

فلوراید زدایی از آب آشامیدنی با ستون جذب بستر ثابت با استفاده از جاذب ارزان قیمت بوکسیت

حسن پهلوانزاده*⁺، حمیدرضا زارع‌نژاد اشکذری

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، دانشکده تحصیلات تکمیلی

چکیده: فلوراید یک ماده معدنی اصلی در آب های طبیعی است که افزایش مقدار آن در آب نوعی آلودگی به شمار می آید و به عوارض بسیاری برای سلامتی انسان منجر می شود. در این پژوهش از فرایند جذب سطحی در حالت پیوسته با جاذب بوکسیت برای جداسازی فلوراید از آب استفاده شد و نمودار غلظت تعادلی نسبت به زمان رسم شد. با کاربرد این نمودار، زمان شکست در حالت پیوسته و داده های بهینه جذب به دست آمد. نتیجه ها، بیانگر جذب فلوراید با بوکسیت در حالت پیوسته از هر دو مدل لانگمویر و فرندلیچ می باشد. ولی با مدل لانگمویر دارای تطابق بیشتری است. نتیجه های پژوهش، بوکسیت را یک جاذب مؤثر فلوراید با قابلیت کارایی در صنایع گوناگون پیشنهاد می دهد.

واژه های کلیدی: فلوراید، تصفیه آب، جذب سطحی پیوسته، ستون بستر ثابت.

KEY WORDS: Fluoride, Water treatment, Continuous adsorption, Fixed bed column.

مقدمه

فلوراید، سرعت جریان آب، pH و یون بی کربنات در آب و غیره می باشد [۱ - ۳]. سازمان بهداشت جهانی در سال ۱۹۹۶ میلادی ۱/۵mg/L (میلی گرم بر لیتر) را به عنوان میزان استاندارد فلوراید در آب آشامیدنی بیان کرده است. اما شرایط اقلیمی، میزان آب مصرفی، رژیم غذایی و دیگر عامل ها در میزان استاندارد فلوراید مؤثر است [۴ - ۶]. روش گسترده تصفیه آب فرایند جذب سطحی است. جمه^(۱) و همکاران خاکستر سبک زباله سوز^(۲)، استخوان نیم سوز، گل سرخ، بنتونیت، آلومینیوم فعال، زاج، آهک و غیره را به عنوان جاذب های ارزان قیمت نام برده اند [۷]. میرا مؤنتز^(۳) و همکاران اقدام به جداسازی آرسنیک و فلوراید از آب با استفاده از یک آلوم و

فلوراید یک ماده معدنی اصلی در آب طبیعی است که غلظت آن وابسته به نوع منبع آب به صورت چشمگیری تفاوت پیدا می کند. سالیان متمادی افراد بر این تصور بودند که آب زیرزمینی منابع سالم و حفاظت شده ای برای نوشیدن در مناطق روستایی و همچنین شهرهای در حال توسعه می باشد، که دلیل آن تمرکز اصلی بر میزان باکتری موجود در آب آشامیدنی و بی توجهی به خطرهای آلودگی شیمیایی به ویژه بالا رفتن میزان فلوراید و وجود آرسنیک و نیترات در آب های زیرزمینی است [۱]. آب آشامیدنی اصلی ترین عامل انتقال فلوراید به بدن است. میزان فلوراید در آب های زیرزمینی وابسته به پارامترهای انحلال پذیری

