

## کارایی نانو زئولیت Y و نانو زئولیت اصلاح شده (SMZ) در حذف فسفر از محیط های آبی (مطالعه ایزوترمی و سینتیکی)

محمدتقی صمدی<sup>۱</sup>، محمد حسین ساقی<sup>۲</sup>، مهدی هادی<sup>۳</sup>، کمال غدیری<sup>۴</sup>، معصومه بیک محمدی<sup>۵</sup>

نویسنده مسئول: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط [hossien.saghi@gmail.com](mailto:hossien.saghi@gmail.com)

پذیرش: ۸۸/۱۲/۰۳

دریافت: ۸۸/۱۰/۰۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** فسفر از فاضلاب های شهری و صنعتی وارد محیط های آبی می گردد. غلظت های بالای فسفر موجب تسریع پدیده اتریفیکاسیون در آب ها می شود که باعث طعم و بو در آب شده و هم چنین باعث لایه بندی آب های سطحی یا رودخانه ها می گردد که این امر خود می تواند سبب مرگ و میر آبزیان شده و آب های سطحی را به سمت بی هوازی شدن پیش ببرد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی حذف فسفر از محیط های آبی به وسیله نانو زئولیت Y و نانو زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم - برماید (HDTMA-Br) می باشد.

**روش بررسی:** این مطالعه از نوع تجربی - کاربردی می باشد که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته (بیچ) انجام گرفته است. نانو زئولیت Y و نانو زئولیت اصلاح شده (SMZ) با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم - برماید در مجاورت با غلظت های مختلفی از محلول فسفر قرار گرفتند سپس pH (۴، ۷ و ۱۲) و زمان ماند (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه)، وزن زئولیت (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ گرم) و غلظت اولیه فسفات (۵، ۱۰، ۱۵ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت فسفات با استفاده از روش استاندارد مولبدات آمونیوم و کلرید قلع و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۶۸۰ نانو متر خوانده شد.

**یافته ها:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان می دهد که با افزایش زمان ماند، کاهش pH، افزایش غلظت زئولیت و کاهش غلظت اولیه فسفات کارایی حذف افزایش می یابد و داده های به دست آمده در این تحقیق از ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیچ به خوبی تبعیت می کنند ( $R^2 > 0/997$ ) و ( $R^2 > 0/996$ ). آماره ی کای - اسکوئر کاهش یافته برای ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۰۰۰۷۹ و ۰/۰۰۱۱ می باشد. هم چنین داده های به دست آمده در این تحقیق نشان می دهند، جذب فسفر از مدل سینتیکی درجه اول به خوبی تبعیت می کند ( $R^2 > 0/963$ ).  
**نتیجه گیری:** نتایج حاصل نشان می دهند که کارایی نانو زئولیت Y اصلاح شده نسبت به نانو زئولیت Y در شرایط ثابت، بیش تر می باشد. با نتایج به دست آمده در این تحقیق می توان نانو زئولیت Y را به عنوان جاذبی مناسب با کارایی بالا جهت حذف فسفر از منابع آب آلوده به فسفر معرفی نمود.

**واژگان کلیدی:** نانو زئولیت Y، نانو زئولیت اصلاح شده، فرایند جذب، فسفر

- ۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی همدان
- ۲- کارشناس ارشد بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار
- ۳- کارشناسی ارشد بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان
- ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۵- دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

## مقدمه

فسفات به عنوان یک محصول جانبی در اثر کاربردهای بهداشتی گوناگون ناشی از فعالیت انسان در دسترس آب قرار می‌گیرد. در نهایت فسفات‌ها بر اثر نشست از مواد معدنی و یا سنگ‌های معادن در پروسه‌های طبیعی - تجزیه محصولات پاک‌کننده، فاضلاب صنایع و به عنوان یک عنصر مهم در فاضلاب خانگی وارد آب‌های زیرزمینی و یا آب‌های سطحی می‌شوند (۱). غلظت‌های بالای فسفر باعث تسریع در پدیده اتریفیکاسیون در آب‌ها می‌شود که باعث طعم و بو در آب شده و هم‌چنین باعث ایجاد پدیده لایه بندی آب‌های سطحی یا رودخانه‌ها می‌گردد که این خود می‌تواند موجب مرگ و میر آبزیان گردیده و آب‌های سطحی را به سمت بی‌هوازی شدن پیش ببرد. برای به وجود آمدن پدیده شکوفه جلبکی فقط غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر فسفات بر حسب فسفر نیاز است (۲). استاندارد فسفات در آب‌های آشامیدنی ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر بوده و استاندارد تخلیه پساب به آب‌های سطحی برابر ۶ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (۳ و ۴). روش‌های متداول برای حذف فسفر از فاضلاب یا آب‌های آلوده، استفاده از مواد شیمیایی و روش‌های بیولوژیکی می‌باشند. از معایب روش‌های شیمیایی می‌توان به گران بودن مواد شیمیایی، تولید لجن مازاد، آبگیری بسیار سخت لجن موجود و کارایی پایین آن اشاره نمود، هم‌چنین از معایب روش‌های بیولوژیکی نیز می‌توان به دشوار بودن کنترل فرایند، امکان برگشت مجدد فسفر به فاضلاب و ناکارآمدی این روش به تنهایی را نام برد (۶ و ۷). مواد جاذب دارای ساختار شبکه‌ای جهت تشکیل تخلخل‌ها هستند. آنها می‌توانند از منابع طبیعی به دست آمده و یا سنتز شوند. زئولیت‌های مصنوعی معمولاً از محلول‌های سیلیکون - آلومینیوم یا زغال‌سنگ ساخته شده و به عنوان جاذب یا ابزار تعویض یونی در کارتریج یا فیلترهای ستونی به‌کار می‌روند. زئولیت‌ها به‌طور متداول برای حذف آلودگی‌های فلزی به‌کار می‌روند مقدار آبی که زئولیت‌ها می‌توانند تصفیه

