

## Research Paper

# Evaluation of Active Bauxite Mine (Tash) in the Removal of Fluoride From Drinking Water: A Case Study on Kuhbonan Water

Mohammad Malakootian<sup>1,2</sup>, Marzie Javdan<sup>3</sup>, Farnaz Iranmanesh<sup>4</sup>, \*Kamyar Yaghmaeian<sup>5</sup>

1. Professor, Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
2. Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
3. MSc., Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
4. PhD, Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
5. Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

**Citation:** Malakootian M, Javdan M, Iranmanesh F, Yaghmaeian K. [Evaluation of Active Bauxite Mine (Tash) in the Removal of Fluoride From Drinking Water: A Case Study on Kuhbonan Water (Persian)]. 2016; 23(3):540-549. <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303540>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303540>

Received: 02 Mar. 2016

Accepted: 15 Jun. 2016

## ABSTRACT

**Background** Intake of high concentration of fluoride causes health problems in human. Therefore, finding a way for removing excessive fluoride from water is among the most important tasks in water supply projects. How to remove excess fluoride from water is the objective of this project, and as a case study, it was carried out with the aim of investigating the efficiency of bauxite ore in Tash mine in removing fluoride.

**Materials & Methods** The study was performed in a laboratory scale on a synthetic sample collected from the water of Kuhbonan region in the Environmental Health Research Center of Kerman. The adsorbent was prepared from bauxite of Tash mine in Semnan Province. Bauxite analysis was carried out by X-ray fluorescence and diffraction spectrometry methods. The effects of such parameters such as pH, contact time, the adsorbent amount, and different fluoride concentrations on the removal process were investigated. The experiments were performed on real water sample under optimal conditions. To better understand the adsorption process, kinetics and isotherm of the adsorption were investigated, too. The level of fluoride was determined by SPADNS method. For data analysis, Excel software was used.

**Results** The maximum obtained fluoride removal efficiency was 68.20% in a synthetic sample, at pH=7, contact time of 120 minutes, by using 25 g/L bauxite. This level was obtained 45.84% in the real sample under optimal conditions. Adsorption of fluoride followed Langmuir adsorption isotherm equation with a correlation coefficient of 0.991 and second-order model with a correlation coefficient of 0.985.

**Conclusion** Without preliminary preparation, the bauxite of Tash mine can be used as an inexpensive and effective adsorbent for removing fluoride from groundwater with low concentrations of fluoride.

### Key words:

Adsorption isotherm, Adsorption kinetic, Removal of fluoride, Tash bauxite mine

### \* Corresponding Author:

Kamyar Yaghmaeian, PhD

Address: Department of Environmental Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 88954914

E-mail: k\_yaghmaeian@yahoo.com

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

محمد ملکوتیان<sup>۱\*</sup>، مرضیه جاودان<sup>۲</sup>، فرناز ایران منش<sup>۳</sup>، کامیار یغماییان<sup>۴</sup>

- ۱- استاده، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.
- ۲- استاده، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.
- ۳- کارشناس ارشد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.
- ۴- دکتر، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران.
- ۵- استاده، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۲ اسفند ۱۳۹۴  
تاریخ پذیرش: ۲۶ خرداد ۱۳۹۵

**اهداف:** دریافت مقادیر بالای فلوراید باعث مشکلات بهداشتی در سلامت انسان می‌شود؛ بنابراین یافتن راهی برای حذف فلوراید مازاد از اهداف مهم پروژه‌های تأمین آب است. این مطالعه با هدف بررسی کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش در حذف فلوراید انجام گرفت.

**مواد و روش‌ها:** مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی روی نمونه سنتتیک و آب منطقه کوهبنان در مرکز تحقیقات بهداشت محیط کرمان انجام و جذب از بوکسیت معدن تاش در استان سمنان تهیه شد. تحلیل بوکسیت با روش طیف‌سنجی فلورورسانس اشعه ایکس و طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس انجام گرفت و تأثیر متغیرهای pH، زمان تماس، مقدار جذب و غلظت‌های مختلف فلوراید روی حذف بررسی شد. آزمایش‌ها روی نمونه آب واقعی در شرایط بهینه انجام گرفت. به‌منظور درک بهتر فرایند جذب، سنتتیک و ایزوترم جذب بررسی و میزان فلوراید به روش اسپاندس تعیین شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار اکسل استفاده شد.

**یافته‌ها:** حداکثر بازده حذف فلوراید در ۶۸٪ درصد در نمونه سنتتیک در pH ۷ و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه توسط ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت به‌دست آمد. این میزان در نمونه واقعی در شرایط بهینه ۴۵/۸۴ درصد است. جذب فلوراید از ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱ و سنتتیک واکنش درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۸۵ پیروی می‌کند.

**نتیجه‌گیری:** از بوکسیت معدن تاش بدون نیاز به آماده‌سازی اولیه به‌منظور حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی با غلظت‌های پایین فلوراید می‌توان به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و مؤثر استفاده کرد.

### کلیدواژه‌ها:

سنتتیک جذب، ایزوترم جذب، حذف فلوراید، بوکسیت معدن تاش

### مقدمه

[۴] می‌تواند برای انسان مضر یا مفید باشد. آب‌های زیرزمینی یکی از منابع اصلی تماس انسان با فلوراید است [۴، ۵].

