

The Efficiency of Coal Waste Nanoparticles Modified with FeCl₃ in Sorption of Phosphorous from Aqueous Solutions

SOMAYEH HOSSEINPOOR¹, MAJID HEJAZI-MEHRIZI^{1*}, HASSAN HASHEMPOOR-RAFSANJANI², MOHAMMAD HADI FARPOOR¹

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

(Received: Feb. 29, 2020- Revised: Apr. 18, 2020- Accepted: Apr. 25, 2020)

ABSTRACT

One of the best methods for managing coal wastes to prevent their accumulation in nature and reduce environmental pollution is their application as the sorbents of pollutants. The objective of this study was to investigate the capability and behavior of the coal wastes in three forms of pristine powder (cp), nanoparticles (cnp) and FeCl₃ modified nanoparticles (mcnp) for phosphorous (P) sorption from aqueous solution. Characterization of the sorbents was carried out using XRD, SEM-EDS and FTIR analyses. Equilibrium sorption experiments were done in batch systems and the effects of pH, initial P concentration and contact time were studied. The results showed that the P sorption process was pH dependent and the maximum P sorption occurred at 2-6 pH ranges. The maximum P removal efficiency of the sorbents obtained in the range of 0-50 mg/L of initial P concentration and it was increased with time and reached equilibrium after 2 hours. The P removal efficiencies of the sorbents were determined to be 3.3, 18 and 78.8 % for cp, cnp and mcnp, respectively. The pseudo-first and pseudo-second order kinetic models and Langmuir isotherm described the P sorption data well. The maximum P sorption capacities were calculated to be 0.37, 3.97 and 30.39 mg/g for cp, cnp and mcnp, respectively. Results revealed that the modified coal wastes have the potential to use as cost-effective and environmental-friendly sorbents.

Keywords: Phosphorous Removal, Coal wastes, Kinetics, Isotherms.

* Corresponding Author's Email: mhejazi@uk.ac.ir

کارایی نانو ذرات ضایعات زغال سنگ اصلاح شده با کلرید آهن در جذب فسفر از محلول های آبی

سمیه حسین پور^۱، مجید حجازی مهریزی^{۱*}، حسن هاشمی پور رفسنجانی^۲، محمدهادی فرپور^۱

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۱/۳۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۲/۶)

چکیده

یکی از بهترین روش ها برای مدیریت ضایعات زغال سنگ در راستای جلوگیری از انباشت آن ها در طبیعت و کاهش آلودگی های محیط زیست، کاربرد آن ها به عنوان جاذب آلاینده ها است. این پژوهش با هدف بررسی قابلیت و رفتار جذب ضایعات زغال سنگ به سه شکل پودری خام (cp)، نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده با کلرید آهن (mcnp) در جذب فسفر از محلول آبی انجام شد. مشخصه یابی جاذب ها با استفاده از آنالیزهای دستگاهی نظیر XRD، SEM-EDS، و FTIR صورت پذیرفت. مطالعات جذب سطحی فسفر به روش تعادلی در سیستم بسته انجام و تأثیر عواملی نظیر pH، غلظت اولیه فسفر و زمان تماس بررسی شد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب فسفر، یک فرآیند وابسته به pH بوده و بیشترین جذب فسفر برای هر سه جاذب در محدوده pH=2-6 اتفاق افتاد. بیشترین درصد حذف فسفر در محدوده غلظت اولیه صفر تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد. کارایی حذف فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه با گذشت زمان، افزایش و پس از ۲ ساعت به تعادل رسید. درصد حذف فسفر توسط cp، cnp و mcnp به ترتیب ۳/۳، ۱۸ و ۷۸/۸ درصد محاسبه شد. مدل های سینتیکی شبه رده اول و شبه رده دوم و مدل همدمای لانگمویر داده های جذب سطحی فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه را به خوبی توصیف کردند. حداکثر ظرفیت جذب فسفر برای cp، cnp و mcnp به ترتیب برابر با ۰/۳۷، ۳/۹۷ و ۳۰/۳۹ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. نتایج این پژوهش نشان داد که ضایعات زغال سنگ اصلاح شده، قابلیت استفاده به عنوان یک جاذب مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست را دارا هستند.

واژه های کلیدی: حذف فسفر، ضایعات زغال سنگ، سینتیک، همدمای.

مقدمه

بسیاری از کارخانجات صنعتی در کنار تولید یک یا چند محصول اصلی، پسماند و ضایعات فراوانی تولید می کنند که بخش عمده ای از آن ها به طور مستقیم در محیط زیست دفع شده و به مرور زمان سبب بروز مشکلات زیست محیطی فراوانی می شود. امروزه بحث مدیریت پسماند در راستای حفظ محیط زیست به طور جدی مطرح شده و سیاست کلی در ارتباط با مدیریت ضایعات، بررسی و شناخت راه حل های ممکن جهت بهره برداری از آن ها در راستای حذف آلودگی های زیست محیطی و کاهش هزینه های ناشی از دفع این مواد می باشد.

شستشوی زغال سنگ باعث تولید حجم بسیار زیاد پسماند می شود که این ضایعات در اطراف کارخانه های زغال شویی ذخیره می شوند. در حال حاضر بیش از ۱۲ میلیون تن پسماند زغال سنگ در اطراف کارخانه زغال شویی زرن در استان کرمان در منطقه ای با مساحت حدود دو هکتار در ارتفاع چند ده متری ذخیره شده است که مشکلات زیست محیطی جدی از جمله تولید زهاب

اسیدی را به دنبال داشته است (Heydarizadeh *et al.*, 2013). از طرفی، برخی ویژگی های منحصر به فرد پسماند زغال سنگ نظیر تخلخل، سطح ویژه و ظرفیت جذب بالا و ساختار شیمیایی آبگریز، قابلیت استفاده از این ماده به عنوان یک جاذب مقرون به صرفه را مورد توجه قرار داده است. از آنجا که بخش اصلی پسماند زغال سنگ از عناصر سیلیسیم و آلومینیوم تشکیل شده است، مواد مذکور خصوصیات شبه زئولیتی به خود گرفته و از قابلیت جذب نسبتاً بالایی برخوردار هستند. بنابراین، حضور این مواد در محیط زیست می تواند باعث جذب آلاینده های آلی و غیر آلی شده و با جلوگیری از ورود آن ها به آب های زیرزمینی و جذب توسط گیاه، مانع از ورود آلاینده ها به زنجیره غذایی انسان گردند (Wang *et al.*, 2016 a). در سال های اخیر، روش جذب سطحی به دلیل سادگی، راندمان بالا و قیمت مناسب به طور گسترده ای برای حذف آلاینده ها مورد استفاده قرار گرفته است. در این فرآیند، انتخاب جاذب مناسب از لحاظ کارایی و هزینه اهمیت ویژه ای دارد. در مطالعات مختلف از مواد مختلفی نظیر کانی های رسی، کربن

کلراید، اسید کلریدریک و کلرید آهن سه ظرفیتی با خلوص بالا از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شد.

