مقایسه کارایی خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی جهت جذب فلوراید از محلول‌های آبی

محمد تقی صمدی[1]، منیره طرلانی آذر[2]، حلیمه الماسی[2]، سمانه شانه ساز[2]، رویا هراتی[*2]

[1] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

[2] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۱۱/۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۲/۲۱

چکیده

زمینه و هدف: فلوراید آب آشامیدنی یکی از عوامل مؤثر بر سلامتی می‌باشد که در غلظت‌های بالا یک ترکیب بسیار سمی و خطرناک برای سلامتی انسان است. فلوراید یکی از آنیون‌های موجود در آب و خاک بوده که مقدار آن در منابع مختلف متفاوت می‌باشد. بخش عمده‌ای از فلوراید موردنیاز بدن از طریق آب آشامیدنی تأمین می‌گردد.در این مطالعه کارایی خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی در جذب فلوراید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

روش بررسی: پژوهش حاضر از نوع تجربی- کاربردی بوده که به‌منظور بررسی قابلیت خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی در جذب فلوراید صورت پذیرفته است. فرایند جذب سطحی با تأکید بر اثرات انواع پارامترهای مؤثر ازجمله Ph (٤،۷،۱۰)، مقدار جاذب (۱۰،۵،۱g/l)، غلظت اولیه فلوراید (mg/l ۱۵، ۱۰، ۵) و زمان تماس (۱۵تا min ۱۲۰) استفاده گردید. همچنین برای تعیین ویژگی‌های ساختاری هر دو جاذب از دستگاه پراش اشعه X، (XRD) و طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج مطالعه نشان داد که کارایی جذب فلوراید با غلظت mg/l ۱۰، با استفاده از خاک رس اصلاح‌شده ۹۵/۲٪ و با استفاده از خاک مارن آهکی حدود ۲۸/۷٪ بعد از مدت‌زمان حدود ٦۰ دقیقه می‌باشد. علاوه بر این مشخص شد که سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم کاذب و داده‌های تعادلهر دو نوع جاذب از ایزوترم لانگموئر تبعیت می‌کند. همچنین ظرفیت جذب خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ٤/٤۳ و ۱/۳۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج آزمایش‌ها، می‌توان اظهار نمود که روش جذب سطحی به کمک خاک رس اصلاح‌شده به‌عنوان یک روش مؤثر و اقتصادی جهت حذف فلوراید از منابع آبی باشد.

کلمات کلیدی: فلوراید. خاک رس، خاک مارن آهکی، محلول‌های آبی

* گروه مهندسی بهداشت محیط ، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

ایمیل: Ghaed_mir@yahoo.com - **شماره تماس:** ۰۹۳۷٦۱٦۸۵۸۱

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

مقدمه

فلوئور یکی از عناصر تشکیل‌دهنده پوسته زمین است که در برخی از مواد معدنی و سنگ‌ها وجود دارد. فلورایـد در آب آشامیدنی به دلیل اثرات مفید و مضر آن بر روی سلامت انسان بسیار موردتوجه قرار گرفته است. این عنصر به‌طور طبیعی از طریق تجزیه رسوبات معدنی وارد منابع آب می‌شود و در مواقعی که مقدار آن در آب کم باشد باید به‌طور مصنوعی به آب اضافه گردد.[1] آلودگی منابع آب به فلورایـد دارای دو منشاء اصلی طبیعی و انسانی (فعالیت‌های صنعتی انسانی) است. فلوراید به مقدار زیادی در مواد معدنی وجود دارد و می‌تواند از طریق فرسایش آبی وارد منابع آبی شده و باعث آلودگی منابع، بخصوص منابع زیرزمینی شود. همچنین با پیشرفت انسان و افزایش فعالیت‌های صنعتی، میزان فلوراید بیشتری وارد محیط زیستمی‌شود. فلوراید به شکل گسترده‌ای در صنایعی نظیر نیروگاه‌های زغال‌سنگی، تولید شیشه و سرامیک، پالایش اورانیوم، تولید گرافیت‌های دارای درجه خلوص بسیار بالا، ساخت لاستیک و کود سازی، صنایع الکتروشیمیایی، الکترولیز آلومینا و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد و از طریق پساب این صنایع وارد محیط زیست می‌گردد. با توجه به آلودگی آب‌های زیرزمینی به‌ویژه در مناطق صنعتی ذکر شده، ضرورت توجه به حذف این آلاینده‌ها از آب‌های فوق‌الذکر حائز اهمیت می‌باشد.[2-4] آثار فیزیولوژیکی جذب مازاد فلوراید بر روی بدن انسان به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.[5] غلظت‌های بالای فلورایـد متابولیسم عناصری مانند کلسیم وپتاسیم را در بدن تحت تأثیر قرار می‌دهد. متداول‌ترین علائم مزمن با فلورایـد شامل فلوروزیس دندانی و اسکلتی (استخوانی) است که می‌تواند منجر به تغییر شکل دائم استخوان‌ها و مفاصل شود. سایر اثرات مواجهه با فلوراید مازاد از طریق آب آشامیدنی شامل لکه‌دار شدن دندان‌ها، آسیب به غدد درون‌ریز، تیروئید، کبد، نرم شدن استخوان‌ها، استخوانی شدن تاندون‌ها و رباط‌ها کاهش فضای داخلی بین مهره‌ای ستون فقرات و مخصوصاً، اولین مهره گردن می‌باشد.[6و7] مشکلات فلوراید در جوامع روستایی و شهرهای کوچک و به‌ویژه در کشورهای جهان سوم حادتر است.[8] سازمان بهداشتعمومی آمریکا حد بهینه غلظت فلورایـد را در آب در محدوده mg/l ۱/۲-۰/۷ بیان کرده و این در حالی است که بر اساس رهنمودهای سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت فلوراید در آب آشامیدنی باید تا mg/l ۱/۵ محدود گردد. بر طبق استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ موسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران مقدار حد مجاز فلوراید در آب آشامیدنی ایران بایستی بین ۰/۵ تا mg/l ۱/۵ باشد.[9] باوجودآنکه مقدار فلوراید در حد استاندارد برای جلوگیری از پوسیدگی دندان ضرورت دارد، در برخی از مناطق مقدار فلوراید به‌قدری زیاد است که باید قبل از مصرف آب، مقدار اضافی آن حذف شود.[10] برای مثال در جنوب کالیفرنیا مقدار فلوراید در آب‌های زیرزمینی بیش از mg/l ۵ اندازه‌گیری گردیده و در شمال آفریقا مقدار فلوراید در آب‌های زیرزمینی بیش از mg/l ۲۰ می‌رسد.[1] در ایران در مناطقی از بندرعباس و جلفا، استان همدان و کردستان غلظت بالای فلورایـد در آب آشامیدنی وجود دارد؛ بنابراین حذف مقادیر اضافی فلوراید برای جلوگیری از ضایعات دندانی و اثرات درازمدت آن ضرورت دارد. یافتن راهی برای حذف فلوراید بیش از مقدار استاندارد از آب آشامیدنی از اهداف مهم در پروژه‌های تأمین آب است. روش‌های مختلفی برای حذف فلوراید از آب آشامیدنی وجود دارد، مانندالکتروکواگولاسیون[10] جذب بر آلومینای فعال، زغال استخوان[11] ترسیب شیمیایی[12]، رزین‌های تبادل یونی و فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس[13و14]، الکترودیالیز[15]، نانوفیلتراسیون[16] که هرکدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند و در مقیاس بزرگ ازنظر اقتصادی بسیار پرهزینه می‌باشد و هم هزینه‌های عملیاتی و بهره‌برداری بالایی دارند که استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند. امروزه با پیشرفت تکنولوژی و دستیابی به روش‌های نوین استفاده از فرایندهای جذب به‌منظور تهیه آب سالم و بهداشتی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

