

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

محمد تقی صمدی<sup>۱</sup>، منیره طرلانی آذر<sup>۲</sup>، حلیمه الماسی<sup>۲</sup>، سمانه شانه ساز<sup>۲</sup>، رویا هراتی<sup>۲\*</sup>  
<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۲۰ ؛ 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 مورد نیاز بدن از طریق آب آشامیدنی تأمین می‌گردد. در این مطالعه کارایی خاک رس اصلاح شده 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 به منظور بررسی قابلیت خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی در جذب فلوراید صورت پذیرفته است. فرایند جذب سطحی با تأکید بر اثرات انواع پارامترهای مؤثر از جمله Ph (۷،۱۰، ۴)، مقدار جاذب (۱۰، ۵، ۱g/l)، غلظت اولیه فلوراید (۱۰، ۱۵، ۲۰ mg/l) و زمان تماس (۱۵ تا ۱۲۰ min) استفاده گردید. همچنین برای تعیین ویژگی‌های ساختاری هر دو جاذب از دستگاه پراش اشعه X (XRD) و طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. **یافته‌ها:** نتایج مطالعه نشان داد که کارایی جذب فلوراید با غلظت ۱۰ mg/l، با استفاده از خاک رس اصلاح شده ۹۵/۲٪ و با استفاده از خاک مارن آهکی حدود ۲۸/۷٪ بعد از مدت زمان حدود ۶۰ دقیقه می‌باشد. علاوه بر این مشخص شد که سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم کاذب و داده‌های تعادل هر دو نوع جاذب از ایزوترم لانگموئر تبعیت می‌کند. همچنین ظرفیت جذب خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۴/۴۳ و ۱/۳۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. **نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج آزمایش‌ها، می‌توان اظهار نمود که روش جذب سطحی به کمک خاک رس اصلاح شده به عنوان 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: ۰۹۳۷۶۱۶۸۵۸۱

## مقدمه

فلوئور یکی از عناصر تشکیل دهنده پوسته زمین است که در برخی از مواد معدنی و سنگ‌ها وجود دارد. فلوراید در آب آشامیدنی به دلیل اثرات مفید و مضر آن بر روی سلامت انسان بسیار مورد توجه 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.<sup>۱</sup> آلودگی منابع آب به فلوراید 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 زیستی شود. 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 الکتروشمیایی، 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.<sup>۲-۴</sup> آثار فیزیولوژیکی جذب مازاد فلوراید بر روی بدن انسان به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است.<sup>۵</sup> غلظت‌های بالای فلوراید متابولیسم عناصری مانند کلسیم و پتاسیم را در بدن تحت تأثیر قرار می‌دهد. متداول‌ترین علائم مزمن با فلوراید شامل فلوروزیس دندان 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.<sup>۶،۷</sup> مشکلات فلوراید در جوامع روستایی و شهرهای کوچک و به‌ویژه در کشورهای جهان سوم حادتر است.<sup>۸</sup> سازمان بهداشت عمومی آمریکا حد بهینه غلظت فلوراید را در آب در محدوده  $0.7-1.2 \text{ mg/l}$  بیان کرده و این در حالی است که بر اساس رهنمودهای سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت فلوراید در آب آشامیدنی باید تا  $1.5 \text{ mg/l}$  محدود گردد. بر طبق استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ موسسه استاندارد تحقیقات صنعتی ایران مقدار حد مجاز فلوراید در آب آشامیدنی ایران بایستی بین  $0.5$  تا  $1.5 \text{ mg/l}$  باشد.<sup>۹</sup> با وجود آنکه مقدار فلوراید در حد استاندارد برای جلوگیری از پوسیدگی دندان ضرورت دارد، در برخی از مناطق مقدار فلوراید به قدری زیاد است که باید قبل از مصرف آب، مقدار اضافی آن حذف شود.<sup>۱۰</sup> برای مثال در جنوب کالیفرنیا مقدار فلوراید در آب‌های زیرزمینی بیش از  $5 \text{ mg/l}$  اندازه‌گیری گردیده و در شمال آفریقا مقدار فلوراید در آب‌های زیرزمینی بیش از  $20 \text{ mg/l}$  می‌رسد.<sup>۱</sup> در ایران در مناطقی از بندرعباس و جلفا، استان همدان و کردستان غلظت بالای فلوراید 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، مانند الکتروکواگولاسیون<sup>۱۱</sup> جذب بر آلومینای فعال، زغال استخوان<sup>۱۲</sup> ترسیب شیمیایی<sup>۱۳</sup>، رزین‌های تبادل یونی و فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس<sup>۱۴،۱۵</sup>، الکترودیالیز<sup>۱۶</sup>، نانوفیلتراسیون<sup>۱۷</sup> که هر کدام از این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند و در مقیاس بزرگ از نظر 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

