



The potential of powdered rock phosphate of some Iranian mines for removal of phosphate ions from aqueous solutions

Samaneh Jafary¹ | Ebrahim Adhami² | Hamidreza Owliaie³ | Mohamad Sedghi-Asl⁴

1. Department of Soil Science, college of Agriculture, University of Yasuj, Yasuj, Iran. E-mail: jafarisamaneh755@gmail.com

2. Corresponding Author, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Yasuj, Yasuj, Iran.

E-mail: eadhemi@gmail.com

3. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Yasuj, Yasuj, Iran. E-mail: owliaie@gmail.com

4. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Yasuj, Yasuj, Iran. E-mail: sedghiasl@gmail.com

Article Info

Article type: Research Article

Article history:

Received: Feb. 13, 2024

Revised: Apr. 8, 2024

Accepted: Apr. 20, 2024

Published online: June. 2024

Keywords:

Phosphorus Release,
Sorption Isotherms,
Sorption Kinetics,
Freundlich Equation,
Langmuir Equation.

ABSTRACT

Powdered rock phosphate may have the potential of soluble phosphate sorption because its particles are small. Phosphorus (P) sorption-desorption behavior and sorption kinetics were studied on four different fine powdered phosphate rocks (PPR), from Esfordi, Chadormalu and Yasuj mines. Sorption isotherms were evaluated by equilibrating 1 g PPR with 20 ml CaCl₂-0.01 M containing 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 and 1000 mg P L⁻¹, as KH₂PO₄ in duplicates. Consequently, P release was studied by equilibrating the samples with 20 ml 0.01 M CaCl₂. FTIR analysis was conducted on the blank samples, and those equilibrated with 1000 mg P L⁻¹. Kinetics of phosphate sorption on PPRs was evaluated with two initial P concentrations (50 and 100 mg P L⁻¹) and contact times of 1, 2, 4, 8, 16, 24, and 48 h with 0.01 M CaCl₂ as the background solution in duplicate. Results showed that the least P sorption was around 150, and the maximum P sorption was 12000 mg kg⁻¹ PPRs. The highest P release was around 15% of sorbed P, and releasable P was reduced to 2-3% of sorbed P with the increase of P sorption. P sorption data showed a good fit with Freundlich and Langmuir equations. The kinetic of P sorption showed a fast reaction that rapidly diminished soluble P. Results of the present study suggest that PPRs could reduce soluble P, which is better to be considered at different usage of PPR such as incorporation with organic wastes and its biosolubilization.

Cite this article: Jafary, S., Adhami, E., Owliaie, H., & Sedghi-Asl, M. (2024) The potential of powdered rock phosphate of some Iranian mines for removal of phosphate ions from aqueous solutions, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 55 (4), 587-600. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.372581.669667>

© The Author(s).

Publisher: The University of Tehran Press.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.372581.669667>



توانایی پودر سنگ فسفات برخی معادن ایران برای حذف فسفات از محلول‌های آبی

سمانه جعفری^۱ | ابراهیم ادهمی^۲ | حمیدرضا اولیایی^۳ | محمد صدقی اصل^۴۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: jafarisamaneh755@gmail.com۲. نویسنده مسئول، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: cadhami@gmail.com۳. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: owliaie@gmail.com۴. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران. رایانامه: sedghiasl@gmail.com

چکیده

اطلاعات مقاله

پودر سنگ فسفات ممکن است توانایی جذب فسفر محلول را داشته باشد زیرا ذرات آن ریز هستند. رفتار جذب - واجذب و سینتیک جذب فسفر (P) روی چهار نمونه پودر سنگ فسفات، از اسفوردی، چادرملو و یاسوج، بررسی شد. هم‌دمای جذب با در تماس قرار دادن یک گرم پودر سنگ فسفات با ۲۰ میلی‌لیتر کلرید کلسیم ۰/۱ مولار حاوی غلظت‌های ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر از منبع پتاسیم هیدروژن فسفات در دو تکرار ارزیابی شد. آزادسازی فسفر از نمونه‌های تیمار شده با غلظت‌های مختلف فسفر با ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار کلرید کلسیم انجام شد. سینتیک جذب فسفر بر نمونه‌ها با دو غلظت اولیه ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴، و ۴۸ ساعت در دو تکرار بررسی شد. نتایج نشان داد که کمترین مقدار جذب فسفر بر نمونه‌های مورد مطالعه در حدود ۱۵۰ و بیشترین مقدار آن ۱۲۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بیشترین درصد واجذب فسفر در حدود ۱۵ درصد از فسفر جذب شده بود و با افزایش مقدار جذب فسفر درصد فسفر واجذب شده به حدود ۲ تا ۳ درصد کاهش یافت. داده‌های جذب فسفر بر نمونه‌ها به‌خوبی با معادلات فروندلیچ و لانگمویر قابل برازش بودند. سینتیک جذب فسفر یک واکنش سریع اولیه را نشان داد، که به سرعت فسفر محلول را کاهش داد. نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که پودر سنگ فسفات می‌تواند فسفر محلول را کاهش دهد که بهتر است در مصارف مختلف این ماده از جمله هنگام افزودن آن به بقایای آلی و نیز در مطالعه انحلال زیستی پودر سنگ فسفات به آن توجه شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۱/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۲/۱

تاریخ انتشار: تیر ۱۴۰۳

واژه‌های کلیدی:

رها سازی فسفر،
سینتیک جذب،
هم‌دمای جذب،
رابطه فروندلیچ،
رابطه لانگمویر.

استناد: جعفری؛ سمانه، ادهمی؛ ابراهیم، اولیایی؛ حمیدرضا، صدقی اصل؛ محمد، (۱۴۰۳) توانایی پودر سنگ فسفات برخی معادن ایران برای حذف فسفات از محلول‌های

<https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.372581.669667>، ۵۸۷-۶۰۰، (۴) ۵۵، مجله تحقیقات آب و خاک ایران،

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2024.372581.669667>

مقدمه

آپاتیت طبیعی معروف به پودر سنگ فسفات یک ماده کودی ارزان قیمت است که ممکن است به صورت مستقیم به جای کودهای فسفر تجاری به خاک اضافه شود (Chien & Menon, 1995; Bolland & Gilkes 1989) یا با کودهای آلی ترکیب شود (Biswas & Narayanasamy, 2006; Gurdeep & Reddy 2015; Mohammady Aria et al., 2010). برای مصرف مستقیم و غیرمستقیم، پودر سنگ فسفات باید به صورت ریز آسیاب شود (اندازه ۱۰ تا ۳۰ میکرومتر)، و در خاک‌های اسیدی به مقدار ۳ تا ۴ برابر کود شیمیایی استاندارد فسفر برای محصولات چند ساله استفاده شود (Kisitu, 1991).

مطالعات متعددی در خصوص امکان کاربرد پودر سنگ فسفات به عنوان منبع فسفر گیاهان یا انحلال پودر سنگ فسفات توسط ریز موجودات حل کننده فسفر در ایران انجام شده است (جهانگیرزاده و همکاران، ۱۳۹۵؛ Mohammady Aria et al., 2010). در این مطالعات معمولاً فرضیه احتمال واکنش فسفر محلول با پودر سنگ فسفات ناچیز در نظر گرفته شده است. ریز بودن اندازه ذرات سنگ فسفات می‌تواند توانایی آن را برای جذب فسفر محلول افزایش دهد، و در نتیجه بر قابلیت استفاده فسفر، و مقدار فسفر حل شده توسط ریز موجودات حل کننده فسفر تاثیر بگذارد، ولی تا کنون توجهی بسیار کم به امکان وقوع چنین واکنش‌هایی شده است. مطالعه حاضر برای ارزیابی جذب فسفر بر پودر سنگ فسفات، و تعیین روابط شدت-کمیت فسفر و سینتیک جذب فسفر بر چهار نمونه پودر سنگ فسفات از معادن مختلف ایران انجام شد.