آماده سازی جاذبها

جاذبهای مورد مطالعه در این پژوهش به سه صورت پودری^۳ (cp)، نانو ذرات^۴ (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده با کلرید آهن سه ظرفیتی^۵ (mcnp) از ضایعات زغال سنگ تهیه شد. بدین صورت که ضایعات جمع آوری شده ابتدا به صورت پودری درآمده و از الک ۲۷۰ مش (۰/۰۵ میلی متر) عبور داده شدند. سپس ذرات پودر شده به مدت ۱۰۰ ساعت توسط آسیاب گلوله ای به ذرات در ابعاد نانو تبدیل شدند. نانو ذرات حاصل با آب دو بار تقطیر در نسبت ۱:۱۰ (۱۰۰ گرم نانو ذرات و ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر) به مدت ۴۸ ساعت تکان داده شده و پس از شستشو، در آن با دمای ۱۱۵ درجه سانتی گراد خشک شدند. جهت اصلاح نانو ذرات با کلرید آهن سه ظرفیتی، از روش Wang et al., 2016 b پیروی شد. بدین صورت که نانو ذرات تهیه شده ابتدا با محلول هیدروکسید سدیم ۲ مولار با نسبت ۱:۱۰ به مدت ۲۴ ساعت اصلاح و سپس در آن در دمای ۱۱۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. سپس نانو ذرات اصلاح شده با هیدروکسید سدیم به ۵۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر اضافه و پس از تنظیم pH سوسپانسیون بر روی ۱۳، محلول نیم مولار کلرید آهن سه ظرفیتی به آرامی به سوسپانسیون افزوده و هم-زدن های مداوم تا کاهش pH محلول به ۵ ادامه یافت. سرانجام، سوسپانسیون حاصل به مدت ۲۴ ساعت به صورت ساکن نگهداری و رسوب به دست آمده به مدت ۳ ساعت در آن با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک شد. جاذبهای تهیه شده برای انجام آزمایش های بعدی در دمای اتاق و محل تاریک نگهداری شدند.

مشخصه یابی جاذبها

مطالعه ساختار بلوری جاذبهای تهیه شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) در محدوده زوایای $2\theta = 2-60^\circ$ به کمک دستگاه پراش نگار مدل X pert pro MPD مجهز به لامپ مس با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر انجام شد. جهت بررسی وضعیت گروه های عاملی موجود بر روی سطح جاذبها از آنالیز طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. بدین صورت که ابتدا هر کدام از نمونه ها به نسبت ۱ به ۱۰۰ با نمک برمید پتاسیم مخلوط و سپس با استفاده از دستگاه فشار به شکل قرص درآورده شدند. سپس طیف جذب IR در محدوده عدد موج 4000 تا 400 cm^{-1} با دستگاه Bruker, TENSOR 27

فعال، مواد زیستی، مواد زائد صنعتی و نانو ذرات جهت حذف آلاینده های مختلف استفاده شده است (AIOthman et al., 2013).

غلظت بیش از حد مجاز عناصری نظیر فسفر در پی فعالیت های صنعتی و کشاورزی از عوامل آلاینده ی محیط زیست محسوب می شود (Taghipour and Jalali, 2016). با وجودی که فسفر از عناصر ضروری مورد نیاز گیاه و سایر موجودات زنده بوده و در تمامی فرآیندهای بیوشیمیایی، ترکیب های انرژی زا و انتقال انرژی دخالت دارد، اما تجمع بیش از حد آن در منابع آبی با بروز پدیده غنی شدن^۱، سلامتی انسان و سایر موجودات زنده را به خطر می اندازد. این پدیده منجر به تخریب دریاچه ها و منابع آبی شده و یک تهدید بوم شناختی جدی برای محیط زیست می باشد. سازمان بهداشت جهانی حد بیشینه تخلیه فسفر در محیط زیست را $0.5-1$ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است (Luengo et al., 2017). بنابراین، حفظ اکوسیستم های طبیعی در مقابل ورود آلاینده ها و حذف آن ها از محیط زیست از اهمیت ویژه ای برخوردار است. پژوهشگران مختلف جاذب های ارزان و مؤثری از قبیل خاکستر (Lu et al., 2009)، اکسیدهای آهن و آلومینیوم (Tosco et al., 2014)، اکسید زیرکونیوم (Liu et al., 2008)، بنتونیت (Zamparas et al., 2012)، ژئولیت (Yang et al., 2014) و کربن فعال (Wang et al., 2012) را برای حذف فسفر از پسابها مورد استفاده قرار داده اند.

در این پژوهش، امکان استفاده از ضایعات جامد کارخانه زغال شویی زرد واقع در استان کرمان به عنوان جاذب فسفر مورد بررسی قرار می گیرد. در این راستا، کارایی ضایعات زغال سنگ به سه شکل پودری خام، نانو ذرات و نانو ذرات اصلاح شده با کلرید آهن در حذف فسفر از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفته و به تأثیر عواملی نظیر غلظت اولیه، pH و زمان بر جذب فسفر توسط جاذب های مذکور پرداخته می شود.

مواد و روش ها

مواد مورد نیاز

ضایعات زغال سنگ از کارخانه زغال شویی زرد کرمان جمع آوری و جهت تهیه جاذب های فسفر مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل پتاسیم دی هیدروژن فسفات، مولیبدات آمونیوم، پتاسیم آنتیموان تارتارات، اسید سولفوریک، اسید آسکوربیک، سدیم هیدروکسید، سدیم

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این معادلات، q میزان فسفر جذب شده در حالت تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی فسفر بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم و Removal درصد حذف فسفر می باشد (۲۶).

به منظور بررسی اثر pH محلول بر فرآیند جذب فسفر توسط جاذب های تهیه شده، pH اولیه محلول های فسفر با کمک اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار و به کمک دستگاه pH متر مدل جنوی^۲ روی مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ تنظیم شد.

مطالعه همدمای جذب سطحی فسفر

آزمایش های همدمای جذب سطحی فسفر در محلول هایی با غلظت های متفاوت فسفر در محدوده صفر تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH و زمان های بهینه به دست آمده از مراحل قبل برای هر جاذب انجام شد. همدمای جذب سطحی فسفر توسط مدل های فروندلیچ^۳ و لانگمویر^۴ مدل سازی شدند که روابط ریاضی آنها به ترتیب به صورت زیر است:

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$q = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{رابطه ۴})$$

در روابط فوق، C_e و q به ترتیب غلظت تعادلی فسفر در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر و میزان فسفر جذب شده توسط جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم می باشد. K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ به ترتیب بر حسب لیتر بر میلی گرم و گرم بر لیتر هستند که مرتبط با ظرفیت و شدت جذب می باشند. Q_{max} و K_L ضرایب معادله لانگمویر به ترتیب بر حسب لیتر بر میلی گرم و میلی گرم بر گرم هستند که مرتبط با انرژی جذب و حداکثر ظرفیت جذب می باشند.

مطالعه سینتیک جذب سطحی فسفر

آزمایش های سینتیک جذب سطحی فسفر در محلول های حاوی ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر فسفر انجام شد. سوسپانسیون ها در دمای آزمایشگاه در فواصل زمانی ۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه تکان داده شده و غلظت تعادلی فسفر در مایع رویی در پایان هر تیمار زمانی اندازه گیری و میزان فسفر جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم از رابطه (۵) محاسبه شد:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (\text{رابطه ۵})$$

در رابطه فوق C_i و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت فسفر در زمان t بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد. داده های سینتیک

برآورد شد. جهت بررسی مورفولوژی جاذب های مورد مطالعه از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به تجزیه عنصری (EDS) استفاده شد. در این روش عکس برداری و تجزیه عنصری از نمونه های پودری پوشانده شده با طلا توسط دستگاه Vega II TESCAN انجام شد.

