

بررسی کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش استان سمنان در حذف فلوراید از آب زیرزمینی: مطالعه موردی آب کوهبنان

محمد ملکوتیان^{۱*}، مرضیه جاودان^۲، فرناز ایرانمنش^۳

۱. مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳. مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۰/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۴

چکیده

زمینه و هدف: گرچه دریافت فلوراید اضافی برای انسان مضر می باشد، ولی کمبود آن مشکل ساز است. مطالعه با هدف بررسی کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش در حذف فلوراید انجام گرفت. مواد و روشها: مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی از اردیبهشت تا آبان سال ۱۳۹۲ روی نمونه سنتتیک و آب منطقه کوهبنان، در مرکز تحقیقات بهداشت محیط کرمان انجام شد. جاذب، از بوکسیت معدن تاش در استان سمنان تهیه گردید. آنالیز بوکسیت با روش طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس و طیف سنجی تفرق اشعه ایکس انجام گرفت. با محلولهای سنتتیک فلوراید اثر پارامترهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظتهای مختلف فلوراید در حذف فلوراید بررسی گردید. آزمایشات روی نمونه آب واقعی در شرایط بهینه انجام شد. به منظور درک بهتر فرآیند جذب، سینتیک و ایزوترم جذب بررسی شد. میزان فلوراید به روش اسپادنس انجام شد. برای تجزیه و تحلیل دادهها از نرم افزار Excel استفاده شد.

یافتهها: حداکثر راندمان حذف فلوراید ۶۸/۲۰٪ در نمونه سنتتیک در pH ۷، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه توسط ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت بدست آمد. این میزان در نمونه واقعی در شرایط بهینه ۶۱/۶۷٪ بود. جذب فلوراید از ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ و سینتیک واکنش درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۸۵ پیروی می کند. **نتیجه گیری:** بوکسیت معدن تاش بدون نیاز به آماده سازی اولیه جهت حذف فلوراید از آبهای زیرزمینی دارای راندمان حذف ۶۱/۶۷٪ است و می تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و موثر استفاده شود.

کلمات کلیدی: سینتیک جذب، ایزوترم جذب، فلوراید، بوکسیت معدن تاش.

مقدمه

است. اگرچه آبهای زیرزمینی تنها ۶٪ کل منابع آب کره زمین را تشکیل می دهد، ولی به علت عدم نیاز به تصفیه به عنوان منبع اصلی و ترجیحی آب آشامیدنی در مناطق شهری و

کیفیت آب یکی از فاکتورهای موثر در انتخاب منبع آب جهت مصارف آشامیدن، اهداف آبیاری و کشاورزی و صنعتی

* مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران
ایمیل: m.malakootian@yahoo.com - شماره تماس: ۰۳۴۱-۳۲۰۵۱۲۸

روستایی بویژه در کشورهای در حال توسعه مورد توجه است.^۱ فلورین یکی از الکترونگاتیوترین و واکنش پذیرترین عناصر است، در آبهای طبیعی فلوراید بصورت محلول است و تشکیل کمپلکس‌هایی با یون‌های آلومینیوم، آهن و بریلیوم می‌دهد.^۲ فلوراید به عنوان یکی از آلاینده‌های آب توسط سازمان جهانی بهداشت (WHO) طبقه بندی شده است. حضور فلوراید در آب آشامیدنی با توجه به غلظت^۳ و طول مدت جذب مداوم^۴، می‌تواند برای انسان مضر یا مفید باشد. آب‌های زیرزمینی یکی از منابع اصلی تماس انسان با فلوراید می‌باشد.^۵ طبق گزارش‌های موجود، در بسیاری از مناطق جهان غلظت فلوراید در آب‌های زیرزمینی از حد رهنمودی WHO تجاوز کرده است.^۲ برآورد می‌شود بیش از ۲۰۰ میلیون مردم جهان از آب آشامیدنی با غلظت بالای حد استاندارد استفاده می‌کنند.^۶ حفظ غلظت فلوراید در حدود ۱ میلی گرم در لیتر، از مشکلات استخوانی و دندانی بویژه در کودکان جلوگیری می‌کند.^۷ در مقابل، دریافت مازاد باعث نگرانی جدی از نظر بهداشت عمومی می‌گردد.^۷ فلوراید مازاد در بدن، روی متابولیسم عناصر کلسیم و فسفر اثر گذاشته و باعث بیماریهای استخوانی (فلوروزیس)، خالدارشدن دندان‌ها، سرطان، ناباروری، آسیب‌های مغزی، آلزایمر، اختلال تیروئید و غیره^{۵-۸} و در دراز مدت می‌تواند در سنتز DNA تداخل ایجاد کند.^۸ فلوروزیس یکی از مهمترین مسائل بهداشت عمومی در سراسر جهان می‌باشد.^۳ با توجه به دلایل مذکور، در سال‌های اخیر برای توسعه روش‌های موثر و اقتصادی حذف فلوراید از آب آشامیدنی توجه زیادی شده است.^۹ روشهایی از جمله انعقاد و ترسیب شیمیایی، جذب سطحی، فرآیندهای غشایی و الکتروشیمیایی، تبادل یون جهت حذف مازاد فلوراید از آب بکاررفته است.^۸ بسیاری از این روشها به دلیل هزینه بالا و پیچیدگی کاربرد، قابلیت استفاده در کشورهای در حال توسعه و نواحی کم درآمد را ندارند.^{۱۰} تمایل فزاینده ای در استفاده از مواد بومی و روش‌های ارزان قیمت برای حذف فلوراید از آب

