

حذف فسفات از آب‌های آلوده با نانو ذرات اکسید نیکل

مهسا میری^۱، شهریار مهدوی^۲، امیرحسین سیاح زاده^۳، رزان سواری^۴
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ۳- استادیار گروه عمران، دانشکده عمران و معماری، دانشگاه ملایر، ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر

چکیده

تخلیه پساب‌های حاوی فسفر به آب‌های سطحی منجر به رشد بیش از حد جلبک‌ها و ایجاد پدیده یوتریفیکاسیون می‌شود. بنابراین حذف و کنترل مقدار فسفر اضافی از پساب‌های آلوده و خاک ضروری است. در این تحقیق کارایی فرآیند جذب فسفات با استفاده از نانو ذرات اکسید نیکل تحت تاثیر عوامل مختلف از جمله پ‌هاس، مدت زمان تماس و مقدار جاذب بررسی و شرایط بهینه تعیین گردید. با اعمال شرایط بهینه‌ایزوترم جذب انجام گردید و حداکثر ظرفیت جذب ۷/۴۹ میلی گرم فسفات بر گرم جاذب بدست آمد. از بین معادلات فروندلیچ و لانگمویر، معادله لانگمویر بر داده های ایزوترمی این مطالعه برازش بهتری ($R^2 = 98\%$) یافتند. داده‌ها در مقایسه با سیر مطالعات نشان دادند که نانو ذرات اکسید نیکل می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف فسفات از آب‌های آلوده و خاک مورد استفاده قرار گیرند.

واژگان کلیدی: فسفات، حذف، آب، نانو ذرات اکسید نیکل

مقدمه

یکی از محصولات جانبی که در اثر کاربرد های بهداشتی گوناگون ناشی از فعالیت انسان در دسترس آب قرار می‌گیرد فسفات است. اگر فاضلاب‌ها به دریاچه‌ها اقیانوس‌ها و رودخانه‌ها بدون اصلاح وارد شوند می‌توانند به محیط‌زیست و پس از آن به سلامت انسان آسیب برسانند (Shannon and et al., 2008). فسفاتی که به آب‌های سطحی وارد می‌شود تعادل موجودات زنده در آب را به هم می‌زند و کیفیت آب را از طریق کاهش سطح اکسیژن محلول با تحریک رشد جلبک سبز آبی تحت تاثیر قرار می‌دهد. این جلبک‌ها به نوبه خود اثر مضر بر روی ماهی‌ها و دیگر آبزیان و سبب کاهش تنوع زیستی، اثر نامطلوب بر روی بهداشت محیط و در نهایت انسان دارد (Biswas and et al., 2008). به منظور کنترل و اصلاح چنین مشکلاتی و برای حفظ محیط زیست سبز پایدار برای نسل آینده حذف فسفر از فاضلاب قبل از این که به محیط زیست برود ضروری است (Su and et al., 2013). با توجه به این مسئله قوانین جدیدی که از دقت بیشتری برخوردار بودند برای تخلیه فسفات وضع شدند که نتیجه آن توسعه روش های موثری برای حذف فسفات از فاضلاب قبل از تخلیه آن به محیط زیست است. مقررات و استانداردهایی برای کیفیت پساب‌ها وجود دارد که در آن‌ها مقدار فسفات حداکثر بین ۰/۱ تا ۵/۰ میلی گرم برلیتر یا حتی در بعضی از موارد کمتر از ۳/۰ میلی گرم برلیتر برای رسیدن به حالت استاندارد توصیه شده است (Liu and et al., 2008). روش حذف فسفر از فاضلاب از جمله رسوب شیمیایی بصورت MPA (منیزیم آمونیوم فسفات)، HPA (هیدروکسی آپاتیت) و فرآیندهای جذب و روش های بیولوژیک به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند (Tsuji and et al., 2012). تبادل آمیونی نیز از روش های بسیار معمول است اما آنها هم کاستی‌های مختلفی مانند جذب کم در حضور آمیون‌های رقیب دارند (Tsuji and et al., 2012). نانو تکنولوژی فرآیندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش مهمی دارد. از آنجا که اکسیدهای فلزی در ابعاد نانو سطح ویژه بزرگتری دارند فسفات بیشتری جذب می‌کنند و در نتیجه موثرترند (Tang and et al., 2012). نانو ذرات آمورف اکسید زیر کونیوم ممکن است بدلیل ساختار متخلخل و بسیار هیدراته خود ظرفیت جذب بالایی داشته باشند (Su and et al., 2013). هدف از این تحقیق بررسی امکان حذف فسفات توسط نانو ذرات اکسید نیکل از آب‌های آلوده تحت متغیرهای: پ‌هاس، زمان تماس، غلظت نانو ذره و ایزوترم های جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آزمایش‌های جذب