نمایند، به منبع زئولیت و ابزاری که از آنها استفاده می‌کنند بستگی دارد. در مورد زئولیت‌های زغال‌سنگ، محتوای کربن این ماده به‌طور قابل توجهی سطح مخصوص و در نتیجه ظرفیت جذب زئولیت را تحت تاثیر قرار می‌دهد. زئولیت‌ها را می‌توان به‌طور ارزان تولید نمود زیرا منبع آنها به‌طور طبیعی و فراوان در دسترس می‌باشد. چگونگی مصرف زئولیت‌ها بسیار وابسته به نوع ابزاری است که در آن استفاده می‌شوند. این ابزار می‌تواند شامل رزین‌های تعویض یونی، کارتریج و ابزارهای ستونی و غیره باشند. علاوه بر این زئولیت‌ها گاهی اوقات به‌احیا با یک محلول اسیدی نیاز دارند (۸ و ۹). زئولیت A و X برای حذف کربن دی‌اکسید و هم‌چنین حذف ترکیب‌های آلی گوگردی از گازهای طبیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند کارایی هر دو جاذب بیش از ۷۰٪ گزارش گردیده است (۹). Qingyu Guan و همکاران طی مطالعه‌ای در سال ۲۰۰۹ از زئولیت سنتز شده با خاکستر فرار جهت حذف فسفات استفاده نمودند. کارایی حذف روش مذکور بیش از ۶۹٪ بوده است (۱۰). Siddhesh Shevade و همکاران در سال ۲۰۰۴ در آمریکا از زئولیت Y جهت حذف آرسنیک از آب‌های آلوده استفاده نمودند نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که میزان حذف آرسنیک در pH پایین‌تر بسیار موثرتر بوده است (۱۱). یکی از راه‌حل‌های اساسی برای رفع نواقص روش‌های متداول جهت حذف فسفات، استفاده از فناوری‌هایی می‌باشد که دارای هزینه‌های سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری کم با اندازه بسیار کوچک اما دارای ظرفیت بسیار بالایی باشند. نانوتکنولوژی فرآیندی است که در جلوگیری از آلودگی، شناسایی، اندازه‌گیری و تصفیه آلاینده‌ها نقش کلیدی را ایفا می‌نماید. گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از نانوتکنولوژی به‌عنوان فرآیند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط زیست وجود دارد. یکی از فن‌آوری‌های نانو که اخیراً مقبولیت زیادی پیدا کرده استفاده از ذرات در مقیاس نانو برای تصفیه و حذف آلاینده‌ها می‌باشد. به‌عنوان مثال پیشنهاد شده که ذرات نانو به دلیل داشتن اندازه کوچک، سطح

ب. زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم - برماید (HDTMA-Br)  
اصلاح نانو زئولیت Y با استفاده از سورفکتانت HDTMA-Br با سه غلظت زیر انجام گرفت.

۱- اصلاح زئولیت ها با غلظت کم تر از CMC ( $< CMC$ )  
۲- اصلاح زئولیت ها با غلظت برابر CMC ( $= CMC$ )  
۳- اصلاح زئولیت ها با غلظت بیش تر از CMC ( $> CMC$ )  
که تفاوت این ۳ روش در میزان غلظت سورفکتانت مورد استفاده می باشد. در تمامی این اصلاحیات نسبت ۱ به ۶ جرم نانو زئولیت نسبت به محلول سورفکتانت مد نظر قرار گرفت. غلظت محلول های سورفکتانت مورد استفاده را با در نظر گرفتن (Critical Micelle Concentration) CMC سورفکتانت HDTMA که برابر با ۱/۸ میلی مول بر لیتر می باشند از سه غلظت ۰/۵ میلی مول بر لیتر به عنوان غلظت کم تر از CMC، ۲ میلی مول بر لیتر به عنوان غلظت حدودا برابر CMC و ۲۰ میلی مول بر لیتر به عنوان غلظت بیش تر از CMC استفاده می شود. سپس مخلوط بالا به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۴۰ rpm قرار داده می شوند. پس از ۲۴ ساعت اختلاط، زئولیت ها با آب مقطر کافی شسته و از فیلتر مناسب عبور داده می شوند و سپس در هوای آزاد خشک می گردند (۱۳، ۱۶، ۱۵).