طبق گزارش‌های موجود در بسیاری از مناطق جهان، غلظت فلوراید در آب‌های زیرزمینی از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی تجاوز کرده [۲] و برآورد شده است که بیش از ۲۰۰ میلیون نفر از مردم جهان از آب آشامیدنی با غلظتی بالاتر از حد استاندارد استفاده می‌کنند [۴]. حفظ غلظت فلوراید حدود ۱ میلی‌گرم بر لیتر از مشکلات استخوانی و دندان‌های به‌ویژه در کودکان جلوگیری می‌کند [۴، ۶]؛ در مقابل جذب بیشتر فلوراید باعث ایجاد مشکلاتی در بهداشت عمومی می‌شود [۷].

فلوراید اضافی در بدن روی متابولیسم عناصر کلسیم و فسفر اثر

کیفیت آب یکی از عوامل مؤثر در انتخاب منبع آب برای آشامیدن، آبیاری، کشاورزی و صنعت است. اگرچه آب‌های زیرزمینی تنها ۶ درصد از کل منابع آب کره زمین را تشکیل می‌دهد؛ ولی در مناطق شهری و روستایی به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه به‌علت نیاز نداشتن به تصفیه، به‌عنوان منبع اصلی و ترجیحی آب آشامیدنی از آن استفاده می‌شود [۱]. در میان عناصر شیمیایی در جدول تناوبی عناصر، فلورین یکی از الکترونگاتیوترین و واکنش‌پذیرترین عناصر است [۲]. فلوراید به‌عنوان یکی از آلاینده‌های آب توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO) طبقه‌بندی شده است. وجود فلوراید در آب آشامیدنی باتوجه به غلظت [۳] و طول مدت جذب مداوم آن

\* نویسنده مسئول:

دکتر کامیار یغماییان

نشانی: تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط.

تلفن: ۸۸۹۵۴۹۱۴ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: k\_yaghmaeian@yahoo.com

بوکسیت معدن تاش در استان سمنان انجام شد. به منظور بهینه‌کردن بازده حذف فلوراید توسط بوکسیت اثر متغیرهای مختلف از جمله غلظت اولیه فلوراید، pH و زمان تماس بررسی شد. همچنین مطالعات سنتیک جذب و مدل‌های ایزوترم تعادل جذب بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر مطالعه‌ای بنیادی کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی 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 در شمال غربی استان کرمان انتخاب شد که براساس مطالعات پیشین، غلظت فلوراید در منابع آبی این منطقه در محدوده ۲/۵ تا ۳/۴ بود [۱۹]. بوکسیت از معدن تاش واقع در استان سمنان تهیه شد. برای تهیه همه محلول‌ها و انجام تحلیل‌ها از آب دیونیزه استفاده شد. pH نمونه‌ها توسط  $H_2SO_4$  و  $NaOH$  ۰/۱ طبیعی تنظیم شد. اندازه‌گیری‌های pH توسط pH متر دیجیتالی مدل Hanna211 انجام شد.

ابتدا کیفیت شیمیایی نمونه آب واقعی تعیین شد. سپس سنگ بوکسیت معدن تاش آسیاب و با الک مش ۶۰ غربال شد و پودری با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ میکرومتر به دست آمد. پودر با آب دیونیزه به خوبی شست‌وشو شد، سپس در آون دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت خشک و در دمای اتاق سرد شد. در برای استفاده‌های آتی دسیکاتور نگهداری شد. برای تعیین تحلیل شیمیایی و فازهای موجود در نمونه‌های پودر بوکسیت از روش طیف‌سنجی فلوروسانس اشعه ایکس (XRF) و طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. تحلیل‌های XRD و XRF با دستگاه فیلیپس مدل X'PERT در مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران انجام شد.

برای تهیه محلول استوک، ۰/۲۲۱ میلی‌گرم از نمک فلوراید سدیم (NaF) در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل و سپس غلظت‌های مدنظر از محلول استوک تهیه شد. آنالیز فلوراید طبق روش اسپادنس (SPADNS) و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل دستگاه UV-1800/Visible Spectrophotometer) و در طول موج ۵۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. تمامی آزمایش‌ها براساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب ویرایش بیستم انجام گرفت [۲۰]. آزمایش‌های جذب برای تعیین زمان تعادل، سنتیک جذب، شرایط بهینه (pH)، زمان تماس، غلظت فلوراید و مقدار جذب) و مطالعه مدل‌های ایزوترم جذب انجام شد. به منظور مطالعه ایزوترم‌های جذب، مدل‌های

گذاشته و باعث بیماری‌های استخوانی (فلوروزیس)، خال‌دار شدن دندان‌ها، سرطان، ناباروری، آسیب‌های مغزی، آلزایمر، اختلال تیروئید و... می‌شود [۸، ۵، ۲] و در درازمدت نیز می‌تواند در سنتز DNA تداخل ایجاد کند [۴]. فلوروزیس یکی از مهم‌ترین مسائل بهداشت عمومی در سراسر جهان است [۳]؛ لذا توسعه روش‌های مؤثر و اقتصادی برای حذف فلوراید اضافی از آب آشامیدنی ضروری است. روش‌هایی از جمله انعقاد و ترسیب شیمیایی، جذب سطحی، فرایندهای غشایی و الکتروشیمیایی و تبادل یون برای حذف فلوراید اضافی از آب به کار رفته است [۹]. بسیاری از این روش‌ها به دلیل هزینه بالا و پیچیدگی کاربرد، در کشورهای درحال توسعه و نواحی کم‌درآمد قابل استفاده نیست [۱۰].