پیشینه پژوهش

بررسی اثربخشی کاربرد مستقیم پودر سنگ فسفات در کشاورزی استرالیا نشان داده است که پودر سنگ فسفات جایگزین قابل اعتمادی برای کودهای شیمیایی حاوی فسفر محلول نیست (Bolland & Gilkes, 1988). که در مقدار کاربرد کم، راندمان پودر سنگ فسفات یک‌دهم کود شیمیایی فسفر ارزیابی شده است، ولی با افزایش مقدار مصرف، راندمان آن به یک درصد کود شیمیایی فسفر کاهش یافت (Bolland & Barrow, 1988). افزودن پودر سنگ فسفات به ضایعات آلی، به عنوان مثال پوسته برنج و کاه برنج، محتوای فسفر محلول را کاهش می‌دهد (جهانگیرزاده و همکاران، ۱۳۹۵؛ Bangar et al., 1985; Biswas & Narayanasamy, 2006). کاهش غلظت فسفر محلول در آب در کمپوست غنی شده با پودر سنگ فسفات را می‌توان به عنوان اثر رقیق‌سازی و واکنش فسفر محلول با ترکیبات فرعی موجود مانند کربنات کلسیم توضیح داد (Singh, 1985). همچنین، کاهش فسفر محلول در محیط کشت حاوی پودر سنگ فسفات و ریز موجودات حل کننده فسفر به اثرات سمی عناصر موجود در پودر سنگ فسفات (فلورید) نسبت داده شده است (Mendes et al., 2013).

تحقیقات در زمینه تصفیه آب نشان داده است که پودر سنگ فسفات می‌تواند به عنوان ماده جذب کننده فسفر رفتار نماید. فناوری‌های مختلف حذف فسفر از پساب شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد (De-Bashan & Bashan, 2004) که در میان آن‌ها فرآیند شیمیایی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در بین مواد مختلف برای جذب و رسوب فسفر محلول از فاضلاب، آپاتیت طبیعی نتایج قابل اعتمادی را ایجاد کرده است (Bellier et al., 2006). آپاتیت طبیعی به عنوان منبع اولیه فسفات، یک ماده معدنی است که در سنگ‌های آذرین، رسوبی و دگرگونی یافت می‌شود (Nriagu & Moore, 1984). آپاتیت طبیعی می‌تواند به عنوان هسته برای رسوب هیدروکسی آپاتیت (HAP) رفتار کند و باعث رشد کریستالی آن گردد. مکانیسم‌های جذب نیز می‌توانند در حذف فسفر از محلول توسط آپاتیت طبیعی شرکت کنند، ولی تمایز بین جذب و تبلور واضح نیست (Molle et al., 2005) سنگ فسفات‌ها حاوی ترکیبات کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیم هستند که ظرفیت جذب فسفر را افزایش می‌دهند و در ادامه وا جذب آن را کاهش می‌دهند. جذب فسفر با پیوندهای تک دندانه‌ای و دو دندانه‌ای در اکسیدهای آهن بلوری، به عنوان مثال گنویت، رخ می‌دهد (Abdala et al., 2015). پیوندهایی با انرژی زیاد، به عنوان مثال، دو هسته‌ای و دو دندانه‌ای در کمپلکس درون کره‌ای، می‌توانند مسئول حفظ فسفر در اکسیدهای بلوری ضعیف، مانند فری هیدریت باشند (Arai & Sparks, 2001). در کنار این ترکیبات، کربنات کلسیم و کاتیون کلسیم در جذب و ابقا فسفر مهم هستند (Adhami et al., 2012).

روش‌شناسی پژوهش

نمونه‌های پودر سنگ فسفات

چهار نمونه پودر سنگ فسفات از معادن ایران، دو نمونه از معدن اسفوردی استان یزد، یک نمونه از معدن چادرمو استان یزد و یک نمونه

از یک معدن در نزدیکی یاسوج، استان کهگیلویه و بویراحمد مورد آزمایش قرار گرفت. فسفات اسفوردی اولین و اصلی ترین کارخانه آپاتیت ایران است که در استان یزد واقع شده است. ذخایر موجود معدن اسفوردی حدود 106×10^{17} تن است که حاوی $13/6$ درصد P_2O_5 است. این معدن در یک توالی آتشفشانی عمدتاً ریولیتی تشکیل شده است و در یک رژیم زمین شناختی حاشیه قاره‌ای در عصر کامبرین شکل گرفته است. (Jami, 2006) معدن چادرملو نیز در استان یزد واقع شده و محصول جانبی اول آن آپاتیت است. هر دو معدن اسفوردی و چادرملو منشأ آذرین دارند و معدن یاسوج منشأ رسوبی دارد. نمونه‌های اسفوردی و چادرملو به صورت پودر ریز آسیاب شده از کارخانه دریافت شد. از آنجایی که در معدن یاسوج کارخانه فعالی وجود ندارد، نمونه‌های سنگ فسفات گرفته شد و با یک آسیاب گلوله‌ای به صورت پودر ریز خرد شد و سپس با الک ۲۵۰ مش الک شد. ترکیب عنصری نمونه‌های سنگ فسفات با آنالیز XRF (Bruker, S4 Pioneer) تعیین شد (جدول ۱). برای میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌های پودر سنگ فسفات بر روی پایه‌های آلومینیومی نصب و با طلا پوشانده شدند و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TESCAN-Vega3) اسکن شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی پودر سنگ فسفات‌های مورد مطالعه اندازه‌گیری شده با XRF.

Ca/P molar ratio	ZnO	CuO	SiO ₂	SO ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	نمونه پودر سنگ فسفات
۲/۳۹	۰/۰۱۳	۰/۰۴۰	۴/۴۶	۰/۱۵۰	۰/۷۵	۴۱/۳	۲۷/۸	۰/۶۳۲	۲۱/۰	اسفوردی خام
۳/۷۵	۰/۰۱۰	۰/۰۴۰	۱/۱۹	۰/۱۶۰	۰/۳۹۶	۶۲/۶	۳/۵۷	۰/۱۲۰	۲۴/۵	اسفوردی خالص شده
۳/۱۸	-	۰/۰۳۹	۱/۳۴	۰/۲۵۶	۱/۶۰	۶۱/۹	۴/۸۵	۰/۲۲۰	۲۰/۹	چادرملو
۳/۱۲	۰/۰۲۴	۰/۰۲۸	۸/۵۰	۰/۲۸۶	۰/۵۸۱	۵۱/۹	۴/۹۸	۱/۹۱	۶/۹۰	یاسوج

جذب و واجذب فسفر

جذب فسفر بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات با استفاده از ۱ گرم پودر سنگ فسفات به‌عنوان جاذب ارزیابی شد. ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر از منبع KH_2PO_4 در محلول زمینه کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار در دو تکرار به نمونه‌ها افزوده شد. سوسپانسیون به مدت یک ساعت تکان، ۲۴ ساعت استراحت و دوباره به مدت یک ساعت در دمای آزمایشگاه (۲۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد) با شیکر دورانی تکان داده شد. برای جلوگیری از فعالیت میکروبی، سه قطره تولوئن به سوسپانسیون اضافه شد. نمونه‌ها در 5000 g به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند و مایع زلال رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. غلظت فسفر به روش مورفی و ریلی اندازه‌گیری شد (Murphy & Riley, 1962) و مقدار جذب فسفر با رابطه ۱ محاسبه شد:

$$P_{Ads} = \frac{C_i - C_f}{PPR W} \times v \quad \text{رابطه ۱}$$

که P_{Ads} مقدار فسفر جذب شده برحسب میلی‌گرم فسفر بر کیلوگرم سنگ، C_i غلظت اولیه فسفر و C_f غلظت نهایی یا تعادلی فسفر (میلی‌گرم بر لیتر)، v حجم محلول (میلی‌لیتر) و $PPR W$ جرم پودر سنگ فسفات استفاده شده (گرم) است. داده‌های جذب با فرم خطی مدل‌های ایزوترم لانگمویر (رابطه ۲) و فروندلیچ (رابطه ۳) برازش داده شدند.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L b_L} + \frac{1}{b_L} \times C_e \quad \text{رابطه ۲}$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_F} \times C_e \quad \text{رابطه ۳}$$

q مقدار فسفر جذب شده برحسب میلی‌گرم بر کیلوگرم، C_e غلظت نهایی یا تعادلی فسفر (میلی‌گرم بر لیتر)، K_L ، b_L ثابت‌های رابطه لانگمویر، K_F و n_F ثابت‌های رابطه فروندلیچ هستند.

