

بررسی کارایی کربن فعال مغناطیسی سنتز شده در حذف فسفات از محیط‌های آبی

عماد دهقانی فرد^۱، رقیه نوروزی^{۱*}، بهاره میرزاهدایت^۲

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، البرز، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، البرز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۲/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: تخلیه فسفر به آب‌های سطحی منجر به رشد بیش‌ازحد جلبک و گیاهان آبی شده و در نتیجه یوتریفیکاسیون رودخانه و دریاچه را به دنبال دارد. از این رو حذف این ماده به‌منظور جلوگیری نمودن از مغذی شدن منابع آب‌های سطحی اهمیت یافته است. هدف از این مطالعه استفاده از جاذب کربن فعال مغناطیسی در حذف فسفات در محیط‌های آبی آلوده است.

جوش‌کار: در این تحقیق تأثیر عوامل مؤثر در این فرآیند از قبیل pH، غلظت اولیه فسفات، دوز جاذب و مدت‌زمان در حذف فسفات از محلول‌های سنتتیک در سیستم ناپیوسته بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه فسفات، و همچنین افزایش دوز جاذب کربن فعال مغناطیسی و زمان تماس و pH تا ۷، کارایی فرآیند به‌طور چشمگیری افزایش یافت. به‌طوری‌که حذف فسفات از محلول در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، تحت شرایط pH=۷، دوز جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه تا ۹۸/۷۰ درصد افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: کارایی بالای ۹۸ درصدی فرآیند جذب در این مطالعه نشان داد که کربن فعال مغناطیسی قابلیت خوبی در حذف فسفات دارد و می‌تواند به‌عنوان یک روش پیشنهادی مناسب و نوین جهت حذف فسفات از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: کربن فعال، مغناطیسی، فسفات، جذب

مقدمه

یکی از عوامل اصلی اوتریفیکاسیون در پیکره‌های آبی وجود بیش از حد فسفر است.^۱ اوتریفیکاسیون زمانی رخ می‌دهد که غلظت فسفات به بیش از 0.2 mg/L برسد.^۲ با افزایش فسفر در آب‌های سطحی رشد جلبک و خزّه افزایش یافته و به مرور از وارد شدن نور خورشید به آب جلوگیری می‌کند.^۳ مصارف کشاورزی، صنعتی، خانگی و بسیاری دیگر از مصارف انسانی منابع اصلی فسفات در آب‌های طبیعی هستند.^۴ غلظت فسفات در فاضلاب‌های خانگی در محدوده $10-15 \text{ mg/L}$ قرار دارد.^۵ همچنین فاضلاب‌های صنعتی حاوی فسفات یکی از منابع اصلی فسفات در آب‌هاست. بنابراین برای حفاظت محیط‌زیست حذف فسفات لازم است.^۱ روش‌های مختلفی برای حذف فسفات وجود دارد. روش‌های بیولوژیکی^۶، که تنها قادر به حذف $30-10\%$ فسفات است. زیرا فسفات یکی از عناصر لازم برای متابولیسم میکروارگانیسم‌هاست و در عدم وجود فسفات زنده نمی‌مانند.^۸ روش‌های شیمیایی مانند ترسیب شیمیایی با آلوم و آهن و نمک‌های آهن، اما این روش نیز مسئله کنترل لجن را به همراه دارد و به‌ویژه وقتی غلظت فسفات کم است ترسیب گزینه مناسبی نیست.^۹ روش‌های فیزیکی نیز شامل اولترافیلتراسیون^{۱۰}، اسمز معکوس^۷ و جذب^{۱۱} هستند. در میان جذب‌های گوناگون، کربن فعال پودری به دلیل سطح بالا و خلل و فرج موجود در ساختار آن گزینه مناسبی است.^{۱۲} اما مشکل اصلی استفاده از چنین جذب‌هایی جداسازی آن‌ها از جریان است.^{۱۳} استفاده از نانو ذرات مغناطیسی برای حذف آلاینده و سپس جداسازی جذب از محیط واکنش گزینه‌ای زیست‌محیطی است.^{۱۲} در این مطالعه نیز مساحت بالا و ظرفیت جذب بالای کربن فعال پودری مغناطیسی شده برای حذف فسفات از محیط‌های آبی سنتز و بکار گرفته شده است.^{۱۴}

