

Analytical Survey of the Kinetics and Thermodynamics of Phosphate Adsorption From Aqueous Solutions using Bone Charcoal

Ghanian M. T.¹ PhD, Tahghighi Haji Alizadeh M.² MSc, Ghanizadeh G.^{3*} PhD, Ehrampoush M. H.¹ PhD

¹ Department of Environmental Health Engineering, School of health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

² Department of Environmental Health Engineering, International Branch of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

³ Health Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Aims: Phosphorous (P) is one of the military wastewater pollutants which has a key role in water resource eutrophication. The aim of this study was to analyze the kinetics and thermodynamics of the P adsorption by using bone charcoal (BC).

Methods: BC was prepared in 400 °C and 2 h and pulverized via ASTM standard sieves in the range of 35-100 mesh. The structure of BC was analyzed using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The concentration of P was analyzed by spectrophotometer methods. Analysis of data was performed with pseudo first -order and pseudo second -order kinetic models, Langmuir, Freundlich, Elovich and Dubinin-Radushkovich (D-R) models.

Results: The main component of BC is calcium hydroxyl apatite. The adsorption of P for the preliminary concentrations of 10 and 20 mg/l complies with the pseudo first- order kinetic model but for 50 and 100 mg/l complies with the pseudo second-order kinetic model. The energy of the adsorption reaction is 6.24 J/mol°K which implies physical sorption. Based on the Langmuir model the adsorption capacity is 13.2 mg/g.

Conclusion: Based on the BC adsorption capacity for P removal, it can be said that this absorbent could be utilized for the elimination of phosphorous and similar pollutants from water and wastewater.

Keywords: Phosphate, Adsorption, Bone Charcoal, Kinetic and Thermodynamic of Adsorption

بررسی تحلیلی سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفات از محلول‌های آبی با خاکستر استخوان

محمدتقی قانعیان^۱ PhD، محمد تحقیقی حاج علی زاده^۲ MSc، قادر غنی زاده^۳ PhD

محمدحسن احرام پوش^۱ PhD

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، پردیس بین الملل دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
^۳ مرکز تحقیقات بهداشت نظامی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

چکیده

اهداف: سفر یکی از آلاینده‌های فاضلاب‌های صنایع نظامی نقش کلیدی در اتریفیکاسیون منابع آب دارد. هدف مطالعه تحلیل سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر با استفاده از خاکستر استخوان می‌باشد.

روش‌ها: خاکستر استخوان در دمای 40°C و زمان ۲ ساعت تهیه و با الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۱۰۰-۳۵ مش دانه‌بندی شد. مشخصات ساختاری جاذب با تکنیک تفرق پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی و غلظت فسفر در نمونه‌ها با روش نور سنجی تعیین شد. نتایج با مدل‌های سینتیکی درجه اول، درجه دوم کاذب، مدل Elovich، مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و داینین-رادوشکوویچ تحلیل شد.

یافته‌ها: ترکیب غالب خاکستر استخوان هیدروکسی آپاتیت کلسیم است. جذب فسفر در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر از سنتیک درجه اول و در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از سنتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. انرژی واکنش جذب معادل $6/24 \text{ J/mol}^{\circ}\text{K}$ تعیین شده که نشان دهنده جذب فیزیکی است. ظرفیت جذب بر اساس مدل لانگمویر معادل $13/2$ میلی گرم بر گرم تعیین شد.

نتیجه‌گیری: با توجه به ظرفیت جذب خاکستر استخوان در حذف فسفر، می‌توان از این جاذب جهت حذف فسفر و آلاینده‌های مشابه از آب و فاضلاب استفاده نمود.