پس از جذب، باقیمانده پودر سنگ فسفات با آب مقطر شسته شد و برای ارزیابی واجذب فسفر جذب شده، ۲۰ میلی‌لیتر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به آن‌ها افزوده شد، نمونه‌ها یک ساعت تکان داده شدند، ۲۳ ساعت استراحت داده شد و ۱ ساعت مجدداً تکان داده شدند. مایع رویی با ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ کردن در 5000 g و صاف کردن با کاغذ صافی واتمن ۴۲ جدا شد. غلظت فسفر در عصاره به روش مورفی و ریلی اندازه‌گیری شد (Murphy & Riley, 1962) و درصد واجذب فسفر جذب شده با رابطه ۴ محاسبه شد:

$$\%P \text{ desorption} = \frac{q_{des}}{q_{sorp}} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

که در آن q_{des} مقدار فسفر واجذب شده و q_{sorp} مقدار فسفر جذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) است.

طیف‌سنجی FTIR

طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های پودر سنگ فسفات تیمار نشده و نمونه‌های تیمار شده با ۱۰۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر با استفاده از طیف‌سنج JASCO FTIR 460 انجام شد. محدوده فرکانس‌ها $400-4000\text{ cm}^{-1}$ بود و شرایط آزمایشی معمولی از وضوح 4 cm^{-1} با نسبت PPRs:KBR 1:100 استفاده شد. طیف در دمای اتاق ثبت شد.

سینتیک جذب فسفر

سینتیک جذب فسفر بر روی نمونه‌های پودر سنگ فسفات با دو غلظت اولیه فسفر (۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر) در ۰/۰۱ مولار CaCl_2 به‌عنوان محلول زمینه با نسبت ۱:۲۰ محلول: پودر سنگ فسفات با دو تکرار در دمای آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها با تکان دادن ۱ تا ۴۸ ساعت (۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴، و ۴۸ ساعت) به تعادل رسیدند. پس از هر مرحله، نمونه‌ها در 5000 g به مدت ۱۰ دقیقه سانتیفریوژ شدند و مایع زلال رویی با کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شد. غلظت فسفر در عصاره با روش مورفی و ریلی اندازه‌گیری شد (Murphy & Riley, 1962). مقدار جذب فسفر با رابطه ۱ محاسبه شد. معادلات سینتیکی شامل مرتبه صفر، مرتبه اول، الویج، انتشار سهموی و تابع توان برای برازش داده‌های سینتیک جذب استفاده شد (جدول ۲).

جدول ۲. معادلات سینتیکی استفاده شده برای برازش داده‌های سینتیک جذب.

منبع	تعاریف	رابطه	معادلات سینتیکی
Hamdi <i>et al.</i> (2014)	b ثابت رابطه مرتبه صفر ($\text{mg P kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$qt = q + bt$	مرتبه صفر
	b ثابت رابطه مرتبه اول (min^{-1})	$\ln qt = \ln q + b t$	مرتبه اول
	α آهنگ جذب اولیه فسفر (mg P) و β ثابت جذب ($\text{kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	$qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta (\ln t)$	الویج
	b ثابت آهنگ پخشیدگی ($[\text{mg P kg}^{-1}]^{-0.5}$)	$qt = q + b (t)^{0.5}$	پخشیدگی پارابولیک
	b ثابت آهنگ رابطه تابع توان ($[\text{mg P kg}^{-1}]^{-1}$)	$\ln (qt) = \ln q + b \ln t$	تابع توان

qt مقدار فسفر محلول جذب شده (میلی‌گرم بر کیلوگرم) نمونه‌های پودر سنگ فسفات پس از زمان تماس مشخص (دقیقه)، و q مقدار جذب در زمان اولیه (صفر) می‌باشند.

یافته‌های پژوهش

پودر سنگ فسفات

محتوای کلسیم نمونه‌های پودر سنگ فسفات از $41/3$ تا $62/6$ درصد اکسید کلسیم (۲۹ تا ۴۴ درصد کلسیم)، و فسفر آن‌ها $6/90$ تا $24/50$ درصد پنتا اکسید فسفر (۳ تا ۱۱ درصد فسفر) متغیر بود (جدول ۱). نسبت مولی کلسیم به فسفر نمونه خام اسفوردی $2/4$ ، نمونه خالص اسفوردی $3/75$ ، نمونه چادرملو $3/18$ و نمونه یاسوج $3/12$ بود (جدول ۱). در مطالعه حاضر میزان آهن در نمونه خام اسفوردی (حدود ۲۰ درصد Fe_2O_3) و در سایر نمونه‌ها ۳-۵ درصد بود. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که اندازه ذرات همه‌ی نمونه‌های پودر سنگ فسفات کوچک‌تر از ۱۰۰ میکرومتر است (شکل ۱).

جذب و واجذب فسفر

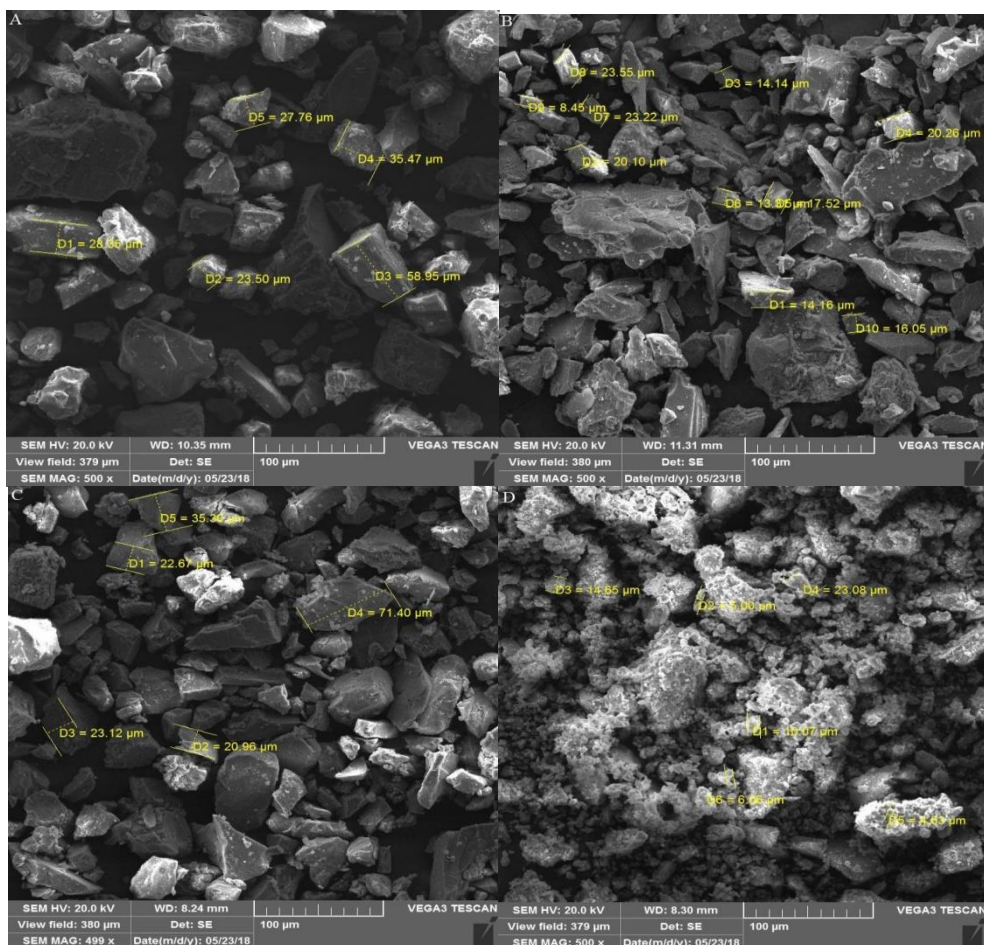
کمترین مقدار جذب فسفر بر روی نمونه‌های پودر سنگ فسفات مورد مطالعه در محدوده ۱۴۴ تا ۱۵۱ میلی‌گرم فسفر در کیلوگرم بود و بیشترین جذب فسفر در نمونه خام اسفوردی در حدود 10213 ، اسفوردی خالص 10821 ، چادرملو 1280 و یاسوج 11853 میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. مقدار جذب فسفر در مقابل غلظت اولیه فسفر نشان داد که مقدار جذب به‌صورت خطی تا 800 میلی‌گرم فسفر در لیتر افزایش یافت و در غلظت‌های بیشتر از آن شیب مقدار جذب فسفر کاهش یافت (شکل ۲). واجذب فسفر جذب شده برای نمونه‌های خام اسفوردی، خالص اسفوردی، چادرملو و یاسوج به ترتیب در محدوده، $23-248$ ، $21-219$ ، $34-263$ و $18-214$ میلی‌گرم در کیلوگرم بود که نسبت به مقدار فسفر جذب شده بسیار کم بود و بیشترین مقدار آن مربوط به نمونه چادرملو بود (شکل ۲C). مقدار واجذب فسفر جذب شده به‌صورت خطی تا غلظت اولیه 600 میلی‌گرم فسفر در لیتر افزایش یافت و در غلظت‌های بالاتر ثابت ماند (شکل ۲). روند واجذب فسفر در مقابل غلظت اولیه فسفر متفاوت از درصد واجذب فسفر جذب شده بود. حداکثر درصد واجذب فسفر (حدود ۱۵ درصد فسفر جذب شده) در غلظت اولیه

۱۰ میلی گرم فسفر در لیتر رخ داد و با افزایش غلظت فسفر به شدت کاهش یافت و به حدود ۲ درصد در غلظت‌های اولیه بیشتر از ۱۰۰ میلی گرم فسفر در لیتر رسید (شکل ۲).