این مطالعه از نوع کاربردی است. ابتدا متغیرهایی از قبیل زمان تماس، پ‌هاس، مقدار جاذب و غلظت فسفات مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش از نانو ذرات اکسید نیکل به عنوان جاذب استفاده شد. این نانو ذرهاکسید نیکل مورد استفاده از شرکت Teenan خریداری شد. ضمناً کلیه مواد شیمیایی و استانداردها از شرکت مرک با درخه خلوص بالا (GR) تهیه شد.
۱- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب:

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

بررسی اثر زمان تماس مقدار ۰/۲۵ گرم از نانو ذرات اکسید نیکل را در مجاورت ۵/۱۲ میلی لیتر از محلول با غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر فسفات قرار داده شدو سپس میزان جذب هر یک از نمونه ها در فواصل زمانی (۱۰- ۱۴۴۰ دقیقه) مورد آنالیز قرار گرفتند.

۲- تاثیر پهاشبر میزان جذب:

در ابتدا پهاش محلول ها را بین ۲ تا ۸ تنظیم نموده سپس مقدار ۰/۲۵ گرم از نانو ذرات اکسید نیکل را در مجاورت ۵/۱۲ میلی لیتر از محلول نیترات با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر با پهاش مشخص در مدت زمان تماس ۱۴۴۰ دقیقه قرار داده شد. در پهاش های مختلف عمل نمونه گیری و آنالیز میزان جذب فسفات انجام و پهاش بهینه تعیین شد.

۳- بررسی تاثیر غلظت نانو ذره اکسید نیکل (جاذب) بر میزان جذب:

به منظور تعیین مقدار بهینه نانو ذره اکسید نیکل مقادیر مختلف نانو ذره اکسید نیکل شامل غلظت های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم بر لیتر و محلول پایه ای ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر فسفات در مدت زمان تماس ۱۴۴۰ دقیقه اضافه گردیدند.

۴- بررسی تاثیر غلظت های مختلف فسفات بر میزان جذب (ایزوترم های جذب):

جهت تعیین غلظت بهینه جذب فسفات محلول های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر فسفات با پهاش بهینه ۶ و زمان بهینه ۱۸۰ دقیقه در دمای بهینه ۲۵ درجه سانتی گراد را در مجاورت غلظت بهینه ۰/۲۵ گرم در ۵/۱۲ سی سی از غلظت های ذکر شده فسفات قرار می دهیم.

به منظور بررسی همدمای جذب و تعیین حداکثر ظرفیت جذب از معادله ایزوترمی لانگمویر استفاده شد که فرم خطی آن به صورت زیر است:

$$C/q = 1/kb + C/b \quad \text{معادله (۱)}$$

c: غلظت تعادلی جذب شونده در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر

K: ثابتی که مربوط به قدرت پیوند با قدرت جذب می باشد

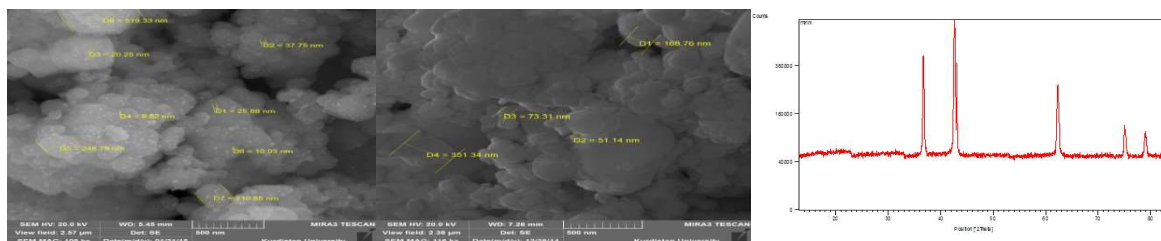
q: میزان جذب بر حسب میلی گرم در گرو جاذب

b: ماکزیمم جذب

جهت تعیین غلظت فسفات تعادلی در محلول از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۸۲۰ آنگستروم با استفاده از رنگ سنجی به روش فسفومولیدات استفاده گردید.

بحث و نتیجه گیری

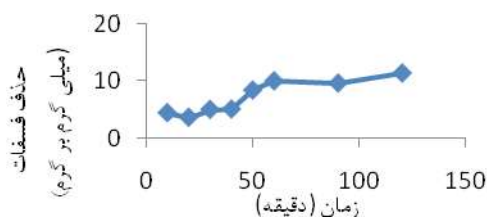
به منظور تعیین مشخصات ساختاری نانو ذرات اکسید نیکل از تکنیک های پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده گردید. عکس های XRD و SEM نانو ذرات اکسید نیکل به ترتیب در شکل های زیر نشان داده شده اند.



نانوذرات اکسید نیکل SEM نانو ذرات اکسید نیکل قبل جذب شکل ۳- عکس SEM نانو ذرات اکسید نیکل شکل ۲- عکس XRD شکل ۱- عکس بعد جذب

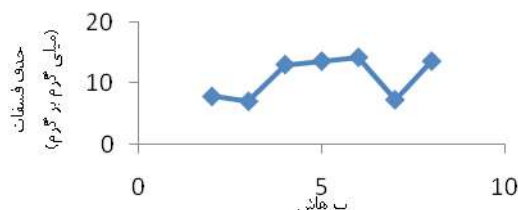
شکل های SEM بیانگر جذب فسفات بر روی نانو ذره ی اکسید نیکل می باشد. با توجه به این شکل ها مشخص می گردد که قطر این نانو ذره قبل از جذب ۱۳/۱۶۱ نانو متر و بعد از جذب ۱۸/۱۳۵ نانو متر می باشد. با توجه به شکل های XRD اندازه ذرات برابر با ۱/۳۷ نانو متر است. جهت انجام این تحقیق، ابتدا تاثیر زمان تماس سپس تاثیر پهاش و غلظت نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان حذف فسفات مطابق شکل (۴) می باشد:

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه



شکل ۴- تاثیر زمان‌های تماس بر میزان جذب نانو ذره اکسید نیکل

با افزایش زمان تماس میزان حذف افزایش می‌یابد. همانگونه که در شکل (۴) مشاهده می‌کنیم در زمان ۱۸۰ دقیقه حداکثر میزان حذف ۶/۱۴ میلی گرم بر گرم فسفات مشاهده شد. نتایج حاصل از تاثیر پهاش‌های مختلف بر میزان حذف فسفات مطابق شکل (۵) می‌باشد با افزایش پهاش میزان حذف فسفات افزایش یافت. در محدوده پهاش ۲ تا ۶ میزان حذف سیر صعودی داشته بطوریکه در پهاش ۶ حداکثر حذف را داشته و بعد از آن مجددا کاهش می‌یابد. در پهاش‌های قلبیابی یون OH^- به عنوان یک یون رقیب برای آنیون‌های فسفات عمل نموده و برخی از جایگاه‌های نانو ذرات اکسید نیکل را اشغال می‌کند. طبق مطالعات انجام شده در حذف فسفات، بهترین میزان جذب توسط رس در پهاش برابر ۶ تا ۷ و آلومینای فعال در پهاش برابر ۵/۶ به دست آمده است (Liu and et al., ۲۰۰۷ و Chi and et al., ۲۰۱۰).