گسترش بسیاری یافته است. امروزه پژوهشگران به دنبال یافتن جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس هستند. مطالعات متعددی درزمینه حذف فلوراید توسط فرایندهای مختلف با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف فلوراید با استفاده از خاک‌هایی باقدرت جذب بالا مانند خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی، گزارش نشده است. با توجه به مطالعات انجام‌شده در ارتباط با اثرات مضر فلوراید در محیط زیست و تأثیر آن بر سلامتی انسان و نیز با توجه به مزایای روش جذب سطحی و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش فلوراید مدنظر است. هدف از این مطالعه بررسی قابلیت جذب فلوراید از محلول‌های آبی با استفاده از خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی و مطالعه تأثیر عوامل مختلف مانند pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلوراید و مقدار دوز جاذب می‌باشد.

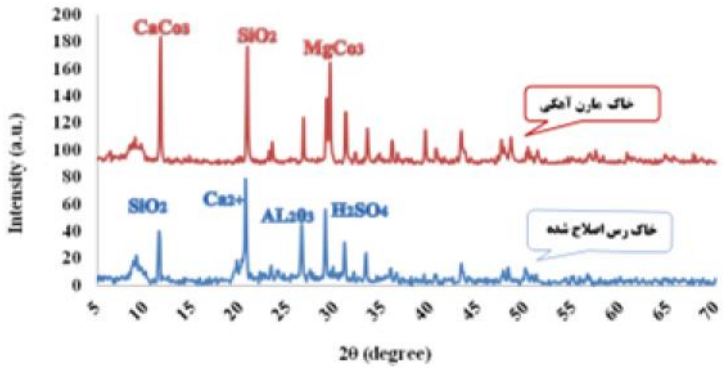
مواد و روش‌ها

آماده‌سازی جاذب و مواد

بعلت وجود معادن خاک رس و خاک مارن آهکی در استان همدان این خاک‌ها به سهولت و به مقدار فراوان در دسترس هستند. برای آماده‌سازی خاک رس اصلاح‌شده مصرفی و همگن نمودن اندازه ذرات ابتدا نمونه‌های خاک رس به کمک الک استاندارد ASTM با مش ۷۰ غربال گردید. سپس چندین بار با آب مقطر شسته و برای رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک گردید.[۱۷] خاک رس اصلاح‌شده موردنظر با اسیدسولفوریک ٤ نرمال در دمای ۹۵ درجه سلسیوس و مدت‌زمان ۲ ساعت با دستگاه هیتر برقی مورد فعال‌سازی قرار گرفت.[۱۸] کلیه مواد شیمیایی مصرف‌شده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

ویژگی‌های جاذب

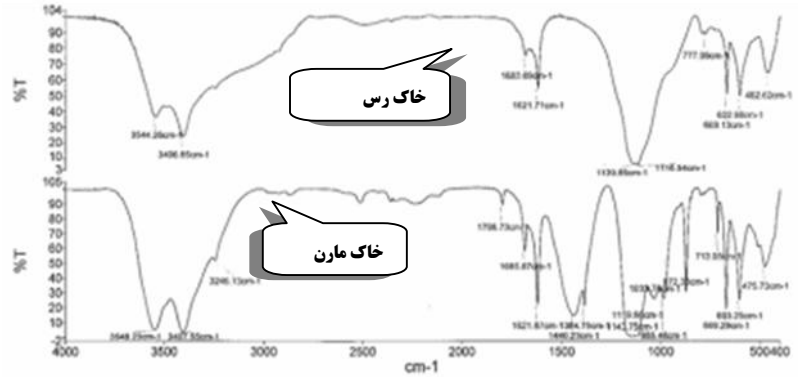
همان‌طور که در شکل‌های ۱و ۲ نشان داده‌شده است برای تعیین الگوی پراکنش اشعه X مربوط به ساختار کریستالی خاک رس (بنتونیت) و خاک مارن آهکی در محدوده زاویه $۵-۷۰^{o}$ = ۲θ از دستگاه پراش اشعه X (XRD) و از طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب استفاده گردید.