کلیدواژه‌ها: فسفات، جذب، خاکستر استخوان، سینتیک و ترمودینامیک جذب

مقدمه

با توجه به استفاده روزافزون از منابع آب و کاهش کمیت و کیفیت این منابع، استفاده و به‌کارگیری منابع تجدید پذیر آب یکی از جدی‌ترین بحث‌های توسعه منابع آب است. استفاده مجدد آب‌ها و حتی فاضلاب جهت مصارف غیر شرب نظیر آبیاری زمین‌های کشاورزی و احیاء اکوسیستم‌های آبی یکی از راهکارهای عملیاتی جهت کاهش میزان استفاده از آب‌های شیرین می‌باشد. وجود عناصری نظیر نیتروژن و فسفر موسوم به عناصر مغذی حتی در مقادیر حدود ۱ ppm باعث بروز پدیده اتریفیکاسیون و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی می‌شود. به همین منظور کنترل میزان فسفر در منابع آب و پساب‌های دفعی به محیط یکی از اهداف اصلی مسئولین محیط‌زیست می‌باشد. فسفر در صنایع مختلف نظیر صنایع نظامی کاربرد دارد. نخستین بمب‌های فسفوری در سال ۱۹۱۶ توسط انگلیس تولید شد. این بمب در جنگ جهانی دوم توسط نظامیان آمریکایی و نیروهای کشورهای مشترک المنافع انگلیسی و نیز ژاپن به کار گرفته شد [۱]. ارتش آمریکا در نوامبر ۲۰۰۴ در فلوجه عراق نیز از بمب‌های حاوی فسفر سفید استفاده کرد. یکی دیگر از موارد استفاده فسفر در صنایع نظامی استفاده در فشنگ‌های رسام و فشنگ‌های منور می‌باشد. با توجه به گستردگی استفاده از فسفر در صنایع نظامی حضور آن در فاضلاب کارخانجات نظامی همانند سایر صنایع امری بدیهی می‌باشد. به همین دلیل حذف فسفر از فاضلاب صنایع نظامی از دیرباز مورد توجه متخصصین محیط زیست قرار گرفته است و سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) در اکثر رهنمودهای منتشره حذف عناصر مغذی نظیر فسفر را از فاضلاب صنایع نظامی مورد تاکید قرار داده است [۲، ۳]. فسفر در فاضلاب به صورت ارتو فسفات، پلی فسفات و فسفر آلی یافت می‌شود [۴، ۵]. میزان فسفر فاضلاب‌های شهری در حدود ۴ تا ۱۵ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است اما مقدار آن در فاضلاب‌های صنعتی با توجه به شرایط مختلف متفاوت است [۶]. فسفر در محیط‌های آبی اغلب به صورت ارتو فسفات یافت می‌شود [۷]. روش‌های مختلفی برای حذف فسفر استفاده شده که شامل روش‌های شیمیایی، بیولوژیکی، جذب و یا تلفیقی از این دو فرآیند است. روش‌های بیولوژیکی و شیمیایی حذف فسفر و استفاده از رسوب‌دهنده‌هایی نظیر آلوم، کلرور فریک و آهنک به دلیل مشکلات راهبری، حساسیت بیش‌ازحد سیستم، افزایش میزان جامدات محلول فاضلاب‌ها و همچنین هزینه‌های نسبتاً بالا امروزه کمتر مورد توجه قرار می‌گیرند. گسترش صنایع، بهبود قوانین و استانداردهای دفع فاضلاب‌ها تصفیه کامل‌تر فاضلاب را اجتناب‌ناپذیر کرده است. فرآیند جذب یکی از روش‌های نسبتاً ارزان و با کاربری آسان می‌باشد که بر اساس میزان تمایل بین ماده محلول و ماده جاذب تعریف می‌شود، این تمایل به میزان کشش سطحی بین موکول‌های سطح ماده محلول و جاذب بستگی دارد [۸]. هر چند پژوهشگران جاذب‌های زیادی نظیر لجن فاضلاب

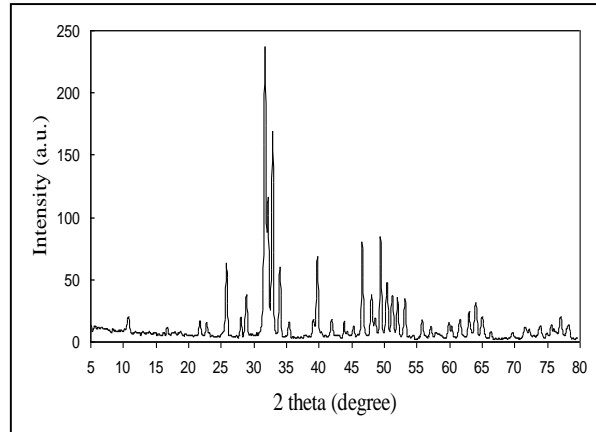
حاوی آلوم، خاکستر فرار و خاک رس را جهت حذف فسفات از آب مورد بررسی قرار داده‌اند اما هرکدام از این جاذب‌ها با محدودیت‌هایی نظیر دسترسی راحت و هزینه بالا مواجه هستند [۵، ۸-۱۰]. استخوان از جمله زائداتی است که به میزان زیاد در جوامع تولید می‌شود به همین منظور مسئله بازیافت و استفاده بهینه از آن در این سال‌ها مورد توجه کارشناسان محیط‌زیست قرار گرفته است [۱۱]. خاکستر استخوان به‌عنوان جاذبی طبیعی، ارزان و در دسترس جهت حذف فلئوژن، متیلن بلو، سرب و رنگ‌های نساجی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱-۱۴]. تعیین نوع و مکانیسم واکنش، تحلیل سینتیک و ترمودینامیک جذب آلاینده‌ها یکی از موارد اساسی جهت تحلیل و بررسی فرآیند جذب می‌باشد تا بتوان با محاسبه انرژی واکنش جذب ماهیت فرآیند و احتمال تغییر شکل آلاینده را در جاذب پیش‌بینی کرد [۱۵]. مدل‌های جذب متعددی برای بررسی جذب آلاینده‌ها استفاده می‌گردد که شامل مدل جذب لانگمویر، فروندلیچ، Elovich و داینین و رادوشکوویچ می‌باشد. برخی از این مدل‌ها نظیر دو مدل اول که دارای دو متغیر هستند نمی‌توانند در تحلیل سینتیک و تعیین نوع واکنش جذب انجام شده استفاده شوند از طرفی با توجه به محدودیت در متغیرهای موجود، این مدل‌ها توانایی پیشگویی و تعیین نوع سینتیک انجام شده در جذب را ندارند به همین دلیل پژوهشگران در سال‌های اخیر از مدل‌های روزآمدتر جهت بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب برای تعیین نوع واکنش جذب و انرژی جذب استفاده می‌کنند که در این میان می‌توان به مدل درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و مدل Elovich اشاره نمود. در این میان به دلیل محدودیت سایر مدل‌ها، مدل داینین-رادوشکوویچ جهت تعیین میزان انرژی واکنش، تعیین نوع واکنش و ترمودینامیک جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴-۱۶]. بر این اساس به‌منظور توسعه اطلاعات حذف فسفر از محیط‌های آبی این تحقیق باهدف بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر بر روی ذرات خاکستر استخوان انجام شد.