شکل ۵- تاثیر پهاش‌های مختلف بر میزان حذف نانو ذره اکسید نیکل

نتایج حاصل از مقادیر مختلف غلظت نانو ذرات اکسید نیکل مطابق شکل (۶) می‌باشد.



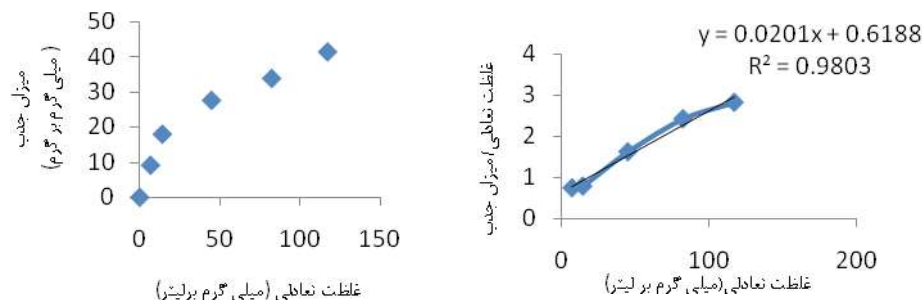
شکل ۶- تاثیر غلظت‌های مختلف نانو ذرات اکسید نیکل بر میزان حذف فسفات

نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت جاذب بر جذب فسفات در شکل (۶) نشان داده شده است. داده‌های بیانگر این است که با افزایش میزان غلظت جاذب، میزان جذب کاهش می‌یابد. که حداکثر درصد حذف در غلظت ۲ گرم در لیتر برابر با ۱۳/۱۲ میلی گرم بر گرم جاذب بدست آمد. این امر به دلیل افزایش میزان برخورد و آزاد بودن باندهای آماده روی نانو ذرات اکسید نیکل است. این نتایج بدست آمده توسط جانگ و همکاران (۲۰۰۷) در جذب فسفات بوسیله ی گل قرمز فعال (active red mud) و همچنین بلیر و همکاران (۲۰۰۶) در حذف فسفر بوسیله ی آپاتیت و همچنین ژانگ و همکاران (۲۰۱۱) در حذف فسفات بوسیله ی هیدروکسیدهای با لایه دوگانه نیز تایید شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات ایزوترم جذب ظرفیت جذب تعیین گردید. حداکثر ظرفیت جذب نانو ذرات اکسید نیکل برابر با ۷/۴۹ میلی گرم فسفات به ازای هر گرم از جاذب بدست آمد. نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی نشان داد که حذف فسفات از معادله لانگمویر با ضریب تبیین (R^2) برابر با ۹۸٪ بدست آمد بنابراین می‌توان گفت که سطح جاذب حالت ناهمگنی دارد.

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۲۵ به ۲۰۰ میلی گرم در لیتر ظرفیت جذب از ۱/۹ به ۷/۴۹ میلی گرم در گرم افزایش می یابد. این امر می تواند ناشی از زیاد بودن باندهای آزاد جاذب و باندهای تبادل یون باشد (ملکوتیان و همکاران، ۱۳۸۹). علاوه بر این در سیستم های جذب مجاورتی، غلظت ورودی فسفات موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می نماید و بنابر این با افزایش غلظت فسفات در محلول ورودی، ظرفیت جذب فسفات جذب شده، افزایش می یابد (Zhang and Xu., ۲۰۱۱). نتایجی که در این پژوهش بدست آمد توسط نتایج دریزو و همکاران (۲۰۰۶) در جذب فسفات بوسیله سربار کوره فسفات و کریشنام و همکاران (۲۰۰۸) در حذف فسفات بوسیله ی coir pith نیز تایید شده است.