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی جاذب

در این مطالعه نانو ذرات کربن فعال مغناطیسی ($\text{AC-Fe}_3\text{O}_4$) با روش هم ترسیبی سنتز شد. برای آماده‌سازی جاذب ابتدا 0.5 گرم پودر کربن فعال در اسید نیتریک 65% اشباع و در حمام اولتراسونیک با دمای 80°C به مدت 3 ساعت همگن شد. سپس نمونه با پمپ خلأ فیلتر شده و پودر بدست آمده به محلول 0.4 g/L نترات آهن اضافه شد و بعد از اختلاط دوباره فیلتر شد. در نهایت نمونه در کوره الکتریکی در دمای 750°C و مجاورت گاز نیتروژن به مدت 3 ساعت قرار داده شد و نمونه بدست آمده چندین بار با آب مقطر شسته شد.

آزمایش‌های جذب

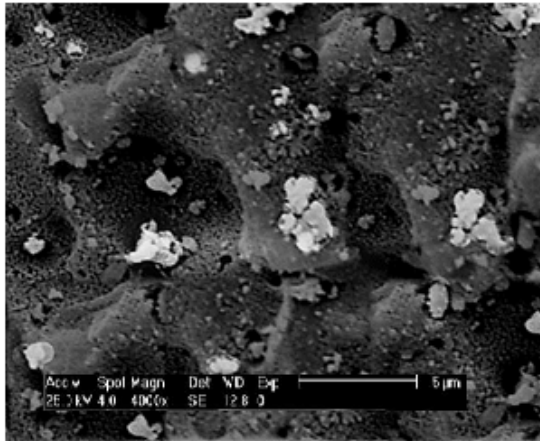
تمام آزمایش‌های در سیستم ناپیوسته انجام گردید. پارامترهایی که در این مطالعه برای حذف فسفات در نظر گرفته شد شامل غلظت اولیه فسفات ($5-10-15 \text{ mg/L}$)، pH ($3-5-7-9-11$)، دوز جاذب ($0.2-0.4-0.8 \text{ g/L}$) بوده و زمان تماس در راکتور نیز در محدوده $5-10-15-30-60-90-120$ دقیقه انتخاب شد. در تمامی مراحل نانو ذرات کربن فعال مغناطیسی در راکتور ناپیوسته در معرض غلظت‌های مشخصی از فسفات قرار گرفته و بعد از تکمیل واکنش نانو ذرات جدا شده و نمونه فیلتر شد. برای تعیین راندمان، نمونه‌برداری قبل و بعد از تماس با نانو ذرات انجام شد. میزان جذب در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 470 nm اندازه‌گیری شد. میزان راندمان حذف با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید که C_i غلظت اولیه فسفات و C_e غلظت نهایی آن بر حسب mg/L می‌باشد.

$$\eta\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \quad (\text{رابطه ۱})$$

مطابق شکل ۴، با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد اما بعد از آن با کاهش راندمان روبرو هستیم.

تأثیر زمان تماس

برای بررسی تأثیر زمان تماس، آزمایش‌های در ۷ محدوده زمانی (۱۲۰-۹۰-۶۰-۳۰-۱۵-۱۰-۵) انجام شد. نتایج این مرحله در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۱: تصویر SEM از نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄-کربن فعال