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 سانتی‌گراد خشک گردید.<sup>۱۷</sup> خاک رس اصلاح‌شده موردنظر با اسیدسولفوریک ۴ نرمال در دمای ۹۵ درجه سلسیوس و مدت‌زمان ۲ ساعت با دستگاه هیتر برقی مورد فعال‌سازی قرار گرفت.<sup>۱۸</sup> کلیه مواد شیمیایی مصرف‌شده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

### ویژگی‌های جاذب

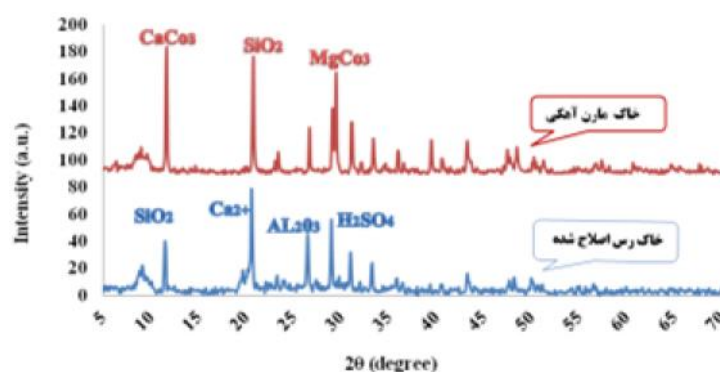
همان‌طور که در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده‌شده است برای تعیین الگوی پراکنش اشعه X مربوط به ساختار کریستالی خاک رس (بتونیت) و خاک مارن آهکی در محدوده زاویه  $5-70^\circ =$  ۲ از دستگاه پراش اشعه X (XRD) و از طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب استفاده گردید.

گسترش بسیاری یافته است. امروزه پژوهشگران به دنبال یافتن جاذب‌های ارزان‌قیمت و در دسترس هستند. مطالعات متعددی در زمینه حذف فلوراید توسط فرایندهای مختلف با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه‌ای بر روی حذف فلوراید با استفاده از خاک‌هایی با قدرت 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.