روش‌ها

این مطالعه به‌صورت تجربی و با استفاده از راکتورهای ناپیوسته انجام گرفت. برای تهیه محلول حاوی فسفر از پودر پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات (KH_2PO_4) شرکت مرک آلمان استفاده شد. ابتدا محلول مادر ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسفات تهیه و سپس غلظت‌های مورد نیاز با استفاده از رقیق‌سازی محلول فوق تهیه گردید. سنجش میزان فسفر موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش رنگ سنجی در طول موج ۶۹۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل ۱۰۱۱ - CECIL) انجام شد [۱۷]. خاکستر استخوان در شرایط آزمایشگاهی و با استفاده از کوره الکتریکی در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تهیه شد. پس از خرد کردن نمونه‌های استخوان توسط آسیاب برقی، دانه‌بندی به‌وسیله



شکل ۲. تصویر SEM خاکستر استخوان با بزرگنمایی



شکل ۱. طیف XRD خاکستر استخوان

نتایج

نتایج آنالیز ساختار خاکستر استخوان که با استفاده از تکنیک پراکنش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد در شکل ۱ و ۲ ارائه شده است. بررسی پیک‌های حاصله از پراکنش پرتو ایکس و تطابق آن با کارت‌های استاندارد نشان داد که ساختار خاکستر استخوان اغلب از هیدروکسی آپاتیت کلسیم ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) تشکیل شده است و این ترکیب حدوداً ۷۵ درصد ساختار جاذب را تشکیل می‌دهد. تحلیل نتایج حاصله از جذب/وا جذب گاز ازت با استفاده از مدل جذب BET و نسخه پنجم نرم‌افزار Belsorb نشان داد که سطح ویژه هر گرم از جاذب مورد استفاده معادل ۱۳۸ مترمربع است. تصویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۲) نیز نشان می‌دهد که سطح جاذب تخلخل بالا، اندازه خلل و فرج بزرگ (در حدود ۱۵-۲۰ میکرومتر) و ساختار غیر کریستالی دارد. حجم خلل و فرج موجود در ساختار جاذب با استفاده از تکنیک BJH بررسی و معادل ۰/۳۶ سانتی‌متر مکعب در هر گرم تعیین شد.

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم جذب در غلظت‌های اولیه متفاوت و زمان ماند ۴۸ ساعت نشان داد که جذب فسفر در سطح خاکستر استخوان از ایزوترم جذب فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۸۷ تبعیت می‌کند (شکل ۳ و ۴) که مقدار پارامتر K_f و n به ترتیب معادل ۰/۰۹ لیتر بر گرم و ۰/۹۲ می‌باشد. تحلیل نتایج روند جذب فسفر در سطح خاکستر استخوان با استفاده از مدل‌های سینتیک درجه اول، درجه دوم کاذب و مدل Elovich در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود بر اساس ضریب همبستگی تعیین شده جذب فسفر در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با سینتیک درجه یک کاذب و در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با سینتیک درجه دو کاذب مطابقت دارد. از آنجائی که در بررسی مدل‌های سینتیک علاوه بر بررسی ضریب R^2 تعیین میزان تطابق ظرفیت جذب تئوریک با میزان عملی آن؛ یکی از فاکتورهای مهم می‌باشد. این مقادیر و ثابت‌های سرعت واکنش درجه یک و درجه دو کاذب (K_1 و K_2) با استفاده از محاسبات مربوطه و شیب خط معادلات مربوطه تعیین گردید (جدول

الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۱۰۰-۳۵ مش انجام شد تا قطر ذرات خاکستر استخوان در محدوده مورد نظر (۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌متر) تهیه شود. جهت تعیین خصوصیات ظاهری و تعیین ترکیب غالب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت فیلیپس و تکنیک تفرق پرتو ایکس (XRD) و جهت تعیین سطح ویژه از آزمایش جذب/وا جذب گاز ازت و ایزوترم جذب BET استفاده شد [۱۸]. جهت بررسی سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر در خاکستر استخوان، محلول فسفر با غلظت‌های اولیه (۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و pH ۶/۲ استفاده شد. برای تعیین میزان فسفات جذب‌شده بر روی جاذب (mg فسفات در هر g جاذب) از معادله موازنه جرمی بر اساس معادله (۱) استفاده شد [۱۵].