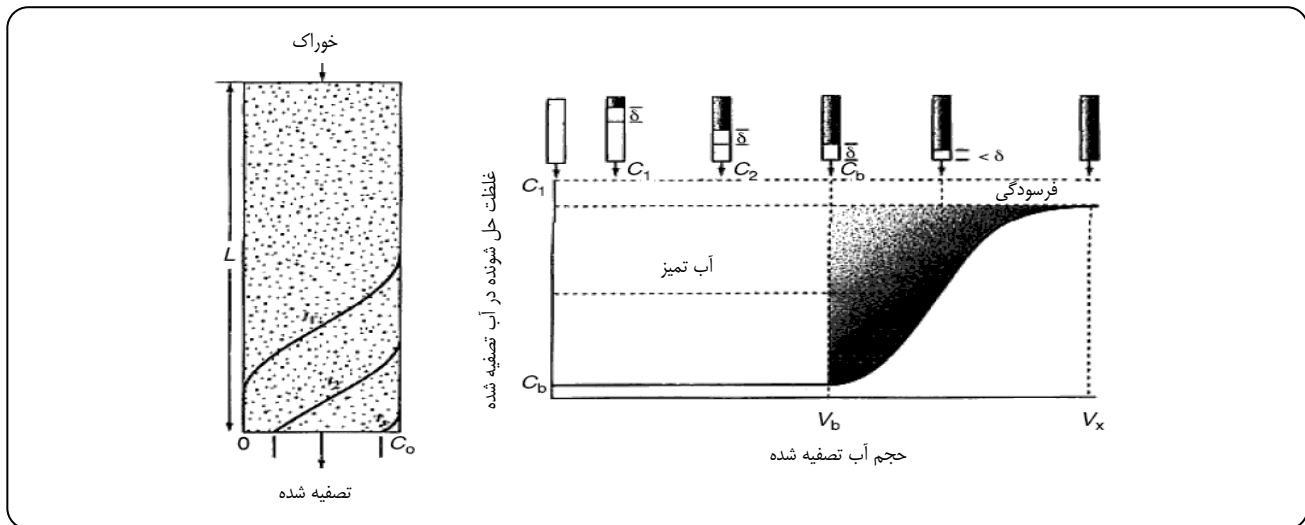
*عقد دار مکاتبات

+E-mail: pahlavzh@modares.ac.ir

(۱) Jamod

(۳) Miromotes

(۲) Flay Ash



شکل ۱- منحنی پیشروی جذب و تأثیر نسبت حاصل حجم آب تصفیه شده بر شکل منحنی پیشروی.

قرار می‌گیرد بنابراین تفاوت غلظتی لازم بین جاذب سطحی و ماده جذب شده برای جذب فراهم می‌شود. اگرچه روش‌های زیادی برای طراحی ستون جذب وجود دارند، اما یک روش کلی کاربردی در طراحی ستون‌های جذب، مدل طول بستر و زمان شکست^(۹) می‌باشد. نظریه سامانه‌های جذب بستر ثابت براساس رسم منحنی پیشروی جذب و سرعت سیال در طول بستر استوار است. منحنی پیشروی جذب و تأثیر نسبت حجم آب تصفیه شده در شکل شماره ۱ نشان داده شده است.

شکل شماره ۱ نشانگر آن است که غلظت‌های ماده جذب شده موجود بر منحنی S شکل در منطقه جذب به صورت جانبی به صفر می‌رسد و غلظت ورودی C_0 ، غلظت نهایی C_b براساس حجم آب تصفیه شده با یک مقدار اطمینان انتخاب می‌شود [۱۸ - ۱۴].

بخش تجربی

در این پژوهش روش کار جذب سطحی برای حذف فلوراید بررسی شد و از بوکسیت به عنوان ماده جاذب استفاده شد. آزمایش‌ها به دو صورت ناپیوسته انجام شد. بوکسیت از معدن جاجرم

پلیمر افای پی^(۱) کردند [۸]. مهنتی^(۲) در فلوراید زدایی از مواد هیبریدی استفاده کرده است [۹]. جورفی^(۳) و همکاران به بررسی فلوراید زدایی با باگاس به عنوان یک جاذب ارزان قیمت پرداخته‌اند و فلوراید را تا ۹۰٪ از محلول جدا کردند [۱۰]. یانگ کو^(۴) و همکاران برای فلورایدزدایی، از آلومین فعال در حضور سولفات استفاده نموده و فرایند جذب را در pHهای ۵ تا ۷ بررسی نمودند [۱۱]. همچنین نیگایسی^(۵) و همکاران و فینک^(۶) کارایی این ماده را در فلوراید زدایی بررسی نمودند [۱۲، ۱۳]. بوکسیت به علت دسترسی آسان به این ماده و ظرفیت جذب بالا در حذف مواد معدنی بهره‌بردار می‌شود. یاهای آلشبی^(۷) و همکاران بوکسیت را در حذف آرسنیک مطالعه نمودند [۱۱]. سجدیو^(۸) و همکاران از بوکسیت برای حذف فلوراید آب‌های زیر زمینی مناطق روستایی استفاده کردند و بوکسیت را ماده مناسب با ظرفیت جذب بسیار بالا برای حذف فلوراید مشخص کردند [۱۲]. جذب سطحی ناپیوسته به طور معمول در ظرفیت‌های کم سیال کاربرد دارد. با توجه به این محدودیت، استفاده از سامانه‌های بستر ثابت نسبت به روش جذب سطح ناپیوسته برتری دارد. در بستر ثابت، ماده جذب شده به طور پیوسته در تماس با مقدار مشخص جاذب سطحی تازه