اندازه گیری نقطه pH با بار صفر (pH_{zpc})

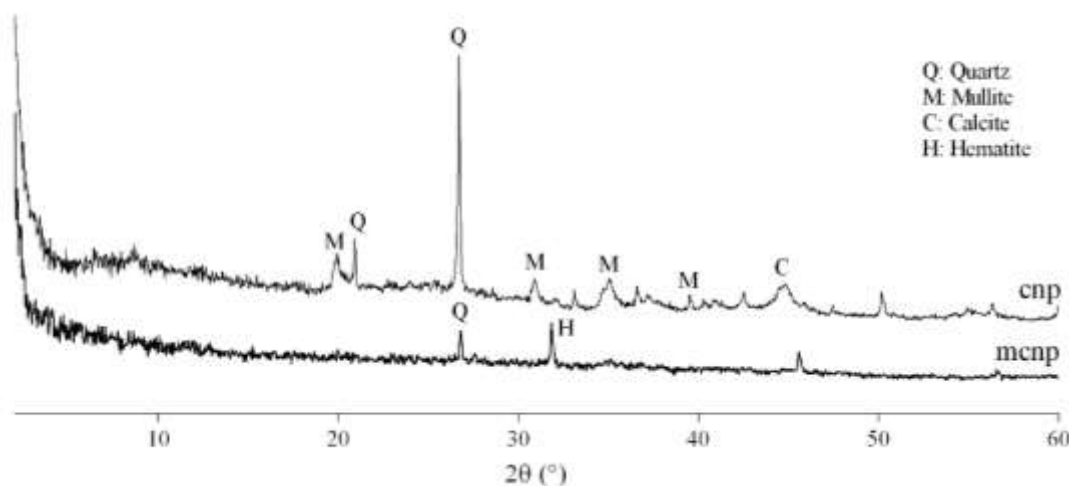
جهت تعیین نقطه pH با بار صفر جاذب های تهیه شده، ۱۰ میلی لیتر از محلول کلرید سدیم ۰/۰۱ مولار درون یک سری لوله سانتیفریوژ ۵۰ میلی لیتری افزوده و pH اولیه هر محلول با اضافه کردن مقادیر مشخصی از محلول های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم از هر جاذب به محلول های تهیه شده افزوده و سوسپانسیون حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق تکان داده شد. پس از آن، pH تعادلی محلول ها اندازه گیری و ثبت شد. با رسم نمودار مقادیر pH اولیه در مقابل pH تعادلی برای هر جاذب، نقطه اتصال منحنی جاذب با خط مربوط به نمونه شاهد، به عنوان نقطه بار صفر در نظر گرفته شد (Feizi and Jalali, 2016).

آزمایش های تعادلی جذب سطحی فسفر

به منظور بررسی کارایی جاذب های تهیه شده در جذب فسفر از محلول آبی، آزمایش های تعادلی جذب سطحی فسفر به صورت بسته^۱ در لوله های سانتیفریوژ پلی اتیلنی در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد و برخی از ویژگی های مؤثر بر فرآیند جذب شامل اثر pH در بازه ۱۰-۲، غلظت اولیه فسفر در بازه ۵۰۰-۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس در بازه ۱۴۴۰-۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده از پیش آزمایش های انجام شده، غلظت اولیه فسفر و مقدار جاذب به ترتیب ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر و ۱۰ گرم بر لیتر انتخاب شد. سوسپانسیون ها به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند و محلول رویی آنها به کمک سانتیفریوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه جداسازی و سپس از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شدند. غلظت تعادلی فسفر به روش اسید آسکوربیک با کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۸۸۰ نانومتر اندازه گیری شد (۲۱). میزان فسفر جذب شده بر روی جاذب و درصد حذف فسفر توسط جاذب به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد:

$$q = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{رابطه ۱})$$

همان گونه که مشاهده می شود، نانو ذرات ضایعات زغال سنگ (cnp) عمدتاً از ترکیبات اکسیدهای آلومینیم و سیلیسیم تشکیل شده و کانی عمده‌ی موجود در آن‌ها کوارتز می باشد. وجود پیک های تیز با شدت بالا در زوایای (۲θ) ۲۱ و ۲۷ درجه در پراش نگار نانو ذرات زغال سنگ حاکی از غالبیت کوارتز (SiO₂) و پیک های موجود در محدوده زوایای ۳۰ تا ۵۰ درجه نشان دهنده وجود کانی مولایت (3Al₂O₃. 2SiO₂) در ساختار آن می باشد (Kobayashi *et al.*, 2020). در الگوی نانو ذرات اصلاح شده ضایعات زغال سنگ (mcnp)، پیک های مربوط به کوارتز حذف و یا تضعیف شده و در مقابل، ظهور یک پیک جدید در زاویه ۳۲ درجه که مربوط به ترکیبات اکسید آهن (Fe₂O₃) (هماتیت) می باشد، نشان دهنده ی لایه پوشانی مناسب نانو ذرات زغال سنگ به وسیله اتم های آهن می باشد. علاوه بر آن، پیک پهن موجود در زاویه ۴۵ درجه در پراش نگار نانو ذرات زغال سنگ حاکی از وجود کلسیت (CaCO₃) بوده که پس از اصلاح با کلرید آهن حذف شده است. دلیل این امر را می توان به افزایش اسیدیته سطح در اثر افزودن کلرید آهن و در پی آن حل شدن کلسیت نسبت داد (Wang *et al.*, 2016).



شکل ۱- پراش نگار پرتوی ایکس از نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده ضایعات زغال سنگ (mcnp)

جاذب مذکور قابلیت جذب الکترواستاتیک کاتیون ها را دارد. به همین صورت در pH های پایین تر از نقطه بار صفر، بار الکتریکی خالص جاذب مثبت بوده و بنابراین تمایل بیشتری به جذب آنیون ها دارد. مقادیر بیشتر نقطه بار صفر بیانگر این امر است که تعادل بارهای منفی و مثبت در pH بالاتری اتفاق افتاده و بنابراین

جذب فسفر توسط مدل های شبه رده اول^۱ و شبه رده دوم^۲ مدل سازی شدند که روابط ریاضی آن ها به ترتیب صورت زیر است:

$$q_t = q_{max} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{max}^2 t}{1 + k_2 q_{max} t} \quad (\text{رابطه ۷})$$

در روابط فوق، q_t و q_{max} به ترتیب ظرفیت جذب فسفر در زمان t و در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، k_1 ثابت سرعت مدل شبه رده اول بر حسب یک بر دقیقه، k_2 ثابت سرعت مدل شبه رده دوم بر حسب گرم بر میلی گرم در دقیقه می باشند. جهت تعیین دقت و صحت مدل های سینتیکی و همدمای برآزش یافته از دو شاخص آماری ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) استفاده شد. برای اجتناب از خطا در برآزش مدل ها بر روی داده های سینتیکی و تعادلی، شکل غیرخطی معادله ها با کمک نرم افزار گرف پد پریسم^۳ نسخه ۶ ترسیم شد.

نتایج و بحث

مشخصه یابی جاذب ها

پراش پرتوی ایکس

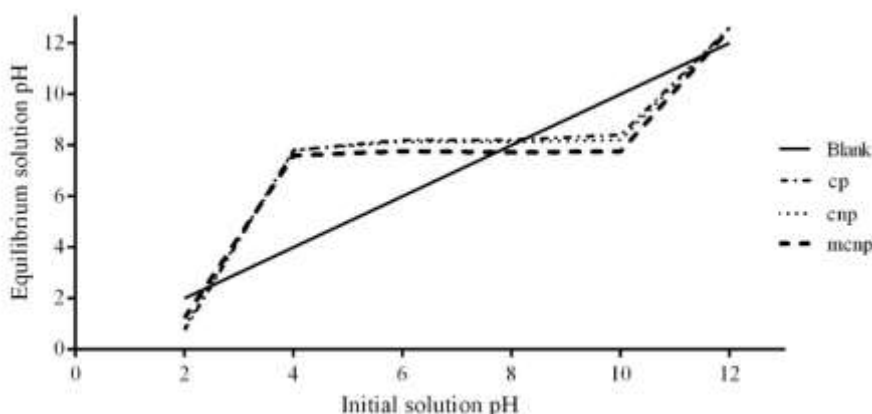
شکل (۱) الگوی پراش نگار پرتو ایکس از نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده ضایعات زغال سنگ (mcnp)، را نمایش می دهد.

