

## حذف فسفات از محیط‌های آبی با استفاده از خاک زرد و قرمز منطقه آذربایجان غربی و شکل اصلاح‌شده آن با اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید

منصور ضرابی<sup>۱</sup>، محمد نوری سپهر<sup>۲</sup>، محمد شکاک<sup>۳</sup>، غلامرضا ابراهیم‌زاده<sup>۴</sup>، محمود تقوی<sup>۵\*</sup>

۱. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران
۳. دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
۴. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران
۵. دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۸ مهر ۱۳۹۴  
تاریخ پذیرش: ۲۵ اسفند ۱۳۹۴

**اهداف** فسفر از جمله یون‌های معمول در پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب است. مقدار این یون در پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب زیاد است. تخلیه آن در محیط باعث تسریع در بروز پدیده اتریفیکاسیون می‌شود. این امر منابع آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. پدیده اتریفیکاسیون در منابع آبی یکی از مسائل مهم محیط‌زیستی است. اتریفیکاسیون به رشد بیش‌ازحد گیاهان آبی و جلبک‌ها می‌انجامد و از این طریق باعث برهم‌زدن تعادل ارگانیسم‌های موجود در منابع آبی می‌شود؛ بنابراین، در این پژوهش از خاک زرد و قرمز خام، همچنین اشکال اصلاح‌شده آن با اتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید برای حذف فسفر از محلول‌های آب استفاده شده است.

**مواد و روش‌ها** تمامی آزمایش‌های مطالعه حاضر در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه از خاک زرد و خاک قرمز، همچنین اشکال اصلاح‌شده آن با اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید برای جذب فسفر از محلول‌های شبیه سازی شده استفاده شد. تأثیر پارامترهای مختلف از جمله زمان واکنش، غلظت اولیه فسفر، pH محلول و مقدار جاذب بر راندمان حذف فرایند بررسی شد.

**یافته‌ها** نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه یون فسفات، راندمان حذف افزایش می‌یابد. بیشترین میزان حذف در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه، دوز جاذب برابر ۱۰ گرم بر لیتر، غلظت فسفر برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و در pH برابر ۵ اتفاق افتاد. در شرایط بهینه و با استفاده از جاذب خام، در حدود ۶۵ درصد یون فسفر حذف شد، در حالی که در مورد خاک‌های اصلاح‌شده در حدود ۷۸ درصد یون فسفر حذف گردید.

**نتیجه‌گیری** به‌طور کلی، نتایج نشان داد که خاک‌های زرد و قرمز خام به‌علت بالابودن میزان کلسیم قادرند یون فسفات را در حد قابل‌قبولی حذف کنند و چنانچه با اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید اصلاح شوند قابلیت حذف آن‌ها به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

### کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی، خاک زرد، خاک قرمز، فسفر، EDTA

### مقدمه

دریاها، کاهش ضخامت لایه ازن در اثر ورود کلروفلوروکربن‌ها، تغییرات آب‌وهوایی چند دهه اخیر، کمبود منابع آب قابل‌شرب و سایر عوامل، بشر امروزی را بر آن داشته است تا توجه ویژه‌ای به آلودگی محیط‌زیست خود داشته باشد [۱ و ۲]. فاضلاب‌های شهری و صنعتی یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده است که در

امروزه، گسترش شهرنشینی، ظهور انواع صنایع، افزایش سطح رفاه اجتماعی و سایر عوامل باعث شده است که خدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد آید. از بین رفتن جنگل‌ها و مراتع، تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به رودخانه‌ها و

\* نویسنده مسئول: محمود تقوی

نشانی: گناباد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد  
تلفن: ۰۵۴-۳۲۲۳۲۱۹۰ دورنگار: ۰۵۴-۳۲۲۳۲۱۷۷  
رایانه: taghavi66@yahoo.com

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۴، مهر و آبان ۱۳۹۶، ص ۲۳۹-۲۴۸.  
آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: [journal@medsab.ac.ir](mailto:journal@medsab.ac.ir)  
شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

رسیدن به حداکثر راندمان [۱۰]. برای همین منظور، امروزه محققان به دنبال روش‌های ساده و ارزان قیمت‌اند که علاوه بر اینکه معایب روش‌های گذشته را نداشته باشد، بلکه با راندمان بالاتری فسفر موجود در فاضلاب را کاهش دهد. برای همین منظور در سال‌های اخیر اغلب از فرایند جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های طبیعی برای حذف فسفر استفاده شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به استفاده از گل قرمز [۴]، مواد سیلیکاته پوشش داده شده با لانتانیم [۱۱]، خاکستر فرار و شکل اصلاح‌شده آن با استفاده از اسید سولفوریک [۱۱]، زایدات حاصل از معادن استخراج منیزیم [۱۲]، و ژل هیدروکسید آلومینیم [۳] اشاره کرد.

با توجه به آنچه بیان شد، هدف اصلی پژوهش حاضر بررسی راندمان خاک زرد و قرمز منطقه آذربایجان غربی و شکل اصلاح شده آن با EDTA در حذف یون فسفات از محلول‌های آبی و بررسی اثر پارامترهای بهره‌برداری مؤثر بر فرایند جذب نظیر زمان تماس، غلظت اولیه فسفر، دوز جاذب مورد استفاده و زمان تماس بوده است. از سوی دیگر، تعیین ویژگی‌های مؤثر خاک‌های مورد مطالعه هدف فرعی تحقیق بوده است.

### مواد و روش‌ها

#### روش آماده‌سازی و اصلاح جاذب

در این مطالعه از خاک‌های قرمز-زرد خام منطقه آذربایجان غربی و شکل اصلاح شده آن با اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) برای حذف یون‌های فسفات استفاده شد. نخست، جاذب مورد استفاده با آب بدون یون به‌طور مناسب شسته شد تا ناخالصی‌ها و گردوغبار آن حذف شود. جاذب شسته شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا آب موجود در خلل و فرج آن از بین برود. سپس، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در تماس با EDTA قرار گرفت تا جاذب اصلاح شود. بعد از این مدت، خاک زرد و قرمز چندین بار با آب بدون یون شسته شد تا EDTA اضافی حذف شود. بعد از شست‌وشوی کامل، جاذب تهیه شده در فر ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد تا برای آزمایش‌های جذب استفاده شود.