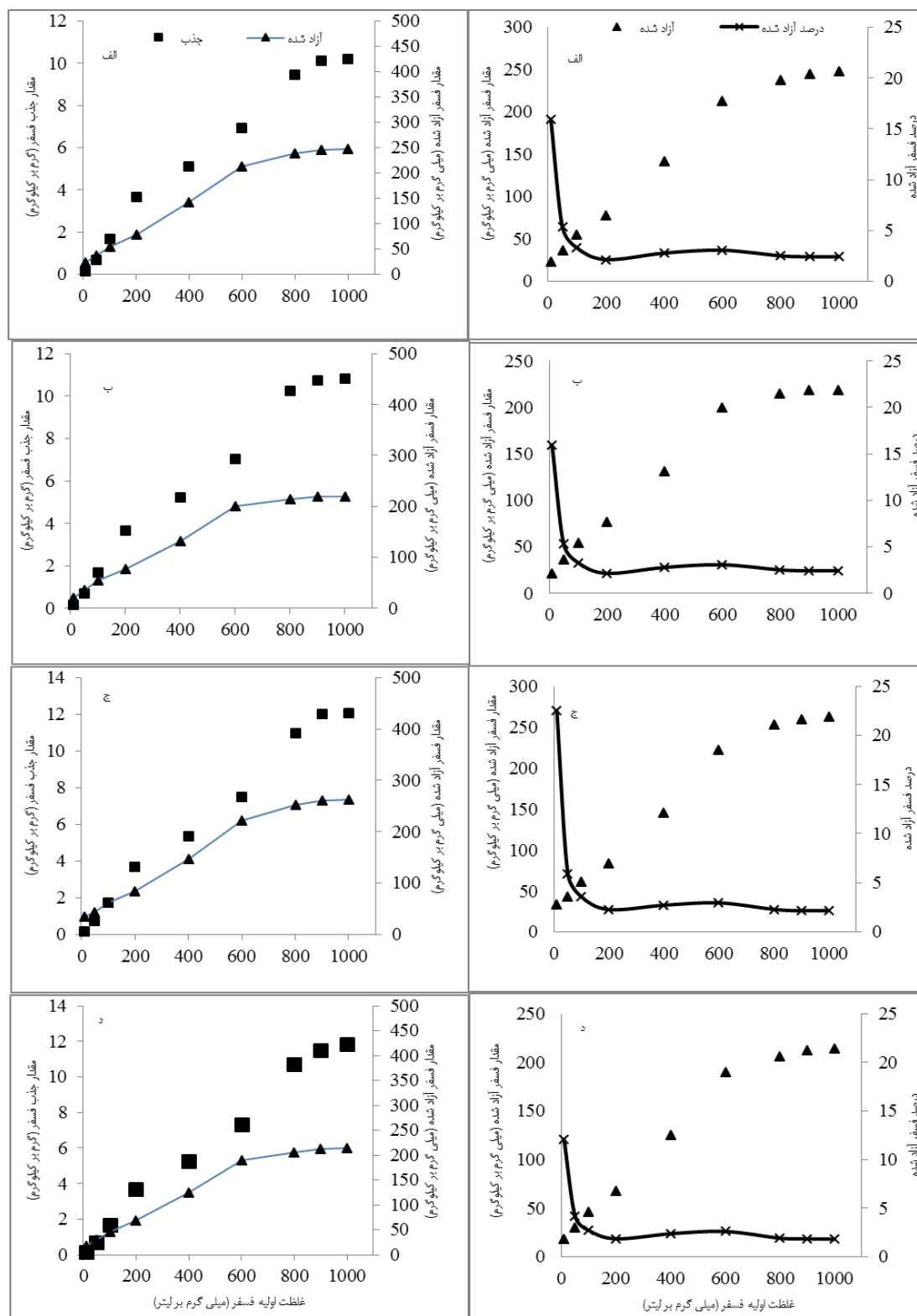
داده‌های جذب فسفر به خوبی با مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برازش داشتند (جدول ۳). عرض از مبدأ رابطه فروندلیچ، k_F مقدار جذب در غلظت تعادلی واحد ($C_e=1$ میلی گرم در لیتر) نشان می‌دهد که برای ایجاد ۱ میلی گرم فسفر در لیتر در محلول، حدود ۱۲۹-۱۵۷ میلی گرم در کیلوگرم جذب فسفر مورد نیاز است (جدول ۳). احتمالاً، افزودن پودر سنگ فسفات به خاک‌هایی که حاوی فسفر محلول کم هستند، غلظت فسفر محلول را کاهش می‌دهد. کمترین K_F مربوط به نمونه اسفوردی یزد و بیشترین آن در نمونه چادرملو مشاهده شد. هیچ تعریف فیزیکی برای n_F ارائه نشده است، و ممکن است به سادگی به عنوان شیب جذب فسفر با افزایش غلظت اولیه فسفر تعریف شود (جدول ۳).

جدول ۳. ضرایب برازش داده‌های جذب فسفر بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات با معادلات فروندلیچ و لانگمویر.

لانگمویر				فروندلیچ			پودر سنگ فسفات
$K_L b_L$ (لیتر بر کیلوگرم)	b_L (میلی گرم بر کیلوگرم)	K_L (لیتر بر میلی گرم)	ضریب تبیین	n_F	K_F (میلی گرم بر کیلوگرم)	ضریب تبیین	
۹۰/۹	۱۶۱۵۵	۰/۰۱۵	۰/۸۰۰	۰/۷۶۲	۱۲۹	۰/۸۷۶	اسفوردی خام
۷۱/۷	۱۵۲۸۴	۰/۰۱۴	۰/۸۰۲	۰/۷۳۴	۱۳۰	۰/۸۶۹	اسفوردی خالص شده
۸۳/۳	۱۷۶۹۹	۰/۰۱۳	۰/۷۹۳	۰/۷۴۲	۱۵۷	۰/۸۷۳	چادرملو
۷۶/۹	۲۲۲۲۲	۰/۰۱۲	۰/۵۰۸	۰/۷۹۸	۱۴۷	۰/۸۸۴	یاسوج



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های پودر سنگ فسفات (A) خام اسفوردی، (B) اسفوردی خالص شده (C) چادرملو، (D) یاسوج.

