تعیین شد. عملکرد تولید بیوچار باگاس نیشکر در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس برابر ۵۲ درصد و غلظت فسفر در بیوچار اولیه برابر ۰/۲۶ درصد بود.

اثر زمان تماس بر جذب فسفات از آب آلوده

سرعت جذب فسفات (شیب منحنی) در کلیه غلظت‌ها در ابتدا زیاد بوده (شکل ۱) که این می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های خالی روی سطح بیوچار برای جذب فسفات باشد. با افزایش زمان تماس در کلیه غلظت‌ها، جذب فسفات کاهش یافت. شند و مین (۲۰۱۴) علت این کاهش را اینطور بیان کردند که احتمالاً مکان‌های آزاد روی سطح بیوچار پر شده و مکان آزاد برای جذب فسفات محدود می‌شود. جذب فسفات پس از سپری شدن مدت زمان مشخص (۲ ساعت) به حد ثابتی رسید (شکل ۱). زمان تعادل به دست آمده از این پژوهش با نتایج یائو و همکاران (۲۰۱۱) و تان و همکاران (۲۰۱۵) همخوانی داشت. همانطور که در شکل ۱ نیز نشان داده شد، منحنی‌های جذب نمایش داده شده عمدتاً از دو بخش تشکیل شده‌اند. بخش اول در زمان‌های کمتر از $t_{1/2}$ و با شیب تندتر بوقوع می‌پیوندد که می‌تواند مربوط به انتشار یون‌های فسفات از محلول به سمت سطح جاذب (همان لایه پخشیده) باشد و بخش دوم در زمان‌های بیشتر از $t_{1/2}$ و با یک شیب کندتر

اتفاق می‌افتد و مربوط به جذب سطحی تدریجی در مراحل بعدی (مدت زمان طولانی‌تر) بوده و به انتشار یون فسفات به درون منافذ ریز بیوچار مربوط می‌شود (هو ۲۰۰۶، چمیلیوسکا و همکاران ۲۰۱۳).

بنابراین می‌توان گفت دو فرایند بر سرعت جذب فسفات توسط بیوچار باگاس نیشکر تأثیر گذار است اما تنها یکی از آن‌ها در نهایت محدود کننده سرعت جذب و مهم‌تر است. همانطور که گفته شد در بخش اول نمودار شیب بیشتر بوده و سرعت جذب نیز بالاتر است. عبارتی عواملی که بر سرعت جذب در مرحله اول (جذب در لایه پخشیده) تأثیر می‌گذارد (مانند غلظت اولیه فسفات) تعیین کننده‌تر و به مراتب مهم‌تر هستند. در نتیجه افزایش سرعت جذب فسفات و در نتیجه کاهش بازه زمانی جذب مقدار مشخصی از فسفات با افزایش غلظت اولیه آن منطقی بنظر می‌رسد. در غلظت‌های کم، مقدار یون در محلول محدود است بنابراین در مدت زمان کمتری جذب جاذب می‌شود و زودتر به تعادل می‌رسد (شکل ۱، الف و ب). در این حالت بنظر می‌رسد عامل تعیین کننده مدت زمان جذب، غلظت یون موجود در محلول است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت از ۲۰ به ۱۶۰ میلی‌گرم فسفات در لیتر، زمان تعادل کاهش می‌یابد (شکل ۲). این می‌تواند به این دلیل باشد که با افزایش غلظت اولیه، تجمع یون‌های فسفات در اطراف جاذب زیاد شده و شانس برخورد آن با جاذب نیز افزایش می‌یابد و در نتیجه مدت زمان جذب کاهش می‌یابد. در این حالت بنظر می‌رسد عامل تعیین کننده مدت زمان جذب، ظرفیت جذب جاذب باشد (جمالی ارمندی و شامحمدی ۲۰۱۴).



شکل ۱- تأثیر زمان بر میزان جذب فسفات. شکل‌های «الف» تا «د» به ترتیب غلظت‌های اولیه ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات را نشان می‌دهند.

دادند. پارامترهای هر معادله در جدول ۳ آورده شده است.