شکل ۱: XRD مربوط به خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]



شکل ۲: FTIR مربوط به خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی

آزمایشات جذب

تمامی آزمایشات جذب در این مطالعه به‌صورت تجربی-کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به‌صورت جریان ناپیوسته انجام گرفت. برای تهیه محلول استاندارد فلوراید طبق روش کتاب استاندارد متد با حل کردن ۲۲۱ میلی‌گرم نمک فلوراید سدیم در یک لیتر آب مقطر استفاده شد و غلظت‌های موردنظر از محلول استوک تهیه گردید. از آب دو بار تقطیر در آزمایش‌ها و رقیق‌سازی استفاده شد. pH محلول توسط pH متر دیجیتالی مدل HACH Sension 4 با استفاده از سود و اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. تغییر پارامترهای مؤثر مانند pH (٤، ٥، ٦، ٧، ٨، ٩، ١٠)، زمان تماس (٥، ١٠، ١٥،٣٠، ٤٥، ٦٠، ١٢٠،٩٠ دقیقه)، غلظت اولیه فلوراید (١ mg/l، ٥، ١٠، ١٥)، مقدار جاذب (١، ٣، ٥، ٧، ١٠ گرم بر لیتر) و ظرفیت جذب (سینتیک و ایزوترم جذب) موردبررسی قرار گرفت.

بررسی نقطه ایزوالکتریک

همچنین pH_{zpc} جاذب به‌عنوان یکی از خصوصیات و ویژگی مهم جاذب تلقی می‌گردد که باید تعیین شود. جهت تعیین این ویژگی جاذب از ٦ ارلن که در هرکدام ٣٠ میلی‌لیتر NaCl ٠/٠١ مولار ریخته شده است استفاده شد و pH در محدوده ٢ تا ١٢ تنظیم گردید. سپس ٠/٥ گرم از جاذب مورد مطالعه به هرکدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ٢٤ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده (مدل Sigma ٣٠١) با سرعت ١٤٠rpm قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت‌زمان، نمونه‌ها را با استفاده از کاغذ صافی واتمن با اندازه منافذ ٠/٤٥ میکرومتر صاف کرده و pH نهایی هر نمونه با pH متر دیجیتالی قرائت شد.[٢٢] جهت تعیین pH_{zpc}، مقدار pH اولیه و نهایی را بر روی نمودار رسم کرده و نقطه تلاقی این دو pH به‌عنوان pH_{zpc} تعیین گردید.

یافته‌ها

تعیین اثر pH و مقدار دوز جاذب بر فرایند جذب فلوراید

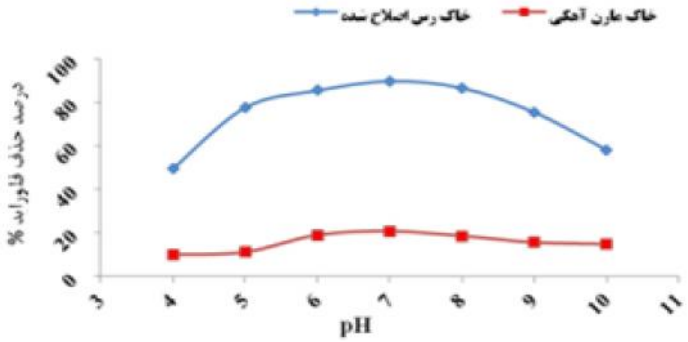
مقدار pH محلول نقش مهمی درانجام فرآیند و میزان ظرفیت جذب داشت. در این مرحله از آزمایشات راندمان حذف فلوراید در pHهای ٤، ٧ و ١٠ موردمطالعه قرار گرفت . با توجه به نمودار pH بهینه برای هر دو جاذب خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی برابر ٧ به دست آمد. همچنین، همانطور که در نمودار ٢ نشان داده شده است بالاترین راندمان حذف فلوراید برای خاک رس اصلاح‌شده و خاک

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

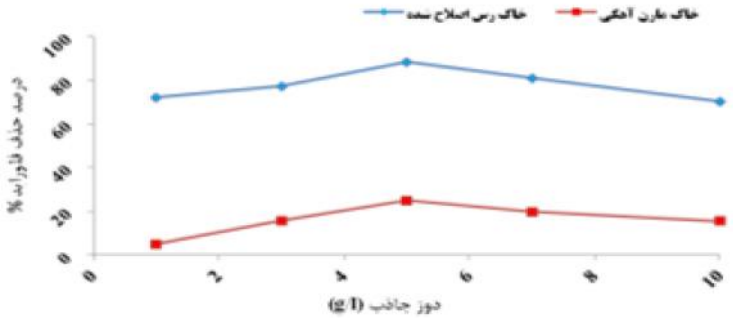
مارن آهکی با مقدار دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر بدست آمد که بعنوان دوز بهینه جاذب انتخاب گردید. لازم به ذکر است که کمترین راندمان حذف فلوراید در مورد هر دو جاذب در دز ۱ گرم بر لیتر بدست آمد.