اخیراً به استفاده از مواد بومی و روش‌های ارزان‌قیمت برای حذف فلوراید از آب بیشتر توجه می‌شود [۱۱]. در کشورهای درحال توسعه از روش جذب به‌عنوان روشی مقرون‌به‌صرفه و متداول برای حذف فلوراید از محیط‌های آبی به دلیل سادگی و در دسترس بودن انواع جاذب‌ها استفاده می‌شود [۱۳، ۱۲]. اکسیدهای فلزی به‌ویژه آهن و آلومینیوم جاذب‌های خوبی برای حذف آنیون‌ها از جمله فلوراید هستند [۱۳]. بوکسیت ماده‌ای معدنی است که شامل هیدروکسیدهای آلومینیوم با مقادیر جزئی و متغیر سیلیکا، اکسیدهای آهن، اکسید تیتانیوم و سیلیکات آلومینا می‌شود [۹]. داس<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۵) در هند، پتر<sup>۲</sup> و همکاران (۲۰۰۹) در تانزانیا و سوجانا و آناند<sup>۳</sup> (۲۰۱۱) در هند برای حذف فلوراید از بوکسیت غنی‌از تیتانیوم و خاک غنی‌از بوکسیت استفاده کردند [۱۴-۱۶].

لاوچیا<sup>۴</sup> و همکاران (۲۰۱۲) در ایتالیا، ساجیدو<sup>۵</sup> و همکاران (۲۰۱۲) در مالاوی و توله<sup>۶</sup> و همکاران (۲۰۱۲) در تانزانیا از سنگ معدن بوکسیت برای حذف فلوراید استفاده کردند [۹، ۶، ۱۱]. در مطالعه‌ای که پهلوان‌زاده و همکاران (۲۰۱۳) در ایران انجام دادند، برای حذف فلوراید از آب از بوکسیت معدن جاجرم در ستون بستر ثابت استفاده کردند و بوکسیت را به‌عنوان جاذبی ارزان‌قیمت برای حذف فلوراید از آب معرفی کردند [۱۷]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۵) در ایران از بوکسیت جاجرم برای حذف فلوراید از آب استفاده کردند [۱۸]. تاکنون کارایی سنگ بوکسیت معدن تاش در حذف فلوراید بررسی نشده است.

تحقیق حاضر با هدف حذف فلوراید از محلول‌های آبی توسط

1. Das
2. Peter
3. Sujana and Anand
4. Lavecchia
5. Sajidu
6. Thole

7. X- Ray Fraction

8. X-Ray Diffraction

ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند.

میزان حذف در pH [۳-۱۰]، غلظت اولیه فلوراید (۲ و ۴ و ۶ میلی گرم بر لیتر)، دُز بوکسیت (۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ گرم بر لیتر) و زمان تماس (۵ تا ۲۴۰ دقیقه) انجام و شرایط بهینه تعیین شد.

بهره‌وری حذف فلوراید (E%) و ظرفیت جذب فلوراید (q<sub>e</sub>) طبق معادله ۱ و ۲ محاسبه شد:

(معادله ۱)

$$E \% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

(معادله ۲)

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

در این معادله‌ها q<sub>e</sub> میلی گرم به ازای گرم جاذب، C<sub>i</sub> غلظت اولیه فلوراید بر حسب میلی گرم در لیتر، C<sub>e</sub> غلظت باقی مانده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و

m دُز جاذب بر حسب گرم است.

آزمایش‌ها با نمونه واقعی در شرایط بهینه نیز انجام و بهره‌وری حذف محاسبه شد. داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار اکسل تجزیه و تحلیل شد.

### یافته‌ها

نتایج حاصل از اندازه‌گیری دما و pH و متغیرهای شیمیایی نمونه آب منطقه کوهبنان در جدول شماره ۱ ارائه شده است. نتایج تحلیل شیمیایی سنگ بوکسیت معدن تاش با روش XRF (درصد اکسیدهای فلزی) در جدول شماره ۲ و نتایج تحلیل XRD در تصویر شماره ۱ آمده است. طیف XRD حاصل از بوکسیت تاش نشان داد دیاسپور و شاموزیت و کائولینیت مراحل اصلی و هماتیت، کلریت، کوارتز و آناتاز مراحل فرعی بوکسیت معدن تاش است.

