



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## کارایی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم در حذف فسفر از محلول آبی

یاسر عظیم‌زاده\*، نصرت اله نجفی، عادل ریحانی تبار، شاهین اوستان  
گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** فسفر بعنوان یکی از آلاینده‌های پساب‌های کشاورزی، صنعتی و شهری، نقش مهمی در غنی شدن یا به‌پروردگی (Eutrophication) آب‌های سطحی دارد. استفاده از جاذب‌های کاتیونی، روش شناخته شده و مؤثری برای حذف آنیون‌هایی مانند فسفات از محیط‌های آبی است. در این میان، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای ((Layered double hydroxides (LDHs)) بعنوان جاذب‌های تبادل آنیونی با کارایی بالا شناخته شده‌اند. در این مطالعه، کارایی هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم در حذف فسفر از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. روش بررسی: هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم (Mg-Al-LDH-Cl) با استفاده از روش هم‌رسوبی تولید و برای حذف فسفر از محلول آبی بکار برده شد. آزمایش‌های سینتیکی و تعادلی جذب فسفر به وسیله Mg-Al-LDH-Cl در حالت بسته، با بررسی اثر عوامل مختلف مانند زمان تماس، غلظت اولیه فسفر، pH، قدرت یونی و دوز جاذب بر کارایی حذف فسفر بوسیله LDH، انجام شد.

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۰۱  
تاریخ ویرایش: ۹۵/۱۱/۲۳  
تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۷  
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۳/۳۱

واژگان کلیدی: جذب سطحی، سینتیک، فسفر، به‌پروردگی، هیدروکسید دوگانه لایه‌ای

**یافته‌ها:** نتایج آزمایش سینتیکی نشان داد که جذب فسفر به وسیله LDH پس از ۳۰ min به تعادل رسید. مدل شبه درجه دوم، بهترین برازش را بر داده‌های سینتیکی جذب فسفر داشت و این نشان می‌دهد که جذب شیمیایی، کنترل‌کننده سرعت جذب فسفر بوسیله LDH بود. همچنین، مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های آزمایش جذب داشت و بیشترین ظرفیت جذب با استفاده از این مدل  $37/83 \text{ mg P/g}$  بدست آمد.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

yaser.azimzadeh@gmail.com

**نتیجه‌گیری:** مطالعه حاضر نشان داد که درصد جذب فسفر با افزایش زمان تماس و غلظت LDH افزایش، ولی با افزایش غلظت اولیه فسفر، pH و قدرت یونی کاهش می‌یابد. شرایط بهینه برای جذب سطحی آنیون فسفات بوسیله Mg-Al-LDH بصورت غلظت  $20 \text{ mg P/g}$ ، زمان  $2 \text{ h}$ ، pH برابر با ۳، دوز جاذب  $10 \text{ g/L}$  و قدرت یونی  $0/3 \text{ mol/L}$ ، تعیین شدند.

## مقدمه

رشد روزافزون جمعیت جهان و گسترش صنعت، منجر به تولید بی‌سابقه ضایعات صنعتی، کشاورزی و شهری شده است؛ بطوری‌که امروزه آلودگی‌های ناشی از پساب‌ها و فاضلاب‌ها و چگونگی دفع آنها از چالش‌های مهم بشر به شمار می‌رود. ورود فسفر از منابع مختلف نظیر پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی به آب‌های سطحی باعث تشدید رشد ریزجانداران فتوسنتزکننده آبی و بروز پدیده غنی شدن یا به‌پروردگی (Eutrophication) آب‌های سطحی و برهم خوردن تعادل اکوسیستم‌های آبی شده است (۱). ۹۰ درصد فسفر تولید شده در جهان در ساخت کودها، شوینده‌ها، فراورده‌های غذایی و نوشیدنی و استخراج فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲) و بخش زیادی از آن دوباره از طریق فاضلاب‌ها و پساب‌ها به محیط زیست باز می‌گردد. با توجه به کاهش کمیت و کیفیت منابع آب، استفاده از منابع تجدیدپذیر آب یکی از جدی‌ترین مسائل در مدیریت و استفاده از منابع آب است. استفاده مجدد از آب و حتی فاضلاب برای مصارف غیرشرب نظیر آبیاری زمین‌های کشاورزی و احیای اکوسیستم‌های آبی یکی از راهکارهای عملیاتی برای کاهش میزان استفاده از آب‌های شیرین است (۳). بنابراین، یافتن راه حل مناسب برای ممانعت از ورود این عنصر به آب‌ها و حذف آن از منابع آبی اهمیت فراوان دارد. تاکنون روش‌های متعددی شامل روش‌های زیستی، شیمیایی و فیزیکی برای حذف آلاینده‌هایی مانند فسفر از فاضلاب‌های صنعتی و شهری استفاده شده است که بسیاری از این روش‌ها هزینه‌بر بوده و در مقیاس صنعتی صرفه اقتصادی ندارد. در بسیاری از روش‌های زیستی و شیمیایی، لجن حاصل از ترسیب آلاینده به‌علت دارا بودن مواد شیمیایی مختلف، مشکلات زیست‌محیطی را در پی دارد. علاوه بر آن، روش‌های زیستی معمولاً فرایند پیچیده و کندی داشته و برای تصفیه آب حاوی غلظت زیاد فسفر مناسب نیستند (۴). از این میان، روش جذب سطحی به‌علت امکان بازیابی عنصر جذب شده و سهولت استفاده بیشترین کاربرد را دارند (۵). در این روش، از جاذب‌های مختلفی مانند اکسیدها،