معادله (۱)
$$q_e = ((C_0 - C_e) \times V/m)$$
 در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب برابر با غلظت اولیه و نهایی فسفات در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، V : حجم محلول (L) و m : جرم جاذب (g) می‌باشند.

برای تعیین شدت جذب آلاینده و میزان جذب آلاینده - ظرفیت جذب جاذب - از مدل‌های خطی معادلات ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ (معادلات ۲ و ۳) استفاده شد [۱۹].

معادله (۲)
$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + 1/n \text{Log}C_e$$

معادله (۳)
$$1/q_e = (1/bQ_{\text{max}}) \times (1/C_e) + 1/Q_{\text{max}}$$

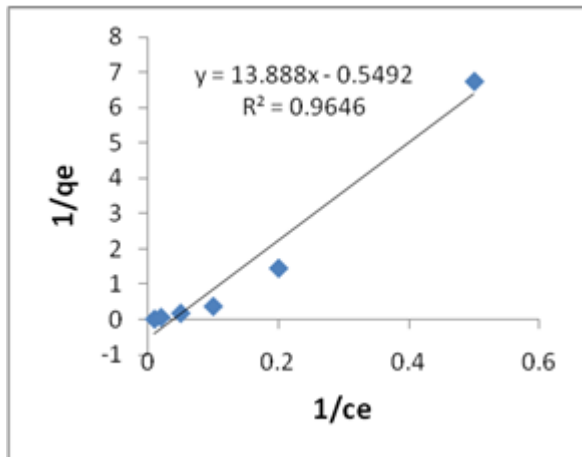
برای تعیین سینتیک واکنش داده‌های حاصل از جذب از معادلات درجه یک و درجه دو کاذب و مدل Elovich (معادلات ۴-۶) استفاده شد. تعیین نوع واکنش جذب فسفات بر روی خاکستر استخوان با استفاده از معادله جذب دابینین-رادوشکوویچ (D-R) مطابق معادله (۷) انجام شد. این مدل برخلاف مدل‌های جذب دیگر قادر به تعیین انرژی و نوع واکنش فرآیند جذب می‌باشد [۲۰].

معادله (۴)
$$\text{Ln}(q_e - qt) = \text{Ln} q_e - K_1 t$$

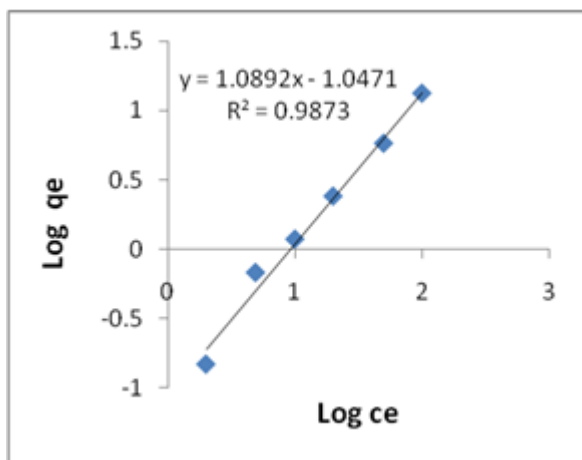
معادله (۵)
$$t/qt = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e) \times t$$

معادله (۶)
$$qt = 1/\beta \times (\ln(\alpha\beta)) + 1/\beta \times \text{Ln} t$$

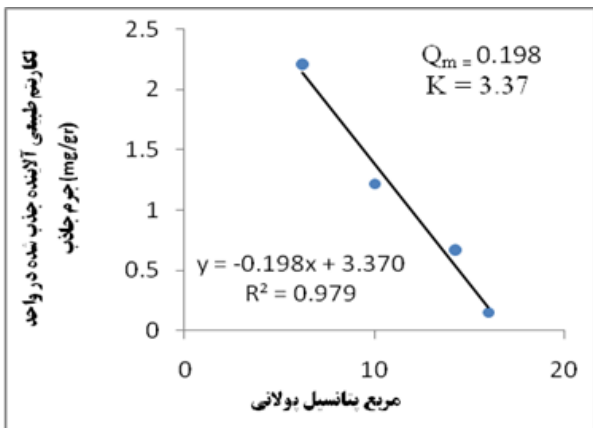
معادله (۷)
$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_{\text{max}} - D \epsilon^2$$