وجود دارد.^{۱۱} از بین روشهای گوناگون، جذب هنوز به عنوان یک روش مقرون به صرفه و متداول جهت حذف فلوراید از محیط‌های آبی در کشورهای در حال توسعه (به دلیل سادگی روش و در دسترس بودن انواع جاذب‌ها) موردتوجه قرار گرفته است.^{۱۲،۱۳} اکسیدهای فلزی بویژه آهن و آلومینیوم، جاذب‌های خوبی برای حذف آنیونها از جمله فلوراید می‌باشد.^{۱۳} بوکسیت یک ماده معدنی بوده و شامل هیدروکسیدهای آلومینیوم و با مقادیر جزئی و متغیر سیلیکا، اکسیدهای آهن، اکسید تیتانیم و سیلیکات آلومینا می‌باشد.^۹ Das و همکاران در هند، Peter و همکاران در تانزانیا و Sujana و همکارش در هند جهت حذف فلوراید، از بوکسیت غنی از تیتانیم و از خاک غنی از بوکسیت استفاده نمودند^{۱۴-۱۶}.

Lavecchia و همکاران در ایتالیا، Sajidu و همکاران در ملاوی و Thole و همکاران در تانزانیا از سنگ معدن بوکسیت برای حذف فلوراید استفاده کردند^{۱۱،۱۲،۱۷}. در مطالعه ای که پهلوانزاده و همکاران در ایران با هدف حذف فلوراید از آب با استفاده از بوکسیت معدن جاجرم در ستون بستر ثابت انجام دادند، بوکسیت را به عنوان جاذب ارزان قیمت جهت حذف فلوراید از آب معرفی نمودند.^{۱۷} ولی تاکنون کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش در حذف فلوراید مورد بررسی قرار نگرفته است. هدف از این مطالعه بررسی کارایی سنگ معدن بوکسیت در استان سمنان جهت حذف فلوراید از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی جاذب

این تحقیق یک مطالعه بنیادی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در بازه زمانی اردیبهشت لغایت آبان سال ۱۳۹۲، روی نمونه‌های سنتتیک و نمونه واقعی در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد. نمونه واقعی، از آب آشامیدنی منطقه کوهبنان واقع

و مطالعه مدل ایزوترم جذب به کار رفت. میزان حذف در pH (۱۰-۳)، غلظت اولیه فلوراید (۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر)، دوز بوکسیت (۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ گرم در لیتر)، زمان تماس (۲۴۰-۵ دقیقه) انجام شد و شرایط بهینه تعیین گردید. راندمان حذف فلوراید (E%) و ظرفیت جذب فلوراید (q_e) از رابطه ۱ و ۲ محاسبه شد:

$$\%E = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (1)$$

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

که q_e میلی گرم به ازای گرم جاذب، C_i غلظت اولیه فلوراید بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت باقیمانده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر، m دوز جاذب بر حسب گرم می باشد.

تعیین ثابت تعادل

به منظور مطالعه ایزوترم‌های جذب، مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات با نمونه واقعی در شرایط بهینه نیز انجام شد و راندمان حذف محاسبه گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار Excel انجام شد.

نتایج

کیفیت شیمیایی نمونه آب منطقه کوهبنان

نتایج حاصل از کیفیت شیمیایی نمونه آب منطقه کوهبنان در جدول ۱ نشان داده شده است.

مشخصات بوکسیت

نتایج آنالیز شیمیایی سنگ بوکسیت معدن تاش، با روش XRF (درصد ترکیبات شیمیایی) در جدول ۲ و نتایج آنالیز XRD در شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۱: کیفیت شیمیایی نمونه آب منطقه کوهبنان

درشمال غربی استان کرمان انتخاب شده که بر اساس مطالعات انجام شده قبلی، غلظت فلوراید در منابع آبی این منطقه در محدوده ۵/۴ - ۲/۳ می باشد^{۱۸}. بوکسیت مورد مطالعه به عنوان جاذب در این مطالعه، از بوکسیت معدن تاش واقع در شاهرود در استان سمنان تهیه شد. برای تهیه همه محلول‌ها و انجام آنالیزها، از آب دیونیزه استفاده شد. pH نمونه‌ها توسط محلول H_2SO_4 و NaOH ۰/۱ نرمال تنظیم شد. اندازه گیری‌های pH توسط pH متر دیجیتالی مدل ۲۱۱ انجام شد. سپس کیفیت نمونه آب واقعی تعیین گردید.