(۱) Polymeric anionic flocculent

(۲) Mohanty

(۳) Jorfi

(۴) Yong Ku

(۵) Nigussie

(۶) Fink

(۷) Yahay Alshabi

(۸) Sajidu

(۹) Bed depth service time

q_e میزان و مقدار جذب سطحی جسم حل شده در هر واحد وزنی ماده است (mg/g)، q_m ظرفیت جذب بیشینه (mg/g) است، B ثابت لانگمویر است و C_e غلظت حل شده توازنی و تعادلی است.

منحنی پیشروی

محاسبه زمان پیشروی نقش مهمی در کاربرد و طراحی صنعتی سامانه جذب بازی می‌کند. موقعیت کلی منحنی پیشروی در طول محور حجمی به غلظت نهایی، شدت جریان، ارتفاع بستر ستون و به ظرفیت ستون بستگی دارد. در یک سامانه جذب بستر ثابت، ابتدا جاذب سطحی واقع در مرز فاز مایع و جامد اشباع می‌شود. در واقع در آن نقطه میزان جذب بیشینه صورت می‌گیرد. این منطقه جذب با گذشت زمان حرکت می‌کند و سپس به خروجی بستر نزدیک می‌شود منحنی‌ای از غلظت خروجی به صورت تابعی از زمان و یا حجم خروجی آب تصفیه شده، به عنوان منحنی پیشروی رسم شد (شماره ۱). ویژگی‌های منحنی پیشروی به شدت‌های جریان ورودی، غلظت و ویژگی‌های دیگر چون قطر ستون و طول و ارتفاع بستر بستگی دارد. منطقه زیر منحنی پیشروی مقدار کل جذب فلوراید، برای غلظت برگشتی فرض شده را بیان می‌کند. میزان حذف یون‌های فلوراید از جریان می‌تواند از نسبت غلظت فلوراید جذب شده به غلظت یون فلوراید ورودی به ستون مشخص شود. تیزی و تندی منحنی نشانگر ایزوترم تعادلی خطی و یا غیرخطی و میزان جذب سطحی به غلظت ورودی را در آن مرحله است و قسمت فعال جاذب را در عملیات کنترل می‌کند.

نتیجه‌ها و بحث

منحنی‌های پیشروی به صورت شکل S دیده می‌شود و زمان در نقطه شکست با دیدن افزایش غلظت ماده جذب شده در سیال خروجی، افزایش جریان و کاهش عمق بستر کاهش می‌یابد.

تأثیر جذب از شدت جریان

شکل شماره ۳ منحنی پیشروی به دست آمده از نتیجه‌های آزمایش‌ها با در نظر گرفتن شدت جریان ۵، ۸ و ۱۲ میلی لیتر با هدف دیدن تأثیر شدت جریان بر زمان شکست در غلظت اولیه‌ی فلوراید ۶، ۴ و ۲ میلی گرم برلیتر و $pH = 6$ ، مقدار جاذب سطحی ۱۰۰ میلی گرم در دمای 1 ± 29 سانتی گراد را نشان می‌دهد.