مطالعات مدل‌های ایزوترمی و معادلات سینتیکی خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی جهت جذب فلوراید

ایزوترم‌های جذب روابط و معادلات ریاضی برای تشریح میزان جذب و حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورداستفاده از مهم‌ترین مشخصه‌ها برای تخمین عملکرد سیستم‌ها است.



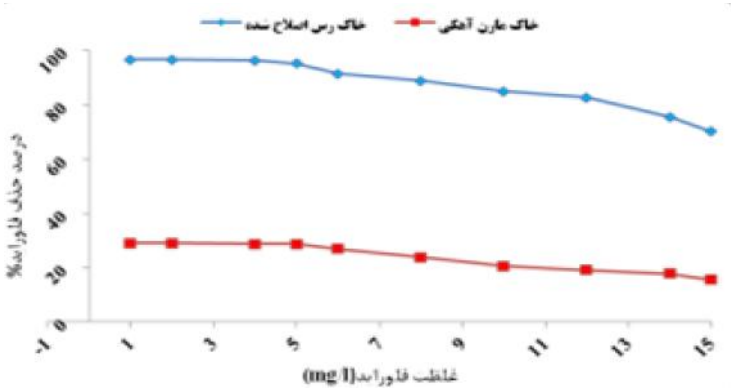
نمودار ۱: تأثیر تغییرات pH در حذف فلوراید بر راندمان حذف (غلظت اولیه فلوراید ۱۰mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L)



نمودار ۲: تأثیر تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف (غلظت اولیه فلوراید ۱۰mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L، pH برابر ۷)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]



نمودار ۳: تأثیر تغییرات غلظت اولیه فلوراید بر راندمان حذف (pH برابر ۷ و مقدار جاذب ۵ g/L)

تعیین اثر غلظت اولیه فلوراید و ایزوترم جذب

برای تعیین غلظت بهینه فلوراید تعداد ۱۰ نمونه با حجم ۲۵۰ ml در غلظت‌های ۱، ۲، ٤، ٥، ٦، ٨، ١٢،١٠، ١٤، mg/l ١٥ با pH بهینه آماده شد. سپس ارلن‌ها بر روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفت. پس از طی زمان تعادل دستگاه لرزاننده خاموش و نمونه‌ها به‌منظور جداسازی جاذب با سرعت ۲۵۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. درنهایت غلظت باقیمانده فلوراید توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Vis مدل (HACH/DR5000) قرائت گردید.[19] همان‌طور که در نمودار ۳ نشان داده‌شده است بیشترین راندمان حذف با غلظت فلوراید ۱۰ mg/l و در پایان زمان‌ماند ٦٠ دقیقه به مقدار حدود ۹۵/۲٪ برای خاک رس اصلاح‌شده و ۲۸/۷٪ برای خاک مارن آهکی بدست آمد. نتایج حاصله با استفاده از نرم‌افزار Excel آنالیز و تطابق فرایند جذب با هریک از مدل‌های فوق تعیین شد. آزمایش‌ها در هر مرحله دو بار تکرار انجام شد و میانگین نتایج ارائه گردید.

در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه ۱ و برای تعیین بازده جذب از رابطه ۲ استفاده‌شده است.

$$q_e = (C_0 - C_e)\, V / w$$ **رابطه (۱)**

q_e = غلظت ماده جذب‌شونده در واحد جرم ماده جاذب (mg/g)، C_0 = غلظت اولیه فلوراید در محلول (mg/l)

C_e = غلظت تعادلی نهایی فلوراید بعد از برقراری تعادل (mg/l)، V = حجم داخل راکتور (l)، w = جرم ماده جاذب (g)

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$ **رابطه (۲)**

C_i= غلظت اولیه فلوراید (mg/l)، Ce= غلظت نهایی فلوراید (mg/l)

معادلات ایزوترم واکنش

در این مطالعه داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوتوم لانگمیر و فروندلیچ که بیانگر ارتباط تعادلی غلظت ماده جذب‌شونده بین ماده جاذب و محلول است. معادلات خطی این دو مدل به ترتیب مطابق معادلات ۳ و ٤ می‌باشد:

معادله لانگمیر: جذب یک‌لایه‌ای و یکنواخت ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان را بر روی تمام سطوح جاذب بیان می‌کند.

معادله فروندلیچ: بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده بر روی جاذب است.

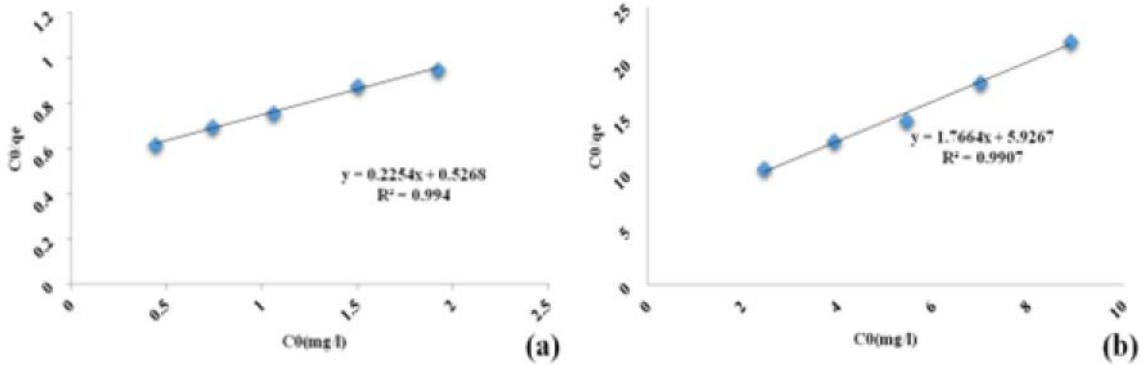
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$ **رابطه (۳)**