هیدروکسیدها، سنگ‌های معدنی (مانند کلسیت و گنویت)، سولفیدها، کربنات‌ها، فسفات‌ها و کربن فعال برای جذب آلاینده‌ها استفاده می‌شود؛ ولی استفاده از این نوع جاذب‌ها هزینه‌بر بوده و ظرفیت جذب پایینی دارند (۶). در دهه‌های اخیر، استفاده از ترکیباتی به نام هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (Layered double hydroxides (LDHs)) بعنوان جاذب ارزان، دوست‌دار محیط زیست و با کارایی بالا برای جذب آلاینده‌های آنیونی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. LDHs ورقه‌های اکتاهدرال متناوب شبه‌بروسایت با بار مثبت هستند که در فضاها بین لایه‌ای، دارای آنیون یا اکسی آنیون به‌همراه مولکول‌های آب هستند. ساختمان LDHs مشابه ساختمان کانی هیدروتالکیت (Hydrotalcite) بوده و دارای فرمول عمومی است که در آن،  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  به ترتیب کاتیون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی،  $A^{n-}$  آنیون  $n$  ظرفیتی و  $X$  برابر نسبت مولی  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$  است (۷). از جمله ویژگی‌های LDHs، سطح ویژه بالا و ظرفیت تبادل آنیونی (۳ meq/g) است (۸) که این ویژگی‌ها به LDH این امکان را می‌دهد که انواع آلاینده‌های آنیونی و مولکول‌های قطبی را از محلول‌های آبی جذب نماید. پژوهش‌های متعددی در رابطه با جذب اکسی آنیون‌های مختلف مانند فسفات، نیترات، سولفات، سلنات، سلنیت، آرسنات، آرسنیت، برومات، مولیبدات، وانادات، کرومات به‌وسیله LDHs انجام شده است (۸-۱۱). از جمله مزایای استفاده از LDHs بعنوان جاذب فسفر می‌توان به ارزانی و آسانی تولید، امکان بازیابی فسفر جذب شده (۱۲)، تنوع LDHs از نظر نوع فلز و آنیون بین لایه‌ای، ظرفیت و سرعت جذب زیاد و امکان کلسینه کردن LDH (Calcination) برای افزایش ظرفیت و سرعت جذب اشاره کرد (۸). Seida و همکار (۲۰۰۲) نشان دادند که LDH می‌تواند آب آشامیدنی با غلظت پایین فسفر را نیز تصفیه کند (۱۳). ویژگی‌های ساختاری LDHs از قبیل نوع آنیون بین‌لایه‌ای، نوع و نسبت کاتیون دوظرفیتی به سه ظرفیتی و روش تولید، اثر قابل توجهی بر جذب آنیون‌ها دارد. بنابراین، نیاز است که LDHs با ویژگی‌های ساختاری مختلف برای

در محدوده زواياى تفرق (0۲) تا ۷۰ درجه (CuKα) radiation) تهيه شد.

انجام آزمايش‌هاى جذب (Sorption): آزمايش‌هاى جذب فسفر بوسيله LDH در حالت بسته (Batch)، در دماى ۲۵ °C انجام شد و تاثير برخى از مهم‌ترين پارامترهاى مؤثر بر فرايند جذب شامل غلظت اوليه فسفر از منبع (در بازه ۰-۱۲۰ mg P/L)، زمان تماس (در بازه ۱۰-۱۲۰ min)، pH (در بازه ۳-۹) كه با استفاده از محلول‌هاى ۱ M NaOH و HCl تنظيم شد، دوز جاذب (در بازه ۱۰-۲/۵ g/L) و قدرت يونى (در بازه ۱/۰-۰/۰۳ mol/L) در محلول زمينه كلريد پتاسيم (KCl) بر حذف فسفر مطالعه شد.

بررسى سيستىك جذب فسفر: براى انجام آزمايش‌هاى سيستىك جذب فسفر به وسيله LDH، ۰/۱ g از جاذب به همراه ۲۰ mL از محلول حاوى ۸۰ mg P/L به لوله‌هاى سانترفيوژ پلى اتيلنى منتقل شد و بر روى شيكر (۱۷۰ rpm) در دماى اتاق تكان داده شد. نمونه‌ها در فاصله‌هاى زمانى مختلف از ۵ تا ۱۲۰ min از شيكر خارج و با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ min سانترفيوژ شدند و غلظت تعادلى فسفر در محلول‌هاى رويى به وسيله دستگاه اسپكتروفوتومتر مدل SU6100 ساخت شركت Philler Scientific آمريكا، به روش اسيد آسكوربيك تعيين شد (۱۴). مقدار يون‌هاى فسفات جذب شده بوسيله LDH، از تفاوت غلظت اوليه و غلظت تعادلى يون‌ها در محلول باقيمانده با استفاده از معادله ۱ و درصد جذب يون‌هاى فسفات با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد (۱۵):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Sorption (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

كه در اين معادلات و به ترتيب غلظت‌هاى اوليه و تعادلى فسفر در محلول بر حسب ميللى گرم در ليتر، V حجم محلول فسفر بر حسب ليتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است.

براى بررسى سيستىك فرايند جذب از مدل‌هاى سيستىكى شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشيدگى درون‌ذره‌اى (Intra particle diffusion) استفاده شد. شكل غيرخطى مدل‌هاى

حذف آلاينده‌هاى آنيونى مانند فسفر از محلول‌هاى آبى مورد بررسى قرار گيرند. با اين حال، تاكنون از هيدروكسيد دوگانه لايه‌اى Mg-Al-LDHs با آنيون بين‌لايه‌اى Cl<sup>-1</sup> براى حذف فسفر از محلول آبى استفاده نشده است. هدف از انجام اين مطالعه بررسى سيستىك (Kinetics) و ايزوترم (Isotherm) جذب فسفر از محلول آبى بوسيله هيدروكسيد دوگانه لايه‌اى Mg-Al-LDHs-Cl و بررسى اثر غلظت اوليه فسفر، زمان تماس، pH، قدرت يونى و نسبت حجم محلول به جرم جاذب بر كارايى حذف فسفر بوسيله اين جاذب بود.

### مواد و روش‌ها

مواد شيميايى: مواد شيميايى مورد استفاده در اين مطالعه شامل كلريد منيزيم (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)، كلريد آلومينيم (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)، هيدروكسيد سديم (NaOH)، اسيد كلريدريك (HCl) و پتاسيم دي‌هيدروژن فسفات (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) از شركت مرک (Merck) آلمان تهيه شدند.

تهيه هيدروكسيد دوگانه لايه‌اى: در اين مطالعه، هيدروكسيد دوگانه لايه‌اى Mg-Al-LDHs با نسبت مولى Mg:Al ۳:۱ تهيه شد. براى اين منظور از روش هم‌رسوبى (Co-precipitation) در فوق اشباع پايين استفاده شد (۱۰). بطور خلاصه، محلول حاوى غلظت ۰/۷۵ M نمک كلريد منيزيم (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) و غلظت ۰/۲۵ M نمک كلريد آلومينيم (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) به همراه محلول حاوى غلظت ۱ M هيدروكسيد سديم و ۱ M كلريد سديم به مقدارى آب ديونيزه، در حال هم‌زدن بتدرىج افزوده شد و pH آن با افزودن محلول هيدروكسيد سديم ۲ M در ۱۰ تنظيم شد. سپس تعليق (Suspension) بدست آمده به مدت ۳ روز در دماى ۸۰ °C پيرسازى (Aging) شد و در نهايت رسوبات تشكيل شده براى خروج نمک‌هاى اضافى چندين بار با آب مقطر شستشو و سپس در دماى ۷۰ °C در اون خشك شد.

الگوى پراش اشعه ايكس (X-ray crystallography): الگوى پراش اشعه ايكس جاذب با استفاده از دستگاه XRD ساخت شركت فيليپس (PHILIPS) هلند، مدل PW1730.

شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره‌ای به ترتیب بصورت معادلات ۳، ۴ و ۵ است (۱۵، ۱۶). برای تعیین سرعت اولیه جذب از معادله ۶ استفاده شد (۱۷).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (۴)$$

$$q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (۵)$$

$$H = k_3 q_e \quad (۶)$$

که در این معادلات،  $q_e$ ،  $q_t$ ،  $k_1$ ،  $k_2$ ،  $H$ ،  $I$ ،  $t$  و  $K_i$  به ترتیب مقدار فسفر جذب شده در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم بر گرم، مقدار فسفر جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، ثابت سرعت مدل شبه درجه اول بر حسب یک بر دقیقه، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم بر حسب میلی گرم بر دقیقه، سرعت اولیه جذب بر حسب میلی گرم بر گرم در دقیقه، زمان بر حسب دقیقه، عرض از مبدأ و ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای بر حسب میلی گرم بر گرم در دقیقه است. در صورتی که عرض از مبدأ صفر باشد، پخشیدگی درون ذره‌ای تعیین کننده اصلی سرعت جذب است (۱۱).

بررسی ایزوترم جذب فسفر: برای انجام آزمایش‌های ایزوترم جذب فسفر، ۰/۱ g از جاذب به همراه ۲۰ mL محلول فسفر با غلظت‌های مختلف (۲۰-۳۰۰ mg P/L) به لوله‌های سانتریفیوژ پلی اتیلنی منتقل شده و لوله‌ها بعد از تکان دادن به مدت ۱۲۰ min، سانتریفیوژ شده و غلظت فسفر در محلول رویی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با روش اسید آسکوربیک تعیین شد. برای تعیین مقدار و درصد یون‌های فسفات جذب شده به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد. برای توصیف داده‌های جذب فسفر به وسیله LDH از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل غیرخطی مدل جذب لانگمویر بصورت زیر نشان داده می‌شود (معادله ۷):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۷)$$

که در این معادله،  $q_e$  و  $q_m$  به ترتیب مقدار فسفر جذب شده و حداکثر فسفر جذب شده به وسیله جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم و  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی گرم است (۱۱). میزان مطلوب بودن ایزوترم لانگمویر برای یک فرایند جذب را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور تفکیک (Separation factor) یا پارامتر تعادلی ( $R_L$ ) تعیین نمود (۱۷). برای تعیین ثابت تفکیک ایزوترم لانگمویر از معادله ۸ استفاده شد.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (۸)$$

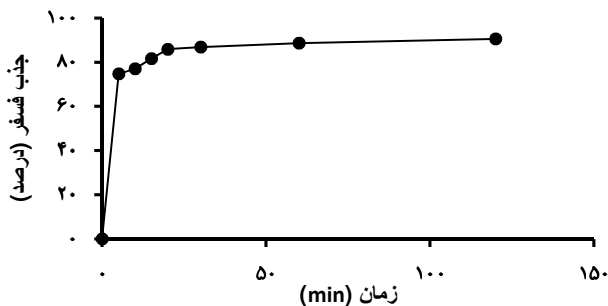
مدل فروندلیچ یک معادله با پایه تجربی است و شکل غیرخطی آن بصورت زیر است (معادله ۹) (۱۵):

$$q_e = K_F C_e^N \quad (۹)$$

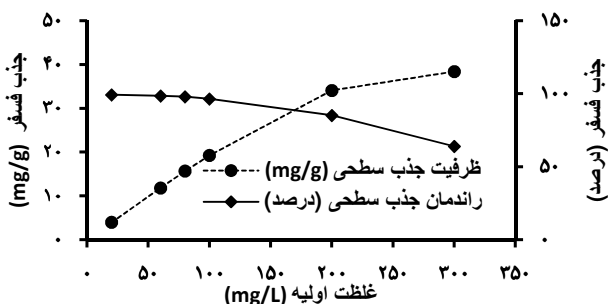
که در این معادله ثابت فروندلیچ بر حسب میلی گرم بر گرم بوده و شاخصی از ظرفیت جذب است.  $N$  (بدون واحد) نیز نشان‌دهنده درجه ناهمگنی سطح جذب کننده است.

برای تعیین دقت و صحت مدل‌های سینتیکی و ایزوترم برازش یافته از دو معیار آماری ضریب تبیین ( $R^2$ ) و خطای معیار برآورد (Standard Error of Estimate (SEE)) استفاده شد. برای محاسبه خطای معیار برآورد از معادله  $SEE = \sqrt{\frac{\sum(Y_o - Y_p)^2}{N-2}}$  استفاده شد که در آن،  $Y_o$ ،  $Y_p$  و  $N$  به ترتیب برابر با مقدار مشاهده شده، مقدار پیش‌بینی شده و تعداد کل نمونه است (۱۸). برای اجتناب از خطا در برازش مدل‌ها به داده‌های سینتیکی و تعادلی، بجای استفاده از شکل خطی، از شکل غیرخطی معادله‌ها استفاده شد و برازش داده‌ها به مدل‌ها با استفاده از نرم افزار GraphPad Prism 6 انجام شد.

بررسی اثر عوامل مؤثر بر جذب فسفر: اثر pH، قدرت یونی و دوز جاذب بعنوان عوامل مؤثر بر جذب فسفر به وسیله LDH بررسی شد. تیمارهای آزمایش شامل pH (۴ سطح)، قدرت یونی (۴ سطح) و دوز جاذب (۴ سطح) در سه تکرار بود. تجزیه واریانس داده‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی و مقایسه



نمودار ۱- اثر زمان تماس بر درصد جذب فسفر به وسیله LDH (غلظت فسفر ۸۰ mg/L، pH = ۷ و دوز جاذب ۵ g/L)



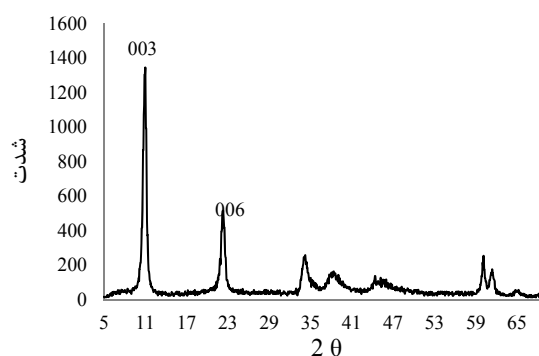
نمودار ۲- اثر غلظت اولیه فسفر بر میزان و درصد جذب فسفر به وسیله LDH (زمان ۱۲۰ min، pH = ۷ و دوز جاذب ۵ g/L)

است. مدل‌های سینتیک و ایزوترم برازش یافته به داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب در نمودارهای ۳ و ۴ ارائه شده است. نتایج نشان داد که جذب فسفر به وسیله LDH بعد از ۱۲۰ min به تعادل رسید. نتایج حاصل از برازش داده‌های زمان تعادل بر مدل‌های سینتیک نشان داد که معادله شبه درجه دوم دارای ضریب همبستگی بالاتر ( $R^2=0/997$ ) و خطای معیار برآورد کمتری ( $SEE=0/3$ ) نسبت به سایر معادله‌های مطالعه شده بود. حداکثر ظرفیت جذب پیش‌بینی شده به وسیله مدل شبه درجه دوم ( $14/43 \text{ mg/g}$ ) به مقدار واقعی که از آزمایش حاصل شده بود ( $14/5 \text{ mg/g}$ ) نزدیک‌تر بود. مقدار  $k_1$  بدست آمده برای معادله شبه درجه اول برابر

میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد.