#### تعیین گروه‌های عاملی

به‌منظور تعیین گروه‌های عاملی از دستگاه اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه ساخت آلمان استفاده شد. برای این منظور ۱۰۰ میلی‌گرم از هر یک از خاک‌های زرد خام و اصلاح شده و قرمز خام و اصلاح شده، قبل و بعد از جذب فسفر به‌طور کامل با ۱۰۰ میلی‌گرم پتاسیم بروماید مخلوط و به‌صورت قرص فشرده شد. سپس، درون دستگاه قرار گرفت.

صورت عدم تصفیه صدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست، به‌خصوص به منابع آبی، وارد می‌آورد [۳].

در بین انواع آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های شهری و صنعتی، وجود مواد مغذی در فاضلاب‌ها باعث به‌وجود آمدن نگرانی‌های جدی در زمینه تخلیه فسفات به محیط‌زیست و از بین رفتن منابع آبی شده است. نیتروژن و فسفر مواد مغذی موجود در فاضلاب است [۴]. مواد مغذی عناصری است که برای رشد و تولید مثل گیاهان و جانوران ضروری است. همچنین، گونه‌های آبی برای تهیه مواد غذایی مورد نیاز، وابسته به آب اطراف خود هستند [۵]. فسفات‌ها یکی از اصلی‌ترین مواد بسیاری از کارخانه‌ها و صنایع است که به میزان خیلی زیادی در بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند ساخت کودها، مواد شوینده، نرم‌کننده‌های آب، فرآورده‌های غذایی و نوشیدنی، متالورژی و دیگر فرایندهایی استفاده می‌شوند که پایه اصلی آن‌ها فسفات است [۶]. استفاده بی‌رویه از فسفات به تولید مقادیر زیادی زایدات حاوی فسفات می‌انجامد. زایدات فسفات معمولاً به فاضلاب‌های شهری و صنعتی تخلیه می‌شود و فاضلاب‌های صنعتی و شهری یکی از عمده‌ترین منابع آلاینده محیط‌زیست است. بنا به نوع فاضلاب، همچنین نوع مواد آلاینده موجود در آن‌ها، فاضلاب‌ها باعث ایجاد آلودگی در محیط‌زیست می‌شود [۷].

فسفر در آب‌های سطحی و فاضلاب‌ها از نظر شیمیایی معمولاً به‌شکل فسفات‌های آلی (مانند مواد شوینده) و فسفات‌های معدنی (پلی‌فسفات‌ها و ارتوفسفات‌ها) دیده می‌شود. پلی‌فسفات‌ها و فسفات‌های آلی بعد از هیدرولیز و تجزیه بیولوژیکی به ارتوفسفات‌ها تبدیل می‌شود [۸].

ارتوفیکاسیون منابع آبی یکی از مهم‌ترین مشکلات محیط‌زیستی است که در آب‌های راکد اتفاق می‌افتد. فسفات‌ها از عوامل اصلی ایجاد و کنترل پدیده ارتوفیکاسیون در منابع آبی است. این پدیده به توسعه فراوان گیاهان آبی، رشد جلبک‌ها و اختلال در تعادل ارگانیسم‌های موجود در منابع آبی می‌انجامد. بنابراین، حذف فسفات‌ها از محلول‌های آبی برای پیشگیری از پدیده ارتوفیکاسیون و حفظ کیفیت منابع محدود آب‌های شیرین، به‌ویژه در نواحی نزدیک به مناطق شهری، ضروری است [۹].

در دهه‌های اخیر اغلب از روش‌های بیولوژیکی یا رسوب‌دهی شیمیایی برای حذف فسفات از فاضلاب استفاده می‌شود. این روش‌ها معایبی دارد، از جمله حساس بودن سیستم به شوک‌های آلی و هیدرولیکی، تولید لجن مازاد که نیاز به پردازش و دفن مناسب دارد، نیاز به نیروی متخصص و ماهر، همچنین زمان ماند طولانی برای بهره‌برداری کامل سیستم و

## پارامترهای مورد بررسی

تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه یون فسفات (۵۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه (۳-۱۱)، زمان واکنش (۱۵-۲۰۰ دقیقه) و مقدار جاذب (۲-۱۰ گرم بر لیتر) روی کارایی فرایند حذف بررسی شد.

## اندازه‌گیری فسفر

برای اندازه‌گیری یون فسفر، از روش اسپکتروفتومتری در حداکثر طول موج جذب ۴۷۰ نانومتر و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر ماورای بنفش- مرئی ساخت شرکت هیچ مدل 5000 استفاده شد. برای این منظور ۳۵ میلی‌لیتر نمونه به ۱۰ میلی‌لیتر واکنشگر مولیبدات آمونیم اضافه شد. حجم مواد با آب بدون یون به ۵۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، مقدار جذب در دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده شد. سپس، با استفاده از منحنی استاندارد، غلظت فسفر باقی‌مانده تعیین گردید [۱۳].

## آزمایش‌های جذب

این تحقیق تجربی- کاربردی است که به صورت سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی البرز انجام گرفته است. در این مطالعه، پارامترهای مورد بررسی غلظت اولیه یون فسفات (۱۰-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، pH اولیه (۱۱-۳)، زمان واکنش (۲۰۰-۱۵ دقیقه) و مقدار جاذب (۱۰-۲ گرم بر لیتر) است. روش انجام آزمایش‌ها به این صورت بود که با تغییر یک پارامتر و ثابت‌نگه‌داشتن سایر پارامترها، راندمان جاذب‌های مورد مطالعه بررسی شد. برای مثال، برای تعیین تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف به صورت زیر عمل شد. در بررسی تأثیر زمان تماس، همچنین به دست آوردن زمان تعادل، غلظت مورد نظر فسفر با اضافه کردن دی‌پتاسیم فسفات به آب بدون یون تهیه شد. سپس، ۵۰۰ سی‌سی از محلول‌های مورد نظر به بشرهای یک لیتری انتقال داده شد و pH هر یک از بشرها روی ۵ تنظیم شد. بشرهای مورد نظر روی همزن قرار گرفت و بعد از اضافه کردن ۶ گرم بر لیتر از پوکته معدنی اصلاح شده به هر کدام از بشرها، اختلاط با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. در نهایت، در فواصل زمانی ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ دقیقه نمونه‌برداری انجام و در غلظت باقی‌مانده فلوراید تعیین شد. با ترسیم راندمان حذف فلوراید در مقابل زمان تماس، زمان تعادل، همچنین تأثیر زمان تماس تعیین گردید. سایر پارامترها نیز مشابه زمان تماس بررسی شد.