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس روی ظرفیت جذب فلوراید توسط بوکسیت معدن تاش در غلظت‌های مختلف فلوراید (۲ و ۴ و ۶ میلی گرم بر لیتر) در تصویر شماره ۲ آمده است. نتایج حاصل از تأثیر pH روی بازده حذف فلوراید توسط بوکسیت معدن تاش نشان داد در غلظت ثابت ۶ میلی گرم در لیتر و مقدار ثابت ۵ گرم

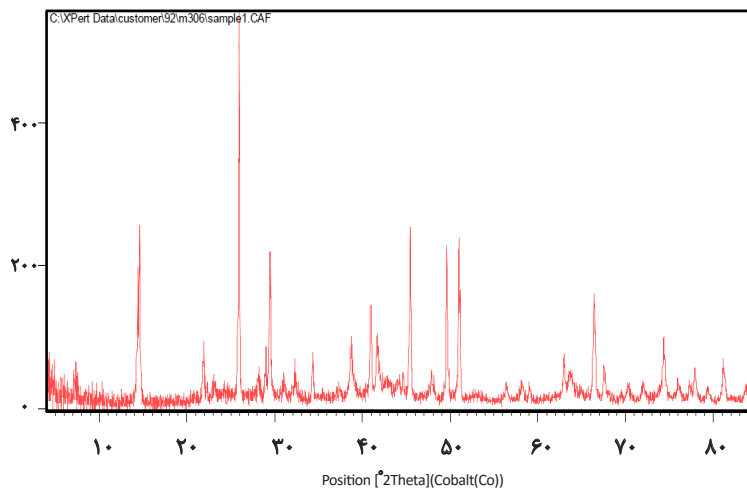
جدول ۱. کیفیت شیمیایی نمونه آب منطقه کوهبنان.

متغیر	واحد اندازه‌گیری	دامنه تغییرات
pH	-	۶/۹±۰/۷
دما	درجه سانتی‌گراد (°C)	۲۶/۰±۱
سولفات (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/L	۱۳۹
کلرور (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	۱۲۶
کل جامدات (TS)	mg/L	۷۱۰/۰±۱/۰
نیترات (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	mg/L	۵/۶±۰/۳
کلسیم	mg/L	۸۳
پتاسیم	mg/L	۱/۹
منیزیم	mg/L	۴۹
سدیم	mg/L	۹۵
کل جامدات محلول (TDS)	mg/L	۶۵۶
کلر باقی مانده	mg/L	۰/۵
فلوراید (F <sup>-</sup> )	mg/L	۲/۵±۰/۳
آهن (Fe)	mg/L	<۰/۰۵
آلومینیوم (Al)	mg/L	<۰/۰۱

جدول ۲. درصد اکسیدهای فلزی اندازه‌گیری شده در سنگ بوکسیت معدن تاش به روش XRF.

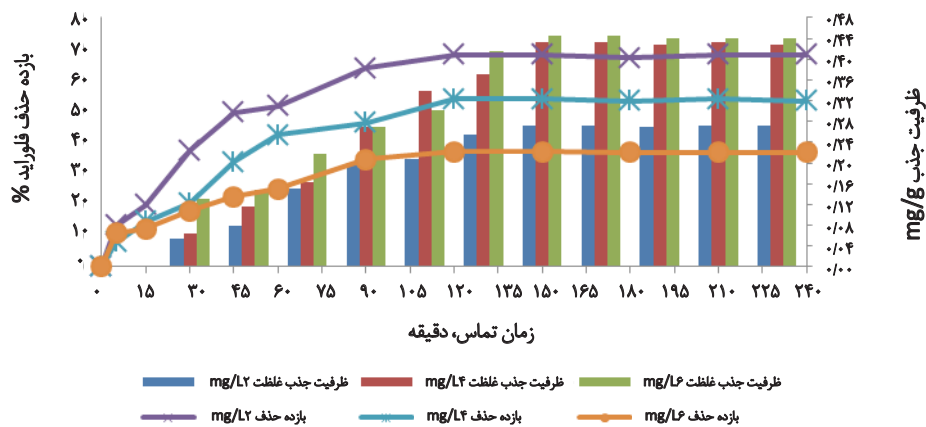
ترکیب شیمیایی	درصد
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴۹/۳۱
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۰/۶۰
SiO <sub>2</sub>	۱۰/۳۹
TiO <sub>2</sub>	۳/۹۸
CaO	۰/۶۶
MgO	۰/۴۸
K <sub>2</sub> O	۰/۵۲
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۰۵

دانشگاه علوم پزشکی سبزوار



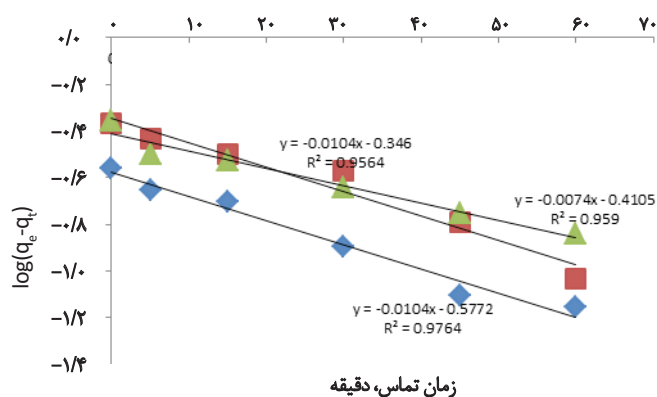
دانشگاه علوم پزشکی سبزوار

تصویر ۱. طیف XRD حاصل از سنگ بوکسیت معدن تاش.