$$Ln q_e = Ln K_f + \frac{1}{n} Ln C_e$$ **رابطه (٤)**

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

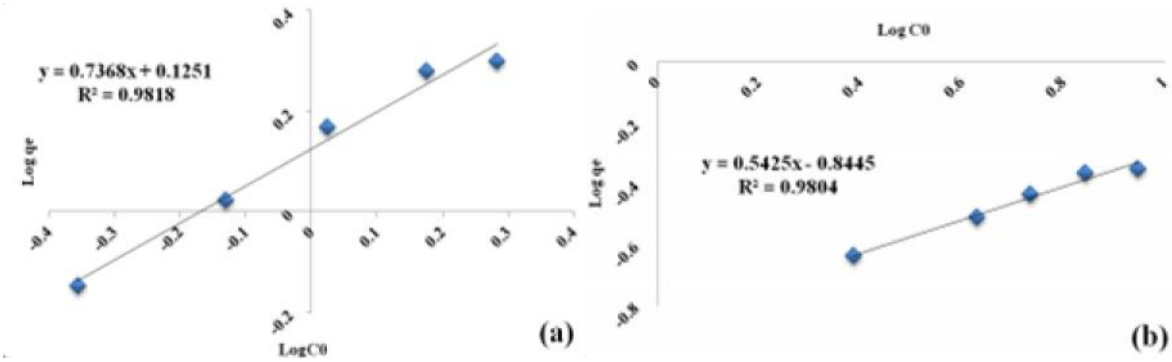
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

که در روابط فوق، C_e و q_e به ترتیب نشان‌دهنده غلظت تعادلی در فاز محلول و جامد، q_m حداکثر ظرفیت جذب، b، n و k ثابت‌های مدل می‌باشند. نمودارهای جذب توسط معادلات لانگموئر و فروندلیخ در نمودار ٤، ٥ و ضرایب و ثابت‌های هریک در جدول ١، ٢ مشخص گردیده است. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب بررسی‌شده تطابق بهتری با مدل ایزوترمی لانگموئر دارد و ظرفیت جذب خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ٤/٤ و ١/٣ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.



نمودار ٤: نتایج بررسی مدل‌های ایزوترمی لانگموئر خاک رس اصلاح‌شده (a)و خاک مارن آهکی(b)

(مقدار جاذب: ٥ گرم در لیتر، غلظت اولیه فلوراید: ١٢-٤ میلی‌گرم در لیتر، pH=٧)



نمودار ٥: نتایج بررسی مدل‌های ایزوترمی فروندلیخ خاک رس اصلاح‌شده (a)و خاک مارن آهکی(b)

(مقدار جاذب: ٥ گرم در لیتر، غلظت اولیه فلوراید: ١٠ میلی‌گرم در لیتر، pH=٧)

جدول ١: نتایج حاصل از برازش داده‌های تعادلی جهت تعیین ایزوترم

مدل ایزوترمی					
لانگموئر خاک رس اصلاح‌شده			لانگموئر خاک مارن آهکی		
R^2	q_m	b	R^2	q_m	b

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

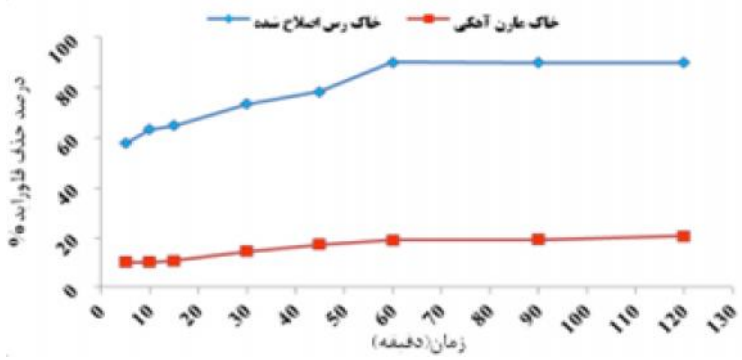
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

۳/۳۵	۰/۵٦٦	۰/۹۹۰۷	۰/٤۲	٤/٤۳	۰/۹۹٤
فروندلیخ خاک مارن آهکی			فروندلیخ خاک رس اصلاح‌شده		
n	K_f	R^2	n	K_f	R^2
۱/۸٤	٦/۹۹	۰/۹۸۰٤	۱/۳۵	۱/۳۲	۰/۹۸۱۸

تعیین اثر زمان واکنش و سینتیک جذب

مدل‌های سینتیکی نشان‌دهنده سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشند. برای تعیین زمان بهینه واکنش در این مطالعه تأثیر این پارامتر در محدوده ۵، ۱۰، ۱۵،۳۰، ٤۵، ٦۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. برای تعیین زمان تماس بهینه پس از تعیین pH بهینه در غلظت ثابت ۱۰mg/l و دز جاذب ۵ گرم بر لیتر در فواصل زمانی موردنظرآزمایشات انجام گرفت. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شدند و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات زیر تعیین گردید. با توجه به نتایج نمودار ٦، با افزایش زمان تماس کارایی فرآیند جذب فلوراید به‌طور چشم‌گیری افزایش پیدا کرد به‌طوری‌که در پایان ٦۰ دقیقه از واکنش بیشترین مقدار فلوراید حذف شد و در زمان تماس بیش از ٦۰ دقیقه مقدار آن ثابت‌شده و یا به‌عبارتی‌دیگر، فرایند جذب به تعادل رسیده است؛ ازاین‌رو زمان ٦۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایش‌های انتخاب شد.