از میان معادلات ذکر شده، معادله تابع نمایی بهترین معادله برای بررسی سینتیک جذب فسفات بود چرا که دارای بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد در غلظت‌های مختلف بود (جدول ۲). معادلات سینتیکی تابع نمایی، الویچ ساده شده و پخشیدگی سهموی برای غلظت‌های مختلف فسفات به ترتیب در شکل‌های ۲، ۳ و ۴ نشان داده شده اند.

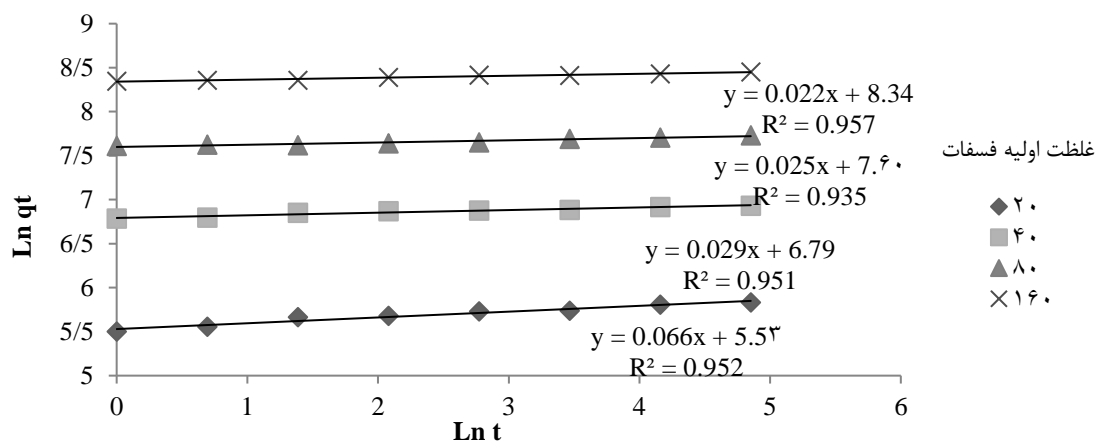
سینتیک جذب فسفات

مطالعه سینتیک جذب به منظور پیش‌بینی سرعت جذب و برای مدلسازی فرآیند جذب مفید است (ملکوئیان و همکاران ۲۰۱۲). مقایسه مدل‌های سینتیکی بر اساس ضرایب تبیین و خطای استاندارد معادلات امکان پذیر است (مهدی زاده و همکاران ۲۰۱۶ به نقل از اسپارکز و جاردين ۱۹۸۴). ضرایب تبیین و خطای استاندارد معادلات سینتیکی بررسی شده در جدول ۲ آورده شده‌اند.

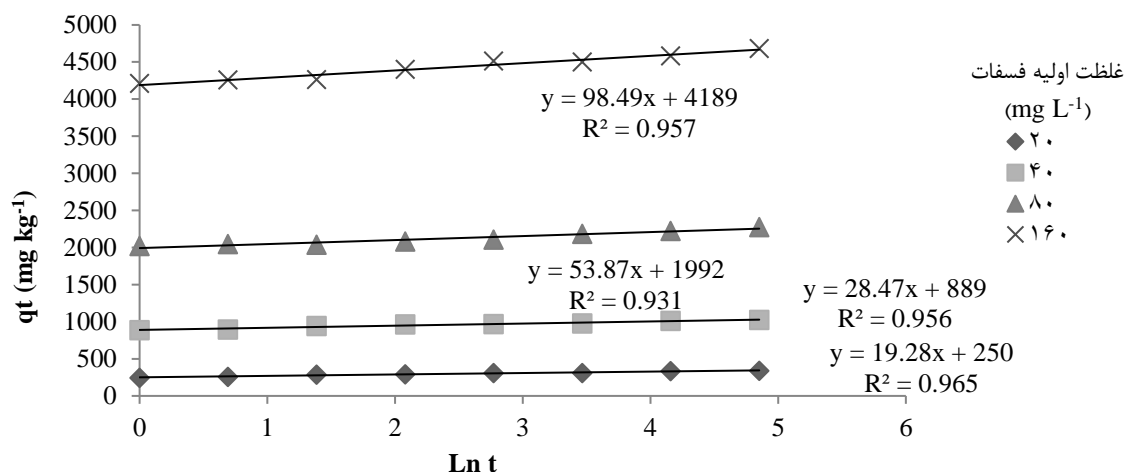
با توجه به نتایج به دست آمده، به ترتیب معادلات تابع نمایی، الویچ ساده شده، پخشیدگی سهموی و مرتبه اول بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایش نشان

جدول ۲- ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) معادلات سینتیکی مورد مطالعه.

