

کارآیی نانولوله‌های کربنه چند جداره در جذب فسفر از محلول‌های آبی (بررسی ایزوترم و سنتیک جذب)

سیده پروین موسوی^۱، کمال صالحی^۲، برهان منصوری^۳، فردین غریبی^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، پردیس بین‌المللی دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۲- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

ایمیل: kamalsalehi1366@gmail.com شماره موبایل: ۰۹۱۹۲۰۰۸۱۳۳

۳- دانشجوی دکتری سم‌شناسی محیطی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۴- کارشناس ارشد مدیریت بهداشت و درمان، معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه فسفر از فاضلاب‌های شهری و صنعتی به پیکره آبی باعث مشکلات زیست محیطی از جمله اوتریفیکاسون یا شکوفایی جلبکی می‌گردد. بنابراین تصفیه این پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط ضروری به نظر می‌رسد. لذا هدف از این مطالعه، بررسی مقدار جذب فسفر از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره به عنوان جاذب می‌باشد.

روش بررسی: این مطالعه به صورت تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در یک سیستم بسته انجام پذیرفت. تعیین ویژگی جاذب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. تاثیر متغیرهای موثر بر جذب فسفر مثل مقدار جاذب، غلظت اولیه فسفر و pH بررسی شد. همچنین برای ارزیابی داده‌ها از مدل‌های ایزوترمی و سنتیکی استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که افزایش pH و مقدار جاذب باعث افزایش کارایی جذب فسفر می‌گردد در حالی که افزایش غلظت فسفر باعث کاهش مقدار جذب می‌شود. همچنین نتایج نشان دادند که جذب فسفر از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب برای فسفر، ۲۸/۶۰ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. از سنتیک شبه مرتبه اول و دوم و درون ذره‌ای برای بررسی سنتیک جذب استفاده شد. نتایج تجربی بدست آمده با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق خوبی نشان دادند.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل شده از داده‌ها نشان داد که نانولوله‌های کربنه جاذبی با ظرفیت بالا بوده و از آن می‌توان برای حذف آلاینده‌ها استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی چند جداره، فسفر، سنتیک، ایزوترم

مقدمه

فسفر یکی از مواد و ترکیبات اصلی و مهم تشکیل‌دهنده فاضلاب‌های شهری و بخشی از فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد، میزان متوسط فسفر در فاضلاب‌های شهری برابر با ۲ تا ۱۶ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (۱) که این میزان بسته به محل دفع و ورود فسفات همراه با نیترات به محیط زیست بخصوص منابع آبی که باعث ایجاد پدیده اتریفیکاسیون و آشفته‌گی در منابع آب می‌گردد، دارد (۱ و ۲). استاندارد تخلیه فسفر پساب‌های خروجی تصفیه‌خانه از ۰/۱ تا ۲ میلی‌گرم بر لیتر که بسته به محل طرح و تاثیر احتمالی بر آب‌های پذیرنده در نوسان می‌باشد (۳). فسفر به اشکال مختلفی از جمله ارتوفسفات (PO_4^{3-} ، HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$)، پلی فسفات و فسفر آلی در فاضلاب‌ها یافت می‌شود، ۵۰ تا ۷۰ درصد فسفر فاضلاب به شکل ارتوفسفات می‌باشد. فسفر به همراه نیتروژن یکی از ریز مغذی‌ای ضروری برای رشد جلبک‌های فتوسنتتیک و سیانوباکتریها می‌باشد، پدیده اتریفیکاسیون یا شکوفایی جلبکی در اکوسیستم‌های آبی به وقوع می‌پیوندد، و طی آن رشد جلبک‌ها به دلیل غنی شدن محیط از مواد مغذی (ازت و فسفر) سرعت می‌گیرد و این پدیده سبب مصرف اکسیژن محلول در آب (DO) می‌شود و به همین خاطر حیات در این اکوسیستم‌ها به علت کمبود اکسیژن نقصان می‌یابد

(۳). فسفات یکی از عوامل اصلی کنترل‌کننده پدیده اتریفیکاسیون می‌باشد به این منظور لازم است که فسفات موجود در پسابهای شهری و صنعتی با استفاده از روش‌های مناسب جذب گردیده و به حد استاندارد رسانده شود (۵ و ۴). اصولاً جذب فسفر و نیتروژن از فاضلاب جزء مراحل پیشرفته تصفیه فاضلاب به شمار می‌آیند. عمده‌ترین روش‌های مورد استفاده برای