شکل ۳. نمودار بررسی ایزوترم لانگمیر در جذب فسفات



شکل ۴. نمودار بررسی ایزوترم فروندلیچ در جذب فسفات



شکل ۵. نمودار معادله دابینین-رادوشکوویچ

۱). همان طوری که در جدول ۱ مشاهده می‌شود میزان عملی جذب فسفات در غلظت اولیه ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب معادل ۱/۱۷ و ۱۳/۲ میلی‌گرم بر گرم است که نشان‌دهنده تأثیر نیروهای رانشی ناشی از افزایش غلظت می‌باشد. بر اساس مدل سینتیک درجه یک کاذب میزان جذب تئوریک فسفات در غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۱/۱۱ و ۱۵/۵۴ میلی‌گرم بر گرم است درحالی‌که بر اساس مدل سینتیک درجه دو کاذب جذب تئوریک به ترتیب معادل ۰/۹۹۲ و ۱۸/۳۴ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. برای تبیین نتایج می‌توان گفت که هرچند در غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مدل درجه دو کاذب از ضریب همبستگی بالایی برخوردار است اما با توجه به اینکه در تمام غلظت‌های مطالعه شده مقدار جذب واقعی و تئوریک فسفات در مدل درجه یک از نظر عددی اختلاف کمتری دارند می‌توان نتیجه گرفت که جذب فسفات در خاکستر استخوان با مدل سینتیک درجه یک کاذب قابل توجیه است. بررسی میزان R^2 در مدل Elovich و مقایسه آن با مقادیر ضریب همبستگی مدل درجه یک نشان می‌دهد که در تمام غلظت‌های مطالعه شده مقدار آن کمتر از مدل درجه یک است بنابراین جذب فسفات از نظر سینتیک از مدل درجه یک کاذب تبعیت می‌کند. از آنجاکه اکثر ایزوترم‌های جذب متداول قادر به محاسبه میزان انرژی واکنش نمی‌باشند جهت تعیین میزان انرژی و نوع واکنش جذب بعد از محاسبه ثابت پولانی از معادله دابینین - رادوشکوویچ استفاده شد (شکل ۵). همان طوری که در شکل ۵ نشان داده شده است میزان Q_m و K به ترتیب معادل $3/37 \text{ mol}^2/\text{KJ}^2$ و $0/198$ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که بر اساس این مقادیر میزان انرژی واکنش معادل $6/24 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ می‌باشد که نشان می‌دهد جذب فسفات در سطح خاکستر استخوان از نوع فیزیکی است.

بحث

با توجه به نتایج آنالیز XRD خاکستر استخوان مورد استفاده در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که ۷۰ تا ۸۰ درصد ترکیب خاکستر استخوان از هیدروکسی آپاتیت کلسیم با فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ تشکیل شده است. نتایج این مطالعه با یافته‌های سایر محققین مطابقت دارد. Choy و همکارانش در سال ۲۰۰۵، Abe و

جدول ۱. نتایج مدل‌های کاذب درجه اول، دوم و مدل Elovich در جذب فسفات بر روی خاکستر استخوان

غلظت اولیه	شاخص‌های کینتیک مدل مرتبه اول				شاخص‌های کینتیک مدل مرتبه دوم			مدل Elovich	
	qe exp. (mg/g-1)	qe, pred. (mg/g-1)	K1 (min-1)	R2	qe exp. (mg/g-1)	qe, pred. (mg/g-1)	K2 (g mg-1 min-1)	R2	R2
۱۰	۱/۱۷	۱/۱۱	۰/۰۰۹۳	۰/۹۸۹	۱/۱۷	۰/۹۹۲	۰/۶۱۸	۰/۹۸۷	۰/۹۸۹
۲۰	۲/۴۲	۴/۸۳	۰/۰۱۶	۰/۹۹۴	۲/۴۲	۲/۸۶	۰/۲۱۹	۰/۹۸۷	۰/۹۸۹
۵۰	۵/۷۳	۷/۴۲	۰/۰۴۴	۰/۹۹	۵/۷۳	۹/۶۲	۰/۰۵۵	۰/۹۹۸	۰/۹۶۵
۱۰۰	۱۳/۲	۱۵/۵۴	۰/۱	۰/۹۷۵	۱۳/۲	۱۸/۳۴	۰/۰۲۱	۰/۹۹۵	۰/۹۳۵