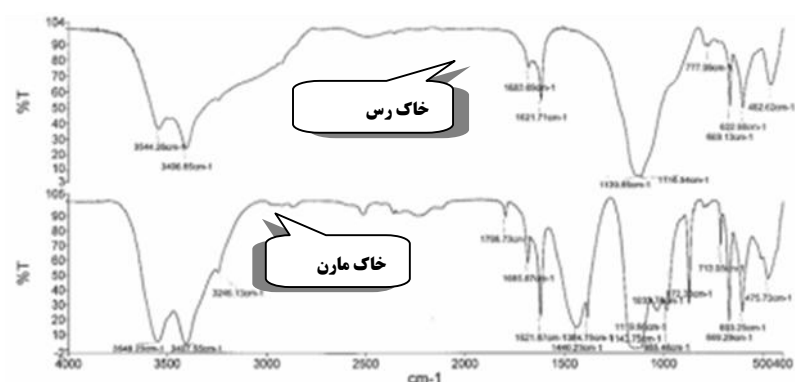
### مواد و روش‌ها

#### آماده‌سازی جاذب و مواد

بعلت وجود معادن خاک رس و خاک مارن آهکی در استان



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



شکل ۲: FTIR مربوط به خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی

## آزمایشات جذب

تمامی آزمایشات جذب در این مطالعه به صورت تجربی - کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته انجام گرفت. برای تهیه محلول استاندارد فلوراید طبق روش کتاب استاندارد متد با حل کردن ۲۲۱ میلی گرم 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 (۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه فلوراید (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ mg/l)، مقدار جاذب (۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰ گرم بر لیتر) و ظرفیت جذب (سیستیک و ایزوترم جذب) مورد بررسی قرار گرفت.

## بررسی نقطه ایزوالکتریک

همچنین  $pH_{zpc}$  جاذب به عنوان یکی از خصوصیات و ویژگی مهم جاذب تلقی می‌گردد که باید تعیین شود. جهت تعیین این ویژگی جاذب از ۶ ارلن که در هر کدام ۳۰ میلی لیتر NaCl ۰/۰۱ مولار ریخته شده است استفاده شد و pH در

محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. سپس ۰/۵ گرم از جاذب مورد مطالعه به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی دستگاه لرزاننده (مدل ۳۰۱ Sigma) با سرعت ۱۴۰ rpm قرار داده شدند. پس از گذشت این مدت زمان، نمونه‌ها را با استفاده از کاغذ صافی واتمن با اندازه منافذ ۰/۴۵ میکرومتر صاف کرده و pH نهایی هر نمونه با pH متر دیجیتالی قرائت شد.<sup>۲۲</sup> جهت تعیین  $pH_{zpc}$ ، مقدار pH اولیه و نهایی را بر روی نمودار رسم کرده و نقطه تلاقی این دو pH به عنوان  $pH_{zpc}$  تعیین گردید.

## یافته‌ها

### تعیین اثر pH و مقدار دوز جاذب بر فرایند جذب فلوراید

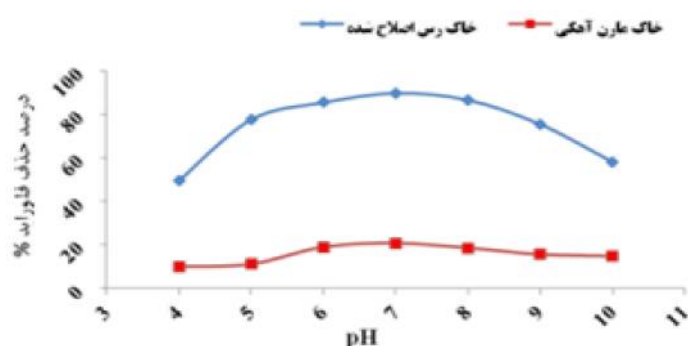
مقدار pH محلول نقش مهمی در انجام فرآیند و میزان ظرفیت جذب داشت. در این مرحله از آزمایشات راندمان حذف فلوراید در pHهای ۴، ۷ و ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نمودار pH بهینه برای هر دو جاذب خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی برابر ۷ به دست آمد. همچنین، همانطور که در نمودار ۲ نشان داده شده است بالاترین راندمان حذف فلوراید برای خاک رس اصلاح شده و خاک