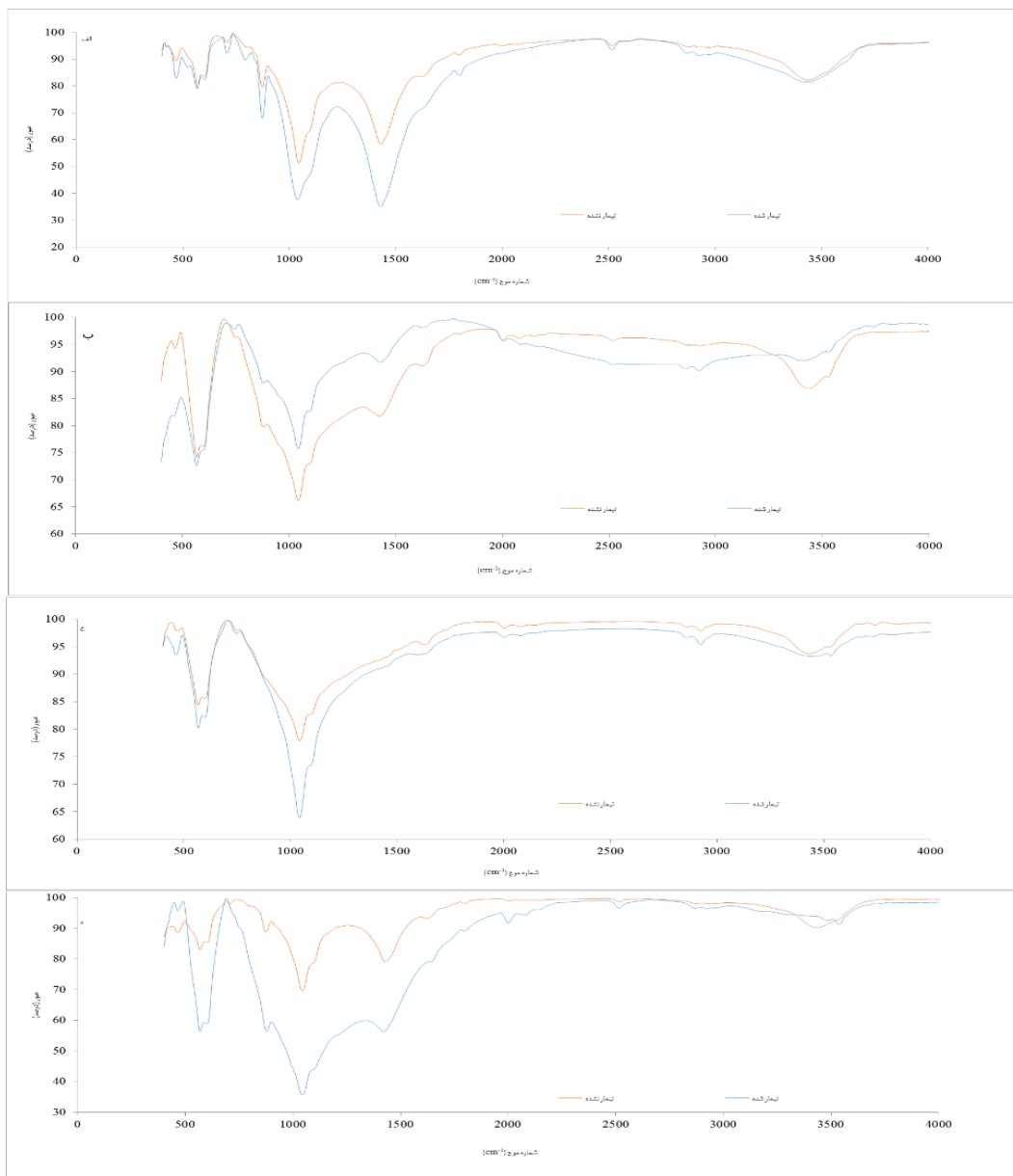


شکل ۲. جذب، آزادسازی و درصد فسفر آزاد شده بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات به‌عنوان تابعی از غلظت اولیه فسفر محلول: (الف) خام اسفوردی، (ب) اسفوردی خالص شده، (ج) چادرملو، (د) یاسوج.

حداکثر ظرفیت نگهداری (b_L) محاسبه شده از رابطه لانگمویر از ۱۵۳۸۴ تا ۲۲۲۲۲ میلی‌گرم در کیلوگرم پودر سنگ فسفات متغیر بود و بیشترین ظرفیت نگهداری متعلق به معدن یاسوج بود (جدول ۳). ضریب $K_L b_L$ به‌عنوان حداکثر ظرفیت بافری (Iyengar & Raja, 1983)، ضریب توزیع (Bolt & Bruggenwert, 1978)، یا زمانی که K_L کم است (کمتر از ۰/۱)، به‌عنوان مقدار جذب در غلظت تعادلی واحد (Adhami *et al.*, 2008) تعریف شده است. در مطالعه حاضر، $K_L b_L$ در محدوده ۷۱/۷ تا ۹۰/۹ میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمد

که نشان می‌دهد برای یک واحد تغییر در غلظت فسفر محلول نیاز به ۷۱ تا ۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم جذب فسفر بر روی نمونه‌های مورد مطالعه است.

نتایج FTIR (شکل ۳) نشان داد که پیک‌های مربوط به گروه‌های فسفات در همه نمونه‌های سنگ فسفات تا حدودی مشابه بود. قوی‌ترین پیک در 1045 cm^{-1} برای همه نمونه‌ها رخ داد که به حالت نامتقارن ν_3 گروه‌های فسفات (عدم تقارن پیوند اکسیژن‌ها و فسفر در یک گروه فسفات) نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، پیک $\nu_2 \approx 466$ حالت خمشی (تغییر در زاویه بین پیوند) گروه‌های فسفات، پیک‌های 570 و 609 حالت نامتقارن ν_3 و حالت P-O در همه نمونه‌ها مشهود بود (Elouear *et al.*, 2008, Daik *et al.*, 2015). نمونه‌های خام اسفوردی و یاسوج پیک‌هایی قوی در 875 و 1425 cm^{-1} نشان دادند که بیانگر وجود کربنات در پودر سنگ فسفات است (Elouear *et al.*, 2008, Daik *et al.*, 2015). پیک‌های نماینده گروه عاملی کربنات (875 و 1425 cm^{-1}) در نمونه پودر سنگ فسفات خام اسفوردی وجود داشت، اما در نمونه خالص آن کاهش یافت، که احتمالاً به دلیل فرآیند تصفیه و حذف کربنات است. پیک‌های مربوط به کربنات در نمونه پودر سنگ فسفات چادرملو وجود نداشت. پیک‌های 3413 – 3475 می‌توانند به دلیل ارتعاش کششی مولکول‌های آب جذب شده باشند (Elouear *et al.*, 2008; Daik *et al.*, 2015). جذب فسفر هیچ تغییر آشکاری در پراش FTIR ایجاد نکرد.



شکل ۳. طیف‌های FTIR نمونه‌های پودر سنگ فسفات شاهد و تیمار شده با غلظت 1000 میلی‌گرم فسفر بر لیتر: الف) خام اسفوردی، ب) اسفوردی خالص شده، ج) چادرملو، د) یاسوج.