که باید در فرآیند جذب مورد توجه باشد زیرا این مشخصه می‌تواند از نقطه نظر اقتصادی بسیار مهم باشد زیرا یکی از محدودیت‌های فرآیند جذب هزینه صرف شده برای تأمین جاذب می‌باشد. همان‌طور که در نتایج ارائه شده ظرفیت جذب این جاذب برای جذب فسفر معادل $13/2$ میلی‌گرم بر گرم تعیین شده است که این میزان برای غلظت‌های مختلف اولیه متفاوت است و از حدود $1/17$ میلی‌گرم بر گرم برای غلظت اولیه 10 میلی‌گرم در لیتر فسفر افزایش یافته تا به میزان حداکثر برسد. علت این پدیده این است که در فرآیند جذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده نیروی محرکه ناشی از افزایش غلظت اولیه بر نیروی بازدارنده جذب که ممکن است به علت شدت انحلال آلاینده در محلول باشد غلبه کرده و باعث انتقال بیشتر آلاینده از فاز مایع به فاز جامد و در نتیجه منجر به افزایش میزان جذب می‌گردد. البته برای این حالت نیز یک حد مشخصی وجود دارد و افزایش غلظت در برخی موارد از یک حد مشخص نمی‌تواند بر افزایش جذب مؤثر باشد. چنین نتایجی در مطالعه جذب اسید هیومیک بر روی پامیس اصلاح شده با هگزادسیل بررسی و گزارش شده است به طوری که افزایش غلظت اسید هیومیک تا حد 50 میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش میزان جذب شده و در غلظت‌های بالاتر از آن نتوانسته نیروی رانشی مؤثری جهت حرکت آلاینده از فاز مایع به فاز جامد ایجاد کند به طوری که در غلظت‌های بالای 50 میلی‌گرم در لیتر میزان جذب تفاوتی با غلظت 50 میلی‌گرم در لیتر نداشته است [۲۵]. همان‌طور که در اشکال ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، ایزوترم جذب با مدل فروندلیچ مطابقت دارد. جدول ۱ نشان می‌دهد سینتیک فرآیند جذب در غلظت‌های 10 و 20 میلی‌گرم بر لیتر با مدل درجه اول کاذب و در غلظت‌های 50 و 100 میلی‌گرم بر لیتر با مدل درجه دوم کاذب مطابقت دارد. نتایج این مطالعه با مطالعات انجام شده توسط Mezenner و Bensmaili تا حدودی مطابقت دارد. این محققین در سال 2009 اثر غلظت‌های متفاوت فسفات و دما را بر سینتیک جذب فسفات در پوسته تخم‌مرغ اصلاح شده با هیدروکسید آهن بررسی و گزارش کرده‌اند که جذب فسفات بر روی این جاذب در دماهای 20 تا 30 درجه سلسیوس از ایزوترم لانگمیر و در دماهای بالاتر از ایزوترم فروندلیچ بیشترین تطابق را دارد. همچنین از نظر سینتیکی گزارش شده است که سینتیک جذب فسفات توسط پوسته تخم‌مرغ از مدل‌های درجه دوم، Elovich و مدل انتشار داخلی تبعیت می‌کند [۲۶]. Peleka و Delyani در سال 2009 سینتیک جذب فسفات بر روی جاذب‌های ژئوتایت و اکسید آلومینیوم را بررسی و گزارش کردند که ایزوترم جذب با هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ مطابقت دارد. همچنین از نظر سینتیک هرچند جذب آلاینده با هر سه مدل درجه اول، دوم و سوم مطابقت دارد اما جذب آلاینده با مدل درجه سوم کاذب بیشترین مطابقت را دارد [۵]. علت تفاوت در برخی از نتایج گزارش شده در این مطالعات می‌تواند به ماهیت پیچیده فرآیند جذب و تأثیرپذیری آن از شرایط

همکارانش در سال 2004 و Czerniczyniec و همکارانش در سال 2007 نیز ترکیب اصلی ($75-70$ درصد) تشکیل دهنده ساختار خاکستر استخوان را هیدروکسی آپاتیت کلسیم گزارش کرده‌اند [۲۱-۲۳]. علت این پدیده می‌تواند به ساختار یکسان ماده اصلی مورد استفاده (استخوان) و شرایط تقریباً یکنواخت و مشابهی مرتبط باشد که برای پیرولیز و تهیه جاذب استفاده شده است. چون این محققین نیز برای پیرولیز و تهیه خاکستر استخوان از کوره الکتریکی با دمای نزدیک به دمای مورد استفاده در این مطالعه استفاده کرده بودند.