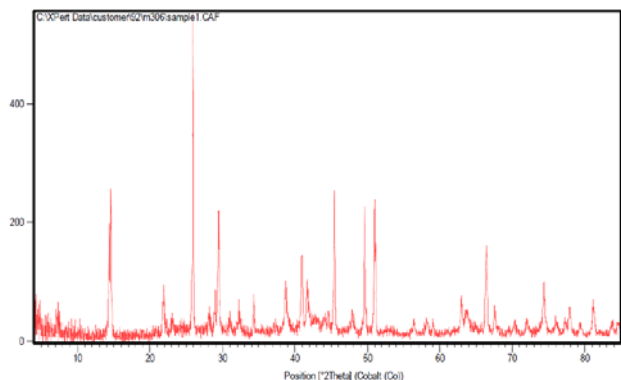
سنگ بوکسیت معدن تاش ابتدا آسیاب شده، با الک مش ۶۰ غربال شد و پودری با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ میکرومتر تهیه گردید. پودر را با آب دیونیزه به خوبی شستشو داد، سپس در کوره با هوای آزاد در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک گردید و در دمای اتاق سرد و در دسیکاتور برای استفاده‌های بعدی نگهداری شد. جهت تعیین آنالیز شیمیایی و تعیین فازهای موجود در نمونه‌های پودر بوکسیت، از روش طیف سنجی فلورئورسانس اشعه ایکس (XRF (X-Ray Fraction) و روش طیف سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD (X-Ray Diffraction) استفاده شد.

در تهیه محلول استوک، ۰/۲۲۱ میلی گرم از نمک فلوراید سدیم (NaF) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده و سپس غلظت‌های مورد نیاز از محلول استوک تهیه شد. آنالیز فلوراید طبق روش اسپادنس (SPADNS) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه گیری شد. کلیه آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب ویرایش بیستم انجام گرفت^{۱۹}.

آزمایشات سیستم ناپیوسته

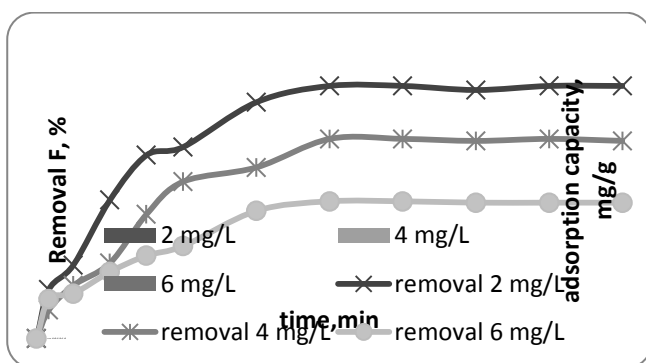
آزمایشات جذب برای تعیین زمان تعادل و سینتیک جذب، شرایط بهینه (pH، زمان تماس، غلظت فلوراید و مقدار جاذب)

بررسی کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش استان سمنان در حذف فلوراید از آب زیرزمینی: مطالعه موردی آب کوهبنان



شکل ۱: طیف XRD حاصل از سنگ بوکسیت معدن تاش

مقدار	واحد اندازه گیری	پارامتر
۷/۶۶ - ۶/۹	-	pH
۲۷ - ۲۵	درجه سانتیگراد (°C)	دما
۱۳۹	mg/L	سولفات (SO_4^{2-})
۱۲۶	mg/L	کلرور (Cl^-)
۷۱۱	mg/L	کل جامدات (TS)
۵/۶	mg/L	نیتрат (NO_3^-)
۸۳	mg/L	کلسیم
۱/۹	mg/L	پتاسیم
۴۹	mg/L	منیزیم
۹۵	mg/L	سدیم
۶۵۶	mg/L	کل جامدات محلول (TDS)
۰/۵	mg/L	کلر باقیمانده
۲/۷ - ۲/۳	mg/L	فلوراید (F^-)
< ۰/۰۵	mg/L	آهن (Fe)
< ۰/۰۱	mg/L	آلومینیوم (Al)



نمودار ۱: اثر زمان تماس روی ظرفیت جذب فلوراید (بوکسیت ۵ گرم در لیتر، pH ۷، غلظت‌های فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر)

۴ و ۶ میلی گرم در لیتر) در نمودار ۱ نشان داده شده است.

اثر pH

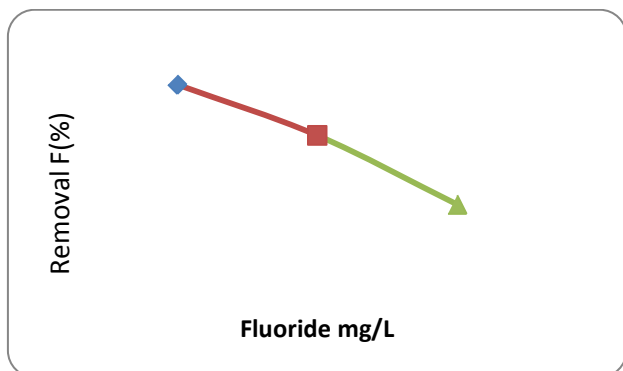
نمودار ۲ نتایج حاصل از تاثیر pH روی درصد حذف

جدول ۲: درصد اکسیدهای فلزی اندازه گیری شده در سنگ بوکسیت

معدن تاش به روش XRF	
%	ترکیب شیمیایی
۴۹/۳۱	Al_2O_3
۲۰/۶۰	Fe_2O_3
۱۰/۳۹	SiO_2
۳/۹۸	TiO_2
۰/۶۶	CaO
۰/۴۸	MgO
۰/۵۲	K_2O
۰/۰۵	P_2O_5