### ج. تهیه محلول استاندارد فسفات

از غلظت مادر تهیه شده، غلظت های کاربردی (۱۵، ۱۰، ۵) با توجه به استانداردهای آب های آشامیدنی و استاندارد تخلیه پساب به آب های سطحی، غلظت مورد نیاز جهت پدیده شکوفه جلبکی و میزان فسفات خروجی از تصفیه خانه تهیه گردید.

جدول ۱: ترکیبات اندازه گیری شده در نانو زئولیت Y

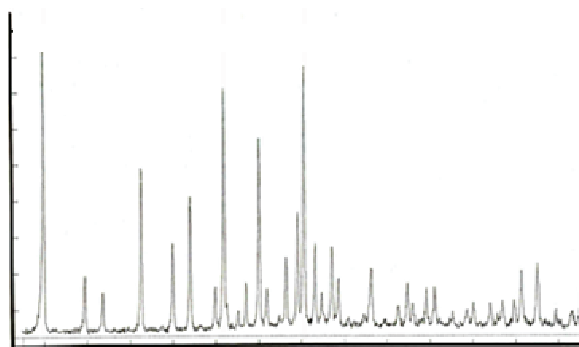
| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | LOI   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | ترکیبات   |
|------------------|--------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------|-----------|
| ۴۸/۳۰            | ۱۸/۱۴                          | ۹/۶۵              | ۱۶/۵۶ | ۳/۶۲                           | ۲/۰۸             | ۶۵/۱ | مقدار (%) |

مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری بسیار زیاد می تواند برای تصفیه و تبدیل آلاینده ها به مواد بی ضرر و کم ضررتر استفاده شوند (۱۲).  
به دلیل کارایی بالای نانو مواد و سادگی استفاده از زئولیت ها هم چنین ناکارآمدی روش های معمول تصفیه در حذف فسفر و کشتش سطحی بسیار بالای سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم - برماید (HDTMA-Br) جهت حذف آلاینده های موجود در محیط های آبی، مطالعه مذکور انجام پذیرفت. در این مطالعه کارایی حذف فسفر از آب های آلوده به وسیله نانو زئولیت Y و نانو زئولیت Y اصلاح شده با سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیوم - برماید (HDTMA-Br) مورد بررسی قرار گرفته است.

### مواد و روش ها

#### الف. خصوصیات نانو زئولیت Y

نانوزئولیت Y از شرکت سامان پژوهان آریا گستر (SPAG) خریداری شده و پس از آماده سازی و نگه داری در شرایط استاندارد جهت انجام این طرح مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ طیف (X-Ray Diffraction XRD) نانو زئولیت Y استفاده شده در این تحقیق را نشان می دهد.



شکل ۱: تصویر XRD نانو زئولیت Y مورد استفاده

### ه. مطالعه ایزوترم های جذب

ایزوترم های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می شوند.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$q_e$ : غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد (ماده جاذب) بعد از اتصال (mg/g)

$C_0$ : غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول (mg/L)

$C_e$ : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل (mg/L)

$V$ : حجم مایع در داخل راکتور (L)

$m$ : جرم ماده جذب شونده (g) (۱۷)

به منظور بررسی رفتار جذب فسفات بر روی سطح جاذب از دو مدل دو پارامتری ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد و مقدار پارامترهای هر مدل با استفاده از روش رگرسیون غیرخطی به کمک نرم افزار MATLAB تعیین گردید.

### ایزوترم جذب فروندلیچ

رابطه غیر خطی ایزوترم فروندلیچ (۱۸) به شکل زیر می باشد.

$$q_e = k_f C_e^n \quad (3)$$

$n$ : پارامتر شدت فروندلیچ

$K_f$ : فاکتور ظرفیت فروندلیچ

### ایزوترم لانگمیر

ایزوترم لانگمیر (۱۹) در سال ۱۹۱۸ ارائه گردید. این رابطه یک رابطه برگشت پذیر و منطقی بوده که شکل غیر خطی آن به صورت زیر تعریف می شود:

سپس به هر کدام از آن ها ۱ میلی لیتر مولیدات آمونیوم و ۰/۴ میلی لیتر کلرید قلع اضافه گردید. مدت زمانی (۱ تا ۲ دقیقه) صبر نموده تا رنگ آبی ظاهر گردد سپس جذب آن ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۶۸۰ نانومتر خوانده شده و از طریق منحنی کالیبراسیون، غلظت فسفات محاسبه می گردد (۱۴).