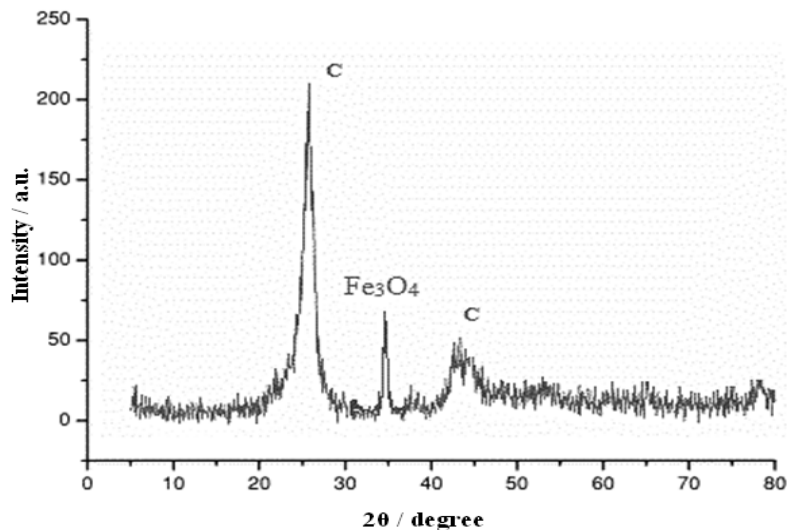
یافته‌ها

خصوصیات جاذب

برای تعیین مشخصات جاذب تست‌های SEM، XRD و FTIR انجام شد. که در شکل‌های ۱ تا ۳ آورده شده است. با توجه به تصویر SEM (شکل ۱) قطر ذرات در محدوده کمتر از ۱۰۰ nm قرار دارد. همچنین مشاهده می‌شود که درصد کربن فعال بیشتر از ذرات Fe₃O₄ می‌باشد که با توجه به وجود شدیدترین پیک مربوط به کربن در الگوی XRD (شکل ۲) نیز این موضوع دیده می‌شود. در طیف FTIR (شکل ۳) نیز پیک در محدوده ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ cm⁻¹ وجود پیوندهای Fe-O را نشان می‌دهد. پیک‌هایی که در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ cm⁻¹ ظاهر شده مربوط به پیوندهای C=H و پیک‌هایی که بالاتر از ۳۰۰۰ cm⁻¹ وجود دارند حضور گروه‌های ارتعاشی O-H در ساختار جاذب را ثابت می‌کند.

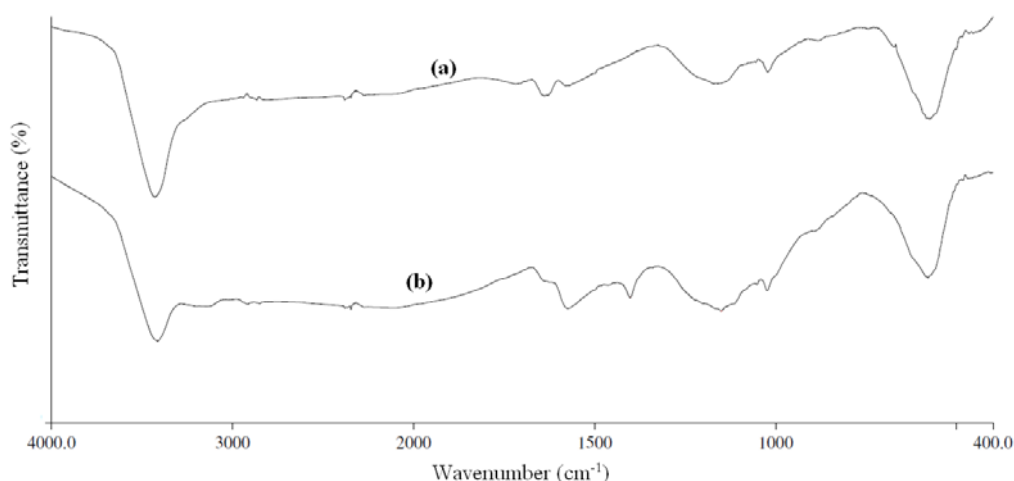
تأثیر pH محلول

برای بررسی تأثیر pH بر راندمان حذف فسفات، آزمایش‌های در ۵ محدوده pH (۱۱-۹-۷-۵-۳) انجام شد.