حذف فسفر شامل روش‌های بیولوژیکی و رسوب دهی شیمیایی هستند. روش‌های بیولوژیکی به علت زمان ماند طولانی و همچنین مشکلات بهره‌برداری امروزه کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند (۴). در روش‌های شیمیایی با استفاده از رسوب‌دهنده‌های مختلفی نظیر کاتیون‌ای آهن یا آلومینیوم سه ظرفیتی (کلرور فریک و آلوم) و همچنین موادی نظیر اکسید منیزیم می‌توان فسفات را در محدوده‌ای نسبتاً اسیدی pH، رسوب و از محیط‌های آبی حذف کرد (۶). این روش با توجه به ماهیت فرآیند مورد استفاده سریع تر بوده و مدت زمان کوتاه منجر به حذف آلاینده مورد نظر می‌گردد اما برخی محدودیت‌های عمده این روش نظیر حساسیت تنظیم غلظت منعقدکننده، نیاز به پایش مداوم، افزایش غلظت آهن و حتی در مواردی تغییر رنگ آب، مشکلات ناشی از لجن زیاد، هزینه بهره‌برداری بالا، کاهش قدرت ته‌نشینی و آبگیری لجن و تغییر pH و ضرورت خشتی سازی فاضلاب تصفیه شده سبب شده استفاده از این روش‌ها چندان مورد توجه واقع نشود (۷-۹). الکتروکواگولاسیون نیز یکی از روش‌هایی است که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است، اما تحقیقات ناچیزی در زمینه کارایی آن در حذف فسفر از فاضلاب صورت گرفته است و کارآیی آن در مقیاس بزرگ و صنعتی هنوز کاملاً مشخص نمی‌باشد. استفاده از نانو فیلترها نیز در سال‌های اخیر به دلیل راندمان بالا (حدود ۹۵ درصد حذف نسبت به میزان فسفر ورودی) در مقیاس آزمایشگاهی مورد توجه قرار گرفته است، به عنوان مثال در سال ۱۹۹۳ برای نخستین بار Anselme و همکاران اقدام به حذف مواد آلی و همچنین نوترینتها بوسیله فرآیند نانو فیلتراسیون کردند که علیرغم راندمان ۹۰ درصدی حذف فسفر از آب به دلیل عدم توجه اقتصادی و مخارج بالا این طرح عملیاتی نشد

بالا، ساختار توخالی و لوله مانند، استحکام مکانیکی زیاد و هدایت الکتریکی شایان توجه را برشمرد (۱۶). نانولوله‌ها به دو دسته تک جداره (SWNTs) و چند جداره (MWNTs) تقسیم می‌شوند (۱۷). همچنین آنها می‌توانند بسته به قطر و خاصیت کارایی رفتاری شبیه فلزات و یا نیمه رساناها را نشان دهند. که این رفتارها از وضعیت توسعه لایه‌های کربنی و چگونگی آرایش آنها نشأت می‌گیرد (۱۸).

نانوتیوبهای کربن امروزه به عنوان یک جاذب جدید جهت پیش تغلیظ و تصفیه آلاینده‌های محیطی شامل انواع ترکیبات آلی و غیر آلی و همچنین مواد رادیونوکلئوتید در حجم‌ای بالایی از فاضلاب، توجه جهانی را به خود جلب کرده است. گزارش‌های مستند تعداد بیشماری از محققان، کاربرد این نانومواد را برای حذف و پاکسازی آلاینده‌هایی چون ریزآلاینده‌ها، فلزات سنگین، رادیونوکلئوتیدها، ترکیبات آلی شیمیایی و مواد خطرناک از جریانهای گازی، مثبت ارزیابی کرده‌اند. از دیگر کاربردهای صنعتی آن می‌توان ساخت ترانزیستورها، نمایشگرهای گسیل میدانی، نانولیتوگرافی و ساخت حس‌گرها را نام برد (۱۹). لذا هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانوتیوب کربن چند جداره در جذب فسفر از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مطالعه عوامل مؤثر بر فرآیند حذف از جمله pH، غلظت جاذب، غلظت فسفر، زمان تماس بررسی شده و همچنین به بررسی سنتیک و ایزوترم جذب پرداخته شده است.

بخش تجربی

مواد

ماده مولبیدات آمونیوم، کلرور قلع (کلرور استانوز، پتاسیم دی هیدروژن فسفات از شرکت مرک آلمان تهیه و مورد مطالعه قرار گرفت. نانولوله‌های کربنی، از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شد.

(۱۰ و ۱۱). از سال ۱۹۷۷ با تلاش Haung و همکاران در استفاده از پودر اکسید آلومینیوم در حذف فسفات از آب، فصل تازه‌ای در استفاده از جاذب‌ها جهت حذف فسفات رقم خورد که پیرو آن در سال ۱۹۸۶ Yamada و همکاران به حذف فسفات با جاذب لجن فاضلاب اقدام کردند، همچنین در سال ۱۹۹۷ Gehr و Galarneau از پوسته گردو در حذف فسفات از آب استفاده کردند (۱۲). در کنار روش‌های ذکر شده، استفاده از فرآیند جذب در حذف فسفر از آب در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پژوهشگران زیادی در کشورهای مختلف نسبت به حذف فسفر با روش جذب اقدام کرده‌اند و در این راستا از جاذب‌های زیادی استفاده شده است. جاذب‌های حذف فسفر از محلول‌های آبی به ۲ دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند (۱۳ و ۱۴). لجن حاصل از تصفیه فاضلاب، Geotite (FeO(OH))، خاکستر فرار و حتی پوسته تخم مرغ از موادی هستند که به عنوان جاذب فسفر از فاضلاب و آب آلوده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. فرآیند جذب در صورت انتخاب جاذب مناسب قادر است میزان فسفات نهایی آب را به مقادیر کمتر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر برساند. جذب سطحی یکی از فرآیندهای مهم در حذف آلودگی‌های زیست محیطی است. در عملیات جذب سطحی انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. از کاربردهای این فرآیند می‌توان به استفاده از آن در صنعت و همچنین حذف آلاینده‌های زیست محیطی از هوا، آب، فاضلاب و غیره نام برد (۱۵).