## یافته‌ها

## خصوصیات خاک‌های مورد بررسی

خصوصیات خاک‌های زرد و قرمز مورد استفاده در فرایند جذب فسفر در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. خصوصیات خاک‌های زرد و قرمز مورد استفاده در فرایند جذب فسفر

خاک زرد	خاک قرمز	پارامتر (%)
۴۲/۱	۴۰/۹۱	کاهش وزن در اثر احتراق
۰/۴۳	۰/۶۱	اکسید آلومینیم
۲/۰۹	۲/۱۲	اکسید سیلیس
۵۳/۱۷	۵۴/۴۵	اکسید کلسیم
۱/۹	۱/۶۳	اکسید فریک
۰/۳	۰/۱۵	تری‌اکسید آرسنیک
	۰/۱۴	تری‌اکسید گوگرد

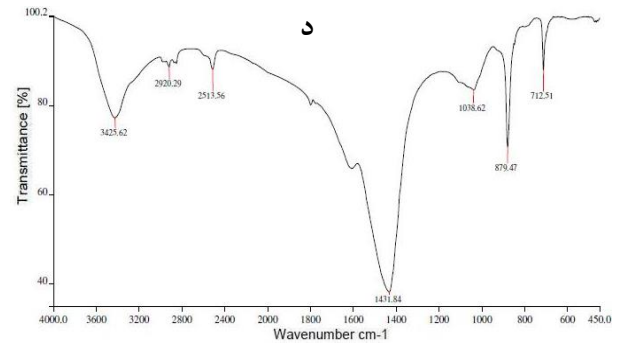
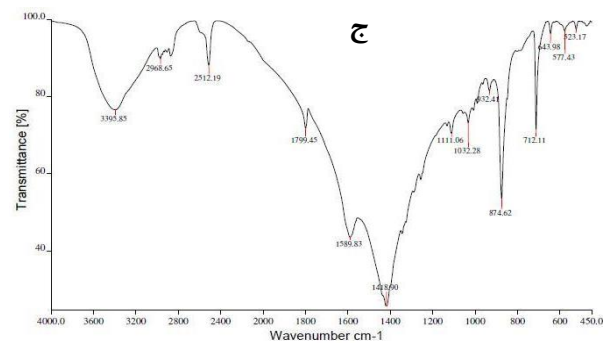
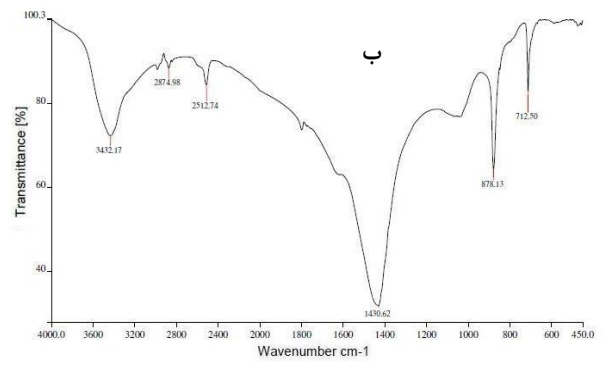
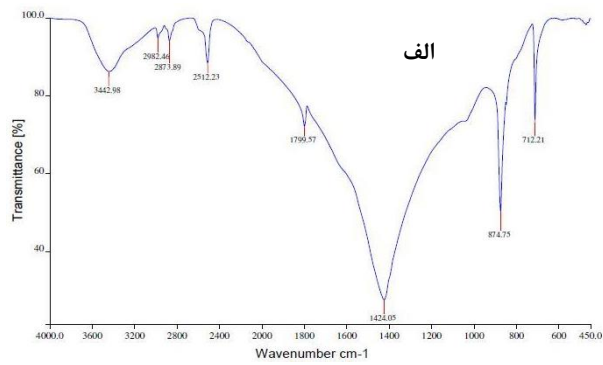
## بررسی گروه‌های عاملی جاذب‌های مورد استفاده

طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه خاک‌های مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۱ و ۲ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، با مقایسه طیف اسپکتروفتومتری جاذب‌های اصلاح‌شده، پیکی در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۱۱/۶۴ برای خاک قرمز اصلاح‌شده، مربوط به پیوند کشسانی C-N است که اصلاح خاک قرمز با EDTA را تأیید می‌کند. کشش نامتقارن گروه‌های  $\text{COO}^-$  ناشی از گروه‌های اسیدی در EDTA برای خاک زرد در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۸۹/۸۳ و  $\text{cm}^{-1}$  ۹۳۲/۴۱ و برای خاک قرمز در  $\text{cm}^{-1}$  ۱۵۹۱/۲۸ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۴۲/۹۶ و  $\text{cm}^{-1}$  ۹۳۲/۱۸ [۱۴] و [۱۵]. ارتعاش کشسانی هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) برای خاک زرد اصلاح‌شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۹۵/۸۵ و برای خاک قرمز اصلاح‌شده در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۷۷/۶۱ مشاهده شد [۱۵]. جذب‌های ضعیف در ناحیه کمتر از  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۵۰ (یا ناحیه اثر انگشت) در خاک‌های زرد و قرمز اصلاح‌شده، ممکن است به ارتعاشات کشسانی C-N و CH-OH مربوط باشد [۱۵].