### د. بررسی متغیر های مورد آزمایش

در این مطالعه ابتدا غلظت مشخصی از محلول فسفات (۱۵،۱۰،۵) میلی گرم در لیتر تهیه گردید. سپس با در نظر گرفتن پارامترهای مورد مطالعه در طرح که شامل: pH (۴،۷،۱۲)، زمان ماند (۳۰،۶۰،۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰ دقیقه) و غلظت اولیه جاذب یا همان نانو زئولیت Y (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱ گرم) می باشد. آزمایش ها در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته (بچ) انجام گرفت. در شرایطی خاص انواع زئولیت های اصلاح شده، با نانو زئولیت Y اصلاح نشده مورد مقایسه قرار گرفته و در مرحله بعد با گذشت زمان تماس مناسب بین محلول حاوی غلظت های مختلف فسفات و انواع زئولیت ها، پس از این مخلوط پس از فیلتر شدن سانتریفیوژ می شود سپس محلول رویی را برداشته و غلظت فسفات آن به روش استاندارد مولیدات آمونیوم در طول موج ۶۸۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری مورد اندازه گیری و سنجش قرار می گیرد. کارایی روش مذکور با استفاده از رابطه زیر محاسبه می گردد.

$$RE (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$  = غلظت اولیه فسفات (mg/L)

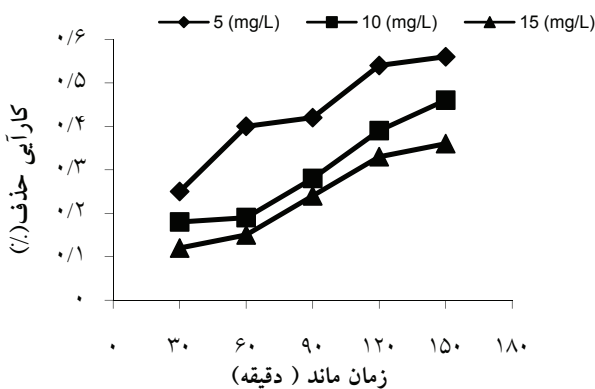
$C_1$  = غلظت فسفات در زمان (mg/L)

RE = کارایی روش مورد مطالعه (%)

با افزایش pH یونیزاسیون جاذب و جذب شونده می باشد که سبب ایجاد نیروی دافعه در سطح جاذب و کاهش جذب فسفر می شود.

#### بررسی تاثیر غلظت اولیه نانو زئولیت Y

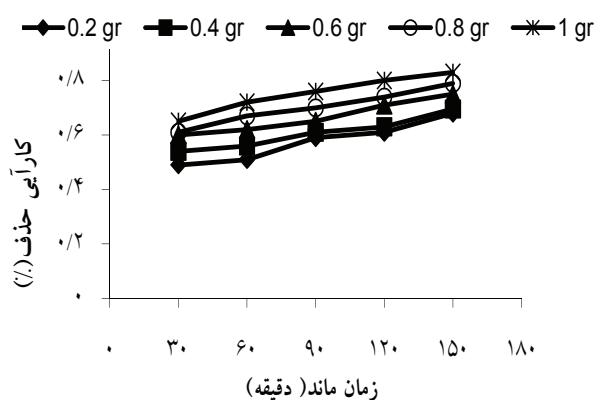
با افزایش غلظت اولیه فسفر کارایی سیستم کاهش پیدا کرده است. به طوری که با افزایش غلظت از ۵ به ۱۵ میلی گرم برلیتر کارایی روش مذکور در یک شرایط ثابت بیش از ۲۰٪ کاهش داشته است (شکل ۴).



شکل ۴: رابطه غلظت اولیه فسفر با میزان حذف فسفر به وسیله نانو زئولیت Y

#### ج. بررسی تاثیر وزن نانو زئولیت

با افزایش وزن نانو زئولیت Y میزان حذف فسفر با روش مذکور افزایش یافت به طوری که با افزایش وزن زئولیت از ۰/۲ به ۱ گرم میزان حذف فسفر در یک شرایط ثابت بیش از ۱۶٪ بوده است (شکل ۵).