شرکت آلومینای ایران به کار برده شد. تمام واکنشگرها، شناساگرها، از دسته GR و محلول تولیدی Merck بودند، محلول استاندارد فلوراید با حل کردن ۲۲۱ mg سدیم فلوراید بی آب در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر در یک نمونه کلی آماده شد. آزمایش با کاربرد محلول با غلظت ۰/۱ میلی گرم فلوراید در ۱ میلی لیتر محلول انجام شد و محلول استاندارد فلوراید در بازه غلظتی لازم به وسیله حلال مناسب آب مقطر آماده شد. آزمایش‌های بسیاری در شدت‌های جریان گوناگون و غلظت‌های اولیه مختلف با مقدارهای جاذب گوناگون انجام شد تا بدین ترتیب تغییر در ظرفیت جذب سطحی F^- بررسی شود. نمونه‌های گوناگون محلول تصفیه شده در فاصله زمانی ثابت، نمونه‌گیری شدند و برای تعیین غلظت F^- آزمایش شدند. نمودار غلظت تعادلی بر غلظت اولیه، نسبت به زمان رسم شد. نتیجه‌های این نمودار بیانگر زمان شکست مناسب در طول عملیات جذب پیوسته در ستون است. ستون شیشه‌ای مورد کاربرد دارای اندازه‌هایی به قطر ۲۵ میلی متر و طول ۱۵۰ میلی‌متر بود. از بخش بالا، ستون شیشه‌ای بدون در پوش بود و بخش زیرین ستون با ارتفاع ۲ میلی متر از پنبه اشباع شد تا مواد جاذب حفظ شود. جاذب سطحی با وزن مشخص در ستون ریخته شد و پیوسته، تحت فشار قرار گرفت تا بدین ترتیب بستر یکپارچه و فشرده‌ای به دست آید. پیش از تزریق حلال مورد تصفیه به ستون، با عبور آب مقطر به مدت ۵ دقیقه از داخل سامانه جاذب سطحی مرطوب شد. ستون شیشه‌ای با به کارگیری پایه‌ی چوبی ثابت و لوله خروجی به یک بشر متصل شد با این هدف که غلظت فلوراید در فاصله‌های تعیین شده اندازه‌گیری شود. سیال ورودی توسط یک بورت به داخل لوله آزمایشگاهی تزریق شد. با انجام آزمایش‌ها نتیجه‌ها برای تعیین تأثیر پارامتر بر زمان پیشروی بررسی شد.

ایزوترم‌های معادله فرندلیچ و لانگمویر

معادله ایزوترم فرندلیچ به صورت زیر است:

$$\log(q_e) = \log K_f + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

در آن K_f و n ثابت‌های فرندلیچ مربوط به ظرفیت جذب سطحی و شدت جذب باشند، q_e فلوراید جذب شده در تعادل در هر واحد توده‌ای از مواد جذب شده (mg/g) می‌باشد.

معادله لانگمویر به شکل زیر می‌باشد:

$$a_e = q_m \frac{BC_e}{1 + BC_e}$$

جدول ۱- تأثیر غلظت ورودی بر زمان شکست.

شدت جریان (mL/min)	زمان شکست (h)		
	غلظت یون فلوراید ورودی ۶ mg/L	غلظت یون فلوراید ورودی ۴ mg/L	غلظت یون فلوراید ورودی ۲mg/L
۵	۹	۱۰	۱۱
۸	۶	۷	۸
۱۲	۴	۵	۷

جدول شماره ۱ نشان‌دهنده‌ی زمان شکست است. با افزایش شدت جریان زمان شکست کاهش می‌یابد.