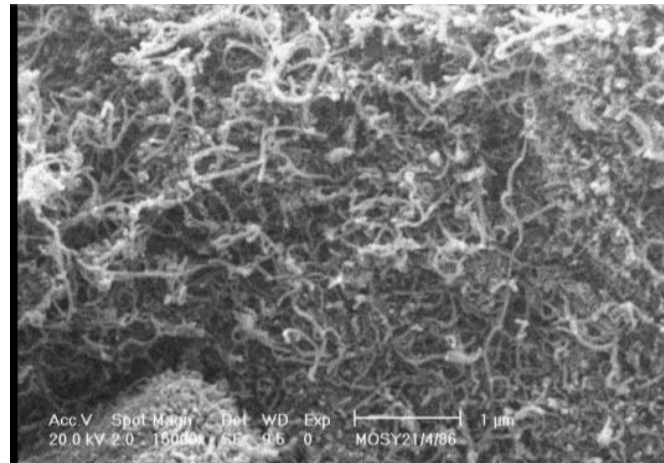
نانو ذرات کربن از اشکال جدید کربن بوده و امروزه به طور قابل ویژه در تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. از دلایل آن می‌توان خصوصیات منحصر به فردی چون اندازه کوچک، مساحت و سطح ویژه

مترمربع بر گرم و خلوص نانوتیوب‌های مصرفی ۹۵٪ بوده است.

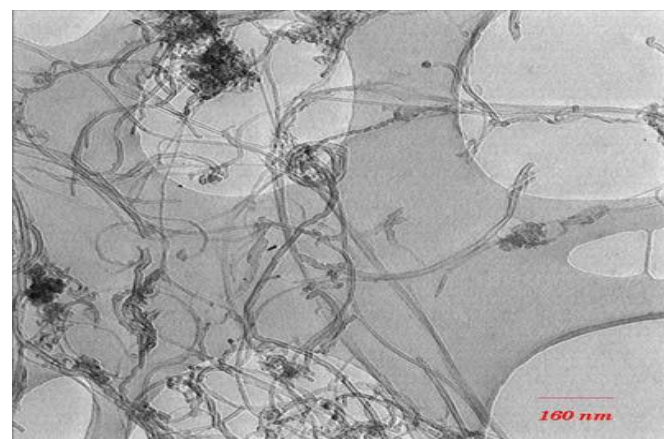
تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبور دهنده (TEM) نانوتیوب‌های کربنی چندجداره، در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

سایر مواد شیمیایی مورد استفاده، از شرکت مرک آلمان تهیه شد و مورد استفاده قرار گرفت.

قطر خارجی نانوتیوب‌های کربنی چندجداره، ۳۰-۱۰ نانومتر و قطر داخلی آن ۳/۸ نانومتر بود. همچنین طول آن ۱۰ میکرومتر و سطح مخصوص آن ۲۷۰



شکل ۱: SEM نانوتیوب‌های کربنی چندجداره



شکل ۲: TEM نانوتیوب‌های کربنی چندجداره

تخلیه پساب به آب‌های سطحی غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ ساخته شد. آزمایش‌های در طی زمان‌های مختلف جذب و pH متفاوت انجام شد. بر این اساس پس از اندازه‌گیری میزان اولیه فسفات در محلول‌های آبی، در

روش انجام آزمایش

ابتدا محلول استوک فسفر با اضافه کردن مقدار مشخصی از پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات به آب بدون یون تهیه گردید. سپس از محلول مادر ساخته شده با توجه به استانداردهای آب آشامیدنی و استانداردهای

عواملی مثل pH، غلظت جاذب، غلظت جذب شونده، زمان و دما تعیین شد و سپس ایزوترم جذب تعادلی با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فرنرندلیچ و تمکین بررسی شد.

یافته‌ها

متغیرهای فرآیند جذب سطحی فسفر

اثر pH بر راندمان حذف فسفر

pH محلول جاذب، در کل فرایند و ظرفیت جذب نقش مهمی دارد و نه تنها بارسطحی جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های جذب را هم متاثر می‌کند و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. بررسی تاثیر pH بر جذب فسفر در غلظت ثابت از فسفر ۵mg/l و ۰/۴ از نانولوله-های کربنه، در pHهای ۳، ۷، ۱۰ در زمان ثابت ۱۲۰ دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طوری که در نمودارها ملاحظه می‌شود با افزایش pH محلول از ۴ به ۷ کارایی فرایند افزایش یافته و با ادامه افزایش pH از ۷ به ۱۰ کارایی حذف فسفر کاهش می‌یابد.