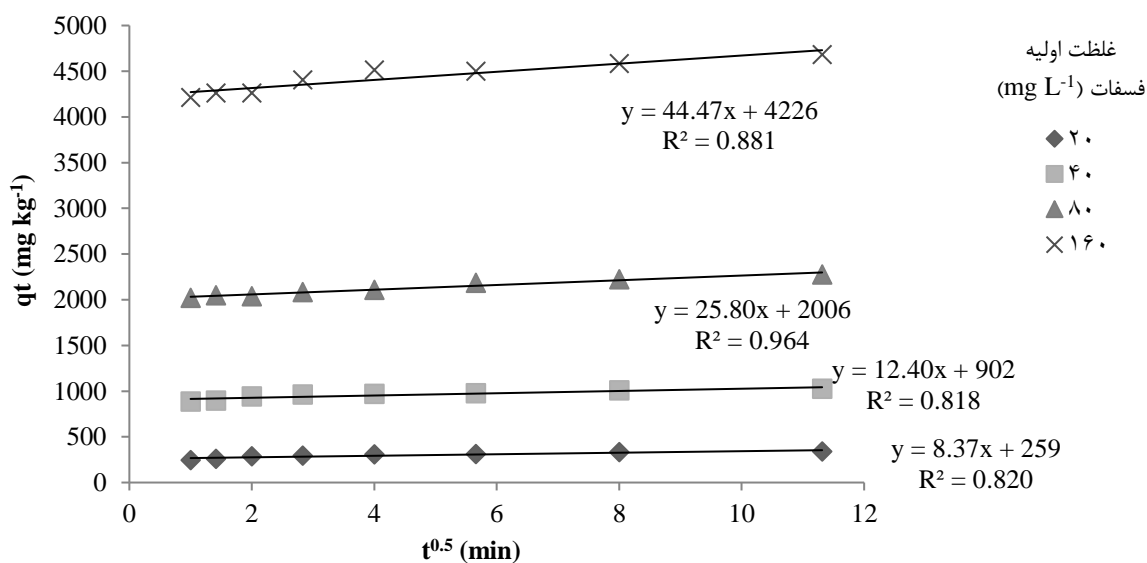
غلظت فسفات اولیه (mg L^{-1})				پارامتر	نوع سینتیک
۱۶۰	۸۰	۴۰	۲۰		
۰/۷۲	۰/۸۴	۰/۶۵	۰/۶۴	R^2	مرتبه صفر
۹۷	۴۰/۱	۳۱/۷	۲۱/۵	SE	
۰/۷۱	۰/۸۳	۰/۶۲	۰/۵۹	R^2	مرتبه اول
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۷	SE	
۰/۶۹	۰/۸۲	۰/۶	۰/۵۵	R^2	مرتبه دوم
$۵/۲ \times 10^{-6}$	$۹/۳ \times 10^{-6}$	$۳/۷ \times 10^{-6}$	۰/۰۰۰۲	SE	
۰/۶۸	۰/۸۱	۰/۵۸	۰/۵۱	R^2	مرتبه سوم
$۲/۳۸ \times 10^{-9}$	$۸/۹ \times 10^{-9}$	۸×10^{-8}	$۲/۱۱ \times 10^{-6}$	SE	
۰/۸۸	۰/۹۶	۰/۸۲	۰/۸۲	R^2	پخشیدگی سهموی
۶۳/۶	۱۹/۴	۲۲/۷	۱۵/۲	SE	
۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۹۵	R^2	تابع نمایی
۰/۰۰۸	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	SE	
۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۹۵	۰/۹۶	R^2	الویچ ساده شده
۳۸	۲۶/۸	۱۱/۱	۶/۷	SE	



شکل ۲- معادلات سینتیک جذب تابع نمایی در غلظت‌های مختلف فسفات و دز جاذب ۱۶/۵ گرم در لیتر



شکل ۳- معادلات سینتتیک جذب الوویچ ساده شده در غلظت‌های مختلف فسفات و دز جاذب ۱۶/۵ گرم در لیتر