نقاط بار صفر

نقطه بار صفر به pH ی اطلاق می شود که خالص بار الکتریکی یک ماده برابر با صفر بوده و یا به عبارتی میزان بارهای منفی و مثبت آن با یکدیگر برابر می باشند. بر اساس این تعریف، در pH های بالاتر از نقطه بار صفر، بار الکتریکی خالص جاذب منفی بوده و

به‌عنوان نقطه بار صفر در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نقطه بار صفر جاذب‌های مورد مطالعه در pH حدود ۸ بر یکدیگر منطبق می‌باشد. این بدین معنی است که اصلاح نانو ذرات ضایعات زغال‌سنگ با کلرید آهن تأثیری بر نقطه بار صفر آن‌ها نداشته است.

سطح جاذب در گستره وسیع‌تری از pH دارای بار مثبت است (Feizi and Jalali, 2016). با تعیین نقطه بار صفر یک جاذب می‌توان اطلاعاتی راجع به رفتار و تمایل جذبی آن نسبت به کاتیون‌ها و آنیون‌ها حاصل کرد. شکل (۲) نمودار تعیین نقطه بار صفر را برای جاذب‌های تهیه‌شده نشان می‌دهد. برای هر جاذب، محل تلاقی منحنی pH اولیه در برابر pH تعادلی با خط شاهد

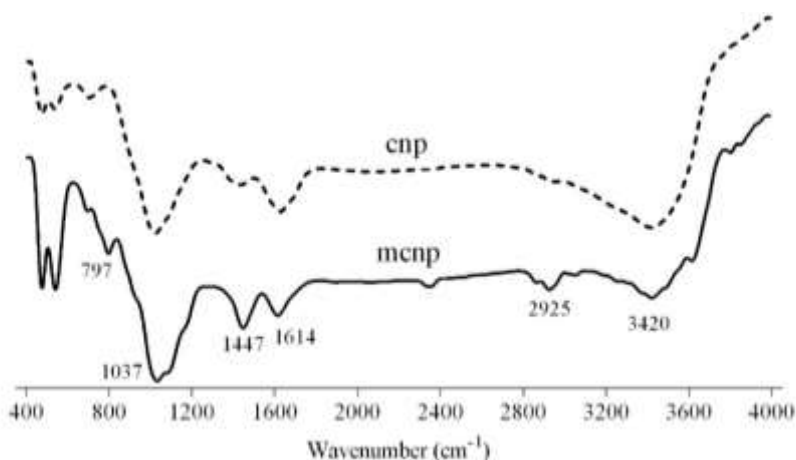


شکل ۲- نقاط بار صفر جاذب‌های مورد مطالعه

نیروی پیوند هیدروژنی شود که در نتیجه آن انرژی کمتری جهت ارتعاشات خمشی H-O-H مورد نیاز بوده که این امر موجب کاهش فرکانس باند خمشی H-OH می‌شود. به‌طور کلی، پیک‌های مشاهده‌شده نانو ذرات خام و اصلاح‌شده شامل پیک‌های ۱۴۴۷ مربوط به ساختار H-C-H، پیک ۱۶۱۴ مربوط به O-H، پیک ۱۰۳۷ مربوط به پیوند Si-O، پیک ۷۹۷ مربوط به گروه Si-O-Si و پیک ۳۴۲۰ cm^{-1} مربوط به گروه COOH می‌باشند (Wang et al., 2016 a; Fazlzadeh et al., 2017).

طیف مادون قرمز

طیف مادون قرمز نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح‌شده (mcnp) ضایعات زغال‌سنگ در شکل (۳) نشان داده شده است. در طیف نانو ذرات اصلاح‌شده، پیک 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه متیلن (-C-H) بوده که پس از اصلاح نانو ذرات با کلرید آهن ظاهر شده است. همچنین، پیک موجود در عدد موجی 1447 cm^{-1} که پس از اصلاح با کلرید آهن شدت یافته است نیز مربوط به ارتعاشات خمشی گروه متیلن می‌باشد. افزودن هیدروکسید سدیم و کلرید آهن می‌تواند منجر به افزایش



شکل ۳- طیف مادون قرمز نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح‌شده (mcnp) ضایعات زغال‌سنگ

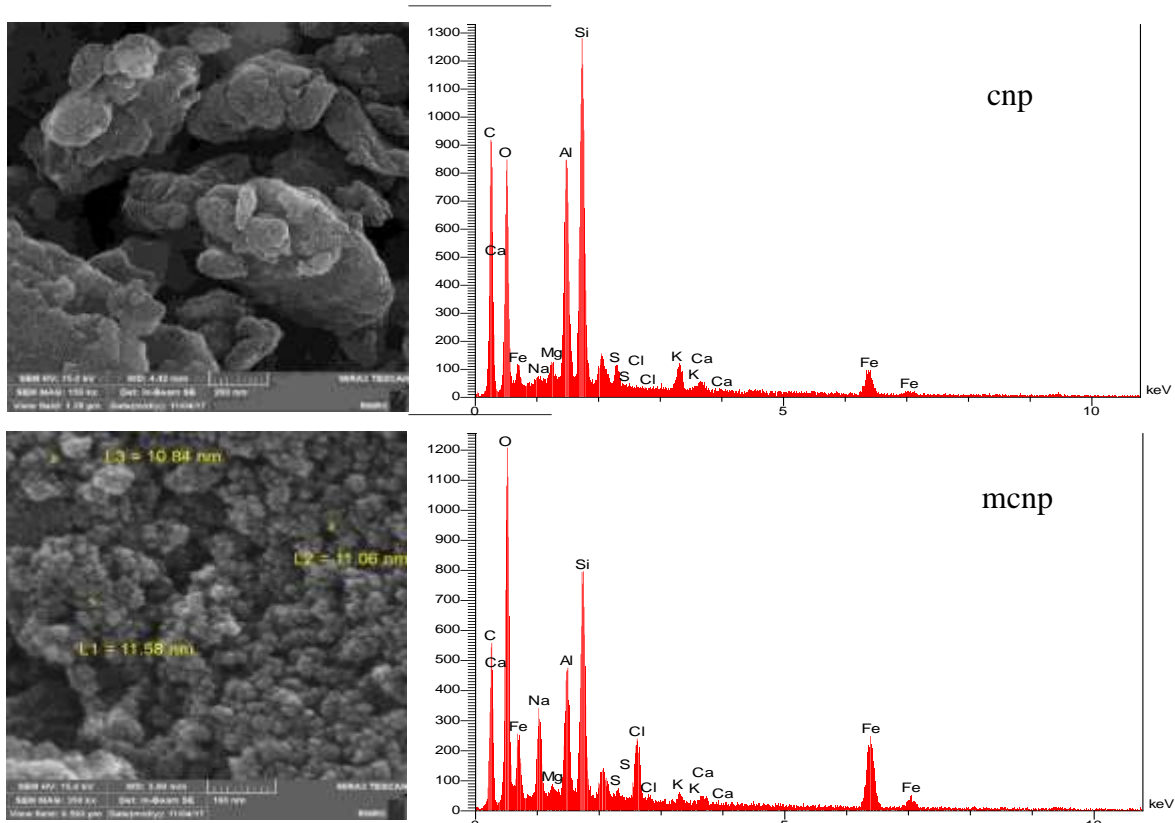
ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح‌شده (mcnp) ضایعات زغال‌سنگ را نمایش می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نانو ذرات

مورفولوژی سطح جاذب‌ها

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانو

اصلاح شده با کلرید آهن گویای موفقیت آمیز بودن اصلاح جاذب می باشد. علاوه بر آن، تجزیه EDS حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز حاکی از پوشانده شدن نانو ذرات زغال سنگ به وسیله کلرید آهن می باشد. همان گونه که مشاهده می شود، میزان اتم های آهن در نانو ذرات اصلاح شده ضایعات زغال سنگ (mcnp) افزایش یافته است.