شکل ۵: رابطه وزن نانو زئولیت با میزان حذف فسفر به وسیله نانو زئولیت

$$q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (4)$$

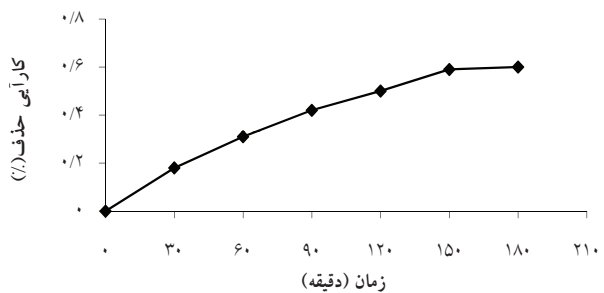
a: مقدار ظرفیت جذب تک لایه ای در مدل لانگمیر (mg/g)

b: مقدار ثابت لانگمیر (mg/L)

#### یافته ها

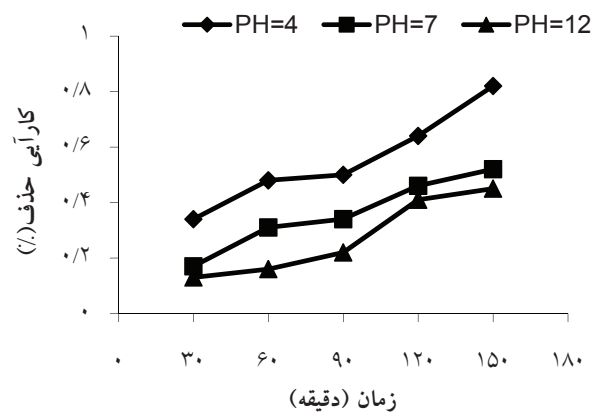
##### الف. تاثیر زمان ماند

با افزایش زمان ماند کارایی حذف افزایش یافت. به طوری که با افزایش زمان ماند از ۳۰ دقیقه به ۱۵۰ دقیقه کارایی حذف فسفات به وسیله نانو زئولیت Y، ۴۲٪ افزایش یافت (شکل ۲).



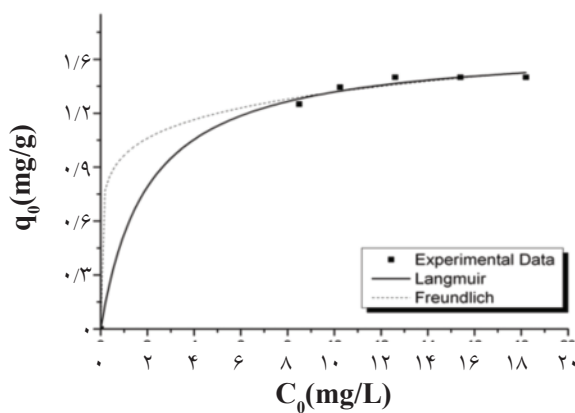
##### ب. تاثیر pH

با افزایش pH کارایی حذف کاهش می یابد. به طوری که با کاهش pH از ۱۲ به ۴ کارایی حذف سیستم مورد نظر ۳۷٪ افزایش پیدا کرده است (شکل ۳).



شکل ۳: رابطه pH با میزان حذف فسفر به وسیله نانو زئولیت Y

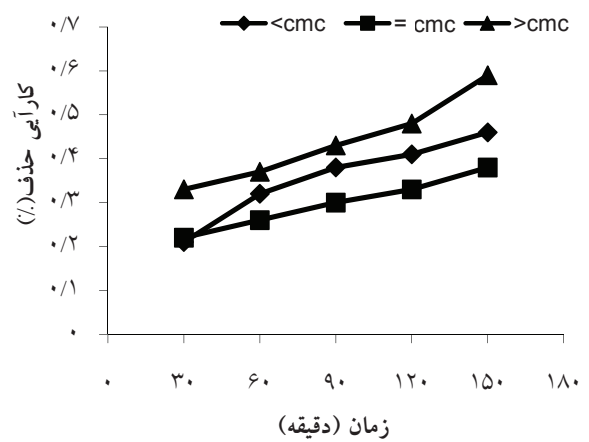
آزمایش به خوبی از مدل های لانگمیر و فروندلیچ تبعیت می کنند. اما همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است تبعیت داده های حاصل از آزمایش از مدل لانگمیر بیش تر بوده زیرا آماره ی کای - اسکوئر کاهش کم تری نسبت به مدل فروندلیچ داشته و هم چنین  $R^2$  بالاتری دارد ( $0.997 > R^2$ ). شکل ۷ مدل غیر خطی ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر



شکل ۷: مدل غیر خطی ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر

را که با استفاده از نرم افزار MATLAB پردازش شده نشان می دهد. برای نشان دادن کارایی مدل ایزوترمی لانگمیر پارامتری به نام  $R_L$  تعریف می گردد که مقدار آن از فرمول زیر محاسبه

د. مقایسه کارایی انواع زئولیت های اصلاح شده نانو زئولیت Y اصلاح شده با HDTMA-Br در مقایسه با نانو زئولیت Y و راندمان بهتری در حذف فسفر دارا می باشد. به طوری که در شکل ۶ نشان داده شده است کارایی حذف فسفر با زئولیت (CMC) و کارایی زئولیت Y اصلاح شده با غلظت بالاتراز CMC بیش تر می باشد.