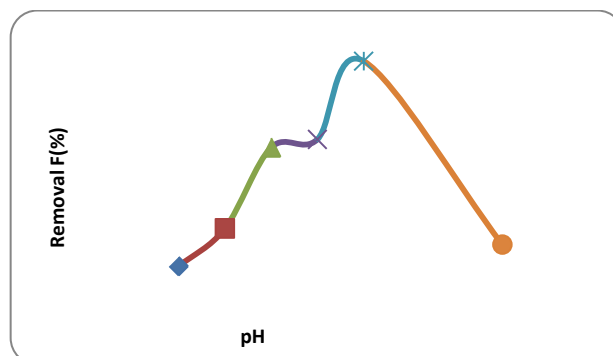
اثر زمان تماس

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس روی ظرفیت جذب فلوراید توسط بوکسیت معدن تاش در غلظت‌های مختلف فلوراید (۲،

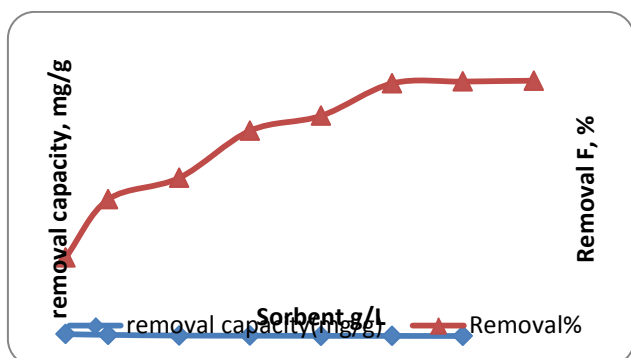


نمودار ۳: اثر غلظت‌های اولیه فلوراید (۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر) روی راندمان حذف فلوراید (pH ۷، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، دوز بوکسیت ۵ گرم در لیتر)

فلوراید توسط بوکسیت معدن تاش را نشان می دهد. نتایج آزمایشات نشان داد وقتی pH از ۳ به ۷ افزایش پیدا کرد، راندمان حذف فلوراید از ۹/۳۶ درصد به ۳۷/۱۳ درصد افزایش یافت و ماکزیمم حذف فلوراید در pH ۷ به دست آمد.



نمودار ۲: اثر pH روی راندمان حذف فلوراید (مقدار بوکسیت ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه فلوراید ۶ میلی گرم در لیتر)



نمودار ۴: اثر مقادیر مختلف بوکسیت روی راندمان و ظرفیت جذب فلوراید (pH ۷، غلظت اولیه ۶ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

اثر غلظت اولیه فلوراید و مقدار جاذب روی حذف فلوراید

نمودارهای ۳ و ۴ اثر غلظت‌های مختلف فلوراید و مقادیر مختلف جاذب روی جذب فلوراید توسط بوکسیت را نشان می دهد. نتایج نشان داد راندمان حذف با کاهش غلظت فلوراید از ۶ به ۲ میلی گرم در لیتر راندمان حذف فلوراید از ۳۷/۱۳ درصد به ۶۸/۲۰ درصد افزایش پیدا کرد. همچنین افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۲۵ گرم در لیتر، راندمان حذف فلوراید از ۲۱/۴۲ درصد به ۶۸/۵۷ درصد افزایش پیدا کرد و با افزایش بیشتر مقدار جاذب، راندمان حذف افزایش قابل توجهی نداشت.

مطالعات سینتیک جذب سطحی

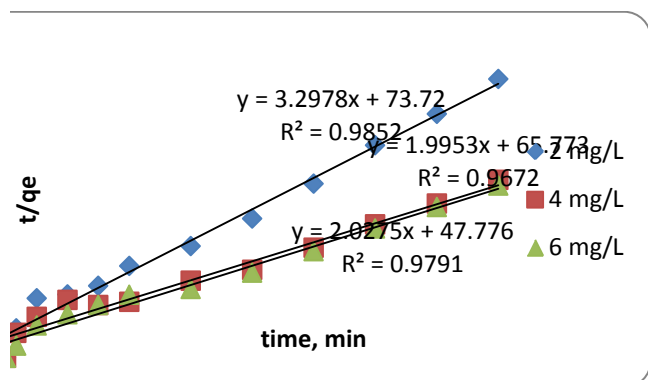
رابطه سینتیک درجه اول و فرم خطی آن در رابطه ۳ و ۴ آورده شده است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

رابطه سینتیک درجه دوم و فرم خطی آن در رابطه ۵ و ۶ آورده شده است:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t) \quad (5)$$

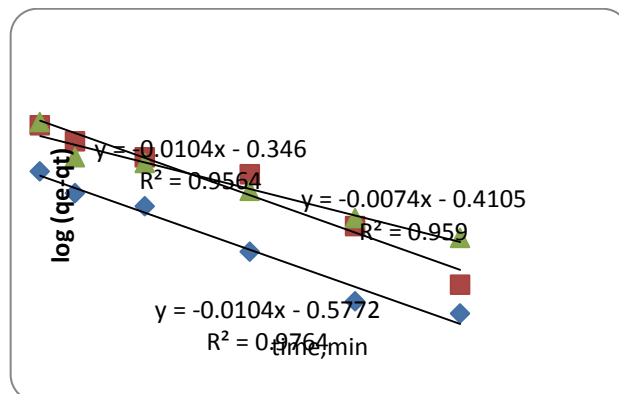


نمودار ۶: سینتیک درجه دوم (غلظت‌های اولیه فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر، مقدار بوکسیت ۵ گرم در لیتر)

سینتیک درجه دوم با ضریب همبستگی ($R^2 = 0.985$) نسبت به سینتیک درجه اول نتایج بهتری را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از بررسی سینتیک درجه اول و دوم برای غلظت‌های اولیه فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر، در جدول ۳ ذکر شده است.