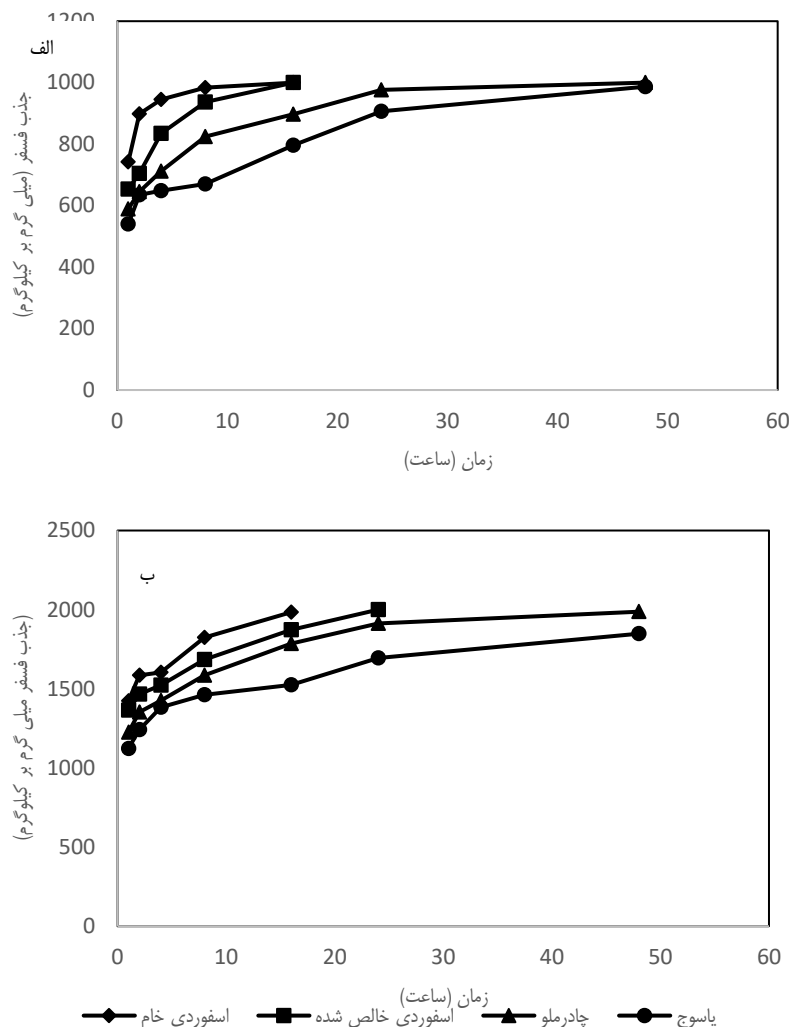
سینتیک جذب فسفر

مقدار جذب فسفر در برابر زمان (۱ تا ۴۸ ساعت) به ترتیب ۱۰۰۰-۵۴۰ و ۲۰۰۰-۱۱۲۳ میلی‌گرم در کیلوگرم در ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر بود (شکل ۴). مشابه با نتایج تحقیقات قبل با آپاتیت طبیعی در اندازه ۲/۵ تا ۱۰ میلی‌متر، جذب فسفر توسط نمونه‌های مختلف پودر سنگ فسفات، ابتدا سریع بود و با افزایش زمان تماس کاهش یافت (Troesch et al., 2016; Delgado-González et al., 2021). حداکثر سرعت جذب در اولین زمان تماس (۱ ساعت) رخ داد و به تدریج کاهش یافت. بیش از نیمی از مقدار جذب نهایی در زمان اولیه (۱ ساعت) اتفاق افتاد (شکل ۴) و مقدار جذب فسفر به ترتیب: یاسوج (۵۴۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) > چادرملو (۵۸۹ میلی‌گرم در کیلوگرم) > اسفوردی خالص (۶۵۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) > اسفوردی خام (۷۴۲ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود. پودر سنگ فسفات خام اسفوردی بالاترین نرخ جذب فسفر را داشت و باعث حذف تقریباً کل فسفر محلول در هشت ساعت شد (شکل ۴). روندی مشابه با سرعت کمتر برای نمونه خالص اسفوردی مشاهده شد که کل فسفر محلول را در ۱۶ ساعت حذف کرد. سرعت جذب فسفر برای پودر سنگ فسفات‌های چادرملو و یاسوج کندتر بود و باعث حذف کل فسفر محلول در ۴۸ ساعت شد. جذب فسفر در نمونه‌های یاسوج و چادرملو پس از ده ساعت به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت. جذب اولیه سریع فسفر بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات، نشان می‌دهد که آن‌ها حاوی گروه‌های عاملی با واکنش‌پذیر زیاد برای جذب فسفات هستند. نمونه خام اسفوردی دارای بالاترین محتوای آهن (حدود ۲۸ درصد به شکل Fe_2O_3) بود که ممکن است مسئول سرعت بیشتر جذب فسفر آن باشد.

داده‌های جذب فسفر به‌خوبی با تابع توان (میانگین $R^2=0.93$)، انتشار سهموی (میانگین $R^2=0.93$) و رابطه Elovich (میانگین $R^2=0.94$) برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر (جدول ۴) برازش داشت که مشابه R^2 برای غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر در لیتر بود. این معادلات را می‌توان برای توصیف داده‌هایی با الگوی پخشیدگی استفاده کرد که ممکن است به مکانیسم‌های جذب نسبت داده شود. در مرحله اول، که سرعت جذب بیشتر است، احتمالاً جذب سطحی مکانیسم اصلی خروج فسفات از شکل محلول و ابقاء آن روی سطوح جاذب است (Molle et al., 2005). در این مرحله، مکان‌های جذب فعال در سطح جاذب بسیار در دسترس هستند، جذب به سرعت اتفاق می‌افتد و انتشار فسفر به سطح جاذب کنترل‌کننده سرعت جذب است (Hamdi et al., 2014). در مرحله بعدی، با سرعت جذب کندتر، احتمالاً مکانیسم اصلی رسوب فسفر بر آپاتیت طبیعی است و ضریب آهنگ جذب سینتیکی کاهش می‌یابد تا به شبه تعادل برسد (Molle et al., 2005). این مرحله همچنین می‌تواند یک فرآیند کنترل‌شده اتصال مانند نفوذ یون‌ها به منافذ ریزدانه‌های آپاتیت یا جلوگیری از جذب فسفر توسط اشباع سطح جاذب باشد (Hamdi et al., 2014).

جدول ۴. ضریب تبیین و خطای استاندارد معادلات سینتیکی استفاده شده برای برازش داده‌های سینتیک جذب فسفر بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات در دو غلظت اولیه فسفر.

مرتبه صفر		مرتبه اول		الووچ		پخشیدگی پارابولیک		تابع توان	
خطای	ضریب تبیین	خطای	ضریب تبیین	خطای	ضریب تبیین	خطای	ضریب تبیین	خطای	ضریب تبیین
mg P L⁻¹۵۰									
۷۴/۸	۰/۶۶۹	۰/۶۲۸	۰/۰۹۲	۴۴/۳	۰/۸۸۴	۰/۷۷۹	۶۱/۱	۰/۸۶۱	۰/۰۵۷
۳۴/۹	۰/۹۵۰	۰/۹۳۱	۰/۰۵۲	۲۴/۷	۰/۹۷۵	۰/۹۸۴	۱۹/۵	۰/۹۸۱	۰/۰۲۷
۱۵/۸	۰/۹۱۴	۰/۸۷۵	۰/۰۷۸	۲۰/۲	۰/۹۸۶	۰/۹۸۲	۲۲/۳	۰/۹۹۵	۰/۰۱۶
۳۱/۳	۰/۹۵۴	۰/۹۲۶	۰/۰۶۱	۵۰/۱	۰/۸۸۳	۰/۹۶۰	۳۳/۶	۰/۹۱۰	۰/۰۶۱
mg P L⁻¹۱۰۰									
۵۶/۲	۰/۸۲۷	۰/۸۹۰	۰/۰۵۰	۵۴/۰	۰/۹۵۵	۰/۹۶۵	۴۷/۳	۰/۹۶۱	۰/۰۳۰
۷۳/۶	۰/۹۱۶	۰/۹۴۶	۰/۰۳۳	۴۷/۶	۰/۹۵۷	۰/۹۹۴	۱۸/۴	۰/۹۷۲	۰/۰۲۴
۴۳/۴	۰/۹۶۵	۰/۹۱۴	۰/۰۵۶	۴۸/۳	۰/۹۷۳	۰/۹۹۴	۲۳/۵	۰/۹۸۷	۰/۰۲۱
۶۹/۲	۰/۹۴۵	۰/۸۲۶	۰/۰۶۹	۳۹/۷	۰/۹۷۰	۰/۹۳۹	۵۶/۳	۰/۹۷۳	۰/۰۲۷



شکل ۴. مقدار جذب فسفر بر نمونه‌های پودر سنگ فسفات در برابر زمان در غلظت‌های مختلف اولیه فسفر محلول: الف) ۵۰ و ب) ۱۰۰ میلی‌گرم فسفر بر لیتر.

بحث

مقایسه نسبت مولی کلسیم به فسفر در نمونه‌های مورد مطالعه با هیدروکسی آپاتیت خالص، $1/67$ ، نشان‌دهنده جایگزینی مقداری فسفات با کربنات است که عموماً در سنگ‌های فسفات با عیار پایین مانند فرانکولیت رخ می‌دهد (Nriagu & Moore, Bellier *et al.*, 2006). نسبت مولی زیاد کلسیم به فسفر را می‌توان به وجود کلسیت یا دولومیت با توده همراه آپاتیت نیز نسبت داد (Slansky, 1984). بخش زیادی از فسفر جذب شده در مطالعه حاضر غیرقابل برگشت بود. برگشت‌ناپذیری جذب با تفاوت بین مقدار جذب شده و آزاد شده، با پسماند، ارزیابی می‌شود (Guedes *et al.*, 2016). آپاتیت طبیعی می‌تواند فسفر محلول را با رسوب یا جذب نگهداری کند. کریستال آپاتیت می‌تواند به‌عنوان هسته اولیه تشکیل بلور عمل کرده و رسوب فسفات را تسهیل کند. ظرفیت نگهداری فسفر آپاتیت‌های معدنی برای تصفیه فاضلاب بین $2/7$ تا $4/8$ میلی‌گرم فسفر بر گرم آپاتیت در آزمایش‌های جذب و به دنبال آن آزمایش‌های ستونی متغیر بوده است (Molle *et al.*, 2005; Joko, 1985). در حذف فسفر با پودر سنگ فسفات، مکانیسم‌های جذب نیز مشارکت دارند، ولی تمایز بین جذب و تبلور مشخص نیست (Molle *et al.*, 2005). با توجه به اینکه انتظار می‌رود این دو مکانیسم به‌صورت هم‌زمان رخ دهند، اعتقاد بر این است که جذب باعث افزایش هسته/تبلور می‌شود (Stumm & Morgan, 2012). جذب فسفر می‌تواند به‌صورت پیوندهای تک‌دندانه‌ای و دودندانه‌ای در اکسیدهای آهن بلوری، به‌عنوان مثال گئوتیت، رخ دهد (Abdala *et al.*, 2015)، درحالی‌که، پیوندهای با انرژی زیاد، به‌عنوان مثال، دو هسته‌ای و دودندانه‌ای در کمپلکس درون کره‌ای، می‌توانند مسئول حفظ فسفر در اکسیدهای بلوری ضعیف، مانند فری‌هیدریت باشند (Arai & Sparks, 2001). در کنار اکسیدهای آهن بلوری و بلوری ضعیف، کربنات کلسیم و کاتیون دو ظرفیتی کلسیم