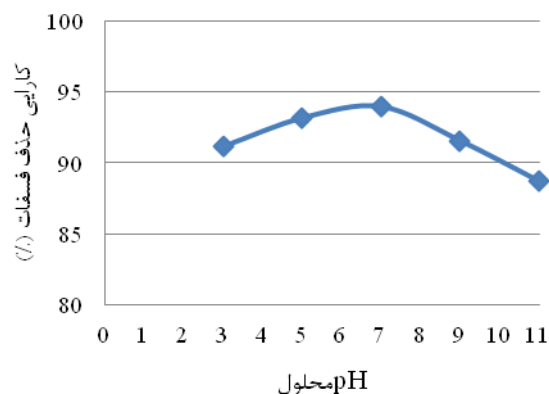
شکل ۲: تصویر الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄-کربن فعال

بررسی کارایی کربن فعال مغناطیسی سنتز شده در حذف فسفات از محیط‌های آبی

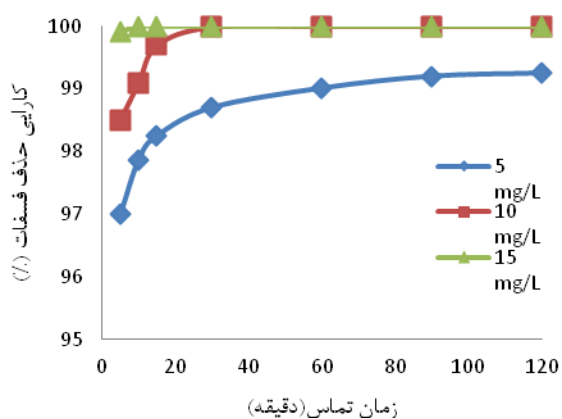


شکل ۳: تصویر FTIR از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 -کربن فعال

محدوده غلظت ۵-۱۰-۱۵mg/L انجام شد. بر این اساس با افزایش غلظت فسفات از ۵ به ۱۵mg/L راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد به طوری که در دوز جاذب ۰/۴g/L راندمان برای غلظت‌های ۵-۱۰-۱۵mg/L به ترتیب برابر ۹۶/۷۴، ۹۶/۱۴ و ۹۹/۵۵ می‌باشد (شکل ۶). همچنین این تأثیر برای دوز جاذب ۰/۸g/L نیز قابل مشاهده است و راندمان حذف به ترتیب برابر ۹۸/۷، ۹۹/۹۹ و ۱۰۰٪ می‌باشد (شکل ۵).



شکل ۴: تأثیر تغییرات pH محلول در حذف فسفات (دوز جاذب=۰/۲g/L، غلظت فسفات=۵mg/L، زمان تماس=۳۰min)



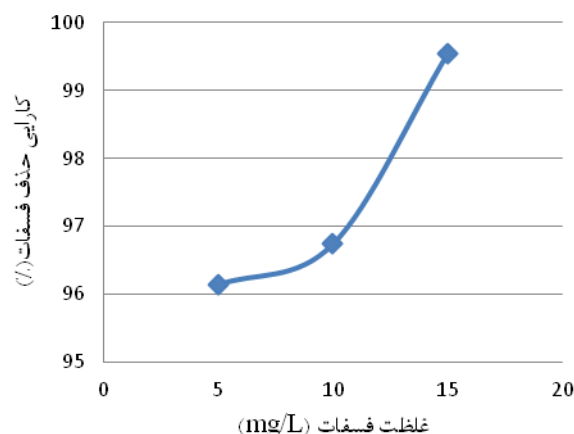
شکل ۵: تأثیر تغییرات زمان تماس در حذف فسفات (pH=۷، دوز جاذب=۰/۸g/L)

میزان حذف فسفات با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. با توجه به این شکل، تا دقیقه ۳۰ سرعت حذف فسفات حداکثر بوده و بعد از آن تا زمان ۱۲۰ دقیقه که واکنش‌ها به تعادل می‌رسند، میزان حذف با سرعت کمتری افزایش یافته است. بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در این مطالعه انتخاب شده است.