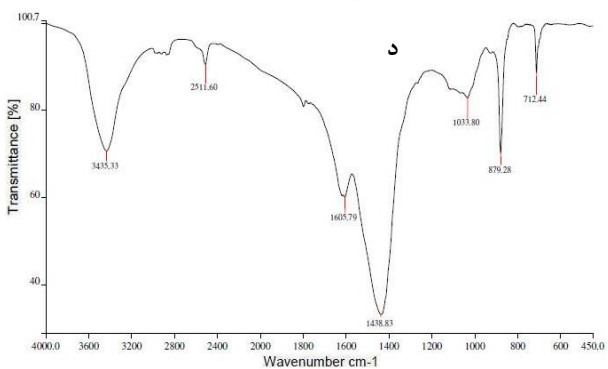
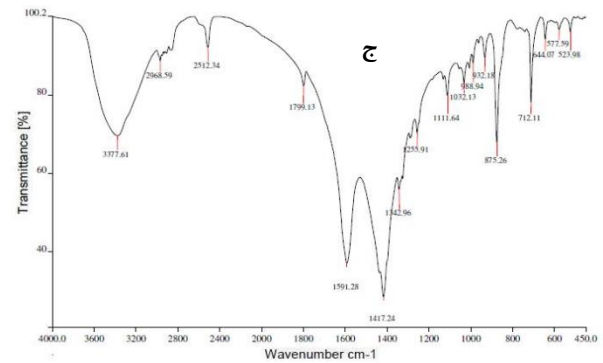
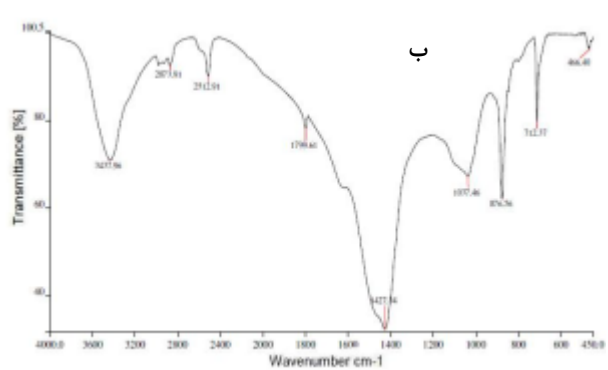
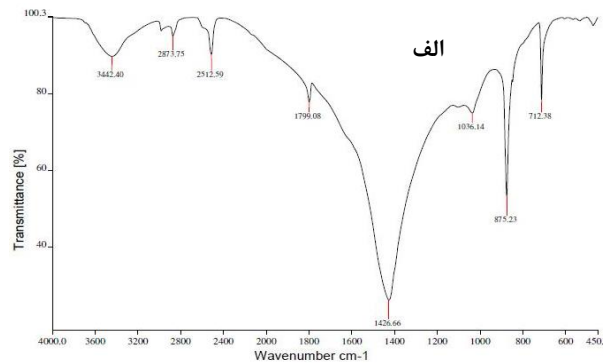
## تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فرایند

نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس راندمان حذف فسفر نیز افزایش می‌یابد. در مورد جاذب خاک زرد خام مشخص شد که راندمان حذف با افزایش زمان تماس به صورت خطی افزایش می‌یابد. در زمان تماس ۱۵ دقیقه و با استفاده از خاک زرد خام، راندمان حذف یون فسفر به‌طور میانگین برابر ۴۲ درصد مشاهده شد و در مدت زمان تماس ۱۵۰ دقیقه میزان حذف میانگین به ۶۷/۴ درصد رسید.

ضرابی و همکاران



شکل ۱. طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریۀ خاک زرد خام قبل از جذب (الف)، خاک زرد خام بعد از جذب (ب)، خاک زرد اصلاح شده قبل از جذب (ج) و خاک زرد اصلاح شده بعد از جذب (د)



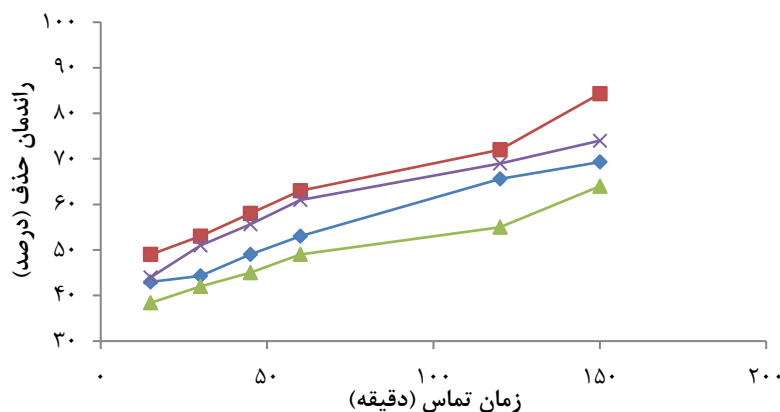
شکل ۲. طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیلیفوریه خاک زرد خام قبل از جذب (الف)، خاک قرمز خام بعد از جذب (ب)، خاک قرمز اصلاح شده قبل از جذب (ج) و خاک قرمز اصلاح شده بعد از جذب (د)

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که افزایش غلظت اولیه فسفر از ۱۰ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در خاک زرد خام باعث افزایش راندمان حذف می‌شود، به طوری که در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف حدود ۵۶/۴ درصد است، اما در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف به ۸۷ درصد افزایش می‌یابد. در خاک زرد اصلاح‌شده با EDTA، افزایش غلظت اولیه فسفر باعث افزایش چشمگیر راندمان حذف شد. با افزایش غلظت از ۱۰ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف یون فسفر از ۵۹ درصد به ۸۹/۶ درصد رسید. در آزمایش جاذب قرمز خام نیز افزایش غلظت از ۱۰ به ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر باعث افزایش راندمان حذف شد. در مورد خاک قرمز اصلاح‌شده با EDTA نیز افزایش غلظت با افزایش راندمان حذف همراه بود، به طوری که در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف یون فسفر به طور میانگین به ۸۰/۳۵ درصد رسید.

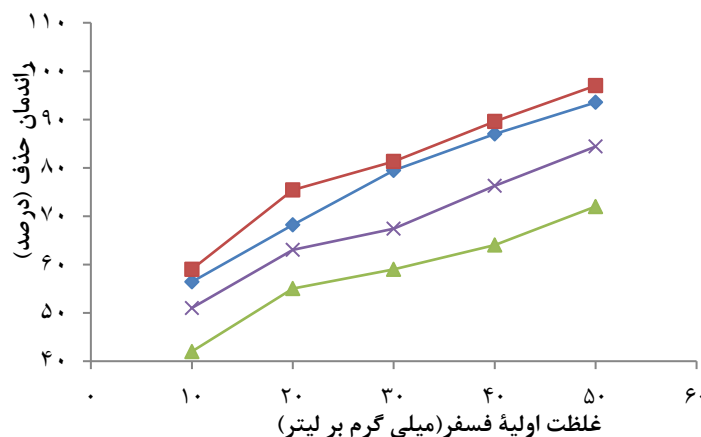
در مورد جاذب خاک زرد اصلاح‌شده با EDTA در مدت زمان تماس بهینه (۸۰ دقیقه) میانگین راندمان حذف در حدود ۶۳ درصد مشاهده شد و در مدت زمان تماس ۱۵۰ دقیقه میانگین میزان حذف به ۷۸ درصد رسید. اما، در مورد جاذب خاک قرمز خام نیز مشخص شد که راندمان حذف در زمان تماس ۶۰ دقیقه برابر با ۴۵ درصد است، اما در مدت زمان تماس ۱۵۰ دقیقه میزان حذف به طور کلی به ۶۰ درصد رسید. راندمان حذف در مورد جاذب خاک قرمز اصلاح‌شده با EDTA در زمان تماس ۱۵ دقیقه به ۴۰ درصد رسید. با افزایش زمان تماس به ۱۵۰ دقیقه، میزان حذف به طور میانگین به ۷۲ درصد رسید.