در این مطالعه سرعت ثابت جذب فلوراید به‌وسیله خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی با مدل‌های سینتیکی شبه درجه‌یک و شبه درجه‌دو مطابقت داده شد و متناسب‌ترین مدل تعیین گردید. معادلات سینتیک‌های شبه درجه‌یک و دو به‌صورت روابط ۵ و ٦ می‌باشد:



نمودار ۶: تأثیر تغییرات مدت واکنش بر راندمان حذف (غلظت اولیه فلوراید ۱۰mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L)

$$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_t t$$ **رابطه (۵)**

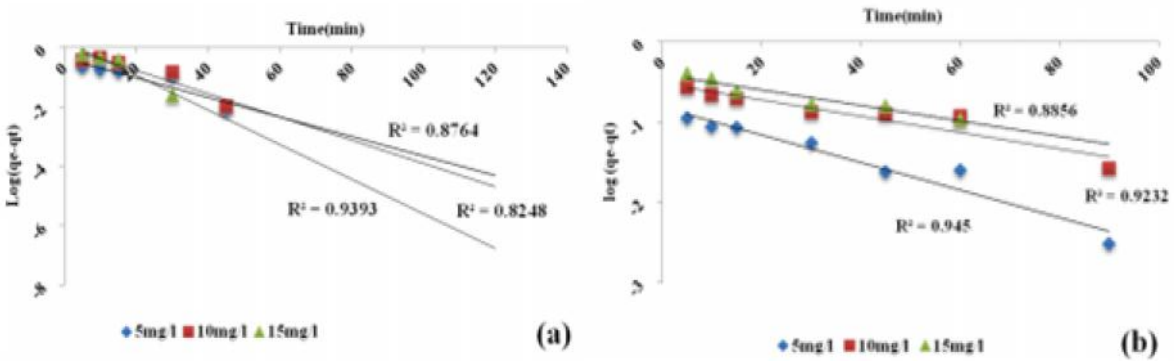
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$ **رابطه (٦)**

که در این روابط q_e غلظت تعادلی فاز جاذب، q_t غلظت آنتی‌بیوتیک در لحظه t، k_t و k_1 ثابت سرعت معادلات شبه درجه‌یک و دو می‌باشد. نمودارهای ۷، ۸ نتایج حاصل از تطبیق داده‌ها با مدل‌های سینتیکی فوق و جدول ۲ پارامترها و ضرایب همبستگی مربوط را نشان می‌دهند. همان‌گونه از نتایج استنباط می‌شود واکنش جذب فلوراید توسط خاک رس اصلاح‌شدهو خاک مارن آهکی از مدل شبه درجه‌دو تبعیت بیشتری نشان

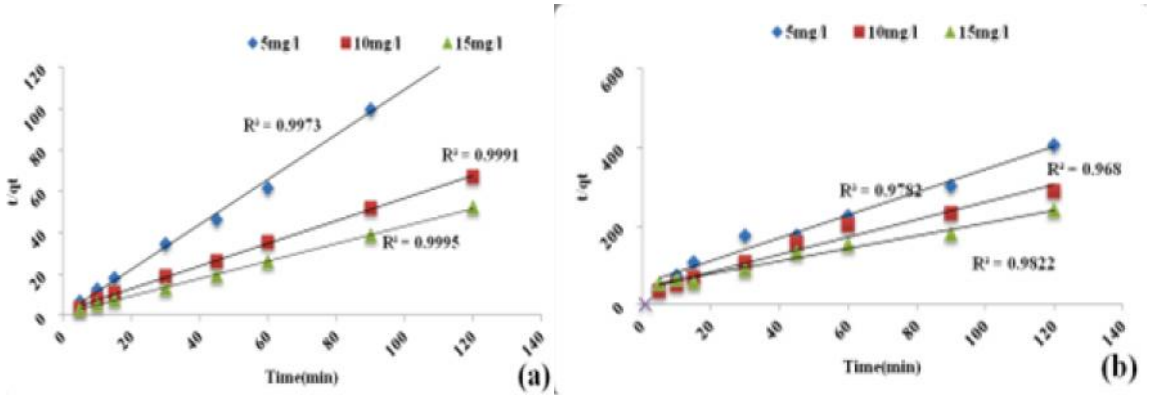
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

می‌دهد. مدل‌های مختلف ایزوترم و سرعت جذب نیز از طریق مقایسه ضریب تعیین (R^2) کل تعداد نمونه‌ها به وسیله نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۰۷ تحلیل شدند.