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (6)$$

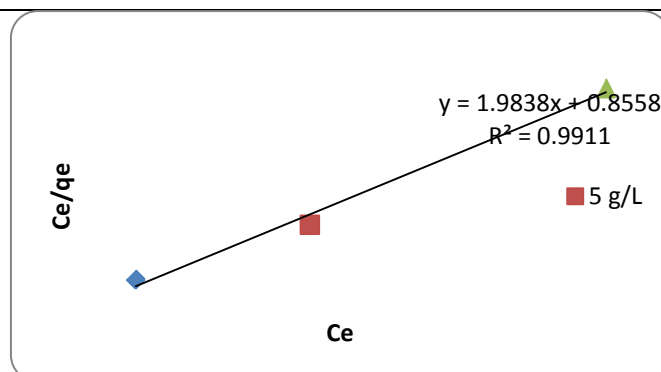
نتایج سینتیک درجه اول در نمودار ۵ و سینتیک درجه دوم در نمودار ۶ نشان داده شده است.



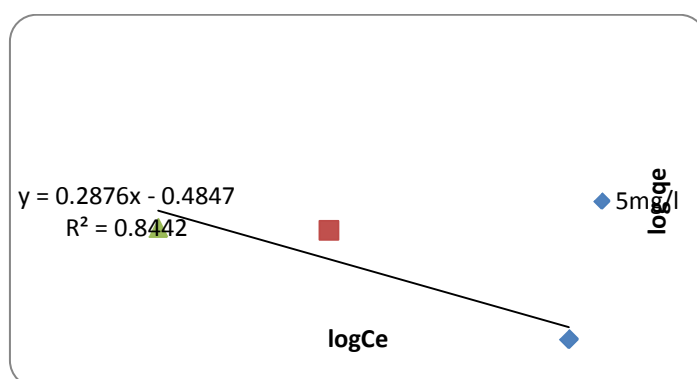
نمودار ۵: سینتیک درجه اول (غلظت‌های اولیه فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر، مقدار بوکسیت ۵ گرم در لیتر)

جدول ۳: پارامترهای مدل‌های سینتیک درجه اول و دوم از غلظت‌های اولیه فلوراید (۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر)

غلظت فلوراید (میلی گرم در لیتر)			پارامتر	سینتیک جذب
۶	۴	۲		
۰/۰۱۶	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	k_1	سینتیک درجه اول
۰/۶۶۴	۰/۷۰۷	۰/۵۶۲	q_e	
۰/۹۵۹	۰/۹۵۶	۰/۹۷۶	R^2	
۰/۰۸۶	۰/۰۶۲	۰/۱۴۸	k_2	سینتیک درجه دوم
۰/۴۹۴	۰/۵۰۱	۰/۳۰۳	q_e	
۰/۹۷۹	۰/۹۶۷	۰/۹۸۵	R^2	



نمودار ۷: مدل ایزوترم جذب لانگمویر (pH ۷، مقدار بوکسیت ۵ گرم در لیتر، غلظت‌های اولیه فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر)



نمودار ۸: مدل ایزوترم جذب فروندلیچ (pH ۷، مقدار بوکسیت ۵ گرم در لیتر، غلظت‌های اولیه فلوراید ۲، ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر)

مطالعه حذف فلوراید برای نمونه واقعی آب (آب منطقه کوهبنان)

نتایج نشان داد هنگامی که ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت معدن تاش در شرایط بهینه ۱۲۰ دقیقه و pH خنثی (۷-۷/۶۶) به نمونه آب کوهبنان اضافه شود، غلظت فلوراید از ۲/۴۶ میلی گرم در لیتر به ۰/۹۴ میلی گرم در لیتر کاهش یافت (راندمان حذف فلوراید ۶۱/۶۷ درصد) و باقیمانده فلوراید به حد رهنمودهای WHO به میزان کمتر از ۱/۵ میلی گرم در لیتر رسید.

بحث

آنالیز XRF بوکسیت معدن تاش با مقادیر گزارش شده در مطالعات Sujana و همکاران و Lavecchia و همکاران در ایتالیا همخوانی دارد^{۱۶، ۲۰}، اگرچه فقط درصد تیتانیوم و سیلیکا مقادیر بیشتری را نشان می دهد. Gomoro و همکاران در ایتویپی از خاکهای لاتریتیک برای حذف فلوراید استفاده کردند. ترکیبات اصلی این نوع خاکها بستگی به مرحله لاتریتی شدن دارد که در آخرین مرحله سنگ بوکسیت تشکیل می شود که می تواند دلیل متفاوت بودن درصد ترکیبات سنگ بوکسیت در مکان‌های مختلف باشد^{۲۱}. نتایج XRD نشان داد دیاسپور،

جدول ۴: پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فلوراید روی بوکسیت معدن تاش

مدل ایزوترم	پارامتر	مقدار	R ²
لانگمویر	q _m	k _L	R ²
	۰/۵۰۴	۲/۳۲۰	۰/۹۹۱
فروندلیچ	n	k _F	R ²
	۳/۴۸۴	۰/۶۱۶	۰/۸۴۴