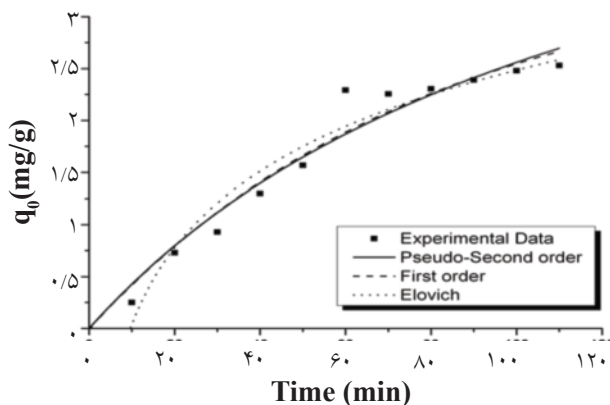
شکل ۶: مقایسه کارایی انواع زئولیت های اصلاح شده

ه. بررسی ایزوترم های جذب و مدل های سنتیکی بررسی ایزوترم های جذب براساس مدل های ایزوترمی، داده های به دست آمده از

جدول ۲: ثابت های ایزوترمی، ایزوترم های لانگمیر و فروندلیچ

| توصیف مدل های ایزوترمی |                      |                |                         |                   | ایزوترم های جذب                           |
|------------------------|----------------------|----------------|-------------------------|-------------------|---|
| $R^2$                  | آماره ی کای - اسکوئر | خطای استاندارد | مقدار ثابت های ایزوترمی | ثابت های ایزوترمی |   |
| ۰/۹۹۷۴                 | ۰/۰۰۰۷۹              | ۰/۰۶۴۲         | ۱/۵۸۲                   | a                 | لانگمیر<br>$q_e = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$ |
|                        |                      | ۰/۱۴۲۸         | ۰/۴۹۸                   | b                 |   |
| ۰/۹۹۶۴                 | ۰/۰۰۱۱               | ۰/۱۰۰۱         | ۰/۹۶۵                   | $k_f$             | فروندلیچ<br>$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$ |
|                        |                      | ۲/۲۴۰          | ۷/۴۲۰                   | n                 |   |

شبه درجه دوم و ایلوویچ تبعیت کامل دارد. اما مدل سینتیکی درجه اول به دلیل داشتن آماره‌ی کای - اسکوتر کاهش یافته پایین تر و  $R^2$  بالاتر نسبت به ۲ مدل سینتیکی دیگر هم پوشانی بهتری با داده های حاصل از این تحقیق دارد ( $R^2 > 0.963$ ). شکل ۸ مدل غیر خطی سینتیک های واکنش که با استفاده از نرم افزار MATLAB پردازش شده را نشان می دهد.



شکل ۸: مدل غیر خطی سینتیک های: درجه اول، شبه درجه

می گردد سپس با استفاده از  $R_L$  محاسبه شده، براساس جدول ۳ در مورد مدل قضاوت می گردد (۱۷).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (7)$$

$C_0$ : غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول (mg/L)

$b$  = ثابت ایزوترمی لانگمیر

جدول شماره ۳: تعیین  $R_L$  برای ایزوترم لانگمیر

| مقدار $R_L$   | نوع ایزوترم  |
|---------------|--------------|
| $R_L > 1$     | غیرقابل قبول |
| $R_L = 1$     | خطی          |
| $R_L = 0$     | برگشت ناپذیر |
| $0 < R_L < 1$ | مطلوب        |

بررسی مدل های سینتیکی

همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده است داده های حاصل از آزمایش با سه نوع مدل سینتیکی درجه اول،

### بحث و نتیجه گیری

با افزایش زمان تماس جاذب با محلول حاوی فسفر راندام

جدول شماره ۴: محاسبه ثابت مدل های سینتیکی، درجه اول، شبه درجه دوم و ایلوویچ

### توصیف مدل های سینتیکی

| $R^2$  | آماره ی کای - اسکوتر | خطای خطای استاندارد | مقدار ثابت های سینتیکی واکنش | ثابت های سینتیکی | سینتیک های واکنش  |
|--------|----------------------|---------------------|------------------------------|------------------|---|
| ۰/۹۶۳۵ | ۰/۰۳۰۹۶              | ۰/۰۰۳۲              | ۰/۰۱۲۶                       | $k_1$            | درجه اول  |
|        |                      | ۰/۵۴۴               | ۳/۵۵۴                        | $q_e$            | $q_t = q_e - (\exp(\ln(q_e) - (k_1 \times t)))$                         |
| ۰/۹۶۰۲ | ۰/۰۳۳۷۹              | ۱/۰۰۰۸۰             | ۰/۰۰۱۴                       | $k_2$            | شبه درجه دوم  |
|        |                      | ۱/۲۷۴               | ۵/۷۴۸۶                       | $q_e$            | $q_t = ((q_e^2) \times k_2 \times t) / ((q_e \times k_2 \times t) + 1)$ |
| ۰/۹۵۸۵ | ۰/۰۳۵۱۹              | ۰/۰۰۷۹              | ۱/۱۱۰۳                       | $a$              | ایلو ویچ  |
|        |                      | ۰/۷۱۰۷              | ۰/۹۴۲۴                       | $B$              | $q_t = (\ln(a \times B) / B) + (\ln(t) / B)$                            |