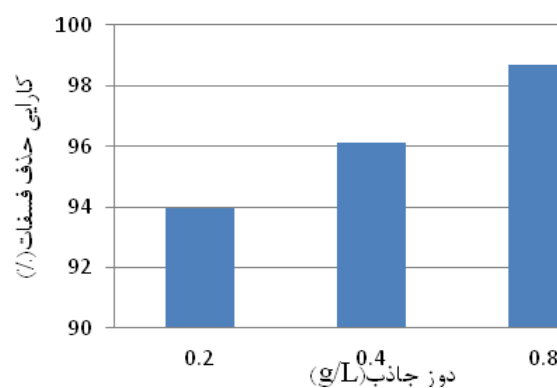
تأثیر غلظت اولیه فسفات

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه فسفات، آزمایش‌های در

سطوح pH پایین با توجه به بار منفی یون‌های فسفات و بار مثبت جاذب، نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد و باعث افزایش کارایی می‌شود. در شرایط اسیدی قوی (pH=3) به دلیل شکل‌گیری ضعیف نمک‌های هیدرو فسفات راندمان پایین می‌باشد. با افزایش pH تا ۱۱ به دلیل تشکیل گروه‌های عاملی هیدروکسیل بر روی سطح جاذب باعث افزایش دفعه بین جاذب و آلاینده می‌شود که در نتیجه راندمان نیز کاهش یافته است. همچنین وجود یون‌های هیدروکسید می‌تواند جایگاه‌هایی را در ساختار جاذب اشغال کرده و به‌عنوان رقیبی برای آنیون فسفات عمل کند. در مطالعه‌ای که توسط Liu و همکاران در سال ۲۰۰۷ بر روی حذف فسفات با گل رس فعال انجام شد pH بهینه در محدوده ۶ تا ۷ بدست آمد^{۱۵}. Chi و همکاران نیز در سال ۲۰۱۰ حذف فسفات را با آلومینای فعال بررسی کردند که بیشترین جذب توسط جاذب در pH=6/5 بدست آمد^{۱۶}. به دلیل امکان فراهم شدن تماس بیشتر آلاینده با جاذب، راندمان حذف با افزایش زمان تماس، افزایش می‌یابد. در مطالعات سایرین نیز زمان به تعادل رسیدن جذب ۱۲۰ دقیقه گزارش شده است. Zhu و همکاران^{۱۷} در سال ۲۰۱۳ از کیتوزان مغناطیسی اصلاح شده با نانو تیوب‌های کربن برای حذف رنگ‌های نساجی استفاده کردند. در این مطالعه از زمان ۱۲۰ min به بعد واکنش‌ها به تعادل رسیدند. در مطالعه Nethaji و همکاران^{۱۸} نیز زمان به تعادل رسیدن واکنش‌ها زمان ۱۲۰ min را به‌عنوان زمان تعادل نشان داد. در سیستم‌های جذب ناپیوسته غلظت فسفات ورودی موجود در محلول نقش مهمی را به‌عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌کند و بنابراین با افزایش غلظت فسفات محلول ورودی، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. Krishnan و همکاران^{۱۹} در سال ۲۰۰۸ حذف فسفات را با جاذب سنتز شده با الیاف نارگیل بررسی کردند. در این تحقیق با افزایش غلظت اولیه فسفات از ۵۰ به ۱۵۰ mg/L ظرفیت جذب افزایش و



شکل ۶: تأثیر غلظت اولیه فسفات (pH=7, دوز جاذب = 0.4g/L و زمان تماس = 30 min)



شکل ۷: تأثیر تغییرات دوز جاذب بر حذف فسفات (pH=7, غلظت فسفات = 5 mg/L و زمان تماس = 30 min)

تأثیر دوز جاذب

برای بررسی تأثیر دوز جاذب از سه دوز 0.2g/L، 0.4g/L و 0.8g/L استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش دوز جاذب از 0.2g/L به 0.8g/L راندمان افزایش می‌یابد (شکل ۷).