در جذب و ابقا فسفر مهم هستند (Solis & Torrent, 1986; Adhami *et al.*, 2012). کمپلکس شدن فسفر با سطح از طریق فرآیندهای تک‌هسته‌ای، تک‌هسته‌ای دودندانه و دو هسته‌ای دودندانه می‌تواند آزادسازی فسفر را کنترل کند. کمپلکس دودندانه برای تجزیه به انرژی فعال‌سازی بیشتری نیاز دارد. برگشت‌ناپذیری جذب فسفر بر پودر سنگ فسفات به دلیل ترکیبات و ویژگی‌های مختلف پودر سنگ فسفات، به‌عنوان مثال اکسیدهای آهن بلوری و بلوری ضعیف، است (Wei *et al.*, 2014). سنگ فسفات‌ها حاوی ترکیباتی مانند کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیم هستند که به‌طور قابل‌توجهی ظرفیت جذب فسفر را افزایش می‌دهند و در ادامه آزادسازی آن را کاهش می‌دهند. در این میان، به اثر اکسیدهای آهن بلوری و بلوری ضعیف به‌وفور اشاره شده است.

مطالعات قبلی نشان داده‌اند که افزایش اولیه محتوای پودر سنگ فسفات در محیط کشت مایع یا ضایعات آلی باعث افزایش فسفر محلول می‌شود، اما افزایش بیشتر باعث کاهش فسفر محلول می‌شود. جهانگیر زاده و همکاران (جهانگیرزاده و همکاران، ۱۳۹۵) حل شدن پودر سنگ فسفات در بستر پوسته دانه برنج توسط دو قارچ حل‌کننده فسفر را در شرایط انکوباسیون و مدت‌زمان ۶۰ روز مطالعه کردند. آنان گزارش نمودند که بیشترین غلظت فسفر محلول زمانی به دست آمد که مقدار پودر سنگ فسفات نسبت به پوسته دانه برنج ۱۲/۵ درصد بود، اما افزایش این نسبت به ۲۵ درصد سبب کاهش فسفر محلول در محیط شد. زیائو و همکاران (Xiao *et al.*, 2008) گزارش نمودند که فسفر حل‌شده توسط سه قارچ حل‌کننده فسفات در حضور TCP حدود ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود، اما با پودر سنگ فسفات به کمتر از ۱۰۰ کاهش یافت. کمتر بودن فسفر محلول در حضور ریز موجودات حل‌کننده فسفر با پودر سنگ فسفات به‌عنوان منبع فسفر به حاصل ضرب حلالیت کمتر آن و همچنین اثر سمیت عناصر موجود در آن بر فعالیت ریز موجودات حل‌کننده فسفر نسبت داده شده است (Mendes *et al.*, 2013). نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که پودر سنگ فسفات می‌تواند فسفر محلول را با رسوب یا جذب حذف کند و در نتیجه فسفر محلول در محیط را محدود کند.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان می‌دهد که پودر ریز سنگ فسفات می‌تواند به سرعت مقدار زیادی فسفر محلول را جذب کند که به‌سختی قابل‌برگشت است. این ویژگی ممکن است سبب شود که فسفر قابل جذب در اثر افزودن مستقیم پودر سنگ فسفات به خاک کاهش یابد و سبب تشدید کمبود فسفر گردد و مسئول ناکارآمدی کاربرد مستقیم پودر سنگ فسفات در کشاورزی یا حل شدن آن توسط میکروارگانسیم‌های حل‌کننده فسفر باشد. این نتایج ممکن است در تثبیت فسفر محلول زیاد در ضایعات آلی مانند کمپوست، ورمی‌کمپوست و لجن فاضلاب یا پساب فاضلاب برای جلوگیری از انتقال فسفر در محیط، و در نتیجه به‌پروری منابع آبی مفید باشد. عوامل متعددی مانند اندازه ذرات پودر سنگ فسفات، پهاش محیط، نوع محلول زمینه، حضور مواد بافرکننده پهاش، حضور آنیون‌های آلی و معدنی در محیط، نوع کاتیون‌های غالب محیط، سرعت اختلاط سوسپانسیون، مقدار سنگ فسفات و ترکیب شیمیایی آن می‌تواند بر توانایی پودر سنگ فسفات برای واکنش با فسفر محلول اثر بگذارد که پیشنهاد می‌گردد در تحقیقات بعدی مورد مطالعه قرار گیرد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

منابع

جهانگیرزاده، نجیبه؛ ادهمی، ابراهیم؛ نقی‌ها، رضا؛ اولیایی، حمیدرضا (۱۳۹۵). تاثیر مقدار رطوبت و خاک فسفات بر فسفر محلول در حضور قارچ‌های حل‌کننده فسفر در طی زمان. *مجله مدیریت خاک و تولید پایدار*، ۶ (۲)، ۱۳۵-۱۵۰.

REFERENCES

- Abdala, D. B., Northrup, P. A., Vicentin, F. C., & Sparks, D. L. (2015). Residence time and pH effects on the bonding configuration of orthophosphate surface complexes at the goethite/water interface as examined by Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 15-21.
- Adhami E, Ronaghi, A., Karimian, N., and Molavi, R. (2012). Transformation of phosphorus in highly calcareous soils under field capacity and waterlogged conditions. *Soil Research*, 50(3), 249-255.
- Adhami, E., Salmanpour, A., Omidi, A., Khosravi, N., Ghasemi-Fasaei, R., & Maftoun, M. (2008). Nickel