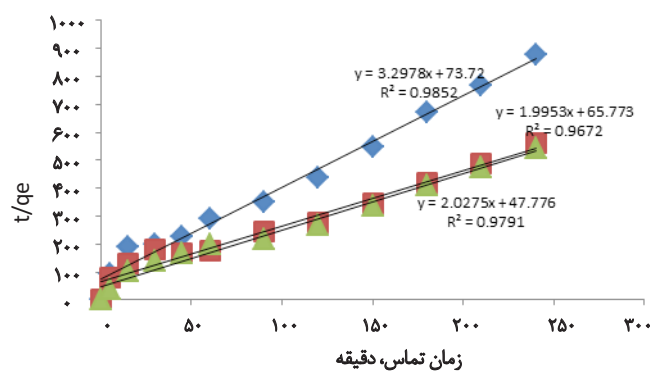


دانشگاه علوم پزشکی سبزوار

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



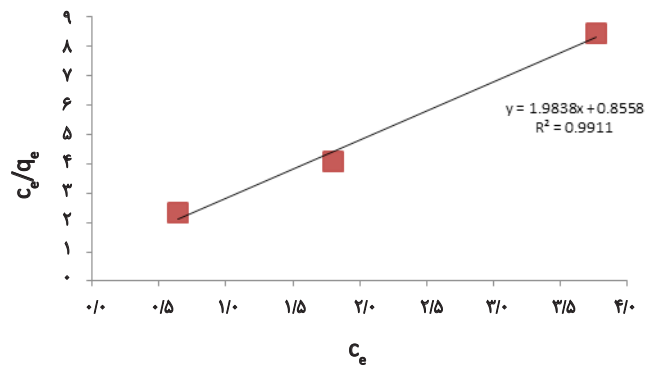
تصویر ۳. سنتیک درجه اول (غلظت‌های اولیه فلوراید ۲ و ۴ و ۶ mg/L، pH معادل ۷، مقدار یوکسیت g/L ۵).



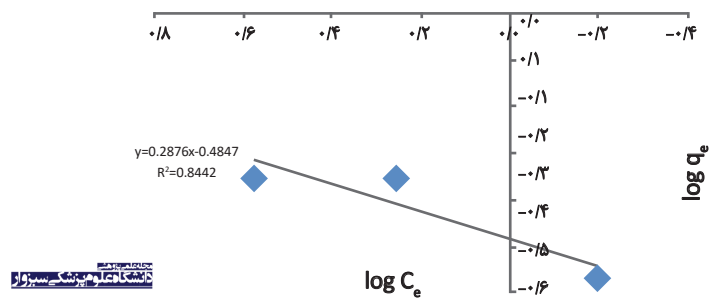
تصویر ۴. سنتیک درجه دوم (غلظت‌های اولیه فلوراید ۲ و ۴ و ۶ mg/L، pH معادل ۷، مقدار یوکسیت g/L ۵).

جدول ۳. متغیرهای مدل‌های سنتیک درجه اول و دوم از غلظت‌های اولیه فلوراید (۲ و ۴ و ۶ mg/L).

غلظت فلوراید (mg/L)			متغیر	سنتیک جذب
۶	۴	۲		
۰/۰۱۶	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	$k_1$	سنتیک درجه اول
۰/۶۶۴	۰/۷۰۷	۰/۵۶۲	$q_e$	
۰/۹۵۹	۰/۹۵۶	۰/۹۷۶	$R^2$	
۰/۰۸۶	۰/۰۶۲	۰/۱۴۸	$k_2$	سنتیک درجه دوم
۰/۴۹۴	۰/۵۰۱	۰/۳۰۳	$q_e$	
۰/۹۷۹	۰/۹۶۷	۰/۹۸۵	$R^2$	



تصویر ۵. مدل ایزوترم جذب لانگمویر (pH ۷، مقدار بوکسیت ۵ g/L، غلظت‌های اولیه فلوراید ۲ و ۴ و ۶ mg/L).



تصویر ۶. مدل ایزوترم جذب فروندلیچ (pH ۷، مقدار بوکسیت ۵ g/L، غلظت‌های اولیه فلوراید ۲ و ۴ و ۶ mg/L).

جدول ۴. متغیرهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فلوراید روی بوکسیت معدن تاش.

متغیر		مدل ایزوترم
$q_m$	$k_L$	$R^2$
۰/۵۰۴	۲/۳۲۰	۰/۹۹۱
$n$	$k_f$	$R^2$
۳/۴۸۴	۰/۶۱۶	۰/۸۴۴

بهره‌وری حذف از ۲۱/۴۲ به ۶۸/۵۷ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر مقدار جاذب، بهره‌وری حذف افزایش قابل توجهی نداشت.

نتایج سنتیک درجه اول در تصویر شماره ۳ و سنتیک درجه دوم در تصویر شماره ۴ آمده است. سنتیک درجه دوم با ضریب همبستگی  $(R^2) ۰/۹۸۵$  برای غلظت ۲ میلی گرم در لیتر فلوراید نسبت به سنتیک درجه اول نتایج بهتری را نشان داد. نتایج حاصل از بررسی سنتیک درجه اول و دوم برای غلظت‌های اولیه فلوراید ۲ و ۴ و ۶ mg/L در جدول شماره ۳ آمده است.