### یافته‌ها

بررسی ساختار LDH مورد مطالعه بوسیله پراش‌نگار پرتو ایکس (XRD) (شکل ۱) نشان‌دهنده پیک‌های تیز و متقارن برای صفحات ۰۰۳ و ۰۰۶ و پیک‌های پهن و نامتقارن برای صفحات ۰۱۵ و ۰۱۸ بود.



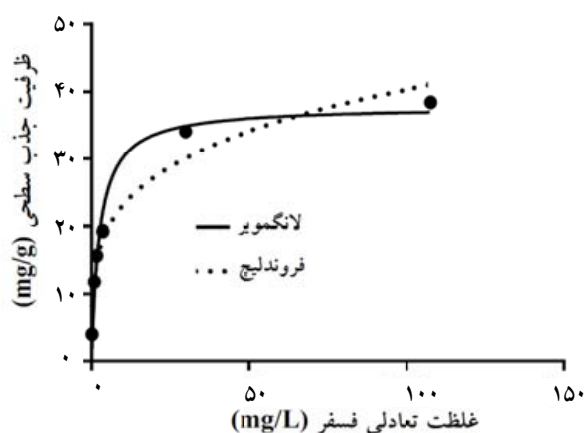
شکل ۱- پراش‌نگار پرتو ایکس نمونه LDH

اثر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بر کارایی حذف فسفر: اثر زمان تماس و غلظت اولیه فسفر بر کارایی حذف فسفر به ترتیب در نمودارهای ۱ و ۲ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، درصد جذب فسفر به تدریج افزایش یافته و بعد از گذشت ۲ h از شروع فرایند جذب، ۹۰/۶ درصد از فسفر به وسیله LDH جذب شد. بیش از ۷۴ درصد فسفر محلول در ۵ دقیقه اول جذب شد. با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۲۰ به ۳۰۰ mg/L میزان جذب فسفر بر حسب میلی‌گرم بر گرم افزایش، ولی درصد جذب فسفر از محلول کاهش یافت. در غلظت اولیه ۲۰ mg P/L، حدود ۹۹/۴ درصد فسفر به وسیله LDH از محلول حذف شد.

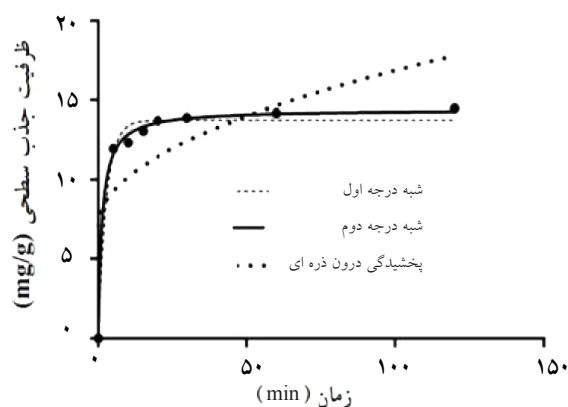
سینتیک و ایزوترم جذب فسفر: پارامترهای سینتیک بدست آمده از برازش مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون‌ذره‌ای بر داده‌های جذب فسفر به وسیله LDH به همراه ضرایب تبیین آنها در جدول ۱ خلاصه شده

بهتری بر داده‌ها داشت. ثابت معادله لانگمویر ( $K_L$ ) برابر  $L/4 \text{ mg}$  محاسبه شد. حداکثر ظرفیت جذب بوسیله مدل لانگمویر  $37/83 \text{ mg/g}$  و ثابت تفکیک برای مدل لانگمویر بین  $0/001$  تا  $0/02$  محاسبه شد. ضریب توزیع ( $K_F$ ) و ثابت معادله فروندلیچ ( $N$ ) به ترتیب برابر  $13/02 \text{ mg/g}$  و  $0/247$  بدست آمد.

مقدار  $k_p$  بدست آمده برای معادله شبه درجه دوم برابر  $0/052 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  بدست آمد. سرعت اولیه جذب پیش‌بینی شده بوسیله مدل شبه درجه دوم برابر با  $11/87 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$  بود. جدول ۲ پارامترهای مربوط به مدل‌های جذب استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی ایزوترم جذب در زمان تماس  $2 \text{ h}$  نشان داد که مدل لانگمویر



نمودار ۴- مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش یافته بر داده‌های جذب فسفر بوسیله LDH



نمودار ۳- مدل‌های سینتیکی برازش یافته بر داده‌های جذب فسفر بوسیله LDH

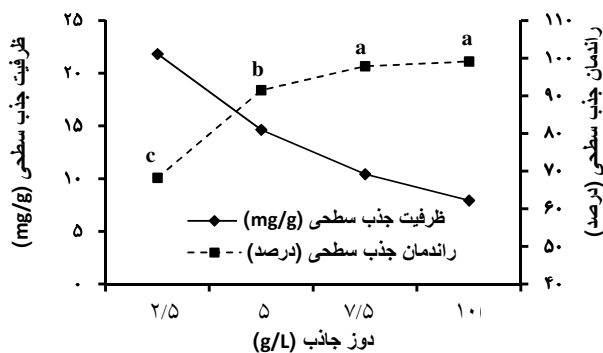
جدول ۱- پارامترهای سینتیک جذب فسفر به وسیله LDH (غلظت LDH  $5 \text{ g/L}$  و غلظت فسفر  $80 \text{ mg/L}$ )

شبه درجه اول					
$q_e^{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e^{\text{calc}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	SE	$r^2$	
14/5	13/75	0/37	0/64	0/98	
شبه درجه دوم					
$q_e^{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$H$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$q_e^{\text{calc}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	SE	$r^2$
14/5	11/87	14/43	0/057	0/3	0/99
پخشیدگی درون ذره‌ای					
I	$k_i$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ )	SE	$r^2$		
7/08	0/98	3/78	0/47		