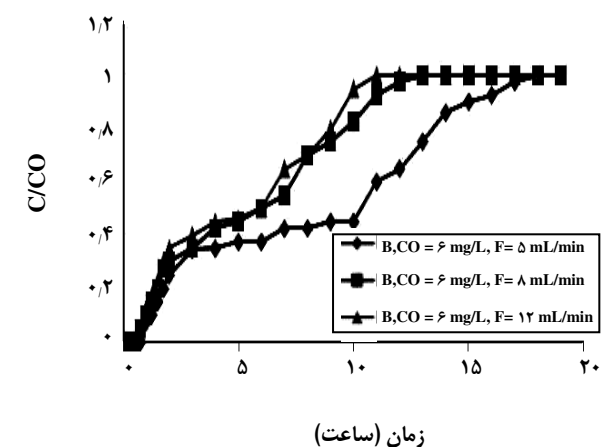
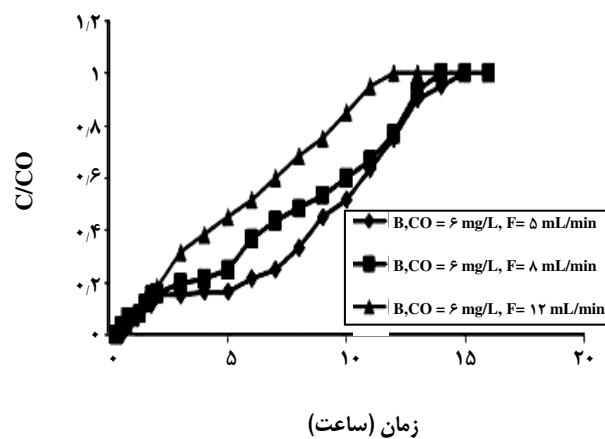
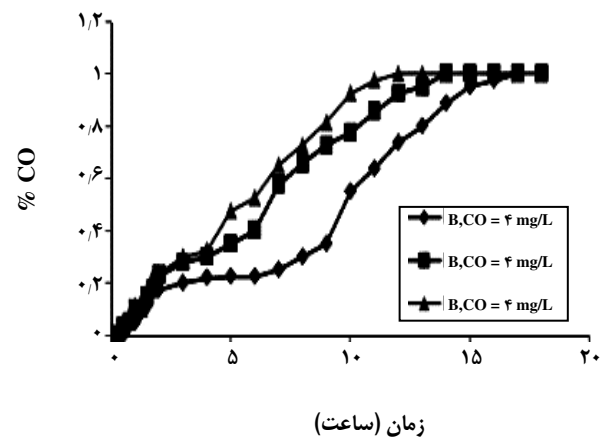
تأثیر جذب از غلظت اولیه محلول

شکل شماره ۳ تأثیر غلظت اولیه محلول بر زمان شکست در غلظت‌های اولیه‌ی ۲ و ۴ و ۶ میلی‌گرم بر لیتر و جریان ورودی ۵ و ۸ و ۱۲ و pH = ۶ مقدار جاذب سطحی ۱۰۰ میلی‌گرم در دمای 29 ± 1 سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. جدول شماره ۲ نشان‌دهنده زمان شکست می‌باشد.