#### تأثیر غلظت اولیه فسفر بر راندمان حذف فرایند

نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه یون فسفر نشان داد که با افزایش غلظت اولیه این یون، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۳. تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح‌شده (pH=۵)، دوز جاذب ۶ گرم در لیتر، غلظت اولیه فسفر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، خط قرمز = خاک زرد اصلاح‌شده، خط بنفش = خاک قرمز اصلاح‌شده، خط آبی = خاک زرد طبیعی و خط زیتونی = خاک قرمز طبیعی



شکل ۴. تأثیر غلظت اولیه فسفر بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح‌شده (pH=۵)، دوز جاذب ۶ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۶۰ دقیقه، خط قرمز = خاک زرد اصلاح‌شده، خط بنفش = خاک قرمز اصلاح‌شده، خط آبی = خاک زرد طبیعی و خط زیتونی = خاک قرمز طبیعی

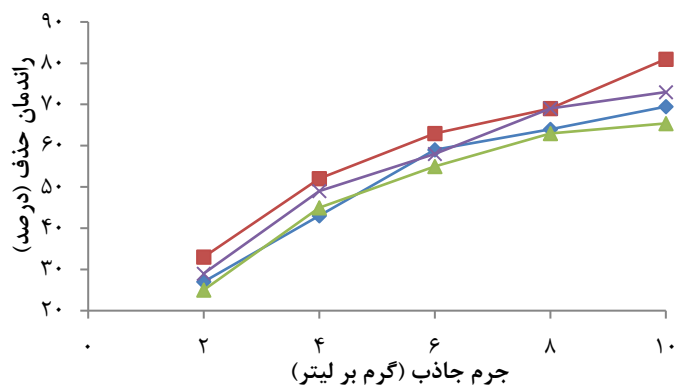
## تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فرایند

یافته‌های حاصل از تأثیر دوز جاذب نشان داد که با افزایش میزان جاذب، کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد. شکل ۵ تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح شده را نشان می‌دهد. در میزان جاذب برابر ۲ گرم بر لیتر راندمان حذف در خاک زرد خام برابر ۲۷ درصد و در خاک زرد اصلاح شده با EDTA ۳۳ درصد مشاهده شد. با افزایش دوز جاذب به ۱۰ گرم بر لیتر، راندمان حذف در خاک زرد خام به ۶۹/۷۴ درصد و در خاک زرد اصلاح شده با EDTA به ۸۱ درصد رسید. در مورد خاک قرمز خام نیز با افزایش دوز جاذب به ۱۰ گرم بر لیتر، راندمان حذف به ۶۵/۴ درصد رسید، اما با افزایش دوز جاذب به ۱۰ گرم بر لیتر، در خاک قرمز

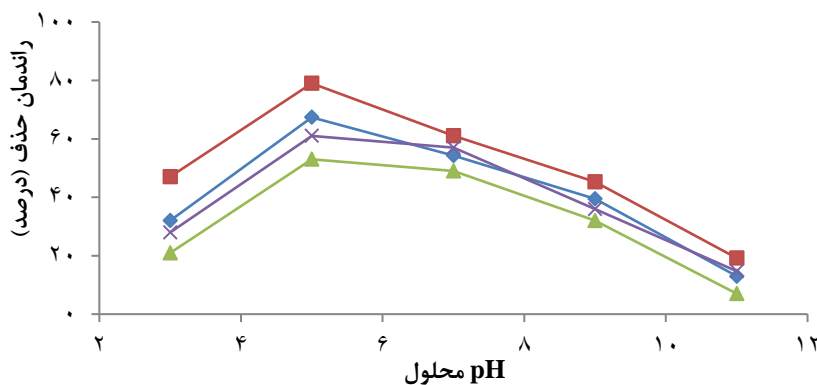
اصلاح شده با EDTA راندمان حذف به ۷۳ درصد رسید.

## تأثیر pH محلول بر راندمان حذف فرایند

شکل ۶ تأثیر pH محلول بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۳ تا ۵، راندمان حذف در خاک زرد خام از ۳۲ درصد به ۶۷/۳۵ درصد و در خاک زرد اصلاح شده از ۴۷ درصد به ۷۹ درصد رسید. برای خاک قرمز خام و اصلاح شده نیز راندمان حذف افزایش یافت و در pH برابر ۵ به ترتیب به ۵۳ و ۶۱ درصد رسید. با افزایش بیشتر pH، راندمان حذف کاهش یافت و این کاهش تا pH برابر با ۱۱ ادامه یافت و به کمترین مقدار خود رسید.



شکل ۵. تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح شده (pH=۵)، غلظت اولیه فسفر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۶۰ دقیقه، خط قرمز = خاک زرد اصلاح شده، خط بنفش = خاک قرمز اصلاح شده، خط آبی = خاک زرد طبیعی و خط زیتونی = خاک قرمز طبیعی)



شکل ۶. تأثیر pH بر راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح شده (دوز جاذب: ۶ گرم بر لیتر، غلظت اولیه فسفر ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۶۰ دقیقه، خط قرمز = خاک زرد اصلاح شده، خط بنفش = خاک قرمز اصلاح شده، خط آبی = خاک زرد طبیعی و خط زیتونی = خاک قرمز طبیعی)