ضایعات زغال سنگ به شکل کروی بوده و به صورت زنجیره ای در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. در حالی که مورفولوژی نانو ذرات اصلاح شده به دلیل استفاده از هیدروکسید سدیم و کلرید آهن متفاوت است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو ذرات اصلاح شده نشان می دهد که ذرات آهن در اندازه های حدود ۱۰ نانومتر به صورت یکنواخت روی سطح نانو ذرات زغال سنگ پراکنده شده اند. حضور اتم های آهن در سطح نانو ذرات



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS مربوط به نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده (mcnp) ضایعات زغال سنگ

Wang et al., 2012). در همه ی غلظت ها، راندمان حذف فسفر توسط mcnp بیشتر از cp و cnp می باشد. این امر می تواند ناشی از تبدیل جاذب به ذرات نانو و اصلاح نانو ذرات با کلرید آهن و افزایش سطح ویژه آن ها باشد. کاربرد کلرید آهن به عنوان ماده اصلاح کننده سبب رسوب اکسیدهای آهن روی نانو ضایعات زغال سنگ شده که این امر افزایش گروه های هیدروکسیل (OH^-) را به دنبال داشته و سبب افزایش میزان جذب فسفر می شود. گروه های هیدروکسیل موجود در سطح نانو ذرات، توانایی جذب و پیوند با فسفر را داشته و فسفر از طریق تشکیل پیوندهای سطحی بر روی نانو ذرات جذب آن ها می شود.

اثر زمان تماس بر کارایی جذب فسفر

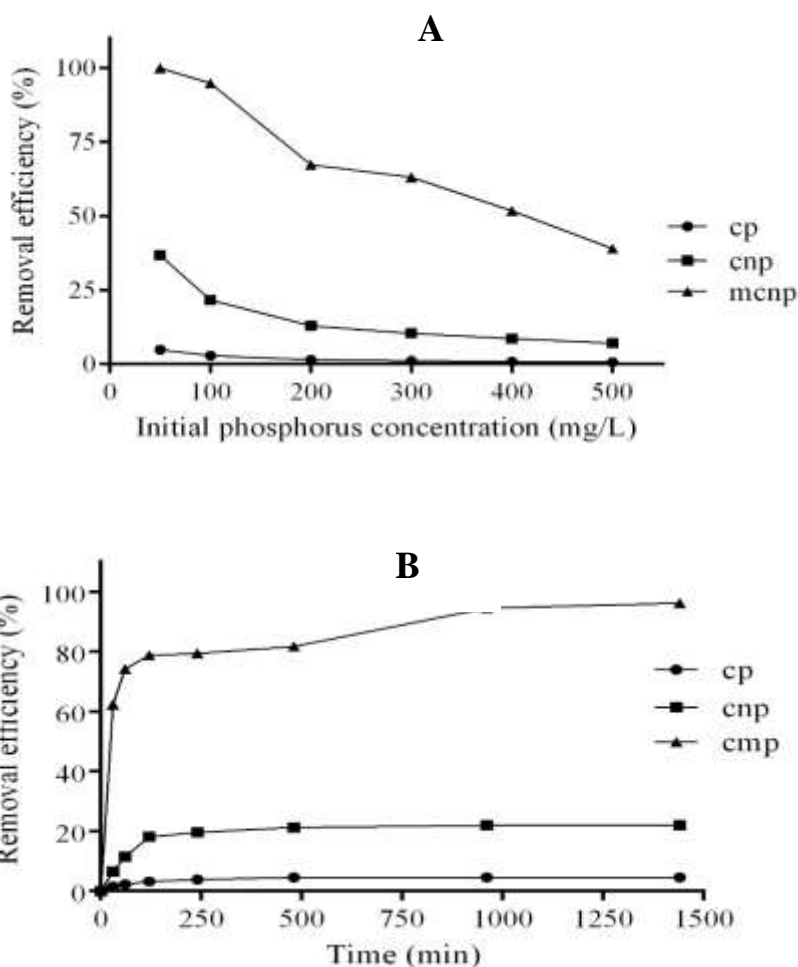
همان گونه که در شکل (B-5) مشاهده می شود، کارایی جذب

اثر غلظت اولیه بر کارایی جذب فسفر

تأثیر غلظت اولیه فسفر بر کارایی جذب آن توسط جاذب های مورد مطالعه در شکل (A-5) نشان داده شده است. در تمام جاذب ها راندمان جذب فسفر با افزایش غلظت اولیه آن کاهش یافت، به طوری که با افزایش غلظت اولیه فسفر از ۵۰ به ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، راندمان جذب فسفر برای نانو ذرات اصلاح شده (mcnp) از ۱۰۰ به ۳۹ درصد کاهش یافت. در غلظت های پایین فسفر در محلول، نسبت مکان های جذبی به یون جذب شونده زیاد و گونه های فسفر حداکثر برهم کنش را با گروه های عاملی سطح جاذب ها داشته و به همین دلیل راندمان جذب بیشترین مقدار است. با افزایش غلظت فسفر در محلول به دلیل اشباع شدن مکان های جذب، راندمان جذب نیز کاهش می یابد (Mondal et al., 2008;)

زغال سنگ شده است. سرعت بالای جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه در ابتدای واکنش را می‌توان به خالی بودن سطح جاذب و غلظت زیاد آنیون‌های فسفر در محلول نسبت داد. با گذشت زمان و با اشغال شدن جایگاه‌های فعال سطح جاذب و کاهش غلظت فسفر در محلول، سرعت حذف کاهش یافته و به تدریج به تعادل می‌رسد (Han *et al.*, 2016; Babaeiveli and Khodadoust., 2013).

فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه با گذشت زمان افزایش یافته و پس از حدود ۲ ساعت به تعادل نسبی رسیده است. در این دوره زمانی، درصد حذف فسفر توسط ذرات پودری خام (cp)، نانو ذرات (cnp) و نانو ذرات اصلاح شده (mcnp) زغال سنگ به ترتیب ۳/۳، ۱۸ و ۷۸/۸ درصد بوده است. این امر نشان می‌دهد که کاهش اندازه ذرات در ابعاد نانو از طریق اصلاح فیزیکی توسط آسیاب گلوله‌ای و سپس اصلاح شیمیایی آن‌ها با کلرید آهن هر یک به نوبه‌ی خود منجر به افزایش درصد حذف فسفر توسط ضایعات



شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه (A) و زمان تماس (B) بر کارایی جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه

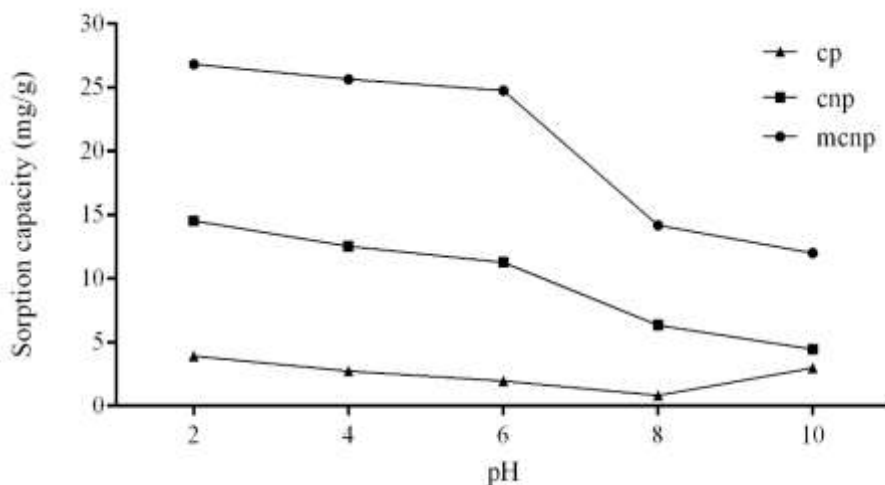
دامنه pH=2-6 اتفاق افتاده است. در این محدوده از pH، میزان جذب فسفر توسط هریک از جاذب‌ها تقریباً ثابت بوده ولی با افزایش pH از ۶ تا ۸ جذب فسفر شدیداً کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به جنبه الکترواستاتیک فرآیند جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه نسبت داد. همان‌گونه که در شکل (۲) نشان داده شد، نقطه بار صفر جاذب‌های مورد مطالعه حدود ۸ به دست آمد. با توجه به اینکه در محدوده pHهای پایین‌تر از نقطه بار صفر، اکثر گروه‌های عامل سطحی جاذب‌ها پروتونه بوده و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد، بنابراین، تمایل جاذب به

اثر pH بر جذب فسفر

در مطالعات جذب سطحی، pH محلول با اثرگذاری بر بار سطحی و گروه‌های عاملی سطح جاذب و نیز گونه‌بندی شیمیایی و سرعت پخشیدگی جذب‌شونده در محلول، نقش بسیار مهمی در فرآیند جذب سطحی ایفا می‌کند (Rahmani *et al.*, 2010). شکل (۶) اثر pH بر میزان جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که قابل مشاهده است، فرآیند جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه به میزان زیادی وابسته به pH بوده و در همه‌ی جاذب‌ها بیشترین میزان جذب فسفر در

آن، در pH های بالا به دلیل افزایش غلظت آنیون هیدروکسید در محلول و رقابت آن با آنیون های فسفر برای رسیدن به مکان های فعال جذب، میزان جذب فسفر توسط جاذب کاهش می یابد (Yan *et al.*, 2016; Wang, 2016 a).

جذب آنیون های فسفر زیاد است. اما در محدوده pH های بالاتر از نقطه بار صفر، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و دافعه الکترواستاتیکی به وجود آمده میان سطح جاذب با آنیون های فسفر منجر به کاهش جذب فسفر توسط جاذب می شود. افزون بر



شکل ۶- تأثیر pH بر میزان جذب فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه

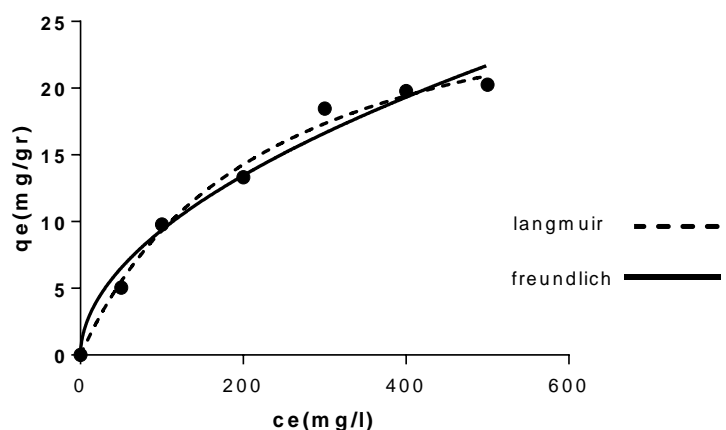
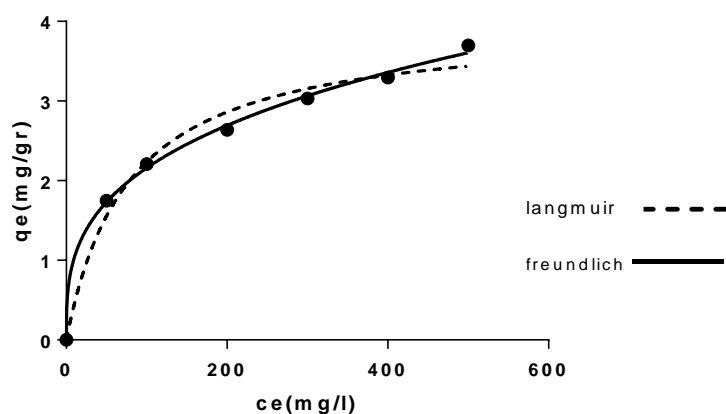
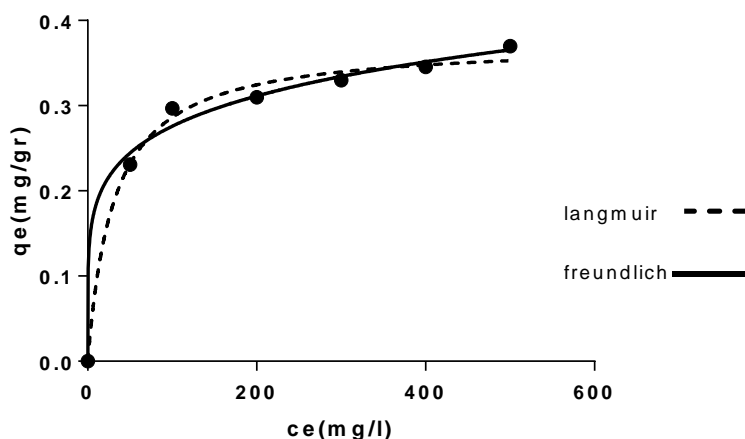
ذرات اصلاح شده زغال سنگ با جاذب های مورد استفاده در سایر پژوهش ها نظیر کربن فعال اصلاح شده با آهن دو و سه ظرفیتی (Wang *et al.*, 2012)، نانو ذرات صفر ظرفیتی آهن تهیه شده از عصاره پوست سبزی پسته (۲۹/۳۳ میلی گرم بر گرم) (Soliemanzadeh *et al.*, 2016) و بیوچار اصلاح شده با هیدروکسید دوگانه لایه ای منیزیم-آهن (۱۷/۴۶ میلی گرم بر گرم) (Bolbol *et al.*, 2019 a) حاکی از قابلیت نسبتاً بالای جاذب های تهیه شده در این پژوهش در جذب فسفر است.