شکل ۴- معادلات سینتتیک جذب پخشیدگی سهموی در غلظت‌های مختلف فسفات و دز جاذب ۱۶/۵ گرم در لیتر

جاذب احتمالاً نشان‌دهنده افزایش سرعت جذب فسفر توسط جاذب است (مهدی زاده و همکاران ۲۰۱۶) که مطلوب و حائز اهمیت است. از پارامترهای معادلات سینتتیکی می‌توان برای مقایسه تیمارهای مختلف بهره برد (مهدی زاده و همکاران ۲۰۱۶). برای مقایسه دقت و صحت معادله انتخاب شده، مقادیر جذب اندازه‌گیری شده در مقابل مقادیر جذب محاسبه شده توسط معادلات تابع نمایی (جذب پیش بینی شده توسط معادله

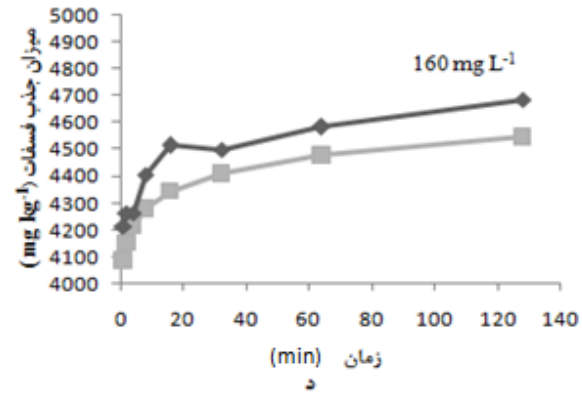
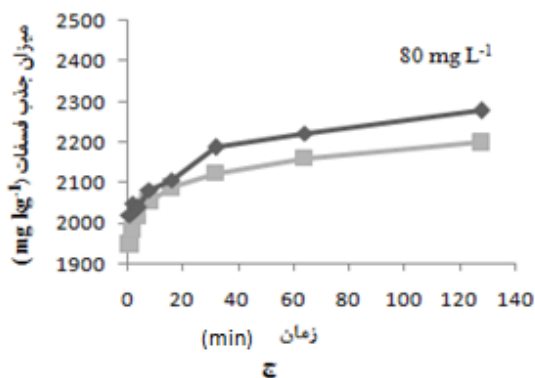
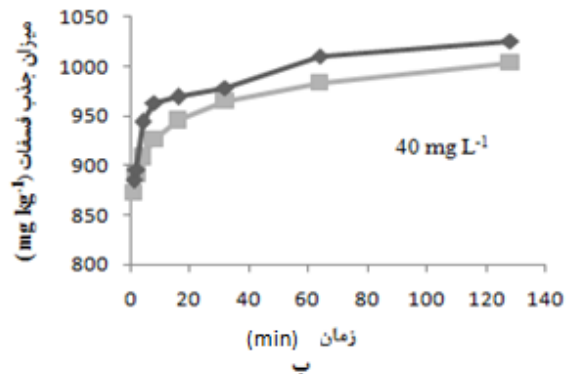
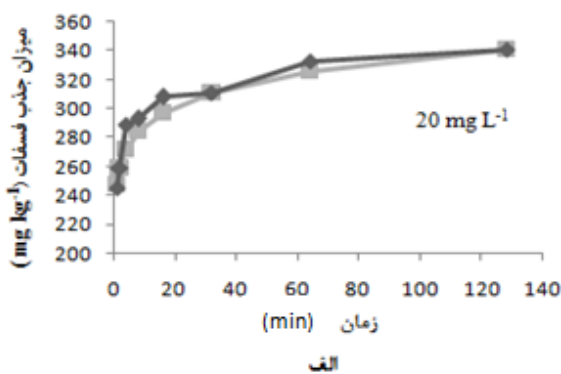
مهدی زاده و همکاران (۲۰۱۶) با بررسی تأثیر ماده‌آلی خاک بر سینتتیک جذب فسفر نشان دادند که معادله تابع نمایی مناسبترین معادله برای پیش‌بینی جذب فسفات بود. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش غلظت اولیه فسفات، ثابت‌های سرعت افزایش یافت. مقدار ab نشان‌دهنده میزان جذب یک عنصر در لحظات اولیه است که با افزایش غلظت اولیه فسفات افزایش یافت. افزایش مقدار a و کاهش مقدار b در

دقیقه متفاوت بود. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای نیمه عمر، با افزایش غلظت اولیه فسفات، جذب مقدار مشخصی از فسفات در بازه زمانی کوتاه‌تری اتفاق می‌افتد (جدول ۳).