اگرچه بیشتر مدل‌های سینتیکی در ابتدا جهت بررسی میزان جذب گازها بر روی جاذب‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گرفتند اما امروزه مدل‌های سینتیکی زیادی نظیر مدل درجه اول، درجه دوم کاذب، مدل Elovich و بسیاری مدل‌های دیگر جهت بررسی سینتیک فرآیند جذب آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار می‌گیرند [۱۵]. مدل‌های سینتیکی ذکر شده در بالا جهت شناسایی ماهیت مکانیسم جذب، کنترل انتشار آلاینده و همچنین بررسی میزان انتقال جرم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶، ۲۰]. یکی از عوامل تأثیرگذار در سینتیک جذب آلاینده‌ها زمان رسیدن به تعادل می‌باشد. از طرفی تعیین این مشخصه از فرآیند جذب از نظر اقتصادی نیز بسیار مهم است. زمان تعادل در عمل برابر با زمانی می‌باشد که میزان آلاینده جذب شده بر روی جاذب برابر با میزان آلاینده برگشتی از روی جاذب به محیط می‌باشد که بر اساس نتایج حاصله زمان تعادل نهایی در این پژوهش معادل 48 ساعت تعیین شد که با نتایج گزارش شده در خصوص زمان تعادل جذب رنگ متیلن بلو در جاذب خاکستر استخوان متفاوت است. به طوری که زمان تعادل جذب رنگ متیلن بلو در این جاذب در حدود 1 ساعت و برای جذب کرم شش ظرفیتی توسط جاذب خاکستر استخوان در حدود 3 ساعت تعیین و گزارش شده است [۲۰، ۲۴]. علت این پدیده می‌تواند به ماهیت رفتار آلاینده مرتبط باشد. از طرفی با توجه به اینکه فرآیند جذب یک فرآیند سه مرحله‌ای است و مرحله اول شامل عبور از لایه نازک (Film Diffussion) می‌باشد به نظر می‌رسد این مرحله از فرآیند که طی آن آلاینده از فاز مایع به سمت فصل مشترک جاذب-مایع حرکت می‌کند تا بتواند در جاذب جذب شود طولانی است و همین امر خود باعث طولانی شدن زمان تعادل شده است [۲۴، ۲۵]. هرچند این مدت‌زمان رسیدن به تعادل ممکن است به‌عنوان یک محدودیت برای این فرآیند محسوب شود اما نکته مهم این است که برای تبیین موضوع و نتیجه‌گیری باید زمان تعادل همزمان با ظرفیت جذب مورد توجه قرار گیرد و اگر ظرفیت جذب آلاینده مناسب باشد این شرایط نباید به‌عنوان یک محدودیت برای جاذب استفاده شده تلقی شود که در این مطالعه هم با توجه به ظرفیت جذب معادل $13/2$ mg/g به نظر می‌رسد محدودیتی از نظر زمان تعادل متصور نیست. تعیین ظرفیت جذب از عوامل دیگری است

ویژگی‌های آلاینده، جاذب و تمایل آلاینده به واکنش با جاذب می‌باشد. در این مطالعه توانایی جاذب خاکستر استخوان در جذب فسفات به‌عنوان یکی از آلاینده‌های مهم در ایجاد پدیده اتریفیکاسیون منابع آب بررسی شد که با توجه به نتایج حاصله می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به ظرفیت جاذب، فراوانی ماده اولیه موردنیاز برای تهیه جاذب و عدم نیاز برای فرآوری، خاکستر استخوان یک ماده مناسب برای جذب فسفات می‌باشد.

نتیجه‌گیری

جاذب خاکستر استخوان با استفاده از استخوان و پیرولیز در دمای حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل تهیه است که نسبت به کربن فعال که دارای مراحل متعدد فرآوری است و نیاز به دماهای بالاتر دارد برای تولید به انرژی کمتری نیاز دارد. در صورتی که ماده اولیه در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد پیرولیز شود هر گرم از جاذب تهیه‌شده ۱۳۰ مترمربع سطح خواهد داشت. افزایش غلظت آلاینده فسفر باعث افزایش میزان جذب و ظرفیت جذب آلاینده می‌شود به طوری که جاذب در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر فسفر می‌تواند ظرفیت جذب ۱۳/۲ میلی‌گرم بر گرم ارائه کند که می‌توان گفت ظرفیت مناسبی برای جذب فسفر دارد. جذب فسفر توسط این جاذب بر اساس انرژی واکنش جذب از نوع فیزیکی است و سینتیک جذب آلاینده در این جاذب از سینتیک درجه یک کاذب تبعیت می‌کند.

تشکر و قدردانی: این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی کارشناسی ارشد می‌باشد. نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد و دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج) به‌ویژه مسئولین محترم آزمایشگاه گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج) که در راستای اجرای این پژوهش همکاری نموده‌اند، تشکر می‌نمایند.

منابع

1. Tai H-S, He W-H. A novel composting process for plant wastes in Taiwan military barracks. *Resour Conserv Recy.* 2007;51(2):408-17.
2. Unified Facilities Criteria (Ufc). Domestic wastewater treatment, UFC 3-240-09A 16 January 2004.
3. National Risk Management Research Laboratory (U.S.). Nutrient control design manual state of technology review report. Washington: U.S. Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, Water Supply and Water Resources Division, 2009. Report No.: EPA/600/R-09/012.
4. Metcalf & Eddy Inc. Wastewater engineering. New York: McGraw-Hill; 2003.
5. Peleka EN, Deliyanni EA. Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination.* 2009;245(1-3):357-71.
6. Liu C-J, Li Y-Z, Luan Z-K, Chen Z-Y, Zhang Z-G,