مطالعه مدل‌های ایزوترم جذب

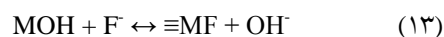
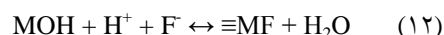
Lavecchia، Sajidu و Sujana و همکاران نشان دادند مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ می تواند برای توصیف جذب فلوراید روی بوکسیت استفاده شود^{۱۹، ۱۱، ۱۶}. بنابراین داده‌های آزمایشگاهی توسط این دو مدل ایزوترم جذب تجزیه و تحلیل شدند. نتایج مدل ایزوترم جذب لانگمویر در نمودار ۷، و مدل جذب فروندلیچ در نمودار ۸ نشان داده شده است.

نتایج نشان داد ایزوترم جذب لانگمویر با ضریب همبستگی (R²=۰/۹۹۱) نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم جذب فروندلیچ نشان داده است. پارامترهای حاصل از مدل‌های ایزوترم جذب توسط بوکسیت معدن تاش در جدول ۴ آورده شده است.

شاموزیت و کائولینیت فازهای اصلی و هماتیت، کلریت، کوارتز و آناتاز فازهای فرعی سنگ بوکسیت معدن تاش می باشد.

در همه نمونه‌ها در یک مقدار ثابت جاذب (۵ گرم در لیتر)، ظرفیت جذب با افزایش زمان از ۵ به ۱۲۰ دقیقه از ۰/۱۳ به ۰/۴۵ میلی گرم در گرم افزایش یافته و بعد از رسیدن به زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه، تقریباً ثابت شد و زمان تعادل مستقل از غلظت‌های اولیه فلوراید می باشد. مکانیسم حذف فلوراید توسط بوکسیت، به صورت تشکیل کمپلکس‌های سطحی و پخش نفوذی بین ذرات جاذب است. بنابراین در طول زمان‌های اولیه جذب، تعداد زیادی جایگاه فعال در سطح جاذب در دسترس هستند و تشکیل کمپلکس تعیین کننده سرعت جذب است، ولی با گذشت زمان نیروی دافعه بین آلاینده روی جاذب و آلاینده محلول، مانع از تماس آلاینده با جاذب شده و پخش نفوذی تعیین کننده جذب می باشد و در نتیجه، ظرفیت جذب فلوراید با گذشت زمان افزایش می یابد. Sujana و همکارش در هند برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی آلوده از بوکسیت استفاده نمودند و در زمان ۱۲۰ دقیقه، بالاترین درصد حذف را بدست آوردند که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد.^{۱۶}

pH از جمله فاکتورهایی است که تاثیر قابل توجهی روی فرآیند جذب سطحی دارد. بوکسیت اساساً ترکیبی از اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم، سیلیکا و تیتانیوم است که هنگامی که این اکسیدهای فلزی در pH خنثی هیدراته می شوند تشکیل بار مثبت یا منفی خالص می دهند. روابط ۱۱، ۱۲ و ۱۳ آن را نشان داده است:



که M = آلومینیوم، آهن، سیلیکا، تیتانیوم و غیره می باشد. با توجه به نتایج نشان داده شده در نمودار ۲، راندمان

حذف فلوراید در pH خنثی در زمان ۱۲۰ دقیقه بالاترین درصد حذف و در pH اسیدی کمترین درصد حذف را دارد. در pH کمتر از ۵ راندمان ناچیز است که این می تواند به دلیل تشکیل اسید ضعیف هیدروفلوئوریک (HF) باشد. همچنین در pHهای قلیایی، راندمان حذف روند کاهشی دارد. در pH بالای ۱۰، جذب قابل توجهی مشاهده نشد که این به دلیل رقابت یون‌های هیدروکسید (OH⁻) و یون‌های فلوراید (F⁻) برای جایگاه‌های جذب روی بوکسیت می باشد. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات Sajana و همکارش در هند و Sajidu و همکاران در مالاوی و Mohapatra و همکاران در هند مطابقت دارد.^{۱۷}

موثرترین فاکتور انتقال یون‌های فلوراید از فاز مایع به فاز جامد جاذب، غلظت اولیه فلوراید می باشد.^{۲۲} طبق نتایج منعکس شده در نمودار ۳، با کاهش غلظت فلوراید از ۶ به ۲ میلی گرم در لیتر، درصد حذف فلوراید از ۳۷/۱۳٪ به ۶۸/۲۰٪ رسید. با توجه به نتایج نشان داده شده در نمودار ۴، با افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۲۵ گرم در لیتر راندمان حذف فلوراید از ۲۱/۴۲٪ به ۶۸/۵۷٪ افزایش پیدا کرد. این امر می تواند به دلیل افزایش جایگاه‌های فعال در مقادیر بالای جاذب باشد، ولی در مقادیر بالاتر از ۲۵ گرم در لیتر راندمان حذف افزایش چشمگیری نداشت. نتایج مطالعه ملکوتیان و همکاران در ایران با استفاده از ضایعات صنعت روغن گیاهی، Sujana و همکاران در هند با استفاده از مواد معدنی حاوی آهن و Mohapatra و همکاران در هند با استفاده از اکسیدهای معدنی برای حذف فلوراید، نشان داد افزایش بیشتر مقدار جاذب افزایش چشمگیری در راندمان حذف ندارد و چنین توجیه کردند که در مقدار اضافی جاذب فقط میزان محدودی از یون‌های فلوراید به صورت آزاد باقی مانده است که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد.^{۲۵} همچنین با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب فلوراید کاهش یافت که این می تواند به دلیل اثر جامد (Solid effect) باشد که در واقع حجم اشغال شده توسط جامدات معلق و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب مانع از