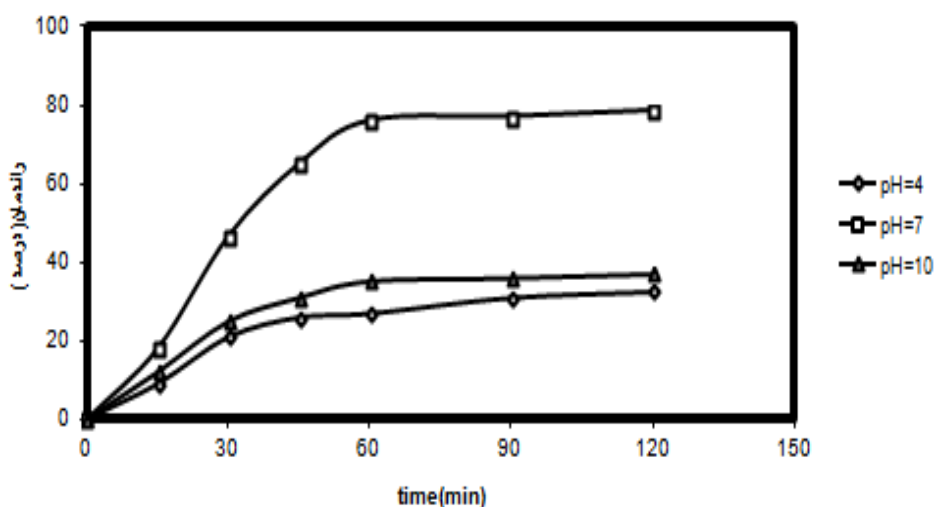
طی زمانهای مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) و برای غلظت‌های اولیه فسفر (۱ و ۵ و ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر) و pHهای (۴، ۷ و ۱۰) و جرم‌های جاذب (۰/۱ و ۰/۲ و ۰/۴ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه) نانوله‌های کربنی چند جداره در تماس با نمونه‌ها قرار داده شد و پس از پایان مدت زمان تماس جاذب با نمونه، نمونه-برداری آب از رآکتور انجام شد و پس از جداسازی مقادیر جاذب، غلظت فسفر به روش مولیبدات آمونیوم طبق کتاب استاندارد متد در طول موج ۶۹۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری مورد اندازه گیری و سنجش قرار گرفت و کارایی روش مذکور با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

معادله ۱

$$RE\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

در این روابط، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فسفر در محلول (mg/L) و RE راندمان حذف می‌باشد.

نتایج تجربی بدست آمده با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط تعادل جذبی با در نظرگرفتن

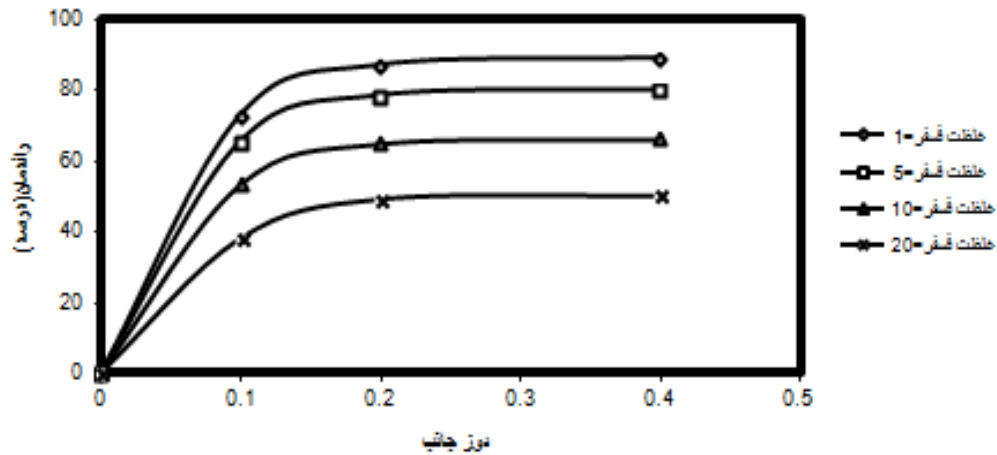


شکل ۳: تاثیر pH بر روی جذب فسفر با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره در زمان ۱۲۰، در دمای ۲۵ °C، در غلظت ۵mg/l ماده فسفر و غلظت ۰/۰۲g/L جاذب

اثر مقدار جاذب بر راندمان حذف فسفر

که از شکل پیداست با افزایش دوز جاذب مقدار حذف افزایش می‌یابد به نحوی که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۰/۴ مقدار حذف از ۰/۶۵ به ۰/۸۲ درصد افزایش یافت.

اثر جرم جاذب‌های متفاوت (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ گرم در ۲۰۰ میلی‌لیتر) بر روی راندمان حذف فسفر توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر فسفر در pH برابر با ۷ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ ارائه شده است همان طوری

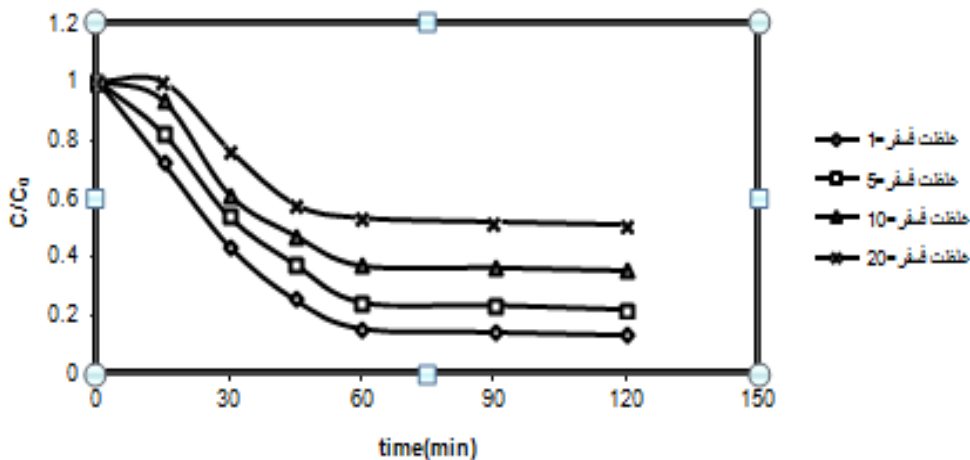


شکل ۴: تأثیر مقدار جاذب بر روی حذف فسفر معدنی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره در زمان ۱۲۰ دقیقه، pH=۷، در دمای ۲۵ °C در غلظت ۵ mg/l

۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه فسفر معدنی بر راندمان حذف فسفر

۵ دیده می‌شود با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا مقدار جذب کاهش یافته است. به طوری که با افزایش مقدار فسفر از ۱ به ۲۰ مقدار حذف از ۰/۴۹ به ۰/۸۷ درصد افزایش یافت.

اثر غلظت اولیه ماده فسفر بر روی راندمان حذف فسفر در غلظت‌های مختلف ۱، ۵، ۱۰، ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر با ۷ در زمان‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل



شکل ۵: تأثیر مقدار غلظت اولیه ماده فسفر معدنی بر روی حذف فسفر معدنی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره در زمان ۱۲۰ دقیقه مختلف، pH=۷، در دمای ۲۵ °C و غلظت ۰/۴ mg/l جاذب

بررسی سینتیک جذب

بطوریکه q_e مقدار فسفر جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی چند جداره در حالت تعادل (mg.g^{-1})، q_t مقدار فسفر جذب شده در زمان t (mg.g^{-1})، k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد.

شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بصورت معادله (۳) می‌باشد:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad \text{معادله (۳)}$$

که q_e مقدار فسفر جذب شده در حالت تعادل (mg.g^{-1})، q_t مقدار فسفر جذب شده در زمان t (mg.g^{-1})، k_2 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) می‌باشد (۲۰-۲۳).

مقادیر q_e ، K_1 ، K_2 و R^2 (ضریب همبستگی) در مقادیر مختلف غلظت فسفر ($1-20 \text{ mg/L}$) در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا مشخص می‌شود که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم بیشتر است.

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، همچنین تعیین مکانیسم‌های کنترل کننده فرایند جذب سطحی، مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و مکانیسم‌های نفوذ ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به طور گسترده در منابع برای فرایند جذب به کار می‌روند. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد در صورتی که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل کند و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بصورت معادله (۲) می‌باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad \text{معادله (۲)}$$

جدول ۱: ثابت‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب فسفر معدنی بر روی نانولوله‌های کربنی چند جداره ($T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ و مقدار جاذب 0.4 g).

C_{solution} (mg/L)	$(q_e)_{\text{Exp.}}$	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		$(q_e)_{\text{Cal.}}$	K_1	R_1^2	$(q_e)_{\text{Cal.}}$	K_2	R_2^2
1	2.15	3.28	1.017	0.9657	2.60	0.00213	0.9885
5	15.62	20.49	1.001	0.914	12.40	0.0036	0.9826
10	16	36.30	1.024	0.9572	20.49	0.0023	0.9841
20	24	43.55	1.016	0.9916	33.78	0.0011	0.9861

توان لانگمویر، فرنللیخ و تمپکین را نام برد. این مدل‌ها معمولاً برای ارئه دیدگاهی راجع به مکانیسم، خواص سطحی و تمایل جذب به کار می‌روند. لذا در این مطالعه نیز از این سه مدل برای بررسی ایزوترم جذب فسفر بر روی نانولوله‌های کربنه چند جداره استفاده شد.

بررسی ایزوترم جذب

برای توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. ایزوترم‌ها معمولاً نشان دهنده ارتباط بین فسفر جذب شده در دمای ثابت به ازای جرم جاذب در حالت تعادل می‌باشد. از معادلات ایزوترمی که برای تحلیل داده‌های تجربی و توصیف تعادل در جذب استفاده می‌شود می‌-

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{معادله ۷}$$

بطوریکه K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و $1/n$ شدت جذب سطحی می‌باشد. $1/n$ نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد. اگر $1/n$ برابر صفر باشد، برگشت-پذیر؛ اگر $1/n$ بین صفر و یک باشد، مطلوب و اگر $1/n$ بزرگتر از صفر باشد، نامطلوب است (۲۵ و ۲۶).

در مدل ایزوترم تمکین فرض بر این است گرمای جذب کلیه مولکول‌ها در لایه بصورت خطی بدلیل برهمکنش جاذب و جذب شونده کاهش می‌یابد. همچنین این مدل برهمکنش بین نمونه‌های جاذب و جذب شونده را در نظر می‌گیرد. معادله آن به صورت زیر بیان می‌گردد.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad \text{معادله ۸}$$

بطوریکه $B_1 = \frac{RT}{b}$ و K_T ظرفیت جذب در غلظت واحد، C_e غلظت ماده رنگزا در حال تعادل می‌باشد (۲۷).