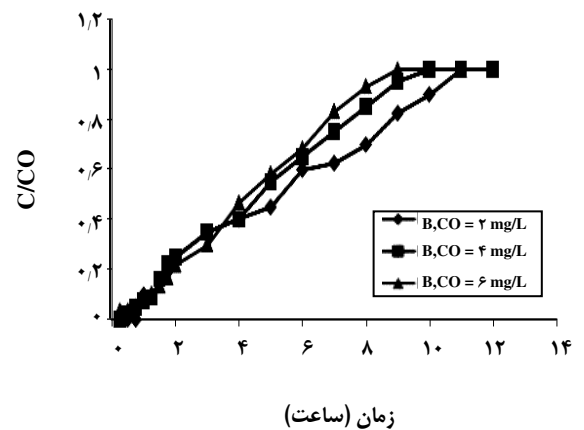
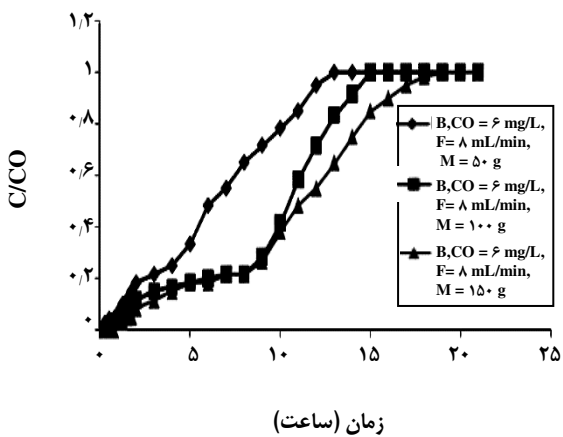
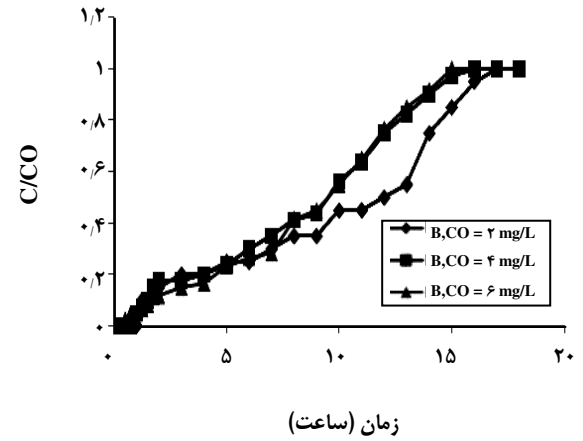
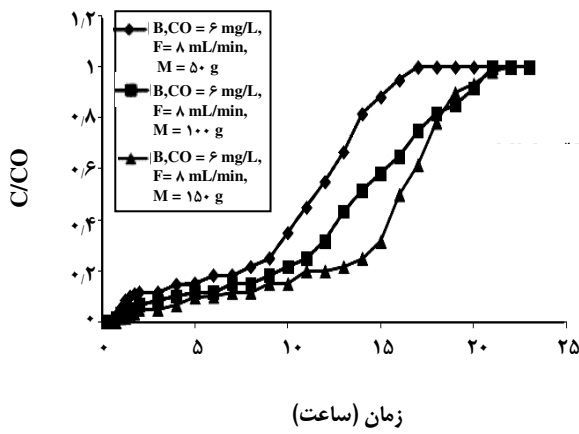
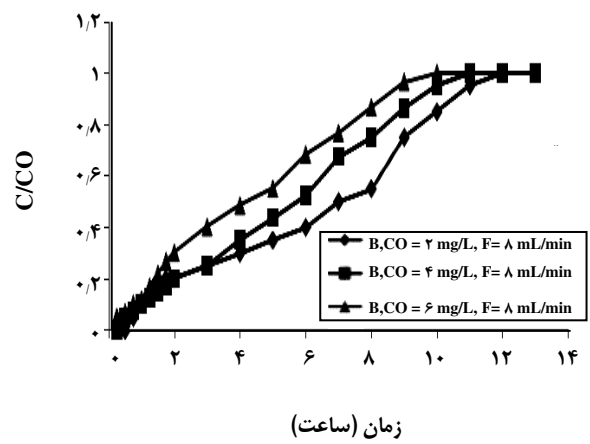
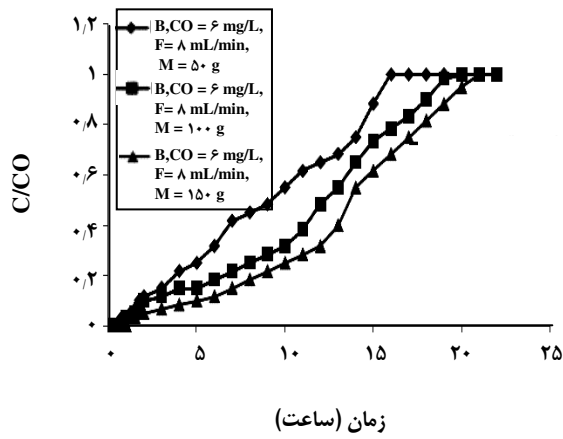
تأثیر جذب از مقدار وزنی جاذب

شکل شماره ۴ تأثیر مقدار وزنی بر زمان شکست در غلظت اولیه‌ی ۶ میلی‌گرم بر لیتر و جریان ورودی ۵ و ۸ و ۱۲ و pH = ۶ برای مقدارهای جاذب سطحی ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در دمای 29 ± 1 سلسیوس را نشان می‌دهد. جدول ۳ بیانگر زمان شکست است.