داده‌های آزمایشگاهی توسط دو مدل ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ تجزیه و تحلیل شد. نتایج مدل ایزوترم جذب لانگمویر

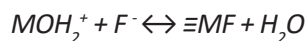
در لیتر، بوکسیت در زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه با افزایش pH از ۳ به ۷، بازده حذف فلوراید از ۹/۳۶ درصد به ۳۷/۱۳ درصد افزایش یافت و حداکثر بازده حذف در pH ۷ به دست آمد. در pH قلیایی، بازده حذف کاهش یافت، به طوری که در pH ۱۰ بازده حذف به ۱۲/۲۸ درصد رسید.

بررسی اثر غلظت‌های مختلف فلوراید بر بازده حذف نشان داد با افزایش غلظت اولیه فلوراید در غلظت‌های ۲ و ۴ و ۶ میلی گرم در لیتر در زمان ۱۲۰ دقیقه، بهره‌وری حذف توسط ۵ گرم در لیتر بوکسیت معدن تاش به ترتیب ۶۸/۲۰ و ۵۵/۰۴ و ۳۷/۱۳ درصد کاهش یافت. با افزایش جرم بوکسیت از ۲ به ۲۵ گرم در لیتر به غلظت فلوراید ۶ میلی گرم در لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه،

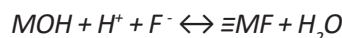


جذب سطحی دارد. بوکسیت اساساً ترکیبی از اکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم، سیلیکا و تیتانیوم است. هنگامی که این اکسیدهای فلزی در pH خنثی هیدراته می‌شوند، بار مثبت یا منفی خالص تشکیل می‌دهند. معادله‌های ۳ و ۴ و آن را نشان داده است:

(معادله ۳)



(معادله ۴)



(معادله ۵)



در این معادله‌ها،  $M=$  آلومینیوم، آهن، سیلیکا، تیتانیوم و... است. باتوجه به نتایج بهره‌وری حذف فلوراید در زمان ۱۲۰ دقیقه، در pH خنثی بالاترین درصد حذف و در pH اسیدی و قلیایی کمترین درصد حذف را دارد. در pH کمتر از ۵ بهره‌وری ناچیز است که این می‌تواند به دلیل تشکیل اسید ضعیف هیدروفلوئوریک (HF) باشد. 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 است. نتایج به دست آمده با نتایج مطالعات ساجیدو و همکاران (۲۰۱۲) در مالاوی، ساجانا و آناند (۲۰۱۱) در هند و موهاپاترا<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۴) در هند و ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۴) در ایران مطابقت دارد [۱۱، ۱۶، ۲۴، ۲۵].

مؤثرترین عامل انتقال یون‌های فلوراید از حالت مایع به جامد جاذب، غلظت اولیه فلوراید است [۲۴]. نتایج نشان داد با افزایش غلظت فلوراید از ۲ به ۶ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف فلوراید از ۶۸/۲۰ به ۳۷/۱۳ درصد کاهش یافت. با افزایش مقدار جاذب از ۲ به ۲۵ گرم در لیتر، بهره‌وری حذف فلوراید از ۲۱/۴۲ به ۶۸/۵۷ درصد افزایش یافت. این می‌تواند به دلیل افزایش جایگاه‌های فعال در مقادیر بالای جاذب باشد؛ ولی در مقادیر بالاتر از ۲۵ گرم در لیتر بهره‌وری حذف افزایش چشمگیری نداشت. موهاپاترا و همکاران (۲۰۰۴) در هند از اکسیدهای معدنی، سوجانا و همکاران (۲۰۰۹) در هند از مواد معدنی حاوی آهن و ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۱) در ایران از ضایعات صنعت روغن گیاهی برای حذف فلوراید استفاده کرده‌اند. آن‌ها دریافتند افزایش مقدار جاذب، افزایش چشمگیری در بهره‌وری 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 [۲۲، ۲۵، ۲۶].

برای استفاده از شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌های

در تصویر شماره ۵ و فروندلیچ در تصویر شماره ۶ آمده است.

ایزوترم جذب لانگ‌مویر با ضریب همبستگی  $(R^2) 0/991$  نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم جذب فروندلیچ نشان داد. متغیرهای حاصل از مدل‌های ایزوترم جذب توسط بوکسیت معدن تاش در جدول شماره ۴ آمده است.

نتایج نشان داد هنگامی که ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت معدن تاش در شرایط بهینه ۱۲۰ دقیقه و pH خنثی  $(6/0 \pm 9/7)$  به نمونه آب کوهبنان اضافه شد، غلظت فلوراید از ۲/۴۶ میلی-گرم در لیتر به ۱/۴۸ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت (بهره‌وری حذف فلوراید ۴۵/۸۴ درصد).