ثابت‌های ایزوترم و ضرایب همبستگی جذب ماده فسفر توسط نانولوله‌های کربنه چند جداره در جدول ۲ نشان داده است. نتایج نشان دادند که فسفر بر روی جاذب سنتز شده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند.

در تئوری لانگمویر جذب در یک سری مکان‌های خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. فرم خطی این معادله را می‌توان بصورت معادله ۵ نوشت:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad \text{معادله ۵}$$

بطوریکه q_e مقدار فسفر جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی چندجداره در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول ماده رنگزا، K_L ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد.

مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد بنام پارامتر تعادلی (R_L) می‌باشد که از معادله ۶ بدست می‌آید:

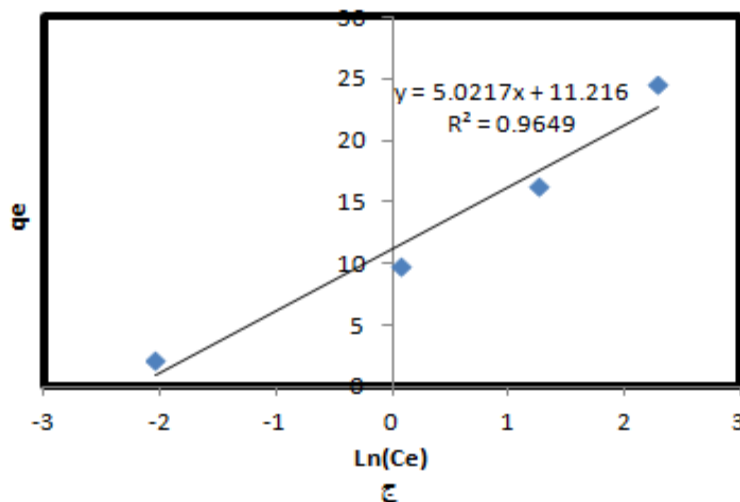
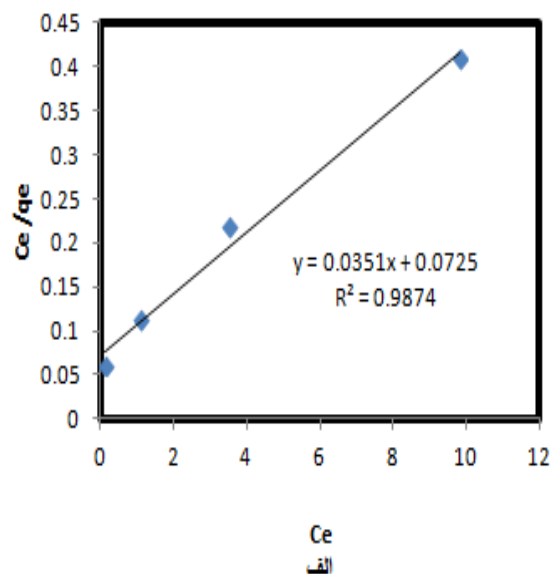
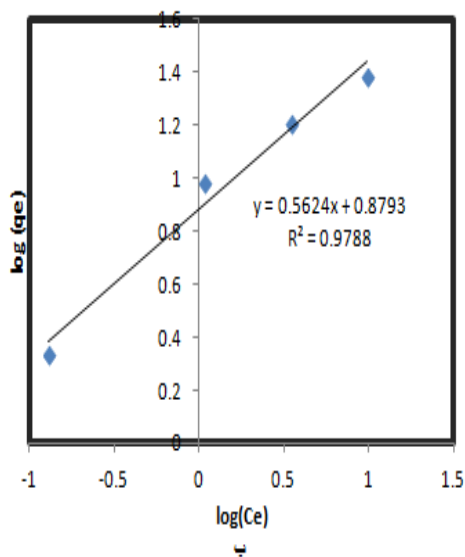
$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad \text{معادله ۶}$$

بطوریکه K_L ثابت لانگمویر و C_0 غلظت اولیه ماده فسفر می‌باشد. R_L بیانگر نوع ایزوترم می‌باشد و $R_L = 0$ برگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ مطلوب و اگر $R_L > 1$ نامطلوب است (۲۴ و ۲۲).

مدل ایزوترم فرنلیش، سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از گرمای جذب در روی سطح، فرآیند جذب را انجام می‌دهد. فرم خطی این مدل بصورت معادله ۷ می‌باشد:

جدول ۲: ثابت‌های ایزوترم برای جذب فسفر بر روی نانولوله‌های کربنی چند جداره ($\text{pH}=7$, زمان ۱۲۰۰ دقیقه، $T=25^\circ\text{C}$ و مقدار جاذب 0.4 g/L)

Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Temkin isotherm		
Q_0	K_L	R_L	R_1^2	K_F	N	R_2^2	K_T	B_1	R_3^2
28.49	1.0028	0.0032	0.9933	1.589	1.948	0.9761	2.973	4.159	0.96



شکل ۶: مدل ایزوترمی الف) لانگمویر، ب) فروندلیخ، ج) تمپکین برای جذب فسفر توسط نانولوله های کربنی چند دیواره

بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از تاثیر pH اولیه محلول نشان داد که کارایی حذف فسفر توسط نانولوله های کربنی چند جداره تحت تاثیر pH محلول قرار می گیرد. همان طوری که از شکل ۱ ملاحظه می گردد با افزایش pH محلول از ۴ به ۷ کارایی فرآیند افزایش یافته و با ادامه افزایش pH از ۷ به ۱۰ کارایی حذف فسفر کاهش می-