با افزایش مقدار وزنی، افزایش زمان شکست دیده شد. منحنی‌های جذب فلوراید از محلول رقیق با استفاده از بوکسیت، تأثیرهای متقابل ظرفیت‌ها و میزان جذب را نشان داد و وابستگی شکلی منحنی‌های پیشروی بر پارامترهای تجربی و آزمایشی شرح داده شد. با افزایش سرعت جریان، جذب سریعتر شد و کاهش غلظت یون جذب شده را نشان داد. با توجه به افزایش در غلظت اولیه یون‌های فلوراید در جریان ورودی، کاهش زمان شکست دیده شد با این معنا که بستر جاذب زودتر به فرسودگی رسیده است و به دلیل افزایش در میزان جاذب، زمان شکست افزایش یافت بنابراین افزایش ظرفیت ستون و درصد اشباع دیده شد.



شکل ۲- منحنی پیشروی به دست آمده از نتیجه‌های آزمایش‌ها برای شدت جریان ۵، ۸ و ۱۲ میلی‌لیتر.



نمودار ۴- تاثیر مقدار وزنی جاذب بر زمان شکست برای مقادیرهای جاذب سطحی ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم، غلظت اولیه ی ۶ میلی گرم بر لیتر و جریان ورودی ۵ و ۸ و ۱۲.

نمودار ۳- منحنی پیشروی به دست آمده از نتیجه های آزمایش ها برای غلظت های اولیه ی ۲ و ۴ و ۶ میلی گرم بر لیتر.

جدول ۲- شدت جریان اولیه فلوراید بر حسب زمان شکست.

غلظت یون فلوراید ورودی، mg/L	زمان شکست، h		
	شدت جریان = ۵ mL/min	شدت جریان = ۸ mL/min	شدت جریان = ۱۲ mL/min
۱۴	۲	۹	۶
۱۰	۴	۷	۵
۸	۶	۶	۴

جدول ۳- تاثیر مقدار جاذب بر حسب زمان شکست.

مقدار جاذب، g	زمان شکست، h		
	شدت جریان = ۵ mL/min	شدت جریان = ۸ mL/min	شدت جریان = ۱۲ mL/min
۵۰	۹	۶	۵
۱۰۰	۱۲	۱۲	۹
۱۵۰	۱۴	۱۳	۱۰

جدول ۵- ثابت‌های معادله لانگمویر.

معادله لانگمویر	ثابت‌های لانگمویر		
	B(L/mg)	q _m	R ^۲
Y=3.288 x+0.405	۰/۱۲۳	۲/۴۶۹	۰/۹۸۲

جدول ۴- ثابت‌های معادله فرنلیچ.

معادله فرنلیچ	ثابت‌های فرنلیچ		
	K _f	1/n	R ^۲
Y=1.001x-0.532	۰/۲۹۳	۱/۰۰۱	۰/۹۷۱

که بوکسیت خام برای کاهش غلظت فلوراید، برای تصفیه آب در مناطقی که فلوراید بالا دارد، دارای اهمیت است. کاربرد بوکسیت به‌عنوان واسط حذف فلوراید، به دلیل کاهش هزینه فلوراید زدایی و منبع طبیعی قابل دسترس در تمام مناطق کشور امیدوار کننده است.

ایزوترم‌های معادله فرنلیچ و معادله لانگمویر

جدول ۴ ثابت‌های معادله فرنلیچ را نشان می‌دهد. در جدول ۵ ثابت‌های معادله لانگمویر محاسبه شده آورده شده است. اطلاعات جذب، بر اساس ایزوترم‌های لانگمویر و فرنلیچ مقایسه شدند. همان‌گونه که در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شد، داده‌ها بیشتر با مدل لانگمویر تطابق دارند. همچنین مقدار و ارزش R_L ۰/۶۱۸، جذب مطلوب فلوراید بر جاذب را نشان می‌دهد. اما نتیجه‌ها دلیل بر تناسب دو مدل است.