### جذب فلوراید

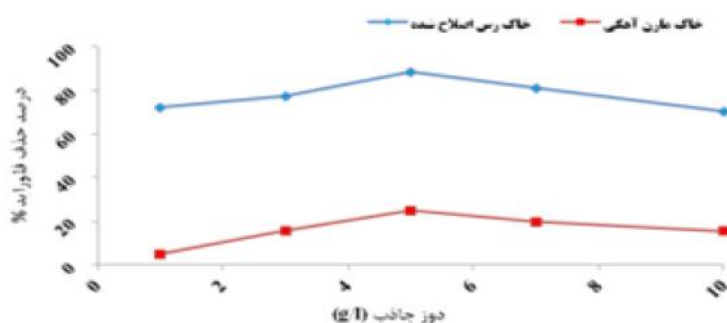
ایزوترم‌های جذب روابط و معادلات ریاضی برای تشریح میزان جذب و حالت تعادل جزء جذب‌شونده بین فاز جامد و سیال هستند. در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم‌ترین مشخصه‌ها برای تخمین عملکرد سیستم‌ها است.

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

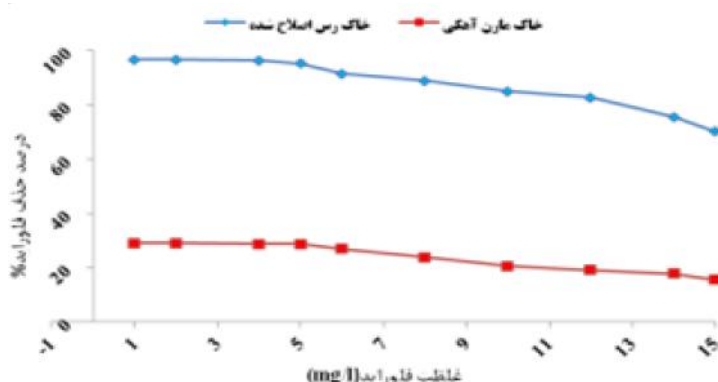


نمودار ۱: تأثیر تغییرات pH در حذف فلوراید بر راندمان حذف (غلظت اولیه فلوراید ۱۰ mg/L و مقدار جاذب ۵ g/L)



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

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



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

$(\text{mg/l}) = V$ ، حجم داخل راکتور (l)،  $w$  = جرم ماده جاذب (g)

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

$C_i$  = غلظت اولیه فلوراید (mg/l)،  $C_e$  = 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 ۴ 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.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad \text{رابطه (۴)}$$

### تعیین اثر غلظت اولیه فلوراید و ایزوترم جذب

برای تعیین غلظت بهینه فلوراید تعداد ۱۰ نمونه با حجم ۲۵۰ ml در غلظت‌های ۱، ۲، ۴، ۵، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴، ۱۶ mg/l 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 به منظور جداسازی جاذب با سرعت ۲۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ شدند. در نهایت غلظت باقیمانده فلوراید توسط دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Vis مدل (HACH/DR5000) قرائت گردید. همان‌طور که در نمودار ۳ نشان داده شده است بیشترین راندمان حذف با غلظت فلوراید ۱۰ mg/l و در پایان زمان ماند ۶۰ دقیقه به مقدار حدود ۹۵/۲٪ برای خاک رس اصلاح شده 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 استفاده شده است.

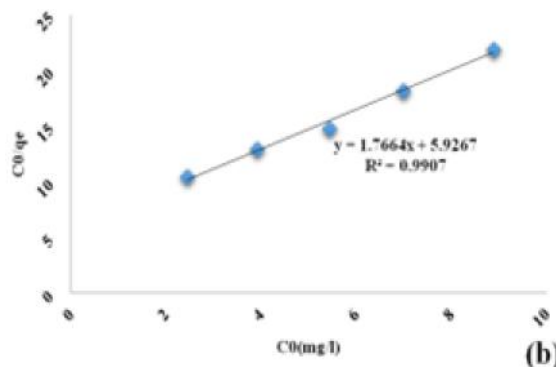
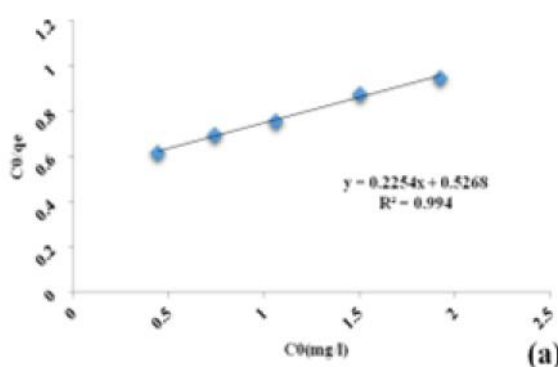
$$q_e = (C_0 - C_e) V / w \quad \text{رابطه (۱)}$$