جدول ۱- پارامترهای مدل های همدمای جذب سطحی فسفر توسط جاذب-

های مورد مطالعه			مدل	
جاذب				
mcnp	cnp	cp	لانگمویر	
۳۰/۳۹	۳/۹۷	۰/۳۷	Q_{max} (mg/g)	
۰/۸۴	۰/۰۱	۰/۳۲	K_L (L/mg)	
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۰/۷۹	۰/۰۶	۰/۰۱	SE	
فروندلیچ			فروندلیچ	
۰/۰۰۴	۰/۵	۰/۱۲		K_F
۰/۱۷	۰/۳۱	۰/۵۲		$1/n$
۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸		R^2
۱/۲۷	۰/۱۸	۰/۰۱		SE

همدمای جذب سطحی فسفر

همدمای جذب سطحی، رابطه میان غلظت تعادلی جذب شونده در محلول را با میزان جذب شده بر روی سطح جاذب در دمای ثابت بیان می کنند. همدمای جذب سطحی فسفر توسط جاذب- های مورد مطالعه در شکل (۷) نشان داده شده است. مدل سازی داده های جذب سطحی فسفر با استفاده از مدل های لانگمویر و فروندلیچ انجام و پارامترهای مربوط به هر مدل در جدول (۱) ارائه شده است. مدل لانگمویر با داشتن ضرایب همبستگی بالاتر و خطای استاندارد کمتر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ با داده های جذب فسفر توسط هر سه جاذب ارائه داد. این امر حاکی از یکسان بودن انرژی مکان های فعال جذب و تک لایه ای بودن جذب فسفر توسط جاذب های مورد مطالعه می باشد. توانایی بالای مدل لانگمویر در مدل سازی داده های جذب سطحی فسفر در پژوهش های مختلفی گزارش شده است (Bolbol *et al.*, 2019 a; Jung *et al.*, 2015 b; Li *et al.*, 2016). حداکثر ظرفیت جذب فسفر پیش بینی شده توسط معادله لانگمویر برای ذرات پودری، نانو ذرات و نانو ذرات اصلاح شده زغال سنگ به ترتیب برابر با ۳۰/۳۷، ۳/۹۷ و ۰/۳۷ میلی گرم بر گرم محاسبه شد. علاوه بر آن، مقدار ضریب لانگمویر (K_L) که بیانگر انرژی پیوند می باشد، برای نانو ذرات اصلاح شده بیشتر از ذرات خام بود. این امر نشان می دهد که فسفر با قدرت بیشتری توسط نانو ذرات اصلاح شده جذب و نگهداری شده و آزادسازی آن از نانو ذرات اصلاح شده سخت تر از ذرات خام خواهد بود. مقایسه ظرفیت جذب فسفر توسط نانو



شکل ۷- مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه

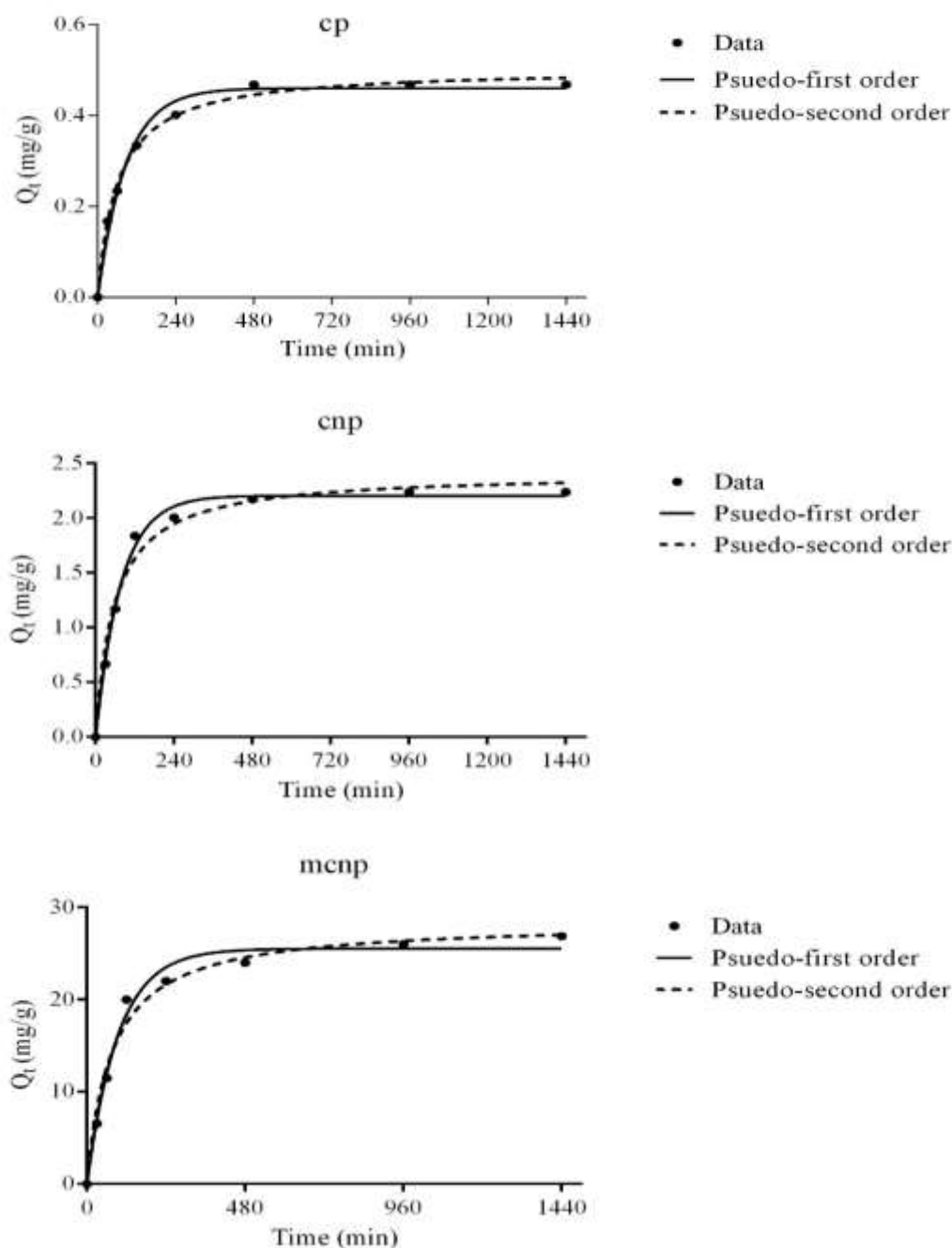
مدل‌های سینتیکی شبه‌رده اول و شبه‌رده دوم استفاده شد (شکل ۸). مدل شبه‌رده اول بیان می‌دارد که سرعت فرآیند جذب با افزایش ظرفیت جذب به صورت خطی کاهش می‌یابد. درحالی‌که مدل شبه‌رده دوم معمولاً برای توصیف فرآیند جذب شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد و مرحله محدودکننده سرعت واکنش

سینتیک جذب سطحی فسفر

سینتیک واکنش بیان‌کننده مسیر واکنش و مکانیسم‌های درگیر در فرآیند جذب سطحی بوده و از مهمترین جنبه‌های مطالعات جذب سطحی به شمار می‌رود. جهت مدل‌سازی داده‌های سینتیک جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه، از

جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه می‌باشد (Lu *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2015 a). مقادیر حداکثر ظرفیت جذب فسفر محاسبه شده توسط مدل شبه‌رده دوم برای نانو ذرات اصلاح شده نسبت به نانو ذرات خام بیشتر بود. این امر را می‌توان به حضور ذرات آهن بر روی سطوح ضایعات زغال سنگ نسبت داد. از طرفی، بالا بودن سرعت جذب فسفر در مراحل ابتدایی واکنش نیز مؤید این امر می‌باشد (Bolbol *et al.*, 2019 b).