## بحث

به‌طور کلی، ظرفیت جذب و نگهداری رسوبات برای فسفر به خصوصیات آن‌ها بستگی دارد، نظیر محتوای مواد آلی، هیدروکسیدهای فلزی (آلومینیم و آهن)، کربنات کلسیم و میزان رس آن‌ها [۱۶]. مطالعات نشان می‌دهد که محتوای مواد آلی بالا به ظرفیت بیشتر جذب فسفر در خاک می‌انجامد. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، محتوای مواد آلی خاک زرد ۴۲/۱ درصد و در خاک قرمز ۴۰/۹۱ درصد است. نتایج نیز نشان می‌دهد که ظرفیت جذب فسفر در خاک زرد بیشتر از خاک قرمز است. محتوای اکسیدهای فلزی به‌دلیل سطح ویژه و بالای هیدروکسیدها فاکتور اصلی و تعیین‌کننده ظرفیت جذب خاک در نظر گرفته شده است [۱۶]. در مطالعه حاضر، مجموع آلومینیم و آهن در خاک زرد ۲/۳۳ درصد و در خاک قرمز ۲/۲۴ درصد بوده است. این میزان ظرفیت بیشتر جذب فسفر را با خاک‌های زرد تأیید می‌کند. در مطالعه یوانگ و همکاران [۱۶] نیز خاک‌های دارای مواد آلی بالاتر و اکسیدهای فلزی بیشتر دارای ظرفیت جذب بالاتری بود. ملو و همکاران [۱۷] نیز جذب بیشتر فسفر در خاک‌های با محتوای بالاتر اکسیدهای آهن و آلومینیم را مشاهده کردند. جلالی و همکاران [۱۸] نیز محتوای عناصر آهن و آلومینیم را مهم‌ترین فاکتور مؤثر در تعیین ظرفیت جذب فسفر بیان کردند.

یافته‌های تحقیق حاضر نشان داد که افزایش زمان تماس به افزایش راندمان حذف فسفر با استفاده از خاک زرد و قرمز خام و اصلاح‌شده می‌انجامد. افزایش جذب فسفر به‌صورت دومرحله‌ای مشاهده شد، به‌طوری که نخست و تا زمان ۶۰ دقیقه جذب سریع اتفاق افتاد. سپس، جذب با سرعت کمتری تا زمان ۱۵۰ دقیقه ادامه یافت. بیشترین میزان جذب در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به‌دست آمد. این میزان در خاک زرد خام و اصلاح‌شده به‌ترتیب برابر با ۶۹/۳ و ۸۴/۳ درصد و در خاک قرمز خام و اصلاح‌شده به‌ترتیب برابر با ۶۴ و ۷۴ درصد بود. در مطالعه وانگ و همکاران [۱۶] نتایج مشابهی به‌دست آمد. آن‌ها جذب فسفر روی رسوبات مخزن سه گلوگاه (چین) و ارتباط آن با ترکیب رسوبات را بررسی کردند. در مطالعه آن‌ها جذب سریع فسفر در زمان تماس اولیه تا حدود ۶۰ دقیقه و پس از آن تا زمان تماس ۴۸ ساعت با سرعت کندتری گزارش شده است. در مطالعه محرمی و همکاران [۱۹] برای جذب فسفر روی بنتونیت، کائولینیت، کلسیت و زئولیت نیز نتایج مشابهی گزارش شد. بیشترین راندمان جذب فسفر روی ماسه کوارتزی، آنتراسیت و سنگ رسی نیز در مدت زمان تماس کمتر از دو ساعت گزارش شده است [۲۰]. نتایج نشان داد که راندمان

جاذب‌های اصلاح شده به نسبت بیش از جاذب‌های خام است. این امر به‌دلیل آن است که اصلاح خاک‌های خام باعث کاهش زمان اشباع و به‌دنبال آن باعث افزایش راندمان حذف خواهد شد [۱۴]. در مطالعه وانگ و همکاران [۲۱] روی جذب فسفر با استفاده از رسوبات مختلف مشخص شد که رسوبات وتلند، رسوبات مصب رود و رسوبات دریایی ظرفیت جذب بیشتری نسبت به رسوبات نهرها و دریاچه‌ها دارد. روت و همکاران [۲۲] راندمان خاک قرمز را جاذب طبیعی در حذف فسفات از فاضلاب بررسی کردند. در مطالعه آن‌ها، راندمان حذف فسفات از فاضلاب سنتتیک با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه به ۹۶/۴۷ درصد رسید.

مطالعه جذب فسفر روی رسوبات دریایی، دریاچه، مصب رودخانه و رسوبات وتلند نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فسفر میزان جذب فسفر به‌آرامی افزایش پیدا می‌کند و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۳ میلی‌مول بر لیتر، این افزایش به‌صورت تصاعدی مشاهده شد. نتیجه این مطالعه جذب فسفر با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد [۲۱]. نتایج به‌دست‌آمده با ظرفیت جذب (یا ظرفیت بافری) فاز جامد مورد مطالعه و زمان تماس با محلول مرتبط است [۲۳]. جذب فسفر در خاک فرایندی چندمرحله‌ای در نظر گرفته می‌شود که حداقل شامل یک مرحله جذب سریع اولیه و سپس مرحله جذب کند است. فرایند جذب فسفر به جذب شیمیایی و جذب فیزیکی تقسیم می‌شود. زمانی که غلظت فسفر افزوده‌شده نسبتاً پایین است، جذب شیمیایی فرایند غالب جذب است. فسفات‌ها با دیگر مواد آمورف نظیر آهن و آلومینیم آمورف و کاتیون‌های پایه در ذرات رس برهم‌کنش‌های شیمیایی دارد. این روند به افزایش سریع مقدار جذب می‌انجامد. تبادل یون و تبادل لیگاند به‌احتمال زیاد دو سازوکار غالب مرتبط با سرعت بالای جذب در اوایل فرایند است. زمانی که غلظت فسفر افزایش می‌یابد، جذب شیمیایی به‌آرامی به حالت اشباع می‌رسد و فسفر با سرعت کمتری از طریق فرایندهای فیزیکی - شیمیایی و جذب فیزیکی جذب می‌شود [۲۳]. بنابراین، جذب سریع اولیه در غلظت فسفر اولیه کمتر از ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به پدیده‌های یادشده مرتبط است. ژوو و همکاران [۲۴] نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند.