## بحث

تحلیل XRF نشان داد اکسیدهای آلومینیوم، سیلیسیوم، تیتانیوم و آهن چهار عنصر اصلی در سنگ بوکسیت معدن تاش هستند که ۸۴/۲۸ درصد از ترکیبات شیمیایی را تشکیل می‌دهد. این ترکیب با عناصر گزارش شده برای بوکسیت در مطالعات سوجانا و آناند (۲۰۱۱) و لوجیا و همکاران (۲۰۱۲) در ایتالیا همخوانی دارد [۹، ۱۶]؛ فقط در این مطالعه درصد تیتانیوم و سیلیکا مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. گومورو<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۱۲) در ایتالیایی از خاک‌های لاتریتیک برای حذف فلوراید استفاده کردند. آن‌ها دلیل تفاوت درصد ترکیبات بوکسیت در مناطق مختلف را مرحله لاتریتی شدن خاک‌ها که در آخرین مرحله بوکسیت تشکیل می‌شود، بیان کردند [۲۱].

در همه نمونه‌ها در یک مقدار ثابت بوکسیت تاش (۵ g/L)، ظرفیت جذب با افزایش زمان از ۵ به ۱۲۰ دقیقه از ۰/۱۳ به ۰/۴۵ میلی‌گرم در گرم افزایش یافت و بعد از رسیدن به زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه تقریباً ثابت شد. زمان تعادل از غلظت‌های اولیه فلوراید مستقل است. سازوکار 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 تعیین‌کننده سرعت جذب است؛ ولی با گذشت زمان نیروی دافعه بین آلاینده روی جاذب و آلاینده محلول، مانع تماس آلاینده با جاذب شده و پخش نفوذی تعیین‌کننده جذب است. در نتیجه ظرفیت جذب فلوراید با گذشت زمان افزایش می‌یابد و بعد از مدتی تقریباً ثابت می‌شود. سوجانا و آناند (۲۰۱۱) در هند برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی از بوکسیت استفاده کردند و در زمان ۱۲۰ دقیقه بالاترین درصد حذف را به دست آوردند که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۱۶].

pH از جمله عواملی است که تأثیر قابل توجهی روی فرایند



### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد است که زیر نظر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم-پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه انجام گرفته است. بدین وسیله از همکاری مسئولان مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران به خاطر همکاری در انجام این مطالعه سپاس‌گزاری می‌کنیم.

نایب‌رسته در مقیاس واقعی، مطالعه سنتیک جذب ضروری است. نتایج مطالعات سنتیک در تصاویر شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است. سنتیک درجه دوم با ضریب همبستگی  $0.985 (R^2)$  نسبت به سنتیک درجه اول نتایج بهتری را نشان داد. مطالعه انجام شده توسط تور<sup>۱۱</sup> و همکاران (۲۰۰۹) در ترکیه نیز همین نتیجه را به همراه داشته است [۲۷].

لاوچیا و همکاران (۲۰۱۲) در ایتالیا، سوجانا و آناند (۲۰۱۱) در هند و تور و همکاران (۲۰۰۹) در ترکیه نشان دادند مدل‌های ایزوترم لانگ‌مویر و فروندلیچ می‌تواند برای توصیف جذب فلوراید روی بوکسیت استفاده شود [۹، ۱۶، ۲۷]. نتایج نشان داد ایزوترم جذب لانگ‌مویر با ضریب همبستگی  $0.991$  برای داده‌های حاصل از بوکسیت تاش نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم فروندلیچ داشته است. این نتایج با مطالعات دیگر مطابقت دارد [۱۴، ۱۶، ۲۲، ۲۵].

غلظت فلوراید نمونه واقعی شهر کوهینان بعد از تماس با ۲۵ گرم در لیتر بوکسیت در زمان ۱۲۰ دقیقه، از  $2/46$  به  $1/48$  کاهش یافت و غلظت فلوراید باقی مانده در نمونه واقعی (با غلظت کم) پایین‌تر از حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (کمتر از  $1/5$  میلی‌گرم در لیتر) به دست آمد. بهره‌وری حذف در نمونه واقعی  $61.67\%$  درصد، کمتر از نمونه‌های سنتتیک است. این می‌تواند به دلیل حضور یون‌های مداخله‌گر در نمونه واقعی از جمله نیترات، کلراید و سولفات باشد که همراه با فلوراید در جذب روی آهن و آلومینیوم بوکسیت رقابت می‌کنند؛ بنابراین بهره‌وری حذف نمونه واقعی کاهش داشت. سوجانا و آناند (۲۰۱۱) در هند برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی از بوکسیت استفاده کردند و وجود نیترات و کلراید و سولفات را دلیل کاهش بهره‌وری حذف فلوراید در نمونه آب زیرزمینی بیان کردند [۱۶].

حداکثر جذب فلوراید در  $pH 7$  با  $25$  گرم در لیتر، در زمان تماس  $120$  دقیقه است. همچنین کارایی حذف فلوراید روی نمونه واقعی منطقه کوهینان در استان کرمان با افزودن  $25$  گرم در لیتر بوکسیت به نمونه آب واقعی بدون تغییر در زمان تماس  $120$  دقیقه مقدار فلوراید به حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (کمتر از  $1/5$  میلی‌گرم بر لیتر) رسید. این مطالعه نشان داد که از بوکسیت معدن تاش می‌توان به‌عنوان جاذب ارزان-قیمت و مؤثر برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی آلوده بدون نیاز به آماده‌سازی اولیه استفاده کرد. از آنجا که بوکسیت یک ماده در دسترس در بخش‌هایی از کشور است، همچنین به دلیل سادگی کاربرد، مؤثر و ارزان بودن و نیاز نداشتن به فناوری پیچیده می‌تواند به‌عنوان جاذب برای حذف فلوراید از آب‌های آلوده استفاده شود. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی به ارزیابی احیای جاذب و بهینه‌کردن فرایند در مقیاس کاربردی پرداخته شود.