جذب فسفر افزایش یافت. که دلیل آن می تواند افزایش برخورد و تماس آلاینده با جاذب مورد نظر باشد. با افزایش pH کارایی حذف کاهش می یابد دلیل این امر می تواند کارایی بالای جاذب در محیط اسیدی بوده تا ذرات آلاینده بر روی باندهای مشخص شده بر روی جاذب در محیط اسیدی و محیط داری  $H^+$  به خوبی جذب گردند. با افزایش غلظت اولیه فسفر کارایی سیستم کاهش پیدا کرده است که این امر می تواند ناشی از بیش تر بودن باندهای آزاد جاذب و باندهای تبادل یونی نانو زئولیت Y در غلظت های پایین فسفر باشد. با افزایش وزن نانو زئولیت Y میزان حذف فسفر با روش مذکور افزایش یافت این امر ناشی از افزایش میزان برخورد و آزاد بودن باندهای آماده بر روی نانو زئولیت Y می باشد تبعیت داده های حاصل از آزمایش از مدل لانگمیر بیش تر بوده زیرا آماره ی کای - اسکور کاهش یافته کمتری نسبت به مدل فرولندلیچ داشته و هم چنین  $R^2$  بالاتری دارد ( $R^2 > 0.997$ ).  $R_L$  محاسبه شده برای داده های این تحقیق برابر با 0/55 است که نشان دهنده مطلوب بودن مدل ایزوترمی لانگمیر برای داده های حاصل از این آزمایش می باشد. مدل سینتیکی درجه اول به دلیل داشتن آماره کای - اسکور کاهش یافته پایین تر و  $R^2$  بالاتر نسبت به 2 مدل سینتیکی دیگر هم پوشانی بهتری با داده های حاصل از این تحقیق دارد ( $R^2 > 0.963$ ). در نانو زئولیت Y اصلاح شده به 3 روش مذکور، میزان حذف فسفر به روش اصلاحی  $CMC >$  کارایی بالاتری داشته زیرا در این روش از سورفکتانت بیش تری استفاده شده و باندهای بیش تری جهت حذف فسفر آماده شده است و در این صورت لایه ای دوپل بر روی زئولیت تشکیل می شود که در مقایسه با زمانی که اصلاح  $CMC <$  صورت

گرفته و تک لایه ای روی زئولیت تشکیل شده کارایی بالاتری دارد. در مقایسه مش های مختلف (20 و 70) زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با نانو زئولیت Y و نانو زئولیت Y اصلاح شده کارایی نانو زئولیت Y اصلاح شده در مقایسه با نانو زئولیت و مش های مختلف زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت بیش تر بوده که این امر می تواند به دلیل تشکیل لایه ای دوپل از مونومرهای سورفکتانت HDTMA-Br بر روی سطح زئولیت باشد که کارایی زئولیت را در حذف فسفر افزایش می دهد. Siddhesh و Shevade و همکاران در سال 2004 در امریکا از زئولیت Y جهت حذف آرسنیک از آب های آلوده استفاده نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان حذف آرسنیک در pH پایین تر بسیار موثرتر بوده است (11). Qingyu Guan و همکاران در مطالعه ای که بر روی حذف فسفات با استفاده از زئولیت سنتز شده با خاکستر فرار در سال 2009 انجام دادند، نشان داد که کارایی حذف زئولیت باردار شده با کلسیم کارایی بالاتری نسبت به زئولیت معمولی داشته است (10). Hadi Nur و همکاران در سال 2005 مطالعه ای بر روی حذف رنگ با استفاده از زئولیت اصلاح شده به وسیله آلکیل سیلان انجام داده اند (8).

زئولیت ها دارای سطح ویژه اند که باعث جذب آنیون ها می گردند. ظرفیت یونی بالای زئولیت ها زمینه را برای اصلاح آنها با کاتیون های آلی نظیر تری متیل آمونیوم، تترا اتیل آمونیوم، هگزادسیل تترا متیل آمونیوم در حذف آنیون ها آماده می سازد. به نظر می رسد که با اصلاح سطح زئولیت Y به ظرفیت جذب بالاتری از انواع آنیون ها می توان دسترسی پیدا کرد.