بحث

با توجه به شکل ۴، جاذب کربن فعال مغناطیسی برای حذف فسفات در pH=7 بیشترین کارایی را داشته است. در

جاذب کربن فعال مغناطیسی در سیستم ناپیوسته مشاهده شد که در شرایط $\text{pH}=7$ ، زمان 30 min و دوز جاذب 0.8 g/L راندمان افزایش یافت. به طوری که در شرایط ذکر شده با افزایش غلظت فسفات از 5 به 15 mg/L راندمان از $98/7$ به $100/1$ رسید. در سیستم‌های جذب در ابتدا به دلیل افزایش گرادیان غلظت و نیروی رانشی در جاذب با افزایش غلظت آلایند راندمان افزایش می‌یابد اما به تدریج در صورت افزایش غلظت آلایند با کاهش راندمان روبرو می‌شویم. در مطالعه حاضر با توجه به انتخاب محدوده غلظت فسفات (5 تا 10 mg/L) باحالی که در آن با کاهش راندمان مواجه شویم، روبرو نشدیم. همچنین با توجه به راندمان بالای حذف با این جاذب و جداسازی راحت آن از محیط، کربن فعال مغناطیسی به عنوان جاذبی مناسب برای حذف فسفات پیشنهاد می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی البرز می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان مقاله از پشتیبانی و کمک‌های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه کمال تشکر را دارد.

References

- Huang X, Liao X, Shi B. Adsorption removal of phosphate in industrial wastewater by using metal-loaded skin split waste. *J Hazard Mater* 2009;166(2):1261-5.
- Wang C, Zhai J, Nie R, Huang L. Experimental study on phosphorus removal by activated sludge process in treating wastewater of low phosphorus concentration. *Environ Protect Sci* 2005;31:4-6
- Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). toxicological profile for white phosphorus. 2005.
- Rao M. Impact of Phosphorus on Water Quality. Publication no SL. 2011;275.
- Huang W, Wang S, Zhu Z, Li L, Yao X, Rudolph V, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. *J Hazard Mater* 2008;158(1):35-42.
- Blackall LL, Crocetti GR, Saunders AM, Bond PL. A review and update of the microbiology of enhanced biological phosphorus removal in wastewater treatment plants. *Antonie Van Leeuwenhoek*. 2002;81(1):681-91.
- Helness H. Biological phosphorus removal in a moving bed biofilm reactor [PhD Thesis]. Trondheim, Norway: Norwegian University of Science and Technology. 2007.
- Yildiz E. Phosphate removal from water by fly ash using crossflow microfiltration. *Sep Purif Technol* 2004;35(3):241-52.
- De-Bashan LE, Bashan Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res* 2004;38(19):4222-46.

در نتیجه راندمان نیز افزایش یافت. Zhang و همکاران^{۲۰} نیز در سال ۲۰۱۲ با بررسی جذب فسفات توسط جاذب هیدروکسید لانتانیم (LaOH) که به کربن فعال متصل شده، مشاهده کردند که با افزایش غلظت فسفات از 10 به 70 mg/L راندمان حذف از حدود 33% به حدود 75% رسید. شکل ۷ نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب از 0.2 به 0.8 g/L کارایی حذف افزایش یافته است. افزایش دوز جاذب به دلیل افزایش سطح جذب و افزایش گروه‌های عاملی که بر جاذبه الکتروستاتیک مؤثرند منجر به افزایش راندمان می‌شود. Ping و همکاران در سال ۲۰۰۸ زئولیت اصلاح شده (La(III) عنصر لانتانیم در جدول تناوبی) را برای حذف فسفات بکار بردند. در این تحقیق با افزایش دوز جاذب از 0.2 به $1/2 \text{ g/L}$ کارایی حذف از 20 به 100% افزایش یافت^{۲۱}. Nethaji و همکاران در سال ۲۰۱۴ با حذف $2-4 \text{ D}$ توسط کربن فعال مغناطیسی نشان دادند که با افزایش دوز جاذب از 1 تا 5 g/L راندمان از حدود 70 به 100% افزایش یافت^{۱۸}.