فرآیند جذب می شود.^{۱۱}

نتیجه گیری

حداکثر جذب فلوراید در pH ۷، با دوز بهینه جاذب بوکسیت ۲۵ گرم در لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه است. همچنین نتایج کارایی جاذب بوکسیت بر روی حذف فلوراید از نمونه آب واقعی منطقه کوهبنان در استان کرمان، با افزودن ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت (بدون تغییر در نمونه) و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، نشان داد مقدار فلوراید به حد رهنمودهای سازمان بهداشت جهانی (کمتر از ۱/۵ میلی گرم در لیتر) می رسد. بوکسیت معدن تاش در این مطالعه نشان داد ویژگی قابل قبول به عنوان جاذب ارزان قیمت و موثر جهت حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی آلوده بدون آماده سازی اولیه را دارد. از آنجا که بوکسیت یک ماده در دسترس فراوان در تعدادی از بخش‌های کشور می باشد و همچنین به دلیل سادگی کاربرد، موثر بودن و عدم نیاز به تکنولوژی پیچیده و ارزان بودن، می تواند به عنوان جاذب جهت حذف فلوراید از آب‌های آلوده استفاده شود. پیشنهاد می شود در مطالعات آتی به راندمان ارزیابی احیای جاذب و بهینه کردن فرآیند در مقیاس کاربردی پرداخته شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه در مقطع کارشناسی ارشد است که زیر نظر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فن آوری این دانشگاه انجام یافته است. بدینوسیله از مساعدتهای آنان که هموار کننده انجام این پژوهش بوده است، سپاسگزاری می نماید.

برای استفاده از شرایط بهینه بدست آمده، انجام آزمایشات ناپیوسته در مطالعات در مقیاس واقعی مطالعه سینتیک جذب ضروری است. نتایج مطالعات سینتیک در نمودارهای ۵ و ۶ نشان داده شده است. طبق نتایج، سینتیک درجه دوم با ضریب همبستگی ($R^2=0/985$) نسبت به سینتیک درجه اول نتایج بهتری را نشان داده است. مطالعه انجام شده توسط Tor و همکاران در ترکیه نیز همین نتیجه را به همراه داشته است.^{۲۶}

Lavecchia و همکاران در ایتالیا، Sujana و همکاران در هند و Tor و همکاران در ترکیه نشان دادند مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ می تواند برای توصیف جذب فلوراید روی بوکسیت استفاده شود^{۱۶} و^{۲۶}. بنابراین، داده‌های آزمایشگاهی توسط این دو مدل ایزوترم تجزیه و تحلیل شده است. داده‌های جذب آزمایشگاهی به طور منطقی تری با مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ($R^2=0/991$) بیان می شود و این نتایج با مطالعات دیگر مطابقت دارد^{۱۶} و^{۲۴} و^{۲۵}.

با توجه به شرایط بهینه بدست آمده از نمونه‌های سنتتیک، میزان فلوراید نمونه واقعی شهر کوهبنان بعد از تماس با ۲۵ گرم در لیتر جاذب و در زمان ۱۲۰ دقیقه از ۲/۴۶ به ۰/۹۴ میلی گرم در لیتر رسید که کمتر از رهنمود WHO می باشد. راندمان حذف در نمونه واقعی ۶۱/۶۷٪، کمتر از نمونه‌های سنتتیک بود که این می تواند به دلیل حضور یون‌های مداخله گر در نمونه واقعی از جمله نترات، کلراید و سولفات می باشد که حضور آنها همراه فلوراید در جذب روی آهن و آلومینیوم بوکسیت رقابت می کنند، بنابراین راندمان حذف نمونه واقعی کاهش می یابد. Sujana و همکارش در هند از بوکسیت در حذف فلوراید از آب زیرزمینی استفاده نمودند و حضور کلراید و سولفات را دلیل کاهش راندمان حذف فلوراید در نمونه آب زیرزمینی بیان کردند.^{۱۶}