### منابع

1. McGhee TJ. Water Supply and Sewerage. Singapore: McGraw-Hill Inc; 1991.
2. United Nations Environment Program, World Health Organization. Water Quality Monitoring. New York: Chapman & Hall; 1996.
3. Chapra SC. Surface Water-Quality Modeling. Singapore: McGraw-Hill Inc; 1997.
4. Park JK, Wang J, Novotny G. Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. Final report. WI: Department of Natural Resources; 1997 Aug. Report No.: 174.
5. Chen J, Kong H, Wu D, Hu Z, Wang Z, Wang Y. Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. Journal of Colloid and Interface Science. 2006;300:491-97.
6. Zhao Y, Wang J, Luan Z, Peng X, Liang Z, Shi L. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. Journal of Hazardous Materials. 2009;165:1193-99.
7. Bekta N, Akbulut H, Inan H, Dimoglo A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. Journal of Hazardous Materials. 2004;106:101-105.
8. Hadi N, Amir F, Naidu Abdul M. Simultaneous adsorption of a mixture of paraquat and dye by NaY zeolite covered with alkylsilane. Journal of Hazardous Materials. 2005;B117:35-40.
9. Wen-Tien T, Kuo-Jong H, Hsin-Chieh H. Adsorption of organic compounds from aqueous solution onto the synthesized zeolite. Journal of Hazardous Materials. 2009;166:635-41.
10. Qingyu G, Xiaozhen H, Deyi W, Xiao S, Chun Y, Hainan K. Feasibility analysis of color removal from textile dyeing wastewater in a fixed-bed column system by surfactant-modified zeolite (SMZ). Journal of Hazardous Materials. 2009;166:647-54.
11. Shevade S, Ford RG. Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. Water Research. 2004;38:3197-204.
12. Rahmani A, Gaffari H, Saghi MH, Zarrabi M, Fazaey nano. 2008;18(4):5-12.
13. Neupane G, Donahoe RJ. Potential use of surfactant-modified zeolite for attenuation of trace elements in fly ash. Proceeding of 2009 World of Coal Ash Conference; 2009; Lexington, KY, USA.
14. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington DC: APHA; 1998.
15. Kerr GT. Exchange of tetraethylammonium ion into zeolite Y. Zeolites. 1983;3(4): 295-97.
16. Ghiaci M, Abbaspour A, Kia R, Seyedejn-Azad F. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and As-synthesized MCM-41. Separation and Purification Technology. 2004;40:217-29.
17. Shokoohi R, Saghi MH, Ghafari HR, Hadi M. Biosorption of iron from aqueous solution by dried biomass of activated sludge. Iran J Environ Health Sci Eng. 2009;6(2):107-14.
18. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40:1361-403.
19. Freundlich, H. Z. Over the adsorption in solution. J Phys Chem. 1906;57:385-470.

## **Performance of Simple Nano Zeolite Y and Modified Nano Zeolite Y in Phosphor Removal from Aqueous Solutions**

**Samadi M.T.<sup>1</sup>, \* Saghi M.H.<sup>2</sup>, Ghadiri K.<sup>1</sup>, Hadi M.<sup>3</sup>, Beikmohammadi M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Center For Health Research, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

<sup>3</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Institute of Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### **ABSTRACT**

**Backgrounds and Objectives:** Phosphate discharges from domestic and industrial waste water to water bodies. High concentrations of phosphate in water stimulate the eutrophication phenomenon that causes taste and odor in water, losing dissolved oxygen and aquatic life in rivers or surface waters. Aim of this study is survey of phosphate adsorption on simple nano zeolite Y and nano zeolite Y that was modified with a cationic surfactant (HDTMA-Br).

**Materials and Methods:** In This study we used simple nano zeolite Y and nano zeolite Y in form of Surfactant Modified Zeolites (SMZs) using batch tests to adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions. The adsorbants were contacted with different initial phosphor concentrations (5, 10 and 15 mg/l), pH (4, 7, 12), contact time (30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes) and weight of adsorbant (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1g). the extracted solution was determined for Phosphate concentration by the ammonium molybdate and tin chloride method with spectrophotometric detection at 680 nm.

**Results:** Results of this study show that, with increase in contact time, decrease in pH, increase in zeolites concentration and decrease in initial phosphate concentration, the removal efficiency increased. And the Both isotherm of Langmuir and Freundlich models ( $r^2 > 0.997$  and  $r^2 > 0.996$  respectively) were agreement with adsorption equilibrium of phosphate. Reduced Chi-Sqr For Langmuir and Freundlich models were (0.00079) and (0.0011) respectively. Pseudo first-order kinetic models fits well with experimental data ( $r^2 > 0.963$ ).

**Conclusion:** From this survey, it is concluded that performance of modified nano zeolite Y for adsorption of phosphate in same conditions is better than non-modified zeolite Y. In general the modified nano zeolite Y presented a good profile for removal of phosphate. Therefore SMZs is a suitable candidate for removal of Phosphate molecules from contaminated solutions in contaminated waters.

**Key words:** Nano zeolite Y, Modified nano zeolite Y, Adsorption process, Phospho

---

\*Corresponding Author: [hossien.saghi@gmail.com](mailto:hossien.saghi@gmail.com)

**Tel:** +98 9153208083 **Fax:**