نتیجه گیری

بر اساس نتایج حاصل از بررسی کارایی حذف فسفات با

10. Zohourian M. development of urban wastewater treatment plants to remove phosphorus and nitrate: Islamic Azad University; 2001.
11. Yuan XH, Guo WH, Lei Y, Liu YQ, Wu JY, Qiu WQ, et al., editors. Adsorption of benzene and aniline using a novel hypercrosslinked polymeric adsorbent modified by phenolic hydroxyl group. *Key Engineering Materials*; 2014: Trans Tech Publ.
12. Oliveira LC, Rios RV, Fabris JD, Garg V, Sapag K, Lago RM. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon* 2002;40(12):2177-83.
13. Ozmen M, Can K, Arslan G, Tor A, Cengeloglu Y, Ersoz M. Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Desalination* 2010;254(1):162-9.
14. Lua AC, Guo J. Adsorption of sulfur dioxide on activated carbon from oil-palm waste. *J Environ Eng* 2001;127(10):895-901.
15. LIU C-j, LI Y-z, LUAN Z-k, CHEN Z-y, ZHANG Z-g, JIA Z-p. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *J Environ Sci* 2007;19(10):1166-70.
16. Chi N-p, Dong B-z, Liao Y, editors. Advanced phosphate removal by adsorption onto activated alum porcelain in simulation water. *Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE)*, 2010 4th International Conference on; 2010: IEEE.
17. Zhu H, Fu Y, Jiang R, Yao J, Liu L, Chen Y, et al. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution. *Appl Surf Sci* 2013;285:865-73.
18. Nethaji S, Sivasamy A. Removal of herbicide (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid) in aqueous solution using magnetite activated carbon derived from waste biomass. *Int J Appl Eng Res* 2014;1:65-70.
19. Krishnan KA, Haridas A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J Hazard Mater* 2008;152(2):527-35.
20. Zhang L, Zhou Q, Liu J, Chang N, Wan L, Chen J. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *Chem Eng J* 2012;185(1):7-60.
21. Ping N, Hans-Jörg B, Bing L, Xiwu L, ZHANG Y. Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents. *J Environ Sci* 2008;20(6):670-4.

Synthesized Magnetic Activated Carbon for Phosphate Removal from Aqueous Solutions

Emad Dehghanifard¹, Roghayeh Noroozi^{1*}, Bahare MirzaHedayat²

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health,
Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. MSc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health
Engineering, Faculty of Health, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

* E-mail: dr.noroozi@yahoo.com

Received: 23 Apr. 2017 ; Accepted: 16 Aug. 2017

ABSTRACT

Background & Objective: Discharge of phosphorous into surface water causes excessive growth of algae and aquatic plants followed by Eutrophication in lakes and rivers. Thus eliminating it from water supply is important. The aim of the present study is application of magnetic activated carbon to remove phosphate from aqueous solutions.

Materials & Methods: Effects of operational parameters such as pH, initial concentration of phosphate, adsorbent dose and reaction time to remove phosphate was investigate in a batch reactor.

Results: Adsorption efficiency increased significantly by increasing the initial concentration of phosphate, reaction time, adsorbent dose and pH to 7. On the other hand, the maximum removal of phosphate (98.7%) occurred at 5 mg/L of phosphate concentration, pH=7, adsorbent dosage of 0.8 g/L and contact time of 30 min.

Conclusion: The high efficacy of the adsorption process in this study showed that magnetic activated carbon had good capability in the removal of phosphate and can be used as an appropriate and new method for phosphate removal from aqueous solutions.

Keywords: Activated carbon, Magnetic. Phosphate, Adsorption