## References

- [1] Maheshwari RC. Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 137(1):456-63. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.024
- [2] Daifullah A, Yakout S, Elreefy S. Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 147(1-2):633-43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.062
- [3] Nie Y, Hu C, Kong C. Enhanced fluoride adsorption using Al (III) modified calcium hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 233:194-99. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.020
- [4] Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpaa M. Fluoride removal from water by adsorption: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 171(3):811-40. doi: 10.1016/j.cej.2011.05.028
- [5] Mahvi AH, Boldaji MR, Dobaradaran S. [Evaluating the performance of iron nano-particle resin in removing fluoride from water (Persian)]. *Water and Wastewater*. 2010; 21(4):33-37.
- [6] Thole B, Mtalo F, Masamba W. Groundwater defluoridation with raw bauxite, gypsum, magnesite, and their composites. *Clean-Soil, Air, Water*. 2012; 40(11):1222-28. doi: 10.1002/clen.201100111
- [7] Nagendra Rao C. Fluoride and environment: a review. Paper presented at: The the 3<sup>rd</sup> International Conference on Environment and Health; 2003 Dec 15-17; Chennai, India.
- [8] Dou X, Mohan D, Pittman CU, Yang S. Remediating fluoride from water using hydrous zirconium oxide. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 198:236-45. doi: 10.1016/j.cej.2012.05.084
- [9] Lavecchia R, Medici F, Piga L, Rinaldi G, Zuorro A. Fluoride Removal from Water by adsorption on a high alumina content Bauxite. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 26:11-18.
- [10] Chidambaram S, Ramanathan A, Vasudevan S. Fluoride removal studies in water using natural materials: technical note. *Water SA*. 2004; 29(3):339-44. doi: 10.4314/wsa.v29i3.4936
- [11] Sajidu S, Kayira C, Masamba W, Mwatseteza J. Defluoridation of groundwater using raw bauxite: rural domestic defluoridation technology. *Environment and Natural Resources Research*. 2012; 2(3):1-9. doi: 10.5539/enrr.v2n3p1
- [12] Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpaa M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 186(2-3):1042-049. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.102
- [13] Li W, Cao CY, Wu LY, Ge MF, Song WG. Superb fluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 198:143-150. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.025
- [14] Das N, Pattanaik P, Das R. Defluoridation of drinking water using activated titanium rich bauxite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 292(1):1-10. doi: 10.1016/j.jcis.2005.06.045
- [15] Peter KH. Defluoridation of high fluoride waters from natural water sources by using soils rich in bauxite and kaolinite. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2009; 4:240-46.
- [16] Sujana MG, Anand S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite. *Desalination*. 2011; 267(2-3):222-27. doi: 10.1016/j.desal.2010.09.030
- [17] Pahlavanzade H, ZarenejadAshkzari HR. [Defluoridation of drinking water with fixed bed column using low cost natural adsorbent, bauxite (Persian)]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*. 2013; 32(1):17-24.
- [18] Malakootian M, Javdan M, Iranmanesh F. Fluorid removal study from aqueous solutions using Jajarm bauxite: case study on Koochbanan water. *Fluoride*. 2015; 48(2):95-104.
- [19] Sadegh Kasmaei I. [Survey the amount of fluoride in Kohbanan (Kerman-Iran) soil and water and them effect on dental health (Persian)]. Paper presented at: The 1<sup>st</sup> International Water Crisis Conference; 2009 Mar 10-12; Zabol, Iran.
- [20] APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> ed. Washington, D.C.: American Public Health Association 1998.
- [21] Gomoro K, Zewge F, Hundhammer B, Megersa N. Fluoride removal by adsorption on thermally treated lateritic soils. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2012; 26(3):361-72. doi: 10.4314/bcse.v26i3.5
- [22] Mohapatra D, Mishra D, Mishra S, Chaudhury GR, Das R. Use of oxide minerals to abate fluoride from water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004; 275(2):355-59. doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.051
- [23] Malakootian M, Javdan M, Iranmanesh F. Fluoride removal study from aqueous solutions using bauxite activated mines in Yazd Province (case study: Kuhbanan water). *Journal of Community Health Research*. 2014; 3(2):103-14.
- [24] Gulnaz O, Saygideger S, Kusvuran E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*. 2005; 120(1):193-200. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.01.003
- [25] Sujana M, Pradhan H, Anand S. Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 161(1):120-5. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.062
- [26] Malakootian M, Fatehizadeh A, Yousefi N, Ahmadian M, Moosazadeh M. Fluoride removal using regenerated spent bleaching earth (RSBE) from groundwater: case study on Kuhbanan water. *Desalination*. 2011; 277(1):244-49. doi: 10.1016/j.desal.2011.04.033
- [27] Tor A, Danaoglu N, Arslan G, Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164(1):271-78. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.011