افزایش دوز جاذب باعث افزایش راندمان حذف فسفر می‌شود. میزان حذف در مورد خاک‌های اصلاح شده به نسبت بیشتر از خاک‌های خام مشاهده شد. افزایش غلظت آلاینده در محیط آبی گرادبان غلظت از سمت محلول به سمت جاذب را افزایش می‌دهد. این امر باعث افزایش حذف فرایند می‌شود. در پژوهش حاضر نیز افزایش غلظت اولیه فسفر باعث افزایش

این امر باعث برقراری پیوند قوی با جاذب می‌شود و به این ترتیب راندمان حذف در این محدوده از pH (در این مطالعه pH برابر ۵) به حداکثر خود می‌رسد. در مطالعه حاضر با افزایش pH از ۶ تا ۱۰، راندمان حذف کاهش یافت. دلیل این امر وجود یون‌های فسفات، همچنین غلبه شدن یون‌های منفی هیدروکسیل است که با یون‌های فسفر رقابت می‌کند و بر جاذب جذب می‌شود. همین امر باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. در مطالعه حاضر بهترین راندمان حذف در pH برابر ۵ است. این راندمان برای خاک زرد خام ۶۷/۳۵ درصد، برای خاک زرد اصلاح شده با EDTA ۷۹ درصد، برای خاک قرمز خام ۵۳ درصد و برای خاک قرمز اصلاح شده با EDTA ۶۱ درصد است.

در اغلب مطالعات، در محدوده pH ۵ تا ۷ حداکثر حذف فسفر گزارش شده است [۱۴ و ۱۵]. جذب فسفر بر جاذب‌ها با بار سطحی و حالت پروتونه شدن فسفر در محلول تعیین می‌شود. مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که جذب فسفر با pH تغییر می‌کند. در اغلب سیستم‌ها جذب آنیون‌ها نظیر فسفات با افزایش pH کاهش می‌یابد و بار سطحی بیشتر منفی می‌شود. این امر به دفع گونه‌های فسفر یونی از سطح جاذب می‌انجامد [۲۴].

در مطالعه ژوو و همکاران [۲۴] درباره جذب فسفر روی رسوبات طبیعی نیز بیشترین جذب فسفر روی رسوبات در دامنه pH برابر با ۲-۳ تا ۶-۸ مشاهده شد. در مطالعه آن‌ها نیز مشخص شد که خارج از این دامنه pH، میزان جذب فسفر کاهش می‌یابد.

در pH‌های اسیدی که سطح جاذب به صورت مثبت باردار می‌شود، با یون هیدروژن برای به دام انداختن فسفر فعال محلول رقابت می‌کند، اما در این دامنه pH، یون هیدروژن به دلیل غلظت آزاد بالا در محلول ممکن است توانایی بیشتری نسبت به سطح به به دام انداختن فسفر فعال محلول داشته باشد. از سوی دیگر، در pH‌های خیلی قلیایی، هیدروکسیل با غلظت آزاد بالای خود برای جذب شدن روی سطح خاک، بر فسفر فعال محلول غلبه خواهد کرد. بنابراین، فقط در محدوده pH ذکر شده سطح خاک با  $H^+$  برای جذب فسفر فعال محلول رقابت می‌کند و فسفر فعال محلول توانایی بیشتری برای جذب روی سطح خاک نسبت به هیدروکسیل خواهد داشت [۲۴]. مطالعه جذب فسفر روی خاک‌های آهکی ایران نیز نشان داد که با افزایش pH از ۲ تا ۹، میزان جذب فسفر کاهش می‌یابد و بالاترین میزان جذب در pH‌های ۶ و ۷ مشاهده شد. در pH‌های بالاتر از ۷ نیز میزان جذب فسفر کاهش می‌یابد. در این مطالعه

حذف فسفر شد. میزان حذف در مورد خاک‌های اصلاح شده به نسبت بیشتر از خاک‌های خام مشاهده شد. محرمی و جلالی [۱۹] نیز افزایش راندمان جذب فسفر با افزایش دوز جاذب را گزارش کردند، به طوری که بالاترین راندمان جذب فسفر برای بنتونیت، کائولینیت و زئولیت به ترتیب برابر با ۴۶، ۳۶ و ۳۲ درصد بود. این راندمان در دوز برابر با ۳ گرم بر لیتر به دست آمد و در مقادیر بالاتر از این دوز، افزایش قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. راندمان جذب فسفر در کلسیت برابر با ۹۰ درصد در مقدار دوز ۲/۵ گرم بر لیتر گزارش شد.

دلیل افزایش راندمان حذف با افزایش میزان جاذب را می‌توان به افزایش سطح جاذب، همچنین به افزایش منافذ داخلی جاذب با افزایش دوز جاذب نسبت داد [۲۵]. یو و همکاران [۲۶] اثر ترکیب زغال زیستی اصلاح شده با اکسید منگنز بر حذف آرسنیک در خاک قرمز را بررسی کردند. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش غلظت آرسنیک، راندمان حذف آرسنیک در خاک قرمز، خاک قرمز- زغال زیستی و خاک قرمز- زغال زیستی اصلاح شده با اکسید منگنز افزایش یافت.

pH محلول از جمله پارامترهای مهم در فرایند حذف آلاینده‌های محیط زیستی با استفاده از فرایند حذف است. pH محلول از یک طرف گونه‌های یونی آلاینده مورد نظر را تحت تأثیر قرار می‌دهد و از طرف دیگر با بمباران سطح جاذب یون‌های هیدروژن و هیدروکسیل باعث تغییر بار سطحی جاذب می‌گردد. به این ترتیب فرایند حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲، ۲۵ و ۲۷]. در مورد فسفر نیز می‌توان همین حالت را در نظر گرفت. در مرحله نخست، در محیط‌های اسیدی سطح جاذب پوشیده از یون‌های مثبت هیدروژن است و در محیط‌های قلیایی سطح جاذب با یون‌های منفی هیدروکسیل اشباع می‌شود. مرحله دوم مربوط به تأثیر pH محلول بر گونه‌های فسفر در محیط‌های اسیدی و قلیایی است. در محیط‌های اسیدی (pH برابر ۴ و پایین‌تر)، گونه‌های غالب فسفر شامل اسید فسفریک و دی‌هیدروژن فسفات است که به طور ضعیفی بر سطح جاذب متصل می‌شود. در محیط‌های قلیایی (pH بالاتر از ۸) نیز گونه‌های غالب فسفر یون‌های فسفات است. در محیط‌های خنثی (pH برابر ۵ تا ۸) نیز گونه غالب یون هیدروژن فسفات است که بر جاذب جذب می‌شود [۱۰ و ۱۱].

در مطالعه حاضر مشخص شد که با افزایش pH محلول از ۲ تا ۶ راندمان حذف افزایش می‌یابد. دلیل این امر آن است که در محیط‌های اسیدی (pH=۲) گونه‌های اسید فسفریک غالب است، که باعث کاهش کارایی فرایند حذف می‌شود. با افزایش pH تا حدود ۵-۷ یون هیدروژن فسفات غالب می‌شود.