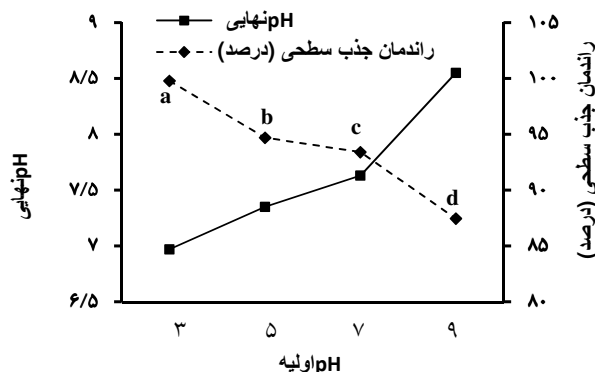
جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب فسفر به وسیله LDH (دوز ۵ g/L LDH و زمان تماس ۲ h)

فروندلیج			لانگمویر					
SE	r <sup>۲</sup>	N	KF (mg g <sup>-1</sup> )	<sup>d</sup> SE	<sup>c</sup> r <sup>۲</sup>	KL (L mg <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> q <sub>max</sub> <sup>calc</sup> (mg g <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> q <sub>max</sub> <sup>exp</sup> (mg g <sup>-1</sup> )
۳/۱۳	۰/۹۶	۰/۲۴۷	۱۳/۰۲	۲/۰۹	۰/۹۸	۰/۴	۳۷/۸۳	۳۸/۴۳

a, b, c, d به ترتیب، مقدار حداکثر جذب فسفات در آزمایش، مقدار حداکثر جذب محاسبه شده توسط مدل، ضریب تعیین و خطای استاندارد

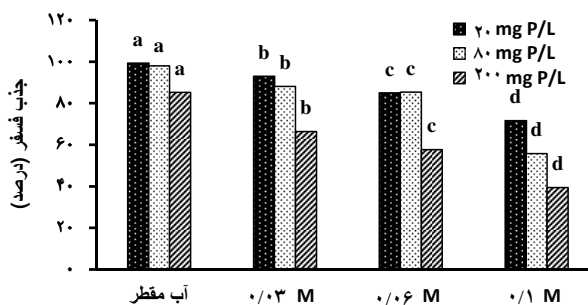


نمودار ۶- اثر دوز جاذب بر میزان و درصد جذب فسفر به وسیله LDH (غلظت فسفر ۸۰، ۷ pH و دوز جاذب ۵ g/L)



نمودار ۵- اثر pH اولیه بر درصد جذب فسفر به وسیله LDH (زمان ۱۲۰ min، ۷ pH و دوز جاذب ۵ g/L)

بیشترین کارایی جذب سطحی فسفر بوسیله LDH در pH=۳ برابر با ۹۹/۸ درصد بود و با افزایش pH محلول به ۹، کارایی جذب سطحی فسفر به ۸۷ درصد کاهش یافت. با افزایش غلظت LDH از ۲/۵ به ۱۰ g/L، درصد جذب فسفر افزایش و میزان جذب فسفر بر حسب میلی گرم بر گرم کاهش یافت. بیشترین کارایی حذف فسفر به وسیله LDH در غلظت ۱۰ g/L جاذب برابر با ۹۹/۲ درصد بدست آمد. درصد جذب فسفر (در غلظت ۲۰ mg/L) با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۳ به ۰/۱ M، از ۹۹/۳۵ درصد به ۷۱/۶ درصد کاهش یافت.



نمودار ۷- اثر قدرت یونی بر درصد جذب فسفر به وسیله LDH (زمان ۱۲۰ min، ۷ pH و دوز جاذب ۵ g/L)

### بحث

الگوی پراش نگار پرتو ایکس (XRD): پیکهای ۰۰۳ و ۰۰۶ مربوط به پراش های صفحات قاعده ای (Basal planes) ورقه های شبه بروسایت LDH است. هرچه شدت پیکها بیشتر باشد نشان دهنده درجه بلوری بالاتر LDH است (۱۹). الگوی پراش نگار پرتو ایکس LDH مورد آزمایش با الگوی پراش نگار کانی هیدرو تالکیت مطابقت دارد (۲۰) که بیانگر

اثر pH، دوز جاذب و قدرت یونی بر کارایی حذف فسفر به وسیله LDH به ترتیب در نمودارهای ۵، ۶ و ۷ نشان داده شده است.

شباهت ساختاری LDH مورد مطالعه با کانی هیدروتالکیت است. Hallajnia و همکاران (۲۰۱۲ و ۲۰۱۳) (۱۰، ۱۱) و Yang و همکاران (۲۰۱۴) (۲۱) نیز الگوی پراش نگار مشابهی را برای LDHs تولید شده از منیزیم و آلومینیم گزارش کردند. اثر زمان تماس بر جذب: شیب نسبتاً تند اولیه نمودار در نمودار ۱ نشان می‌دهد که واکنش جذب فسفر، با سرعت زیاد شروع و به کندی ادامه یافته است. در ابتدا به دلیل فراوانی مکان‌های جذبی در دسترس، سرعت جذب فسفر زیاد بوده ولی با نزدیک شدن به زمان تعادل، بعلت اشغال شدن مکان‌های جذب بوسیله یون‌های فسفات، سرعت جذب کاهش یافته است (۲). Hallajnia و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که به ترتیب حدود ۷۲، ۵۴ و ۵۸ درصد نیترات، فسفات و سولفات در ۵ دقیقه اول به وسیله LDH جذب شد (۱۱). جذب اولیه سریع آنیون‌ها به وسیله LDHs و سپس کندتر شدن سرعت جذب، بوسیله محققان مختلف گزارش شده است (۱۰، ۱۱، ۲۲). جذب آنیون به وسیله LDHs شامل دو مرحله کلی است که عبارتند از: جذب سطحی بوسیله سطوح بیرونی LDH و تبادل آنیونی با آنیون بین لایه‌ای LDH (۲). سرعت اولیه زیاد جذب فسفر به وسیله LDH مربوط به فرایند جذب سطحی و جذب کندتر فسفر مربوط به فرایند تبادل آنیونی است. LDHs دارای بار مثبت زیادی هستند و بعلت برهم‌کنش‌های قوی بین آنیون فسفات و بارهای مثبت سطوح LDH، فرایند تبادل آنیونی به کندی انجام می‌شود (۲۲).