$q_e$  = 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

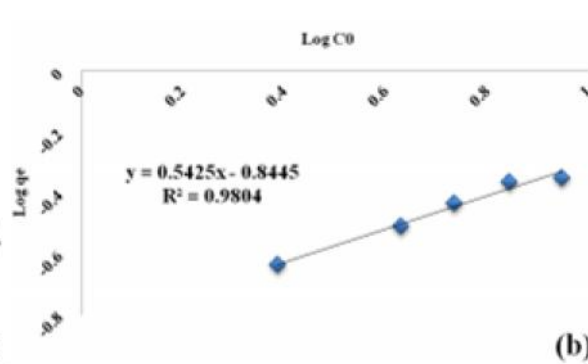
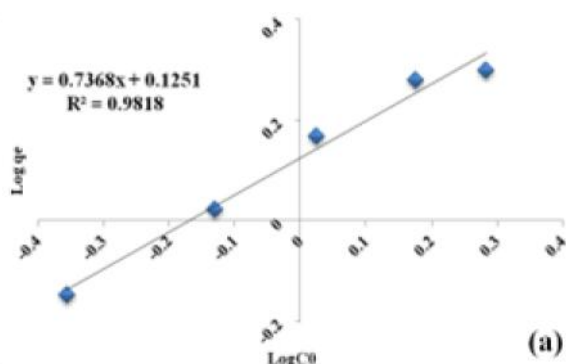
می دهد که فرآیند جذب بررسی شده تطابق بهتری با مدل ایزوترمی لانگموئر دارد و ظرفیت جذب خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۴/۴ و ۱/۳ میلی گرم بر لیتر می باشد.

که در روابط فوق،  $C_e$  و  $q_e$  به ترتیب نشان دهنده غلظت تعادلی در فاز محلول و جامد،  $q_m$  حداکثر ظرفیت جذب،  $b$ ،  $n$  و  $k$  ثابت های مدل می باشند. نمودارهای جذب توسط معادلات لانگموئر و فروندلیخ در نمودار ۴، ۵ و ضرایب و ثابت های هر یک در جدول ۱، ۲ مشخص گردیده است. نتایج نشان



**نمودار ۴:** نتایج بررسی مدل های ایزوترمی لانگموئر خاک رس اصلاح شده (a) و خاک مارن آهکی (b)

(مقدار جاذب: ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه فلوراید: ۱۲-۴ میلی گرم در لیتر، pH=۷)



**نمودار ۵:** نتایج بررسی مدل های ایزوترمی فروندلیخ خاک رس اصلاح شده (a) و خاک مارن آهکی (b)

(مقدار جاذب: ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه فلوراید: ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH=۷)

**جدول ۱:** نتایج حاصل از برازش داده های تعادلی جهت تعیین ایزوترم

مدل ایزوترمی					
لانگموئر خاک مارن آهکی			لانگموئر خاک رس اصلاح شده		
b	$q_m$	$R^2$	b	$q_m$	$R^2$