مختلف نظیر تغییرات غلظت، درجه حرارت و نوع جاذب مورد استفاده مرتبط باشد، به همین دلیل لازم است برای دستیابی به نتایج مناسب و ارائه راهکارهای عملی، لازم است جاذب‌های مختلف با شرایط مختلف مورد بررسی قرار گیرد تا بتوان شرایط و ماده مناسبی را برای حذف آلاینده‌های مختلف پیدا کرد. در مطالعه حاضر میزان انرژی واکنش جذب فسفات توسط خاکستر استخوان برابر با $6/24 \text{ j/mol}^\circ\text{K}$ تعیین شد. بر این اساس نتیجه‌گیری شد که واکنش جذب فسفات بر خاکستر استخوان از نوع فیزیکی است که تحت تأثیر نیروی واندروالس انجام می‌گیرد [۲۴، ۲۶]. در مطالعه‌ای خصوصیات سینتیکی و ترمودینامیکی جذب آرسنیک بررسی و مقدار انرژی واکنش جذب را برابر با $7/45 \text{ j/mol}^\circ\text{K}$ گزارش کرده اند که نشانگر جذب فیزیکی آرسنیک بر روی جاذب مورد نظر است [۲۱]. غنی زاده و عسگری نیز در سال ۲۰۱۰ کارآیی خاکستر استخوان را در حذف رنگ متیلن بلو بررسی و انرژی واکنش جذب را معادل $2/65 \text{ j/mol}^\circ\text{K}$ تعیین و گزارش کردند که از نظر سینتیکی فرآیند جذب با مدل درجه دوم کاذب مطابقت دارد [۲۴]. Gayathri و Senthil Kumar نیز در سال ۲۰۰۹ جذب Pb^{2+} را بر روی پسماند حاصل از برگ درختان بررسی و گزارش کردند که واکنش جذب از نوع فیزیکی است که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد [۲۷]. مقایسه نتایج حاصله از این مطالعه با یافته‌های سایر محققین نشان می‌دهد هر چند سطح انرژی گزارش‌شده برای جذب آلاینده‌های مختلف توسط جاذب‌های مختلف متفاوت است اما اغلب این واکنش‌ها از نوع فیزیکی است. اگرچه بسیاری از واکنش‌های جذب از نوع فیزیکی است اما نمی‌توان یک الگوی واحدی ارائه و بیان کرد که جذب تمام آلاینده‌ها در سطوح جاذب‌های مختلف از این نوع است بلکه با توجه به تأثیر خصوصیات آلاینده و خصوصیات سطحی جاذب فرآیند جذب ممکن است از نوع شیمیایی نیز باشد که تابع

- Jia Z-P. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *J Environ Sci.* 2007;19(10):1166-70.
7. Grubb DG, Guimaraes MS, Valencia R. Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash. *J Hazard Mater.* 2000;76(2-3):217-36.
8. Ugurlo A, Salman B. Phosphorus removal by fly ash. *Environ Int.* 1998;24(8):911-8.
9. Oguz E. Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash. *Colloid Surface A.* 2005;262(1-3):113-7.
10. Lopez E, Soto B, Arias M, Niunez A, Rubinos D, Barral T. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* 1998;32(4):1314-22.
11. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of Methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iran J Health Environ.* 2009;2(2):104-13. [Persian].
12. Bhargava D S. Nomograph for defluoridation of

- water in batch using fish bone char. In: 3rd International Workshop on Fluorosis Prevention and Defluoridation of Water; 2000; Chiang Mai, Thailand. p. 73-9
13. Lurtwitayapont S, Srisatit T. Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. *Environ Asia*. 2010;3(1):32-8.
 14. Saiers JE, Hornberger GM, Liang LY. First-order and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in Porous-media. *Water Resour Res*. 1994;30(9):2499-506.
 15. Depci T. Comparison of activated carbon and iron impregnated activated carbon derived from Gölbaşı lignite to remove cyanide from water. *Chem Eng J*. 2012;181-182:467-78.
 16. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater*. 2006;136(3):681-9.
 17. American Public Health Association. Standard methods for examination of water. 20th ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1998. 1268 p.
 18. ASTM. Book of Standards. D2862-97R04. Test method for particle size distribution of granular activated Carbon. 26th ed. West Conshohocken. Volume 15.01, 2007; 396-405.
 19. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *J Hazard Mater*. 2012;217-218:123-32.
 20. Ghanizadeh G, Asgari G, Seid Mohammadi A, Ghaneian M. T. Kinetics and isotherm studies Hexavalent Chromium adsorption from water using bone charcoal. *Fresenius Environ Bull*. 2012;21(5a):1296-302. 2011.
 21. Czerniczyniec M, Farías S, Magallanes J, Cicerone D. Arsenic(V) adsorption onto biogenic Hydroxyapatite: solution composition effects. *Water Air Soil Pollut*. 2006;180(1-4):75-82.
 22. Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J Colloid Interface Sci*. 2004;275(1):35-9.
 23. Choy KK, Mckay G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*. 2005;60(8):1141-50.
 24. Ghanizadeh G, Asgari G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *React Kinet Mech Catal*. 2010;102(1):127-42.
 25. Asgari G, Ghanizadeh G, Seyd Mohammadi A. Adsorption of Humic acid from Aqueous solutions onto modified Pumice with Hexadecyl Trimethyl ammonium bromide. *J Babol Univ Med Sci*. 2012;14(Suppl 1):14-22.
 26. Mezenner NY, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem Eng J*. 2009;147(2-3):87-96.
 27. Senthil Kumar P, Gayathri R. Adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solutions onto beal tree leaf powder: isotherms, kinetics and thermodynamics study. *J Eng Sci Technol*. 2009;4(4):381-99.