**سینتیک جذب فسفر:** معادله شبه درجه دوم نسبت به معادله شبه درجه اول و پخشیدگی درون‌ذره‌ای برازش بهتری بر داده‌های سینتیک جذب فسفر به وسیله LDH داشت. Han و همکاران (۲۰۱۱) نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند (۲۳). برازش بهتر مدل شبه درجه دوم بر داده‌های سینتیک جذب فسفر ممکن است به این علت باشد که جذب شیمیایی از راه ایجاد پیوند کووالانسی، سازوکار کنترل‌کننده سرعت بوده است (۱۷). مقدار زیاد سرعت جذب اولیه ( $H=11/87 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) در مدل شبه درجه دوم، نشان‌دهنده سرعت زیاد جذب فسفر بوسیله LDH است. چون محلول حاوی جاذب و جذب‌شونده تا

رسیدن به زمان مورد نظر تکان داده شدند، انتقال توده‌ای فسفر به سطح جاذب نمی‌تواند محدودکننده سرعت جذب باشد. انتشار یون در لایه نازک اطراف ذره نیز به همین دلیل فقط در دقایق اولیه می‌تواند محدودکننده سرعت باشد (۲۴). از سوی دیگر، فرایند تبادل یون‌ها در سطح عمدتاً سریع است (۲۵). بنابراین، مرحله محدودکننده سرعت ممکن است پخشیدگی یون‌های فسفر به درون ذرات LDH و جذب در مکان‌های بین لایه‌ای باشد. Badreddine و همکاران (۱۹۹۹) نشان دادند که یکی از سازوکارهای جذب فسفر بوسیله LDHs حاوی آنیون بین‌لایه‌ای  $\text{Cl}^-$ ، تبادل یون‌های فسفات با آنیون‌های  $\text{Cl}^-$  بین لایه‌ای است (۲۶).

**تأثیر غلظت اولیه فسفر بر جذب:** با افزایش غلظت فسفر در محلول، شیب غلظت بعنوان نیروی محرکه انتقال یون‌های فسفات از محلول به سطح فاز جامد افزایش یافته و باعث افزایش میزان جذب می‌شود (۲۲). با افزایش غلظت اولیه جذب‌شونده، نیروی محرکه ناشی از افزایش غلظت بر نیروی بازدارنده جذب غلبه کرده و باعث انتقال بیشتر آلاینده از فاز مایع به فاز جامد و در نتیجه منجر به افزایش میزان جذب می‌شود. در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس نسبتاً زیاد بوده و فسفر براحتی جذب این مکان‌ها می‌شود؛ اما در غلظت‌های اولیه زیاد، مکان‌های جذب در دسترس بعلت اشباع شدن مکان‌های جذب محدود شده و فسفر بیشتری در محلول باقی می‌ماند. در نتیجه درصد جذب فسفر کاهش می‌یابد (۲). علاوه بر آن، در غلظت‌های کم فسفر، نسبت تعداد یون‌های فسفات به تعداد مکان‌های جذب کوچک بوده و در این شرایط جذب مستقل از غلظت اولیه می‌شود؛ اما با افزایش غلظت فسفر، رقابت یون‌های فسفات برای مکان‌های جذب تشدید شده و منجر به کاهش جذب می‌شود (۲، ۹).

جدول ۳ نتایج مقایسه حداکثر ظرفیت جذب فسفر بوسیله LDH مورد استفاده در این مطالعه با LDHs مورد استفاده در سایر بررسی‌ها را نشان می‌دهد. علت کمتر بودن حداکثر ظرفیت جذب سطحی فسفر بوسیله LDH مورد استفاده در این مطالعه، استفاده از دوز بالاتر جاذب در آزمایش‌های

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب سطحی فسفر بوسیله LDH مورد استفاده در این مطالعه با سایر منابع

منبع	ظرفیت جذب فسفر (mg/g)	pH	دوز جاذب (g/L)	نسبت کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی	نوع LDH
(۲۲)	۷۱/۲	۳	۰/۶	۲	MgAl-NO <sub>۳</sub>
(۲۷)	۱۳۵	۵	۰/۵	۲	CaAl-Cl
(۲۸)	۶۰	۵	۰/۴	۲	ZnAl-Cl کلسینه شده
(۲۹)	۱۰۴/۴۷	۹	۱	۲	CaAl-Cl
این مطالعه	۳۷/۸۳	۷	۵	۳	MgAl-Cl

جذب منفی سطوح LDH افزایش می‌یابد. در نتیجه بر اثر افزایش دافعه بین یون‌های با بار بیشتر، جذب آنیون به وسیله LDHs در pHهای بالا کاهش می‌یابد (۹). Novillo و همکاران (۲۰۱۴) نشان دادند که جذب فسفر به وسیله Mg-Al-LDH با افزایش pH از ۳ تا ۱۰ کاهش یافت. آنان بیشترین میزان جذب فسفر را در pH ۳ بدست آوردند و دریافتند که با کاهش pH به کمتر از ۶، ساختمان Mg-Al-LDH شروع به تخریب کرده و مقادیری از Mg<sup>2+</sup> و Al<sup>3+</sup> از LDH به داخل محلول آزاد شده و این تخریب در pH کمتر از ۳ به حدی بود که LDH شکل بلوری خود را از دست داده و جذب فسفر در pH کمتر از ۳ کاهش یافت (۲۲). یون‌های Mg<sup>2+</sup> و Al<sup>3+</sup> آزاد شده به محلول می‌تواند با هیدروکسیل‌های محلول وارد واکنش شده و هیدروکسیدهای آلومینیم و منیزیم را تشکیل دهد که بعنوان منعقدکننده (Coagulants) عمل کرده و در نتیجه میزان جذب فسفر را افزایش دهد (۱۳). بررسی pH نهایی محلول نشان داد که با افزایش pH اولیه محلول از ۳ تا ۹، pH نهایی محلول با ایجاد یک حالت بافری بین ۷ تا ۸/۷۸ باقی ماند که به علت ظرفیت بافری بالای LDH است. LDHs دارای ظرفیت بافری بالایی هستند که ممکن است مانع از تغییرات زیاد جذب آنیون با افزایش pH شود (۸). با این حال، pH نهایی نسبت به pH اولیه در تمام نمونه‌ها به جز pH ۹ افزایش یافت و این افزایش جزئی در pH نهایی ممکن است در نتیجه جذب فسفر باشد که نشان‌دهنده جذب از طریق تبادل لیگاندی با گروه هیدروکسیل‌های سطح LDH و یا حل