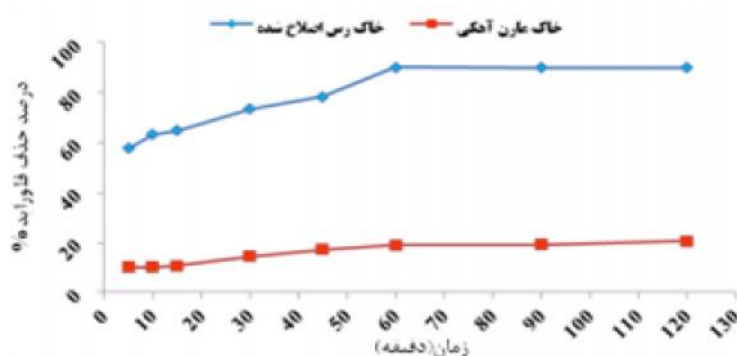
فروندلیخ خاک مارن آهکی			فروندلیخ خاک رس اصلاح شده		
n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>
۳/۳۵	۰/۵۶۶	۰/۹۹۰۷	۰/۴۲	۴/۴۳	۰/۹۹۴
۱/۸۴	۶/۹۹	۰/۹۸۰۴	۱/۳۵	۱/۳۲	۰/۹۸۱۸

### 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، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. برای تعیین زمان تماس بهینه پس از تعیین pH بهینه در غلظت ثابت ۱۰ mg/l و دز جاذب ۵ گرم بر لیتر در فواصل زمانی مورد نظر آزمایشات انجام گرفت. سپس نمونه‌ها جداسازی و آنالیز شدند و ظرفیت جذب با استفاده از معادلات زیر تعیین گردید. با توجه به نتایج نمودار ۶، با افزایش زمان تماس کارایی فرآیند جذب فلوراید به طور چشم‌گیری افزایش

پیدا کرد به طوری که در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش بیشترین مقدار فلوراید حذف شد و در زمان تماس بیش از ۶۰ دقیقه مقدار آن ثابت شده و یا به عبارتی دیگر، فرایند جذب به تعادل رسیده است؛ از این رو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایش‌های انتخاب شد.

در این مطالعه سرعت ثابت جذب فلوراید به وسیله خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی با مدل‌های سینتیکی شبه درجه یک و شبه درجه دو مطابقت داده شد و متناسب‌ترین مدل تعیین گردید. معادلات سینتیکی‌های شبه درجه یک و دو به صورت روابط ۵ و ۶ می‌باشد:



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

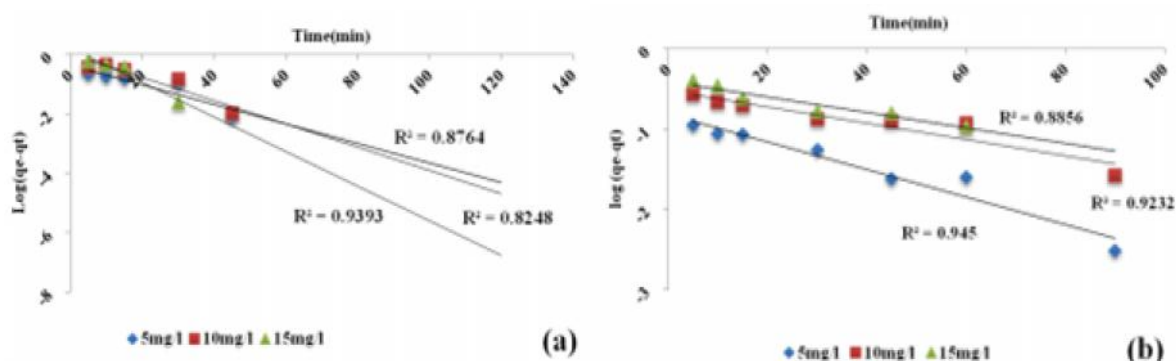
درجه یک و دو می‌باشد. نمودارهای ۷، ۸ نتایج حاصل از تطبیق داده‌ها با مدل‌های سینتیکی فوق و جدول ۲ پارامترها و ضرایب همبستگی مربوط را نشان می‌دهند. همان‌گونه از نتایج استنباط می‌شود واکنش جذب فلوراید توسط خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی از مدل شبه درجه دو تبعیت بیشتری نشان

$$\text{رابطه (۵)} \quad \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_2 t$$