یابد. علت کاهش راندمان حذف در pH های اسیدی را می توان اینطور تفسیر کرد که در محیط های اسیدی H_2PO_4 و H_3PO_4 گونه های غالب فسفر در محیط خواهند و این دو گونه تقریباً خنثی و تمایلی برای رقابت با یون های H^+ برای جذب روی جاذب را ندارند. از طرفی دیگر در محیط های بازی یون های هیدروکسید در محیط غالب شده و با یون های فسفات

مطالعه‌ای دیگر که توسط پلکا و همکاران در سال ۲۰۰۶ انجام شد گزارش دادند که با افزایش غلظت فسفر بر روی هیدروتالکیت اصلاح شده با کلسیم و آلومینای تجاری کارائی حذف فسفر کاهش می‌یابد (۳۲).

ایزوترم‌های جذب روابط و معادلات ریاضی تهیه شده هستند که می‌توان از آنها جهت توصیف چگونگی واکنش ماده جذب شونده با جاذب و همچون بهینه سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده نمود. بررسی‌های ایزوترم جذب این مطالعه نشان داد که فرایند جذب فسفر بر روی نانولوله‌های کربنی با مدل لانگمویر تناسب خوبی داشته است این امر می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت یا تک لایه ای بودن مکان‌های فعال روی جاذب باشد. همچنین نتایج بدست آمده از سنتیک واکنش نشان داد که فرایند جذب با سنتیک شبه مرتبه دوم تطابق بیشتر داشته به این صورت که ضریب همبستگی در مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول بالا بوده علاوه بر این مقدار q_e محاسبه شده با سنتیک شبه مرتبه دوم با داده‌های آزمایشگاهی نزدیکتر می‌باشد. در حالت کلی می‌توان گفت که سینتیک جذب جذب هم به مقدار جاذب و هم به غلظت جذب شونده بستگی دارد.

تشکر و قدردانی

مقاله حاضر برگرفته شده از طرح تحقیقاتی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان می‌باشد بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی کردستان جهت حمایت مالی از طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

برای جذب روی جاذب رقابت خواهند کرد (۲۸). نتایج بدست آمده در این مطالعه با تحقیقات صمدی و همکاران مطابقت دارد (۲۹).

بررسی اثر جرم جاذب و تعیین جرم بهینه جاذب مورد استفاده در فرایند جذب یکی از مهمترین مسائلی است که باید مورد توجه قرار گیرد. نتایج بدست آمده از این مطالعه نشان داد با افزایش جرم جاذب مقدار جذب فسفر روی نانولوله‌ها افزایش می‌یابد دلیل این امر ممکن است در نتیجه افزایش تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت آلاینده باشد (۱). به طوری که نتایج بدست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه زونگ و همکاران در ۲۰۱۳ که بر روی حذف یونهای فسفات از محلولهای آبی توسط اکسید گرافیت اصلاح شده با زیرکونیا انجام دادند مطابقت دارد (۳۰). همچنین در مطالعه‌ای دیگر، شهریاری و همکاران نشان دادند که با افزایش دوز نانولوله‌های کربنه کارائی حذف رنگزای متیلن بلو از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد (۳۱).

جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه فسفر در راندمان حذف، غلظت فسفر از ۲۰-۱ میلی گرم در لیتر تغییر داده شد. نتایج بدست آمده از آن در شکل ۳ نشان داده شده است بر اساس نتایج حاصله مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه فسفر میزان کارائی حذف فسفر کاهش می‌یابد. علت کاهش میزان جذب با افزایش غلظت فسفر را می‌توان به دلیل کاهش سطح جذب در دسترس در حالت اشباع دانست. در مطالعه‌ای که توسط ژونگ لیانگ و همکاران انجام شد نشان دادند که با افزایش کربن اصلاح شده با اکسید آهن مقدار جذب فسفر افزایش می‌یابد (۲۳). همچنین در

- 1- Mezenner NY, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 147(2): 87-96.
- 2- Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis GN. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 2007; 139(3): 447-52.
- 3- Metcalf I, Eddy H. *Wastewater engineering; treatment and reuse*. 2003.
- 4- Kuba T, Van Loosdrecht M, Heijnen J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system. *Water research*. 1996; 30(7): 1702-10.
- 5- De-Bashan LE, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water research*. 2004;38(19):4222-46.
- 6- Clark T, Stephenson T, Pearce P. Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter. *Water research*. 1997; 31(10): 2557-63.
- 7- Zheng X, Wu R, Chen Y. Effects of ZnO nanoparticles on wastewater biological nitrogen and phosphorus removal. *Environmental science & technology*. 2011; 45(7): 2826-32.
- 8- Gebremariam SY, Beutel MW, Christian D, Hess TF. Research advances and challenges in the microbiology of enhanced biological phosphorus removal-a critical review. *Water Environment Research*. 2011; 83(3): 195-219.
- 9- Mielczarek AT, Nguyen HTT, Nielsen JL, Nielsen PH. Population dynamics of bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal in Danish wastewater treatment plants. *Water research*. 2013; 47(4): 1529-44.
- 10- Van der Bruggen B, Vandecasteele C, Van Gestel T, Doyen W, Leysen R. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*. 2003; 22: 46-56
- 11- Anselme C, Mandra V, Baudin I, Jacagelo J. Removal of total organic matters and micropollutants by membrane processes in drinking-water treatment. *WATER SUPPLY-OXFORD-*. 1993; 11: 249-257.
- 12- Galarneau E, Gehr R. Phosphorus removal from wastewaters :experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water research*. 1997; 31(2): 328-38.
- 13- Tykesson E, Blackall L, Kong Y, Nielsen P, la Cour Jansen J. Applicability of experience from laboratory reactors with biological phosphorus removal in full-scale plants. *Water Science & Technology*. 2006; 54(1): 267-75.
- 14- 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.
- 15- Upadhyayula VK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Science of the total environment*. 2009; 408(1): 1-13.
- 16- Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 170(2): 395-410.