نمودار ۷: تطبیق نتایج حاصل با مدل شبه درجه‌یک خاک رس اصلاح‌شده (a)، خاک مارن آهکی (b)(غلظت جاذب: ۵ گرم بر لیتر و pH=۷)



نمودار ۸: تطبیق نتایج حاصل با مدل شبه درجه‌دو خاک رس اصلاح‌شده (a)، خاک مارن آهکی (b)

(غلظت جاذب: ۵ گرم در لیتر، pH=۷)

جدول ۲: نتایج حاصل از برازش داده‌های سینتیکی

غلظت (mg/L)	مدل سینتیکی شبه درجه‌دو خاک رس اصلاح‌شده			مدل سینتیکی شبه درجه‌دو خاک مارن آهکی		
	R^2	q_e	K_2	R^2	q_e	K_2
۵	۰/۹۹۷۳	۰/۹۲	۱/۸۲	۰/۹۷۸۲	۰/۳٤	۰/۱٦
۱۰	۰/۹۹۹۱	۱/۸۲	۰/۱٤	۰/۹٦۸	۰/٤۲	۰/۱٤
۱۵	۰/۹۹۹۵	۲/۳۵	۰/۲	۰/۹۸۲۲	۰/٦	۰/۰۵۸

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

بحث و نتیجه‌گیری

تعیین ساختار جاذب مورداستفاده از مهم‌ترین مسائلی است که باید در مطالعات جذب موردتوجه قرار گیرد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که مهم‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی کلسیم، سلیس، منیزیم و سایر ترکیبات (آلومینیم، منگنز) است. بررسی ساختار خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی نشان می‌دهد که قسمت عمده هر دو جاذب از کلسیم تشکیل‌شده است. تغییرات pH و زمان واکنش یکی از پارامترهای مهم و عوامل محیطی تأثیرگذار در میزان جذب آلاینده در سطح جاذب است که در سیستم‌های جذب سطحی موردبررسی قرار می‌گیرد. علت این پدیده به ساختار آنیونی فلورایـد و pH_{zpc} جاذب ارتباط دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد درpH معادل pH_{zpc}، بارهای الکتریکی موجود بر سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین‌تر از pH_{zpc}، بارهای الکتریکی غالب به‌صورت منفی و مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی و کاتیونی آلاینده موردنظر، راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج این مطالعه که pH_{zpc} خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۹و ۸ تعیین گردید، می‌توان گفت که در pH بالاتر از ۹ و ۸ بار سطحی غالب در سطح هر دو جاذب منفی است که این امر به دلیل تجمع آنیون‌های هیدروکسیل در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل اینکه فلورایـد ماهیت آنیونی دارد تصور بر آن است که به دلیل هم‌بار بودن، راندمان حذف کاهش یابد که درواقع همین‌طور هم هست و در pH برابر ۱۰ راندمان کاهش می‌یابد. علت این امر ماهیت آنیونی فلورایـد وتجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است که منجر به ایجاد دافعه میان جاذب و آلاینده شده و باعث کاهش راندمان جذب فلوراید می‌گردد. اما در زیر نقطه pH_{zpc} ، بار الکتریکی در سطح جاذب مثبت است و با مخالف بودن بار با فلوراید راندمان حذف افزاش پیدا می‌کند.[۲۳-۲۰] همان‌طور که در نمودار ٦ نشان داده‌شده است بیشترین میزان جذب فلوراید توسط خاک رس اصلاح‌شده با اسیدسولفوریک ٤ نرمال و خاک مارن آهکی در pH بهینه ۷ و در پایان ٦٠ دقیقه از واکنش به ترتیب ۸٦ و ۲۰/٦٪ می‌باشد؛ و در زمان تماس بعد از ٦٠ دقیقه مقدار آن ثابت‌شده و یا به‌عبارتی‌دیگر، فرایند جذب به تعادل رسیده است؛ ازاین‌رو زمان ٦٠ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات انتخاب شد. بر اساس نتایج مشخص گردید که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۷ به ۱۰ باعث کاهش کارایی حذف هر دو جاذب بترتیب با راندمان ٦٥/۳ و ۱٤/۸٪ برای خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی می‌گردد. رضایی کلانتری و همکاران در مطالعه‌ای کارایی باگاس و باگاس اصلاح‌شده و کیتوزان را با روش جذب سطحی جهت حذف فلوراید از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه pH معادل ۷ و زمان تماس ٦٠ دقیقه و دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر به‌عنوان شرایط بهینه برای هر سه جاذب حاصل شد. بیشترین بازده حذف فلوراید در شرایط بهینه برای باگاس اصلاح‌شده حدود ۹۱ درصد به دست آمد.[۱۹] هرچند افزایش دوز جاذب‌های طبیعی منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید می‌گردد اما این افزایش بعد از رسیدن به زمان تعادل منجر به کاهش میزان جذب فلوراید در واحد جرم جاذب می‌گردد. علت این پدیده می‌تواند به غیراشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می‌باشد. افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل‌دسترس در سیستم است اما کاهش میزان آلاینده جذب‌شده در واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به هم‌پوشانی سطوح جاذب و تجمع آن‌ها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می‌باشد. همچنین افزایش دوز جاذب و تجمع آن‌ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل‌جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجادشده میان مولکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به‌صورت غیراشباع استفاده‌شده و تمام ظرفیت‌های آن به‌صورت بهینه استفاده نمی‌گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب‌شده در واحد جرم جاذب می باشد. بر همین اساس تعیین دوز بهینه به‌منظور جلوگیری از هدر رفت ناخواسته جاذب بسیار مهم است.[۲۴] تعیین تأثیر غلظت اولیه آلاینده ورودی به سیستم‌های جذب یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که باید موردبررسی قرار گیرد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که در غلظت اولیه فلورایـد ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب بالاترین مقدار ممکن در بین غلظت‌های موردمطالعه است اما در غلظت‌های بالاتر راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند. این مطالعه باهدف ارزیابی تأثیر خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی به‌عنوان یک جاذب مناسب در حذف فلوراید از محلول‌های آبی انجام‌شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که خاک رس اصلاح‌شده در زمان واکنش ٦٠ دقیقه راندمان، ۹۵/۲٪ در حذف فلوراید دارد.