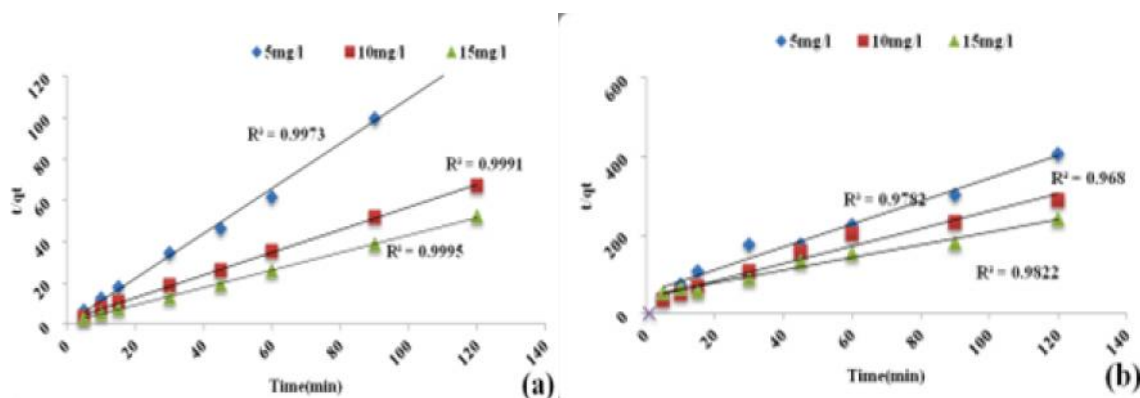
$$\text{رابطه (۶)} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

که در این روابط  $q_e$  غلظت تعادلی فاز جاذب،  $q_t$  غلظت آنتی بیوتیک در لحظه  $t$ ،  $k_2$  و  $k_1$  ثابت سرعت معادلات شبه

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 درجه یک خاک رس اصلاح شده (a)، خاک مارن آهکی (b) (غلظت جاذب: ۵ گرم بر لیتر و pH=۷)



**نمودار ۸:** تطبیق نتایج حاصل با مدل شبه درجه دو خاک رس اصلاح شده (a)، خاک مارن آهکی (b)

(غلظت جاذب: ۵ گرم در لیتر، pH=۷)

**جدول ۲:** نتایج حاصل از برازش داده‌های سینتیکی

مدل سینتیکی شبه درجه دو خاک مارن آهکی			مدل سینتیکی شبه درجه دو خاک رس اصلاح شده			غلظت (mg/L)
$K_2$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$R^2$	
۰/۱۶	۰/۳۴	۰/۹۷۸۲	۱/۸۲	۰/۹۲	۰/۹۹۷۳	۵
۰/۱۴	۰/۴۲	۰/۹۶۸	۰/۱۴	۱/۸۲	۰/۹۹۹۱	۱۰
۰/۰۵۸	۰/۶	۰/۹۸۲۲	۰/۲	۲/۳۵	۰/۹۹۹۵	۱۵