جذب است و با افزایش دوز جاذب کارایی جذب افزایش ولی ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (۱۳).  
**اثر pH بر جذب:** افزایش pH محلول باعث کاهش معنی‌دار کارایی حذف فسفر شد که نشان می‌دهد جذب فسفر بوسیله LDH وابستگی زیادی به pH دارد. Das و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند که با افزایش pH محلول فسفر از ۵ به ۱۰، کارایی حذف فسفر به وسیله MgAl-LDH از ۹۱/۷ به ۳۹/۰ درصد کاهش یافت (۳۰). نتایج مشابهی به وسیله Yang و همکاران (۲۰۱۴) نیز گزارش شده است (۲۱). pH محلول با تاثیر بر میزان یونیزه شدن، بارهای سطحی جاذب، گونه‌بندی شیمیایی (مانند گونه‌های H و برای فسفر) و بار یون‌ها در محلول می‌تواند سازوکارهای جذب و ظرفیت جذب را تحت تاثیر قرار دهد. معمولاً جذب اکسی‌آنیون‌ها از قبیل فسفات، سلنات، کرومات و آرسنات با افزایش pH کاهش می‌یابد (۲۲). LDHs دارای میزان قابل توجهی از بارهای وابسته به pH هستند، بطوری‌که در محیط قلیایی با از دست دادن H<sup>+</sup> بار منفی سطوح آن افزایش می‌یابد و در محیط اسیدی با دریافت H<sup>+</sup> از محلول، بار مثبت سطوح بیشتر می‌شود. بار منفی زیاد LDH در pHهای قلیایی با تشدید دفع آنیون‌های فسفات از سطح جاذب، مانع جذب یون‌های فسفات شده و جذب کاهش می‌یابد. کاهش جذب فسفر ممکن است به رقابت آنیون هیدروکسیل و یا عدم حضور کربنات در pHهای پایین مربوط باشد (۳۱). Goh و همکاران (۲۰۱۰) بیان داشتند که در pHهای بالاتر تفکیک پروتونی در آنیون‌ها تشدید شده و بار منفی یون‌ها و نیز بار

تحت تاثیر قدرت یونی محلول قرار گرفت، در حالی که جذب وانادات با افزایش قدرت یونی تغییر نکرد. آنان علت این نتیجه را به سازوکار متفاوت جذب ارتباط دادند؛ به طوری که جذب برون‌کره‌ای را برای برومات و کرومات و جذب درون‌کره‌ای را در مورد وانادات مطرح کردند (۹). Hosni و همکاران (۲۰۱۰) نیز کاهش مشخص جذب فسفر با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۰۱ به ۰/۰۱ M کلرید پتاسیم را گزارش کردند؛ در حالی که با افزایش قدرت یونی به ۰/۱ M تغییر چندانی در جذب مشاهده نشد. آنان دو نوع جذب شامل جذب اختصاصی و الکترواستاتیک را در مورد جذب فسفر مطرح نمودند (۲). بر این اساس، حضور یون کلرید به‌عنوان یک آنیون رقابت‌کننده در محلول، جذب الکترواستاتیک را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۲).

### نتیجه‌گیری

هیدروکسید دوگانه لایه‌ای بعلت سهولت و ارزانی تولید و کارایی جذب بالا، جاذب مناسبی برای حذف فسفر از محلول‌های آبی است. داده‌های حاصل از جذب فسفر به‌وسیله LDH با مدل لانگمویر برازش بهتری نشان داد و حداکثر ظرفیت جذب با استفاده از این مدل، ۳۷/۸۳ mg/g برآورد شد. فرایند جذب فسفر به‌وسیله LDH از سرعت بالایی برخوردار بوده و در طی ۲۰ min تعادل در جذب حاصل شد. درصد جذب فسفر با افزایش زمان تماس و غلظت LDH افزایش، ولی با افزایش غلظت اولیه فسفر، pH و قدرت یونی کاهش یافت.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از رساله دکتری با عنوان "ساخت ترکیب‌های هیدروکسید دوگانه لایه‌ای بر پایه بیوچار و هیدروچار برای جذب فسفات و نترات و امکان‌سنجی استفاده به‌عنوان کود کندرها" است که با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تبریز اجرا شده است که بدینوسیله قدردانی می‌شود.

شدن بخشی از LDH است (۱۳).

**اثر دوز جاذب بر جذب:** افزایش درصد جذب با افزایش مقدار جاذب به‌علت افزایش مکان‌های جذب بوده و کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب بیانگر غیریکنواخت بودن مکان‌های جذب در سطح جاذب است. در جاذب‌های غیریکنواخت مانند LDHs سطح جاذب از جایگاه‌های دارای انرژی پیوندی متفاوت تشکیل شده است. در یک غلظت مشخص، در مقادیر کم LDH همه جایگاه‌های جذب در فرایند جذب شرکت کرده و سطح جاذب سریعاً از جذب‌شونده اشباع می‌شود اما با افزایش مقدار LDH، فراهمی جایگاه‌هایی با انرژی بالا کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، ابتدا بخش زیادی از جایگاه‌های با انرژی پایین‌تر اشغال می‌شود که نتیجه آن کاهش انرژی پیوندی و افزایش برگشت‌پذیری جذب است (۳۲). مطالعات مختلف نشان می‌دهند که با افزایش مقدار LDH، جذب آنیون تا حد مشخصی افزایش یافته و بعد از آن تقریباً ثابت می‌ماند یا به میزان کمتری تغییر می‌کند (۲، ۳۰، ۳۲، ۳۳). افزایش کارایی جذب فسفر به‌وسیله LDH با افزایش دوز جاذب به‌وسیله محققان مختلف گزارش شده است (۱۲، ۲۱).

**اثر قدرت یونی بر جذب:** ویژگی‌های الکتروولیت زمینه می‌تواند بر جذب اثر قابل‌توجهی داشته باشد. قدرت یونی با تاثیر بر فعالیت گونه جذب‌شونده و ضخامت لایه دوگانه، فرایند جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. تغییر در جذب به‌عنوان تابعی از تغییر در قدرت یونی می‌تواند در تشخیص نوع جذب مورد استفاده قرار گیرد (۹)؛ عمدتاً جذب سطحی درون‌کره‌ای (Inner sphere) نسبت به جذب برون‌کره‌ای (Outer sphere) کمتر تحت تاثیر قدرت یونی محلول قرار می‌گیرد (۲۵). با افزایش قدرت یونی، کارایی جذب سطحی فسفر به‌وسیله LDH کاهش یافت و این نشان می‌دهد که در فرایند جذب سطحی فسفر به‌وسیله LDH، احتمالاً جذب سطحی برون‌کره‌ای بیشتر از جذب سطحی درون‌کره‌ای مشارکت دارد. Goh و همکاران (۲۰۱۰) با بررسی جذب برومات، کرومات و وانادات به‌وسیله LDH نشان دادند که جذب برومات و کرومات به‌وسیله Mg-Al-LDH