سپاسگزاری

این مقاله بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی بررسی قابلیت خاک رس اصلاح‌شده و خاک مارن آهکی جهت حذف فلوراید از محلول‌های آبی، مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان می‌باشد که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شده است.

منابع

1. Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. Desalination. 2006;201(1):267-76.

2. Tripathy SS, Bersillon J-L, Gopal K. Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina. Sep. Purif. Technol. 2006;50(3):310-7.

3. Li Y-H, Wang S, Zhang X, Wei J, Xu C, Luan Z, et al. Adsorption of fluoride from water by aligned carbon nanotubes. Mater. Res. Bull. 2003;38(3):469-76.

4. Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chem. Eng. Sci. 2003;58(3):987-93.

5. Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J. A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. Environ. Pollut. 1998;99(2):285-9.

6. Mekonen A, Kumar P., Kumar A. Integrated biological and physicochemical treatment process for nitrate and fluoride removal. Water Res. 2001,35(13): 3127-3136

7. Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S, Elmidaoui A. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. Desalination. 2001;133(3):215-23.

8. Tang Y, Guan X, Su T, Gao N, Wang J. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. Colloids Surf., A. 2009; 337(1):33-8.

9. Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Ed., Vol. 1 (Recommendations), World Health Organization, Geneva 2008.

10. Zuo Q, Chen X, Li W, Chen G. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. J. Hazard. Mater. 2008; 159(2):452-7.

11. Sujana M, Thakur R, Rao S. Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. J. Colloid Interface Sci. 1998; 206(1):94-101.

12. Mohapatra M, Anand S, Mishra B, Giles DE, Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. J. Environ. Manage. 2009; 91(1):67-77.

13. Arora M, Maheshwari R, Jain S, Gupta A. Use of membrane technology for potable water production. Desalination. 2004; 170(2):105-12.

14. Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. Desalination. 2008; 223(1):73-84.

15. Meenakshi, R.C.M. (2006). "Fluoride in drinking water and its removal." J. Hazard. Mater. 137, 456-463.

16. Pontié M, Diawara C, Lhassani A, Dach H, Rumeau M, Buisson H, et al. Water Defluoridation Processes: A Review. Application: Nanofiltration (NF) for Future Large-Scale Pilot Plants. Advances in Fluorine Science.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

2006;2:49-80.

17. Rahmani Ar, Samadi Mohamad T, Ghaymali M, Motaghipoor H. Determination Of Sawdust Efficiency For Cyanide Removal From Aqueous Solutions. Water and Wastewater. 2011.

18. Eslami A, Yazdanbakhsh AR, Asadi A, Ghadimi M. Nitrate Removal from Drinking Water Using Modified Natural Clays. Water and Wastewater. 2012.

19. Kalantary R, Bandpi A. Fluoride removal from water by adsorption using Bagasse, modified bagasse and chitosan. Iranian Journal of Health and Environment. 2011;4(1).

20. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. J. Hazard. Mater. 2012;217:123-32.

21. Annouar S, Mountadar M, Soufiane A, Elmidaoui A, Sahli M. Defluoridation of underground water by adsorption on the chitosan and by electrodialysis. Desalination. 2004;165:437.

22. Chubar N, Samanidou V, Kouts V, Gallios G, Kanibolotsky V, Strelko V, et al. Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger. J. Colloid Interface Sci. 2005;291(1):67-74.

23. Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. Carbon. 57-547:)3(42;2004.

24. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. J. Hazard. Mater. 2011; 196:109-14.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]

Efficiency Comparison of Modified-Clay and Lime-Marlin the Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution

Mohammad Taghi Samadi[1], Monire Tarlani Azar[2], Halime Almasi[2], Samane Shanesaz[2], Roya Harati[2*]

1. Department of Environmental Health, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

2. MSc Student in Environmental Health, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services,Hamadan, Iran

***E-mail: Ghaed_mir@yahoo.com**

Received: 9 Feb 2016 ; Accepted:10 May 2016

ABSTRACT

Background and purpose: Fluoride is one of the common anion in water that its concentration varies in different water supplies. Most of the body's requirement for fluoride is supplied through drinking water. Fluoride in low concentration is essential for human health but in high concentration is very hazardous for human health. The efficiency of modified-clay and lime-marl were investigated in this research as an adsorbent for the elimination of fluoride from aqueou solution.

Methods: In this study, the capability of modified-clay and lime-marl to adsorb fluoride ions was conducted using a series of batch tests in a shaker-incubator instrument. The effect of experimental parameters such as pH (4,7,10), adsorbent dosage (1,5,10 g/L), initial fluoride concentration (5,10,15 mg/L) andcontact time (15-120 min) were evaluated. The morphological and micro-structural character of modified-clay and lime-marl have performed by using X-ray diffraction (XRD). The formation of the carboxylic functional groups was verified by Fourier transform infrared spectra (FT-IR).

Findings: results well demonstrate higher removal efficiency of fluoride was 95.23% and 28.71 by clay-modified and lime-marl, respectively; at 10 mg/L of fluoride concentration and 60 min contact time. The adsorption kinetics fitted well using the pseudo second-order kinetic model; however, equlibrium data were best fitted onto Langmiur isotherm model**.** The maximum adsorption capacities of modified-clay and lime-marl for fluoride were found to be 4.43 mg/g and 1.32 mg/g, respectively.

Conclusion: According to our finding, it proposed that adsorption process by using modified clay is very efficient and economic process for fluoride removal from aqueous solution.

Keywords: Fluoride, Clay, Lime, Aqueous solutions

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-12-15]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.3.3.169]