## بحث و نتیجه گیری

تعیین ساختار جاذب مورد استفاده از مهم‌ترین مسائلی است که باید در مطالعات جذب مورد توجه قرار گیرد. نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان می‌دهد که مهم‌ترین اجزای تشکیل دهنده خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی کلسیم، سلیس، منیزیم و سایر ترکیبات (آلومینیم، منگنز) است. بررسی ساختار خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی نشان می‌دهد که قسمت عمده هر دو جاذب از کلسیم تشکیل شده 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 مورد بررسی قرار می‌گیرد. علت این پدیده به ساختار آنیونی فلوراید و  $pH_{zpc}$  جاذب ارتباط دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد در pH معادل  $pH_{zpc}$  بارهای الکتریکی موجود بر سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین‌تر از  $pH_{zpc}$  بارهای الکتریکی غالب به صورت منفی و مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی و کاتیونی آلاینده مورد نظر، راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج این مطالعه که  $pH_{zpc}$  خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی به ترتیب ۹ و 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 هیدروکسید در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل اینکه فلوراید ماهیت آنیونی دارد تصور بر آن است که به دلیل هم‌بار بودن، راندمان حذف کاهش یابد که در واقع همین‌طور هم هست و در pH برابر ۱۰ راندمان کاهش می‌یابد. علت این امر ماهیت آنیونی فلوراید و تجمع 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 افزایش پیدا می‌کند.<sup>۲۰-۲۳</sup> همان‌طور که در نمودار ۶ نشان داده شده است بیشترین میزان جذب فلوراید توسط خاک رس اصلاح شده با اسیدسولفوریک ۴ نرمال و خاک مارن آهکی در pH بهینه ۷ و در پایان ۶۰ دقیقه از واکنش به ترتیب ۸۶ و ۲۰/۶٪ می‌باشد؛ و در زمان تماس بعد از ۶۰ دقیقه مقدار آن ثابت شده و یا به عبارتی دیگر، فرایند جذب به تعادل رسیده است؛ از این رو زمان ۶۰ دقیقه به عنوان 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 به ترتیب با راندمان ۶۵/۳ و ۱۴/۸٪ برای خاک رس اصلاح شده و خاک مارن آهکی می‌گردد. رضایی کلانتری و همکاران در مطالعه‌ای کارایی باگاس و باگاس اصلاح شده 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 ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه برای هر سه جاذب حاصل شد. بیشترین بازده حذف فلوراید در شرایط بهینه برای باگاس اصلاح شده حدود ۹۱ درصد به دست آمد.<sup>۱۹</sup> 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 غیراَشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می‌باشد. افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در سیستم است اما کاهش میزان آلاینده جذب شده 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

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 انجام شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که خاک رس اصلاح‌شده در زمان واکنش ۶۰ 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.

مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل‌جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جاذب 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 می‌باشد. بر همین اساس تعیین دوز بهینه به‌منظور جلوگیری از هدر رفت ناخواسته جاذب بسیار مهم است.<sup>۲۴</sup> تعیین تأثیر غلظت اولیه آلاینده ورودی به سیستم‌های جذب یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که در غلظت اولیه فلوراید ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر میزان جذب بالاترین مقدار ممکن در بین غلظت‌های مورد مطالعه است اما در غلظت‌های بالاتر راندمان

### منابع

- Tor A. Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*. 2006;201(1):267-76.
- 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.
- 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.
- Shen F, Chen X, Gao P, Chen G. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chem. Eng. Sci*. 2003;58(3):987-93.
- 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.
- Mekonen A, Kumar P., Kumar A. Integrated biological and physicochemical treatment process for nitrate and fluoride removal. *Water Res*. 2001;35(13): 3127-3136
- Amor Z, Bariou B, Mameri N, Taky M, Nicolas S, Elmidaoui A. Fluoride removal from brackish water by electro dialysis. *Desalination*. 2001;133(3):215-23.
- 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.
- Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd Ed., Vol. 1 (Recommendations), World Health Organization, Geneva 2008.
- 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.
- 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.
- 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.
- Arora M, Maheshwari R, Jain S, Gupta A. Use of membrane technology for potable water production. *Desalination*. 2004; 170(2):105-12.
- 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.
- Meenakshi, R.C.M. (2006). "Fluoride in drinking water and its removal." *J. Hazard. Mater*. 137, 456-463.
- 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*.

- 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 electro dialysis. *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.

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

Mohammad Taghi Samadi<sup>1</sup>, Monire Tarlani Azar<sup>2</sup>, Halime Almasi<sup>2</sup>,  
Samane Shanesaz<sup>2</sup>, Roya Harati<sup>2\*</sup>

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 aqueous 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) and contact 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, equilibrium data were best fitted onto Langmuir 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