- 17- Tan X, Fang M, Chen C, Yu S, Wang X. Counterion effects of nickel and sodium dodecylbenzene sulfonate adsorption to multiwalled carbon nanotubes in aqueous solution. *Carbon*. 2008; 46(13): 1741-50.
- 18- Chhowalla M, Teo K, Ducati C, Rupesinghe N, Amaratunga G, Ferrari A, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 2001; 17:5308-5317
- 19- Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as superior sorbent for dioxin removal. *Journal of the American Chemical Society*. 2001; 123(9): 2058-9.
- 20- Li Y-H, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water research*. 2005; 39(4): 605-9.
- 21- Olgun A, Atar N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of hazardous materials*. 2009; 161:48-56.
- 22- Zhao G, Li J, Wang X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 173(1): 185-90.
- 23- Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of colloid and interface science*. 2010; 349(1): 256-64.
- 24- Zhang X-d, Sang S-x, Qin Y, ZHANG J, TANG J-x. Isotherm adsorption of coal samples with different grain size. *JOURNAL-CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY-CHINESE EDITION-*. 2005; 34(4): 427.
- 25- Olsen SR, Watanabe FS. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Science Society of America Journal*. 1957; 21(2): 144-9.
- 26- Allen S, Mckay G, Porter J. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*. 2004; 280(2): 322-33.
- 27- Ho Y-S, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999; 34(5):451-65.
- 28- Samarghandi M, Rahmani A, Noori sepehr M, Zarrabi M, Borji S. Determination of Thermodynamic and Kinetic Parameters During Sorption of Phosphorous by Weakly Anion Exchanger. *J Water Wastewater*, 2013; 24(3): 2-11
- 29- Samadi M, Saghi M, Ghadiri K, Hadi M, Beikmohammadi M. Performance of Simple Nano Zeolite Y and Modified Nano Zeolite Y in Phosphor Removal from Aqueous Solutions. *IJHE*, 2010; 3 (1) :27-36
- 30- Zong E, Wei D, Wan H, Zheng S, Xu Z, Zhu D. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 221: 193-203.
- 31- Shahryari Z, Goharrizi AS, Azadi M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*. 2010;2147483647(2):016-28.
- 32- Peleka E, Deliyanni E. Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. *Desalination*. 2009; 245(1): 357-71.

Original paper

Performance of Multi Wall Carbon Nanotubes in Phosphor Removal from Aqueous Solutions: (Adsorption isotherm and kinetic study)

Seyede Parvin Moussavi¹, Kamal Salehi², Borhan Mansouri³, Fardin Gharibi⁴

1- M.Sc of Environmental Health Engineering, International campus of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

2- M.Sc of Environmental Health Engineering, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran;

Email: kamalsalehi1366@gmail.com; Tel: 09192008133

3- PhD Student of Ecotoxicology, Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

4- MsPH Health Management, Deputy of Research and Technology, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

ABSTRACT

Background and Aim: Phosphate discharges from domestic and industrial wastewater to water bodies, causing environmental problems such as eutrophication or algae bloom. Therefore, it is necessary to treat those effluents prior to discharge into the environment. So, the aim of this study was to evaluate the phosphor adsorption from aqueous solution using Multi Wall Carbon Nanotubes as a sorbent.

Material and Methods: This study was performed experimentally in laboratory scale and in a batch system. Characterized by analyzing scanning electron microscope (SEM). The effects of operational parameters such as adsorbent dosage, pH, initial phosphor concentration, on initial phosphor removal were evaluated. The isotherm and kinetics of phosphor adsorption were studied.

Result: The results showed that rising of pH and adsorbent dosage increased phosphor adsorption, whereas the phosphor adsorption decreased by phosphor concentration. Also The results data for adsorption of The phosphor adsorption onto Multi Wall Carbon Nanotubes fitted well to Langmuir isotherm and maximum dye adsorption capacity (Q_0) of Multi Wall Carbon Nanotubes was 28.60mg/g. Pseudo-first, second-first order kinetics and Intraparticle diffusion models were adopted to evaluate data and elucidate the kinetics adsorption process. The experimental data fitted well to pseudo-second order kinetic model.

Conclusion: The results showed that the Multi Wall Carbon Nanotubes as a adsorbent with high adsorption capacity might be a suitable alternative to remove contamination.

Keywords: Isotherms, Kinetics, Multi Wall Carbon Nanotubes, Phosphor.