تابع نمایی در غلظت‌های مختلف) رسم گردید (شکل ۵). معادله تابع نمایی در زمان‌های کوتاه‌تر و غلظت‌های کمتر دقت و صحت بیشتری داشت (شکل ۵). نیمه عمر جذب فسفات در غلظت‌های مختلف از ۳۰ دقیقه تا ۱۰۰

جدول ۳- ثابت‌های معادلات سینتیکی تابع نمایی، پخشیدگی سهموی و الویج ساده شده.

غلظت فسفات اولیه (mg L^{-1})				ثابت معادله	نوع سینتیک
۱۶۰	۸۰	۴۰	۲۰		
۴۰۸۷	۱۹۴۸	۸۷۲	۲۴۸	$a (\text{mg kg}^{-1}\text{min}^{-1})$	تابع نمایی
۰/۰۲۲	۰/۰۲۵	۰/۰۳	۰/۰۶۶	$b (\text{mg kg}^{-1})^{-1}$	
۸۹/۹	۴۸/۷	۲۶/۱	۱۶/۳	$ab (\text{min}^{-1})$	
۰/۰۱	۰/۰۱۸	۰/۰۳۵	۰/۰۵۲	$B_s (\text{mg kg}^{-1})^{-1}$	الویج ساده شده
$۲/۶ \times ۱۰^{-۲۰}$	$۵/۶ \times ۱۰^{-۱۷}$	$۹/۴ \times ۱۰^{-۱۴}$	$۷/۸ \times ۱۰^{-۱۱}$	$a_s (\text{mg kg}^{-1}\text{min}^{-1})$	
۴۲۲۶	۲۰۰۶	۹۰۲	۲۵۹	$q_0 (\text{mg kg}^{-1})$	پخشیدگی سهموی
۴۴/۵	۲۵/۸	۱۲/۴	۸/۳۷	$k_p (\text{mg kg}^{-1})^{-0.5}$	
۰/۰۰۰۷	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۲	$k_1 (\text{min}^{-1})$	مرتبه اول
۴۲۱۵	۲۰۱۳	۹۱۱	۲۷۲	$q_0 (\text{mg kg}^{-1})$	
۹۹	۷۷	۷۷	۳۵	$t_{1/2} (\text{min})$	



پیش‌بینی تابع نمایی (مربع) و مقدار جذب اندازه‌گیری شده (مخروط)

شکل ۵- مقایسه میزان جذب فسفات اندازه‌گیری شده و مقدار جذب فسفات پیش‌بینی (محاسبه) شده توسط معادله تابع نمایی. شکل‌های «الف» تا «د» به ترتیب غلظت‌های اولیه ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌گرم بر لیتر فسفات را نشان می‌دهند.

نتیجه گیری کلی

نیشکر بود. نیمه عمر جذب فسفات در غلظت‌های مختلف از ۳۰ دقیقه تا ۱۰۰ دقیقه متفاوت بود. با توجه به راندمان جذب (۴۹ درصد) و سرعت جذب فسفات، بیوچار باگاس نیشکر می‌تواند به عنوان جاذب مناسبی برای حذف فسفات از آب‌های آلوده پیشنهاد گردد.

نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که حداکثر میزان جذب فسفات در زمان دو ساعت بود. معادله تابع نمایی مناسب‌ترین مدل سینتیکی برای پیش‌بینی جذب سطحی فسفات توسط بیوچار باگاس