راندمان حذف کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان داد که خاک‌های زرد و قرمز مورد مطالعه با داشتن راندمان حذف حدود ۷۸ در صد برای فسفر، جذب مورد قبولی برای حذف فسفر از محیط‌های آبی مورد مطالعه است. به‌منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر در این خصوص، پیشنهاد می‌شود در مطالعات بعدی در این زمینه اثر پارامترهایی نظیر دما، واجذب فسفر، راندمان فرایند در جریان پیوسته و هدایت الکتریکی نیز بررسی شود.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی البرز به‌دلیل حمایت مالی از این طرح تشکر و قدردانی می‌کنند.

#### References

- [1] Zhang J, Shen Z, Shan W, Chen Z, Mei Z, Lei Y, et al. Adsorption behavior of phosphate on lanthanum (III) doped mesoporous silicates material. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2010; 22(4): 507-11.
- [2] Yan LG, Xu YY, Yu HQ, Xin XD, Wei Q, Du B. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*, 2010; 179(1-3): 244-50.
- [3] Kawasaki N, Ogata F, Tominaga H. Selective adsorption behavior of phosphate onto aluminum hydroxide gel. *Journal of Hazardous Materials*, 2010; 181(1-3): 574-9.
- [4] Castaldi P, Silvetti M, Garau G, Deiana S. Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, 2010; 182(1-3): 266-72.
- [5] Akar ST, Tosun I, Ozcan A, Gedikbey T. Phosphate removal potential of the adsorbent material prepared from thermal decomposition of alunite ore-KCl mixture in environmental cleanup. *Desalination*, 2010; 260(1-3): 107-13.
- [6] Yu Y, Wu R, Clark M. Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010; 350(2): 538-43.
- [7] Kavaklı PA, Kavaklı C, Güven O. Preparation of quaternized dimethylaminoethylmethacrylate grafted nonwoven fabric for the removal of phosphate. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010; 79(3): 233-7.
- [8] Wang WY, Yue QY, Xu X, Gao BY, Zhang J, Li Q, et al. Optimized conditions in preparation of giant reed quaternary amino anion exchanger for phosphate removal. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 157(1): 161-7.
- [9] Monclús H, Sipma J, Ferrero G, Rodriguez-Roda I, Comas J. Biological nutrient removal in an MBR treating municipal wastewater with special focus on biological phosphorus removal. *Bioresource Technology*, 2010; 101(11): 3984-91.

نیز دلیل کاهش جذب فسفر در pHهای قلیایی باردارشدن سطح خاک با بارهای منفی و کاهش جذب یون‌های منفی نظیر فسفر ذکر شده است [۱۸].

#### نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب فسفر روی خاک زرد خام و اصلاح شده و خاک قرمز خام و اصلاح شده افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، بیشترین میزان جذب در زمان تماس ۱۵۰ دقیقه حاصل شد. افزایش غلظت اولیه فسفر در محدوده این مطالعه، افزایش میزان جذب فسفر را در پی داشت و حداکثر راندمان حذف فسفر مربوط به غلظت اولیه فسفر برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. افزایش دوز جاذب نیز به افزایش راندمان جذب فسفر از محلول انجامید. نتایج بررسی اثر pH نیز نشان داد که بیشترین راندمان حذف فسفر در محدوده pH برابر با ۵-۷ است. در خارج از این دامنه pH

- [10] Tang Z, Zhang W, Chen Y. Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in Chinese soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 166(2-3): 1351-6.
- [11] Xu K, Deng T, Liu J, Peng W. Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 2010; 89(12): 3668-74.
- [12] Liu T, Wu K, Zeng L. Removal of phosphorus by a composite metal oxide adsorbent derived from manganese ore tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 2012; 217-218.
- [13] A.P.H.A. Standard methods for the examination of water and wastewater. 16th ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005.
- [14] Hodgson SNB, Shen X, Sale FR. Preparation of alkaline earth carbonates and oxides by the EDTA-gel process. *Journal of Materials Science*, 2000; 35(21): 5275-82.
- [15] Zhao YE, Cai CY, Luo YY, He ZH. FTIR spectra of the M(EDTA) n-complexes in the process of sol-gel technique. *Journal of Superconductivity*, 2004; 17(3): 383-7.
- [16] Wang Y, Shen Z, Niu J, Liu R. Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 162(1): 92-8.
- [17] Melo VF, Uchôa SCP, Senwo ZN, Amorim RJP. Phosphorus adsorption of some Brazilian soils in relations to selected soil properties. *Open Journal of Soil Science*, 2015; 5(05): 101.
- [18] Jalali M, Matin NH. Sorption of phosphorus in calcareous paddy soils of Iran: effects of soil/solution ratio and pH. *Environmental Earth Sciences*, 2015; 3(5): 2047-59.
- [19] Moharami S, Jalali M. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 2013; 223(0): 328-39.
- [20] Jiang C, Jia L, Zhang B, He Y, Kirumba G. Comparison of quartz sand, anthracite, shale and biological ceramsite for adsorptive removal of phosphorus from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 2014; 26(2): 466-77.
- [21] Wang Q, Li Y. Phosphorus adsorption and desorption

- behavior on sediments of different origins. *J Soils Sediments*, 2010; 10(6): 1159-73.
- [22] Rout PR, Bhunia P, Dash RR. A mechanistic approach to evaluate the effectiveness of red soil as a natural adsorbent for phosphate removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 2015; 54(2): 358-73.
- [23] Wang L, Liang T. Effects of exogenous rare earth elements on phosphorus adsorption and desorption in different types of soils. *Chemosphere*, 2014; 103(0): 148-55.
- [24] Zhou A, Tang H, Wang D. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research*, 2005; 39(7): 1245-54.
- [25] Zamparas M, Gianni A, Stathi P, Deligiannakis Y, Zacharias I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, 2012; 62: 101-6.
- [26] Yu Z, Zhou L, Huang Y, Song Z, Qiu W. Effects of a manganese oxide-modified biochar composite on adsorption of arsenic in red soil. *Journal of Environmental Management*, 2015; 163: 155-62.
- [27] Xiong J, Qin Y, Islam E, Yue M, Wang W. Phosphate removal from solution using powdered freshwater mussel shells. *Desalination*, 2011; 276(1): 317-21.