- adsorption characteristics of selected soils as related to some soil properties. *Soil & Sediment Contamination*, 17(6), 643-653.
- Arai, Y., & Sparks, D. L. (2001). ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241(2), 317-326.
- Bangar, K., Yadav, K., & Mishra, M. (1985). Transformation of rock phosphate during composting and the effect of humic acid. *Plant and Soil*, 85(2), 259-266.
- Bellier, N., Chazarenc, F., & Comeau, Y. (2006). Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. *Water Research*, 40(15), 2965-2971.
- Biswas, D., & Narayanasamy, G. (2006). Rock phosphate enriched compost: an approach to improve low-grade Indian rock phosphate. *Bioresource Technology*, 97(18), 2243-2251.
- Bolland, M., & Barrow, N. (1988). Effect of level of application on the relative effectiveness of rock phosphate. *Fertilizer Research*, 15(2), 181-192.
- Bolland, M., & Gilkes, R. (1988). The effectiveness of rock phosphate fertilisers in Australian agriculture: a review. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 28(5), 655-668.
- Bolland, M., & Gilkes, R. (1989). Reactive rock phosphate fertilizers and soil testing for phosphorus: the effect of particle size of the rock phosphate. *Fertilizer Research*, 21(2), 75-93.
- Bolt, G. H., & Bruggenwert, M. G. M. (1978). *Soil chemistry. A. Basic elements*: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Chien, S., & Menon, R. (1995). Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Fertilizer Research*, 41(3), 227-234.
- Daik, R., Lajnef, M., Amor, S., Elgharbi, S., Meddeb, H., Abdessalem, K., Ezzaouia, H. (2015). Application of gettering process on the improvement of the structural and mineralogical properties of Tunisian phosphate rock. *J Material Sci Eng*, 5(222), 2169-0022.1000222.
- De-Bashan, L. E., & Bashan, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, 38(19), 4222-4246.
- Delgado-González, L., Prost-Boucle, S., Troesch, S., and P. Molle. 2021. Granulated apatite filters for phosphorous retention in treatment wetlands: Experience from full-scale applications. *Journal of Water Process Engineering* 40:101927.
- de Oliveira Mendes, G., Vassilev, N. B., Bonduki, V. H. A., da Silva, I. R., Ribeiro, J. I., & Costa, M. D. (2013). Inhibition of *Aspergillus niger* phosphate solubilization by fluoride released from rock phosphate. *Applied Environmental Microbiology*, 79(16), 4906-4913.
- Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., & Montiel, A. (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 412-420.
- Guedes, R. S., Melo, L. C. A., Vergütz, L., Rodríguez-Vila, A., Covelo, E. F., & Fernandes, A. R. (2016). Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. *Soil and Tillage Research*, 162, 46-54.
- Gurdeep, K., & Reddy, M. S. (2015). Effects of phosphate-solubilizing bacteria, rock phosphate and chemical fertilizers on maize-wheat cropping cycle and economics. *Pedosphere*, 25(3), 428-437.
- Hamdi, W., Pelster, D., & Seffen, M. (2014). Phosphorus sorption kinetics in different types of alkaline soils. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60(4), 577-586.
- Iyengar, B., & Raja, M. E. (1983). Zinc adsorption as related to its availability in some soils of Karnataka. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 31(3), 432-438.
- Jahangir Zadeh, N., Adhami, E., Naghiha, A. A., & Owliaie, H. (2016). Effect of moisture level and rock phosphate on soluble P at the presence of phosphorus solubilizing fungi during time *Journal of Soil Management and Sustainable Production* 6(2), 135-150 (In Persian with English abstract).
- Jami, M. (2006). Geology, geochemistry and evolution of the Esfordi phosphate-iron deposit, Bafq area, Central Iran. *PhD thesis, University of New South Wales*.
- Joko, I. (1985). Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. *Water Science and Technology*, 17(2-3), 121-132.
- Kisitu, V. (1991). Some aspects of using rock phosphate as direct application fertilizers. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 30(2), 191-192.
- Mohammady Aria, M., Lakzian, A., Haghnia, G. H., Berenji, A. R., Besharati, H., & Fotovat, A. (2010). Effect of *Thiobacillus*, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. *Bioresource Technology*, 101(2), 551-554.
- Molle, P., Lienard, A., Grasmick, A., Iwema, A., & Kabbabi, A. (2005). Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 51(9), 193-

203.

- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica chimica acta*, 27, 31-36.
- Nriagu, J. O. , & Moore, P. B. (1984). *Phosphate minerals*: Springer-Verlag.
- Singh, C. (1985). Preparation of phospho-compost and its effect on the yield of moong bean and wheat. *Biological agriculture & horticulture*, 2(3), 223-229.
- Slansky, M., 1986. *Geology of Sedimentary Phosphates*. North Oxford Academic Publishers Ltd.
- Solis, P., & Torrent, J. (1989). Phosphate sorption by calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Science Society of America Journal*, 53(2), 456-459.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*: Wiley.
- Troesch, Stéphane, Dirk Esser, and Pascal Molle. 2016. Natural rock phosphate: a sustainable solution for phosphorous removal from wastewater. *Procedia Engineering* 138:119-126.
- Wei, S., Tan, W., Liu, F., Zhao, W., & Weng, L. (2014). Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. *Geoderma*, 213, 478-484.
- Xiao, C.-Q., Chi, R.-A., Huang, X.-H., Zhang, W.-X., Qiu, G.-Z., & Wang, D.-Z. (2008). Optimization for rock phosphate solubilization by phosphate-solubilizing fungi isolated from phosphate mines. *Ecological Engineering*, 33(2), 187-193.



The potential of powdered rock phosphate of some Iranian mine for removal of phosphate ions from aqueous solutions

EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Natural apatite, known as powdered phosphate rock (PPR), is a low price fertilizer material that has been attempted to be used instead of commercial P fertilizers. Though the direct reaction of P with PPR is not considered important, it is reported that natural apatite could sorb soluble P, either by precipitation or adsorption mechanisms. The present study was conducted to evaluate the phosphate sorption ability of finely ground phosphate rock of four Iranian mines and to quantify the q/I relationships and kinetics of P retention with PPR.

Materials and Methods

Four PPR samples of Iranian mines were tested, two samples from Esfordi mine of Yazd province, one from Chadormalu mine of Yazd province, and one from a mine, near Yasuj. In duplicate, the phosphorus sorption isotherm was evaluated by 1:20 ratio of PPR:P solution containing 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 and 1000 mg P L⁻¹ (as KH₂PO₄). Sorption data was fitted with the linear form of Langmuir, and Freundlich models. Following the sorption the release of sorbed P was evaluated by equilibrating with 20 ml CaCl₂ 0.01 M. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the untreated PPR samples and those treated with 1000 mg P L⁻¹ were recorded using a JASCO FTIR 460 plus spectrometer. The kinetics of P sorption on PPR samples was studied with two initial P concentrations (50 and 100 mg P L⁻¹) in 0.01 M CaCl₂ as the background solution with a ratio of 1: 20 of PPR:P solution under laboratory temperature (20-25 °C) and in equilibrium time of 1, 2, 4, 8, 16, 24, and 48 h shaking. Kinetic equations, including zero order, first order, Elovich, parabolic diffusion, and power function models, were used to fit the kinetic sorption.

Results

The Ca and P content of the PPRs ranged from 41.3 to 62.6% CaO (29-44% Ca); and 6.90 to 24.50% P₂O₅ (3-11% P), respectively. Iron content was the highest in the raw PPR of Esfordi (around 20% Fe₂O₃), and the other PPRs contained 3-5 % Fe₂O₃. P sorption ranged from 144 to 12080 mg P kg⁻¹ PPRs, and the highest P sorption occurred in Chadormalu, Yazd, the sample that reached up to 12000 mg kg⁻¹. The release of sorbed P was 18-263 mg kg⁻¹, and the highest release belonged to the PPR sample of Chadormalu, Yazd. The release quantity of the sorbed P increased linearly up to the initial concentration of 600 mg P L⁻¹ and tended to remain constant at higher concentrations. Maximum % P release (around 15 % of the sorbed P) occurred at 10 mg P L⁻¹. It drastically decreased by increasing P concentration and reached a minimum of about 2% above 100 mg P L⁻¹. Phosphorus sorption data was well fitted to Freundlich and Langmuir isotherm models. The intercept of the Freundlich equation, K_F , was 129-157 mg kg⁻¹ P. The least K_F belonged to the Esfordi Yazd PPR, and the highest one was observed in Chadormalu Yazd's PPR. The maximum retention capacity (b_L) calculated from the Langmuir equation ranged from 15384 to 22222 mg kg⁻¹ PPR. FTIR analysis showed that The strongest peak occurred on 1045 cm⁻¹ for all samples, attributed to the asymmetric ν_3 mode of phosphate groups. The peaks in ≈ 466 ν_2 (bending) mode of phosphate groups, 570 and 609 asymmetric ν_3 mode, and P-O mode were evident in all samples. The quantity of P sorption vs. time (1 to 48h) ranged 540-1000 and 1123-2000 mg kg⁻¹ on 50 and 100 mg P L⁻¹, respectively. Phosphorus sorption by different PPRs, was initially fast and decreased by the increase of contact time. For all PPRs, the maximum sorption rate occurred at the first initial contact time (1 h) and decreased gradually. More than half of the final sorption quantity occurred at the initial time (1h). The content of P sorption was in the following order: Yasuj (540 mg kg⁻¹) < Chadormalu (589 mg kg⁻¹) < Purified Esfordi (654 mg kg⁻¹) < raw Esfordi (742 mg kg⁻¹); which was consistent over time. The raw Esfordi PPR had the highest P sorption rate and caused the removal of almost total soluble P in just 8 h. A similar trend with a slower kinetic rate was observed for the purified Esfordi PPR sample, which eliminated total soluble P in 16 h.

Conclusion

Results of the present study suggest that finely ground PPRs could rapidly retain a large quantity of soluble P, which is rarely reversible. Results presented here may be useful in the fixation of soluble P in sewage sludge or sewage effluent to prevent P transport in the environment and consequent water resources eutrophication.

Keywords: Phosphorus Release, Sorption Isotherms, Sorption Kinetics, Freundlich Equation, Langmuir Equation.