منابع مورد استفاده

- Cao X, Ma L, Gao B and Harris W, 2009. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental Science and Technology* 43: 3285-3291.
- Chapman HD and Pratt DF, 1961. *Methods of Analysis for Soil, Plant, and Water*. University of California Deviation of Agricultural Science.
- Chien SH and Clyton WR, 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal* 44: 265-268.
- Chmielewska E, Hodossyová R and Bujdoš M, 2013. Kinetic and thermodynamic studies for phosphate removal using natural adsorption materials, *Polish Journal of Environmental Studies* 22: 1307-1316.
- Gaskin JW, Steiner C, Harris K, Das KC and Bibens B, 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE* 51(6): 2061-2069.
- Ho YS, 2006. Review of second-order models for adsorption system. *Journal of Hazardous Materials* 136: 681.
- Jamali Armandi H and Shamohammadi Sh, 2014, Study of variations equilibrium time at different concentrations by activated carbon adsorbent, *Journal of Environmental Science and Technology* 15(4): 19-29.
- Jung KW, Hwang MJ, Ahn KH and Ok YS, 2015. Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *International Journal of Environmental Science and Technology* 12: 3363-3372.
- Karaca S, Gurses A, Ejder M and Acikyildiz M, 2004. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 257-263.
- Kim KH, Kim JY, Cho TS, Choi JW, 2012. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine, *Bioresource Technology* 118: 158-162.
- Mahdzadeh M, Reyhanitabar, A and Oustan S, 2016. Effects of soil organic matter on kinetics and thermodynamics of phosphorous sorption, *Water and Soil Science-University of Tabriz* 26(1): 19-37.
- Malakootian M, Yousefi N and Jaafarzadeh Haghighifard N, 2012, Kinetics modeling and isotherms for adsorption of phosphate from aqueous solution by modified clinoptilolite, *Journal of Water and Wastewater* 22(4): 21-29.
- Marzi M, Farahbakhsh M and Kheial S, 2016, Kinetics and isotherm of nitrate sorption from aqueous solution using biochar, *Water and Soil Science-University of Tabriz* 26(1): 145-158.
- Namasivayam C and Sangeetha D, 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 359-365.
- Onken AB and Matheson RL, 1982. Dissolution rate of EDTA-extractable phosphate from soils. *Soil Science Society of America Journal* 48: 276-279.
- Qian L and Chen B, 2013. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles. *Environmental Science and Technology* 47: 8759-8768.
- Shende A and JS Main, 2014. Effect of contact time on adsorption of nitrates and phosphates. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science* 2: 117-122.
- Shin EW, Karthikeyan KG and Tshabalala MA, 2005. Orthophosphate sorption onto lanthanum-treated lignocellulosic sorbents. *Environmental Science and Technology* 39: 6273-6279.
- Sparks DL and Jardine PM, 1984. Comparison of kinetic equation of describe K-Ca exchange in pure and in mixed systems. *Journal of Soil Science* 138: 115-122.

- Sumner ME and Miller WP, 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. Pp. 1201-1230, In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert, RH, Soltanpour PN, Tabatabai MA, Johnston CT and Sumner ME, *Methods of Soil Analysis, Part 3 Chemical Methods*, Madison, Wisc.: SSSA and ASA.
- Tan X, Liu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Gu Y and Yang Z, 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125: 70-85.
- Weerasooriya R, Tobschall HJ, Seneviratne W and Bandara A, 2007. Transition state kinetics of Hg (II) adsorption at gibbsite–water interface, *Journal of Hazardous Materials* 147: 971-978.
- Yang Y, Wei Z, Zhang X, Chen X, Yue D, Yin Q, Xiao L and Yang L, 2014. Biochar from alternanthera philoxeroides could remove Pb (II) efficiently. *Bioresource Technology* 171: 227-232.
- Yao Y, Gao B, Chen H, Jiang L, Inyang M, Zimmerman AR, Cao X, Yang L, Xue Y and Li H, 2012. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials* 209: 408-413.
- Yao Y, Gao B, Inyang M, Zimmerman AR, Cao X, Pullammanappallil P and Yang L, 2011. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials* 190: 501-507.
- Yeoman S, Stephenson T, Lester JN and Perry R, 1988. The removal of phosphorus during waste-water treatment—a review, *Environmental Pollution* 49: 183–233.
- Zhang JD, Shen Z, Shan W, Chen Z, Mei Z, Lei Y and Wang W, 2010. Adsorption behavior of phosphate on Lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences (China)* 22: 507-511.
- Zhang J, Shan W, Ge J, Shen Z, Lei Y and Wang W, 2012. Kinetic and equilibrium studies of liquid-phase adsorption of phosphate on modified sugarcane bagasse. *Journal of Environmental Engineering* 138: 252-258.