نتیجه‌گیری

نتیجه مهم این پژوهش آن است که کاربرد بوکسیت برای حذف فلوراید، در گستره‌ی وسیعی از غلظت‌های فلوراید حتی در غلظت‌های بالا امکان‌پذیر است. این مهم نشان می‌دهد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۱/۲

مراجع

- [1] WHO, "Guidelines for Drinking-Water Quality", Volume 3. Surveillance and Control of Community Supplies. 2nd Edition. World Health Organization, Geneva (1997).
- [2] WHO, "Guidelines for Drinking-Water Quality". Volume 3. Addendum. Surveillance and Control of Community Supplies. 2nd Edition. World Health Organization, Geneva (1985).
- [3] Handa B.K., Geochemistry and Genesis of Fluoride-Containing Groundwaters in India, *Groundwater*, **13**, p. 275 (1975).
- [4] Fomon S.J., Ekstrand J., Ziegler E.E., Fluoride Intake and Prevalence of Dental Fluorosis: Trends in Fluoride Intake with Special Attention to Infants, *Journal of Public Health Dentistry*, **60**, p. 131 (2000).
- [5] Kumaran P., Bhargava G.N., Bhakuni T.S., Fluorides in Groundwater and Endemic Fluorosis in Raajasthan, *Indian Journal of Environmental Health*, **13**, p. 316 (1975).
- [6] Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L., Magara Y., Fluoride in Drinking Water World Health Organization, *Indian Journal of Environmental Health*, p. 54 (2006).
- [7] Jamode A.V., Sapkal V.S., Jamode V.S., Defluoridation of Water Using Inexpensive Adsorbents, *J. Indian Inst. Sci.*, **84**, p. 163 (2004).
- [8] Piñón-Miramontes M., Bautista-Margulis R.G., Pérez-Hernández Chihuahua A., "Removal Of Arsenic and Fluoride From Drinking Water with Cake Alum and a Polymeric Anionic Flocculent", *Fluoride*, **36**(2), p. 122 (2003).
- [9] Mohanty A., "Development of A Hybrid Material for the Removal of Fluoride From Water", A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment for the Degree of Master of Science in Chemistry, The Academic Autonomy National Institute Of Technology, Rourkela (2003).
- [10] Jorfi S., Rezaei Kalantary R., Mohseni Bandpi A., Jaafarzadeh N., Esrafil A. 2, Alaei L., Fluoride Removal from Water by Adsorption Using Bagasse, Modified Bagasse and Chitosan, *Iran. J. Health & Environ.*, **4** (1) (2011).
- [11] Yong K., Hweimei C., The Adsorption of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Activated Alumina, *Water, Air, Soil Pollution*, **49**, p. 51 (2001).
- [12] Sajidu S.M.I., Masamba W.R.L., Thole B.3, Mwatseteza J.F., Groundwater Fluoride Levels in Villages of Southern Malawi and Removal Studies Using Bauxite, *International Journal of Physical Sciences*, **3** (1), p. 001 (2001).
- [14] Cao J., Bai X., Zhao Y., Zhou D., Fang S., Jia M., Wu J., Brick Tea Consumption as the Cause of Dental Fluorosis Among Children from Mongol, Kazak and Yugu populations in China. *Food and Chemical Toxicology*, **35**(8), p. 827 (1971).
- [15] Fan X., Parker D.J., Smith M.D., Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials, *Water Research*, **37**, p. 4929 (2003).
- [16] Subhashini Ghorai, Pant K.K., Equilibrium, Kinetics and Breakthrough Studies for Adsorption of Fluoride on Activated Alumina. *Journal of Environ, Science and Engg*, **130**(12), p. 231 (2004).

- [17] Mitali Sarkar, Aparna Banerjee, Partha Pratim Pramanick, Asit Ranjan Sarkar, Design and Operation of Fixed Bed Laterite Column for the Removal of Fluoride from Water, *Chemical Engineering Journal*, **131**, p. 329 (2007).
- [18] Subhashini Ghorai, Pant K.K., Investigations on the Column Performance of Fluoride Adsorption by Activated Alumina in a Fixed-Bed, *Chemical Engineering Journal*, **98**, p. 165 (2004).