### منابع

1. Cordell D, Drangert J-O, White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*. 2009;19(2):292-305.
2. Hosni K, Srasra E. Evaluation of phosphate removal from water by calcined-LDH synthesized from the dolomite. *Colloid Journal*. 2010;72(3):423-31.
3. Huang H, Zhang P, Zhang Z, Liu J, Xiao J, Gao F. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. *Journal of Cleaner Production*. 2016;127:302-10.
4. Long F, Gong J-L, Zeng G-M, Chen L, Wang X-Y, Deng J-H, et al. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe–Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(2):448-55.
5. Theiss FL, Couperthwaite SJ, Ayoko GA, Frost RL. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014;417:356-68.
6. Mohan D, Sarswat A, Ok YS, Pittman CU. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource Technology*. 2014;160:191-202.
7. Zümreoglu-Karan B, Ay A. Layered double hydroxides—multifunctional nanomaterials. *Chemical Papers*. 2012;66(1):1-10.
8. Goh KH, Lim TT, Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*. 2008;42(6):1343-68.
9. Goh KH, Lim TT, Banas A, Dong Z. Sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1):818-27.
10. Halajnia A, Oustan S, Najafi N, Khataee A, Lakzian A. The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution. *Applied Clay Science*. 2012;70:28-36.
11. Halajnia A, Oustan S, Najafi N, Khataee A, Lakzian

- A. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*. 2013;80:305-12.
12. Koilraj P, Antonyraj CA, Gupta V, Reddy C, Kannan S. Novel approach for selective phosphate removal using colloidal layered double hydroxide nanosheets and use of residue as fertilizer. *Applied Clay Science*. 2013;86:111-18.
  13. Seida Y, Nakano Y. Removal of phosphate by layered double hydroxides containing iron. *Water Research*. 2002;36(5):1306-12.
  14. Murphy J, Riley JP. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 1962;27:31-36.
  15. Zhan T, Zhang Y, Yang Q, Deng H, Xu J, Hou W. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets prepared from a water-in-ionic liquid surfactant-free microemulsion for phosphate removal from aquatic systems. *Chemical Engineering Journal*. 2016;302:459-65.
  16. Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*. 2006;125(2):111-17.
  17. Hafshejani LD, Hooshmand A, Naseri AA, Mohammadi AS, Abbasi F, Bhatnagar A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*. 2016;95:101-11.
  18. Rao C, Pal D, Takkar P. Mathematical models to study the kinetics of potassium release from swell-shrink soils of Central India in relation to their mineralogy. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 1998;161(1):67-72.
  19. Hosni K, Srasra E. Nitrate adsorption from aqueous solution by MII-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Inorganic Materials*. 2008;44(7):742-49.
  20. Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK. *Handbook of Layered Materials*. Boca Raton: CRC Press; 2004.
  21. Yang K, Yan L-G, Yang Y-M, Yu S-J, Shan R-R, Yu H-Q, et al. Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 2014;124:36-42.
  22. Novillo C, Guaya D, Avendaño AAP, Armijos C, Cortina J, Cota I. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions. *Fuel*. 2014;138:72-79.
  23. Han Y-U, Lee W-S, Lee C-G, Park S-J, Kim K-W, Kim S-B. Entrapment of Mg-Al layered double hydroxide in calcium alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2011;36(1-3):178-86.
  24. Lv L, He J, Wei M, Evans D, Duan X. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies. *Water Research*. 2006;40(4):735-43.
  25. Sparks DL. *Environmental Soil Chemistry*. New York: Academic Press; 2003.
  26. Badreddine M, Legrouri A, Barroug A, De Roy A, Besse J. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Materials Letters*. 1999;38(6):391-95.
  27. Xu Y, Dai Y, Zhou J, Xu ZP, Qian G, Lu GM. Removal efficiency of arsenate and phosphate from aqueous solution using layered double hydroxide materials: intercalation vs. precipitation. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(22):4684-91.
  28. Cheng X, Huang X, Wang X, Zhao B, Chen A, Sun D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;169(1):958-64.
  29. Xu Y, Lv H, Qian G, Zhang J, Zhou JZ. Dual Removal Process of Phosphate on Ca-Layered Double Hydroxide with Substitution of Fe for Al. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 2013;18(4):A4014001-08.
  30. Das J, Patra B, Baliarsingh N, Parida K. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Applied Clay Science*. 2006;32(3):252-60.
  31. Lv L, He J, Wei M, Evans D, Zhou Z. Treatment of high fluoride concentration water by MgAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water Research*. 2007;41(7):1534-42.
  32. Das DP, Das J, Parida K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTLC) towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of*

- Colloid and Interface Science. 2003;261(2):213-20.
33. Yang Y, Gao N, Chu W, Zhang Y, Ma Y. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al-Fe) hydrotalcite-like compounds. Journal of Hazardous Materials. 2012;209:318-25.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Efficiency of Mg-Al layered double hydroxide for phosphorous removal from aqueous solution

Y Azimzadeh\*, N Najafi, A Reyhanitabar, Sh Oustan

Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Tabriz University, Tabriz, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 21 November 2016

**Revised:** 11 February 2017

**Accepted:** 15 February 2017

**Published:** 21 June 2017

**Key words:** Adsorption, Eutrophication, Kinetics, Layered double hydroxide, Phosphorous

**\*Corresponding Author:**

yaser.azimzadeh@gmail.com

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Phosphorus (P), as one of the agricultural, industrial and urban wastewater pollutants, plays an important role in eutrophication of surface waters. Use of cationic sorbents for removal of anions including phosphate from aqueous environments is a well-known and effective method. Meanwhile, layered double hydroxides (LDHs) are known as effective anion exchange sorbents. In this study, the efficiency of Mg-Al layered double hydroxide (Mg-Al-LDH) for P removal from aqueous solutions was investigated.

**Methods and Materials:** The Mg-Al layered double hydroxide (Mg-Al-LDH) was synthesized by co-precipitation method and used for removing of P from aqueous solutions. The kinetics and equilibrium studies of phosphate adsorption by Mg-Al-LDH were performed using a batch experiment at different contact times, initial phosphate concentrations, pH values, ionic strengths and doses of sorbent.

**Results:** The results of the kinetics experiments showed that sorption of P with LDH reached equilibrium after 30 min. The highest correlation coefficient was obtained for the pseudo-second order model, indicated that chemical sorption controlled the rate of phosphate sorption by LDH. The results showed that the sorption experiments data were in good agreement with Langmuir model and the maximum adsorption capacity predicted by this model was 37.83 mg P/g LDH.

**Conclusion:** The current study revealed that P adsorption by LDH was increased by increasing contact time and concentration of LDH, but decreased by increasing initial concentration of P, pH and ionic strength. The optimum conditions for phosphate anion adsorption by Mg-Al-LDH were determined as P initial concentration of 20 mg/L, contact time of 120 min, pH of 3.0, sorbent dose of 10 g/L and ionic strength of 0.03 mol/L.