منابع

1. Meenakshi S, Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *J Hazard Mater* 2006;137(1): 456-63.
2. Daifullah A, Yakout S, Elreefy S. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using $KMnO_4$ -modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *J Hazard Mater* 2007;147(1-2): 633-43.
3. Nie Y, Hu C, Kong C. Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite. *J Hazard Mater* 2012;233: 194-9.
4. Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpaa M. Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chem Eng J* 2011;171(3): 811-40.
5. Mahvi AH, Boldaji MR, Dobaradaran S. Evaluating the Performance of Iron Nano-particle Resin in Removing Fluoride from Water. *J Watre Wastewater* 2010;4: 33-7 [In Persian].
6. Thole B, Mtalo F, Masamba W. Groundwater Defluoridation With Raw Bauxite, Gypsum, Magnesite, and Their Composites. *Clean Soil Air Water* 2012;40(11): 1222-8.
7. Nagendra Rao C. Fluoride and environment—A review. In *Proceedings of the Third International Conference on Environment and Health*, York University; 2003; 386-99.
8. Dou X, Mohan D, Pittman CU, Yang S. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chem Eng J* 2012;198: 236-45.
9. Lavecchia R, Medici F, Piga L, Rinaldi G, Zuurro A. Fluoride Removal from Water by Adsorption on a High Alumina Content Bauxite. *Chem Eng J* 2012;26: 11-8.
10. Chidambaram S, Ramanathan A, Vasudevan S. Fluoride removal studies in water using natural materials: technical note. *Water SA* 2004;29(3): 339-44.
11. Sajidu S, Kayira C, Masamba W, Mwatseteza J. Defluoridation of Groundwater Using Raw Bauxite: Rural Domestic Defluoridation Technology. *Environ Natur Resour Res* 2012;2(3): 1-9.
12. Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpaa M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *J Hazard Mater* 2011;186(2-3): 1042-9.
13. Li W, Cao CY, Wu LY, Ge MF, Song WG. Superb fluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas. *J Hazard Mater* 2011;198: 143-50.
14. Das N, Pattanaik P, Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *J Colloid Interf Sci* 2005;292(1): 1-10.
15. Peter KH. Defluoridation of high fluoride waters from natural water sources by using soils rich in bauxite and kaolinite. *J Eng Appl Sci* 2009;4: 240-6.
16. Sujana MG, Anand S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination* 2011;267(2-3): 222-7.
17. Pahlavanzade H, Zarenejad Ashkzari HR. Defluoridation of Drinking Water with Fixed Bed Column Using Low Cost Natural Adsorbent, Bauxite. *Iran J Chem Chem Eng* 2013;32(1): 17-24 [In Persian].
18. Sadeghkasmaei L. Survey the amount of fluoride in Kohbanan (Kerman—Iran) soil and water and them effect on dental health. In: Gorgin n, Fekrikohbanani m (editors). *Proceedings of the first international water crisis conference*; 2008; Zabol, Iran [In persian].
19. APHA, AWWA, WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. Washington Dc: American Public Health Association, American Water Work Association, Water Environment federation; 1998; D79-83.
20. Lavecchia R, Medici F, Piga L, Rinaldi G, Zuurro A. Fluoride Removal from Water by Adsorption on a High Alumina Content Bauxite. *Chem Eng Trans* 2012;26: 1-6.
21. Gomoro K, Zewge F, Hundhammer B, Megersa N. Fluoride removal by adsorption on thermally treated lateritic soils. *B Chem Soc Ethiopia* 2012;26(3): 361-72.
22. Gulnaz O, Saygideger S, Kusvuran E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *J Hazard Mater* 2005;120(1): 193-200.
23. Malakootian M, Fatehizadeh A, Yousefi N, Ahmadian M, Moosazadeh M. Fluoride removal using Regenerated Spent Bleaching Earth (RSBE) from groundwater: Case study on Kuhbonan water. *Desalination* 2011;277(1): 244-9.
24. Sujana M, Pradhan H, Anand S. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2009;161(1): 120-5.
25. Mohapatra D, Mishra D, Mishra S, Chaudhury GR, Das R. Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *J Colloid Interf Sci* 2004;275(2): 355-9.
26. Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *J Hazard Mater* 2009;164(1): 271-8.

Performance Evaluation of Semnan Active Bauxite Mine (Tash) in the Removal of Fluoride from Drinking Water: Case Study on Kuhbonan Water

Mohammad Malakootian^{1*}, Marzie Javdan², Farnaz Iranmanesh³

1. Environmental Health Engineering Research Center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2. MSc student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3. Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

E-mail: m.malakootian@yahoo.com

Received: 13 Jan 2014 ; Accepted: 14 May 2014

ABSTRACT

Background: Although excess fluoride intake is detrimental for humans, but fluoride shortage may cause health problems. This study aimed on evaluation of removal of fluoride from aqueous solution using province Semnan (Tash) bauxite mine.

Methods: The study was conducted in laboratory scale, from May to October 2013, on both synthetic and real water sample of Kuhbonan city in the Kerman environmental health engineering research center. The adsorbent was made from Bauxite obtained from Tash bauxite mine in Semnan province. Characterization of bauxite was studied by XRD and XRF. Synthetic samples contained fluoride were considered to determine the effect of pH, contact time, adsorbent dose and initial fluoride concentration on the efficiency of fluoride removal. Experiments on real water samples were done based of optimized adsorption condition. The kinetics and isotherm of the adsorption process were evaluated in order to better understanding the adsorption process. Fluoride measurement was carried out by SPADNS method. Data analysis was done by Excel software.

Results: The maximum removal efficiency of fluoride, in synthetic sample, was 68.2% which was obtained at pH=7, contact time of 120 minutes and adsorbent amount of 25g/L. The efficiency for real water sample was 61.67%, in optimized condition. Fluoride adsorption was best fitted with the Langmuir sorption isotherm equation ($R^2=0.991$) and the second order synthetic model ($R^2=0.985$).

Conclusion: Bauxite from Tash mine could be initially applied for fluoride removal from groundwater samples with the efficiency of 61.67% which could be used as a low-cost and effective adsorbent.

Keywords: Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Fluoride, Tash mine Bauxite.