را برهم کنش میان دو ذره در نظر می‌گیرد (Ho, 2006; Yao *et al.*, 2011). پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه در جدول (۲) نشان داده شده است. همان‌گونه که قابل مشاهده است، هر دو مدل سینتیکی مورد استفاده به خوبی با داده‌های سینتیک جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه برازش یافته‌اند. این امر حاکی از دخالت همزمان مکانیسم‌های جذب فیزیکی و شیمیایی در فرآیند



شکل ۸- مدل‌های سینتیکی جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب سطحی فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه

جاذب			مدل
mcp	cnp	cp	
			شبه‌رده اول
۲۵/۵۲	۲/۲۰	۰/۴۶	q_{max} (mg/g)
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	K_1 (min ⁻¹)
۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	R ²
۱/۲۴	۰/۰۶	۰/۰۱	SE
			شبه‌رده دوم
۲۸/۴۴	۲/۴۵	۰/۵۰	q_{max} (mg/g)
۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۷	۰/۰۳	K_2 (mg/g.min)
۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	R ²
۱/۳۳	۰/۱۲	۰/۰۱	SE

نتیجه‌گیری

بهترین توصیف را از فرآیند جذب فسفر ارائه دادند. به‌طور کلی، نتایج پژوهش حاضر نشان داد که ضایعات زغال‌سنگ اصلاح‌شده از قابلیت بالایی جهت جذب فسفر از محلول آبی برخوردار بوده و با توجه به سهولت و هزینه پایین تولید، می‌توانند به‌عنوان یک جاذب مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست مورد توجه قرار گیرند.

سپاس‌گزاری

این مقاله بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان "سینتیک جذب فسفر توسط نانو ذرات اصلاح‌شده‌ی ضایعات زغال‌سنگ" می‌باشد که با حمایت مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید باهنر کرمان به انجام رسیده و بدین وسیله قدردانی می‌شود.

در این پژوهش، قابلیت جذب فسفر از محلول آبی توسط ضایعات زغال‌سنگ به سه شکل ذرات پودری خام، نانو ذرات و نانو ذرات اصلاح‌شده با کلرید آهن مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ویژگی‌های جذبی جاذب‌ها نشان داد که تبدیل ذرات پودری خام ضایعات زغال‌سنگ به نانو ذرات به روش فیزیکی و اصلاح شیمیایی نانو ذرات حاصل با استفاده از کلرید آهن به ترتیب باعث افزایش ۱۰ و ۱۰۰ برابری در ظرفیت جذب فسفر توسط ذرات خام شد. فرآیند جذب فسفر توسط هر سه جاذب یک فرآیند وابسته به pH بود به‌طوری‌که بیشترین میزان جذب فسفر در محدوده pH=2-6 اتفاق افتاد. نتایج مطالعات سینتیک و هم‌دمای جذب فسفر توسط جاذب‌های مورد مطالعه نشان داد که مدل‌های سینتیکی شبه‌رده اول و شبه‌رده دوم و مدل هم‌دمای لانگمویر

REFERENCES

- ALothman, Z. A., Naushad, M., & Ali, R. (2013). Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr (VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(5), 3351-3365.
- Babaeiveli, K., & Khodadoust, A. P. (2013). Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 419-427.
- Bolbol, H., Fekri, M., & Hejazi-Mehrizi, M. (2019 a). Layered double hydroxide-loaded biochar as a sorbent for the removal of aquatic phosphorus: behavior and mechanism insights. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(16), 503.
- Bolbol, H., Fekri, M., Hejazi-Mehrizi, M. & Boroomand, N. (2019 b). Removal of Phosphorus from Aqueous Solution by Mg-Fe Layered Double Hydroxide. *Journal of Agricultural Engineering*, 42(2), 37-50. (In Farsi)
- Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F., & Khosravi, R. (2017). A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 122-130.
- Feizi, M., & Jalali, M. (2016). Sorption of aquatic phosphorus onto native and chemically-modified plant residues: modeling the isotherm and kinetics of sorption process. *Desalination and Water Treatment*, 57(7), 3085-3097.
- Han, Y., Cao, X., Ouyang, X., Sohi, S. P., & Chen, J. (2016). Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. *Chemosphere*, 145, 336-341.
- Heydarzadeh, M., Naghavi, H., & Moghaddam, M. R. (2013). Study of the chemical, physical characteristics and reject coal fertility to use in the

- agriculture activities (Case study: Coal washing plant Zarand-Kerman). *Journal of Water and Irrigation Engineering*, 4(14), 58-70. (In Farsi)
- Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water Research*, 40(1), 119-125.
- Jung, K. W., Hwang, M. J., Ahn, K. H., & Ok, Y. S. (2015 a). Kinetic study on phosphate removal from aqueous solution by biochar derived from peanut shell as renewable adsorptive media. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10), 3363-3372.
- Jung, K. W., Jeong, T. U., Hwang, M. J., Kim, K., & Ahn, K. H. (2015 b). Phosphate adsorption ability of biochar/Mg-Al assembled nanocomposites prepared by aluminum-electrode based electro-assisted modification method with $MgCl_2$ as electrolyte. *Bioresource technology*, 198, 603-610.
- Kobayashi, Y., Ogata, F., Nakamura, T., & Kawasaki, N. (2020). Synthesis of novel zeolites produced from fly ash by hydrothermal treatment in alkaline solution and its evaluation as an adsorbent for heavy metal removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103687.
- Li, R., Wang, J. J., Zhou, B., Awasthi, M. K., Ali, A., Zhang, Z., & Mahar, A. (2016). Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of the Total Environment*, 559, 121-129.
- Liu, H., Sun, X., Yin, C., & Hu, C. (2008). Removal of phosphate by mesoporous ZrO_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 616-622.
- Lü, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L., & Qu, J. (2013). Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent. *Powder Technology*, 233, 146-154.
- Lu, S. G., Bai, S. Q., Zhu, L., & Shan, H. D. (2009). Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 95-101.
- Luengo, C. V., Volpe, M. A., & Avena, M. J. (2017). High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4656-4662.
- Mondal, P., Majumder, C. B., & Mohanty, B. (2008). Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe^{3+} impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 150(3), 695-702.
- Rahmani, A., Mousavi, H. Z., & Fazli, M. (2010). Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253(1-3), 94-100.
- Solimanzadeh, A., Fekri, M., Bakhtiary, S., & Mehrizi, M. H. (2016). Biosynthesis of iron nanoparticles and their application in removing phosphorus from aqueous solutions. *Chemistry and Ecology*, 32(3), 286-300.
- Taghipour, M., & Jalali, M. (2016). Influence of organic acids on kinetic release of chromium in soil contaminated with leather factory waste in the presence of some adsorbents. *Chemosphere*, 155, 395-404.
- Tosco, T., Papini, M. P., Viggì, C. C., & Sethi, R. (2014). Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, 77, 10-21.
- Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of The Total Environment*, 466, 210-213.
- Wang, W., Ye, Z., & Li, F. (2016 a). Removal of oil from simulated oilfield wastewater using modified coal fly ashes. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9644-9650.
- Wang, Y., Yu, Y., Li, H., & Shen, C. (2016 b). Comparison study of phosphorus adsorption on different waste solids: Fly ash, red mud and ferric-alum water treatment residues. *Journal of Environmental Sciences*, 50, 79-86.
- Wang, Z., Nie, E., Li, J., Yang, M., Zhao, Y., Luo, X., & Zheng, Z. (2012). Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(7), 2908-2917.
- Yang, M., Lin, J., Zhan, Y., & Zhang, H. (2014). Adsorption of phosphate from water on lake sediments amended with zirconium-modified zeolites in batch mode. *Ecological engineering*, 71, 223-233.
- Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P., & Yang, L. (2011). Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, 102(10), 6273-6278.
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., & Zacharias, I. (2012). Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Applied Clay Science*, 62, 101-106.