شکل ۹: ایزوترم جذب برازش یافته با معادله لانگمویر شکل ۸- ایزوترم نانو ذرات نیکل

جدول ۱- مقایسه ی بین جاذب مورد بررسی در این پژوهش و سایر جاذب ها در جذب فسفات

Adsorbent	Sorption Capacity (mg g ⁻¹) -P PO ₄ ³⁻	pH	Temperature	Reference
mesoporous ZrO ₂	۷۱/۲۹	۱۰	۲۵	Liu et al, ۲۰۰۸
Zirconium ferrite	۱۳	۷	۲۵	.Biswas et al, ۲۰۰۸
Zirconium-loaded collagen fiber	۴۷/۲۸	۳/۶	۲۵	Liao et al, ۲۰۰۶
nickel oxide nanoparticles	۷/۴۹	۶	۲۵	This study

نتیجه گیری

در غلظت جاذب ۲ گرم در لیتر میزان جذب ۱/۱۲ میلی گرم در گرم، زمان ۱۸۰ دقیقه میزان جذب ۶/۱۴ میلی گرم در گرم و پ هاش ۶ میزان جذب ۲/۱۴ میلی گرم در گرم به دست آمد. با استفاده از معادله لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب ۷/۴۹ میلی گرم فسفات در گرم جاذب می باشد. بنابراین این نانو ذره، میتواند جاذب مناسبی برای حذف فسفر در محلول های آبی باشد.

منابع

- Biswas B, Inoue K, Ghimire K, Harada H, Ohto K, Kawakita H. ۲۰۰۸. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. *Bioresource Technology* ۹۹:۸۶۸۵-۸۶۹۰.
- Chi N, Dong B, Liao Y. ۲۰۱۰. Advanced phosphate removal by adsorption onto activated al porcelain in simulation water. *Coll. of Environ. Sci. and Eng*, ۱۸: ۱-۴.
- Cucarella V, Renman G, Qual J. ۲۰۰۹. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments—a comparative study. *Environ Qual*, ۳۸: ۳۸۱-۳۹۲.
- Krishnan K and Haridas A. ۲۰۰۸. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage usin natural and surface modified coir pith. *J. of Hazardous Materials*, ۱۵۲: ۵۲۷-۵۳۵.
- Liu C, Li Y, Luan Z, Chen Z, Zhang Z, Jia P. (۲۰۰۷). Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Environmental Sciences*, ۱۹: ۱۱۶۶-۱۱۷۰.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

- Liu H, Sun X, Yin C, Hu C. ۲۰۰۸. Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 . Journal of Hazardous Materials, ۱۵۱: ۶۱۶-۶۲۲.
- Shannon M, Bohn P, Elimelech M, Georgiadis J, Marinas B, Mayes A. ۲۰۰۸. Science and tech purification in the coming decades. Nature, ۴۵۲: ۳۰۱-۳۱۰.
- Su Y, Cui H, Li Q, Gao S, Shang J. ۲۰۱۳. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. Water Research, ۴۷: ۵۰۱۸-۵۰۲۶.
- Tang M, Zong E, Wan H, Xu Z, Zheng S, Zhu D. ۲۰۱۲. Zirconia functionalized SBA-۱۵ as effective adsorbent for phosphate removal. Microporous and Mesoporous Materials, ۱۵۵: ۱۹۲-۲۰۰.
- Tsuji M. ۲۰۰۲. SeO_2 -selective properties of inorganic materials synthesized by the soft chemical process. Solid State Ion, ۱۵۱: ۳۸۵-۳۹۲.
- Zhang G and Xu J. ۲۰۱۱. Competitive adsorption of fluoride and phosphate on mg-al-co₃ layered double layer. Advanced Materials Research, ۱۶۰ - ۱۶۲, ۱۸۲-۱۸۸.

Abstract

Phosphorus sludge discharged to surface lead to excessive growth algae and eutrication. So remove and control excess phosphorus from waters and contaminated soils is essential. In this study efficiency sorption process using nickel oxide nanoparticles under the influence of various factors including PH, time, the amount of adsorbent and optimal conditions were determined. In optimal condition, the adsorption isotherm was performed at ۲۰۰ mg /l of phosphate and in this manner the adsorption capacity was obtained ۴۹.۷ mg/g. Freundlich equation fitted to data in this study ($R^2 = 0.98$). Data in comparison with the other studies have shown that nickel oxidenanoparticles can be used as an effective adsorbent to remove phosphates from contaminated soil and water.