



## حذف یون‌های فلئورید از محیط‌های آبی به وسیله جاذب جدید

طاهر یوسفی\*<sup>۱</sup>، حسین قاسمی مبتکر<sup>۱</sup>، حمید رضا معظمی<sup>۲</sup>، حسن آقایان<sup>۱</sup>، محمد عباس محسن<sup>۳</sup>.

پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای<sup>۱</sup>

پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای<sup>۲</sup>

پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای<sup>۳</sup>

### چکیده

در این پروژه کامپوزیت تری متال Al-Ce-Mn به روش جدید، ساده و مقرون به صرفه الکتروشیمیایی (گالوانوستاتیک) روی الکتروود فولاد ضد زنگ در دانسیته جریان ۵ میلی آمپر بر میلی متر مربع تهیه شد. نمونه تهیه شده با تکنیک XRD مشخصه یابی شد. پس از مشخصه‌یابی کاربرد آن برای جذب یون‌های فلئورید از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته شد. بررسی فرایند جذب و اثر زمان به صورت پیمانه‌ای (batch) صورت گرفت و غلظت یون‌های فلئورید در محلول با استفاده از الکتروود یون‌گزين فلئورید (LaF<sub>3</sub>) تعیین شد. ظرفیت جذب کامپوزیت برای یون‌های فلئورید ۳۹ میلی گرم بر گرم (در غلظت اولیه ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر) جاذب بدست آمد.

### مقدمه

مقدار حد مجاز آستانه (TLV)<sup>۱</sup> فلئورید ۱ ppm یا ۲ mg در متر مکعب هوا می باشد. فلئورید بوی زننده و نفوذپذیری دارد، که حتی در مقادیر کمتر از TLV نیز قابل تشخیص می باشد. در مورد تماس افراد با فلئورید مقادیر مجاز به این صورت می باشد: حدود تماس اضطراری ۲۵ ppm برای مدت ۵ دقیقه، تلورانس اضطراری ۱۵ ppm برای مدت ۱۰ دقیقه و مقدار حد آستانه ۱ ppm برای مدت ۸ ساعت. مطالعات سم شناسی محدوده تلورانس و درجه تحریک را مشخص نموده و طبق آن، چشم حساس‌ترین قسمت بدن به فلئورید می باشد. یون فلئورید نسبت به هیدروژن فلئورید سمی‌تر بوده، به طوری که مقدار تلورانس تماس طولانی برای آن ۱ ppm و برای هیدروژن فلئورید ۷ ppm است. جذب روزانه ۸۰-۲۰ mg یا بیشتر فلئوریدها در بدن برای ۱۰-۲۰ سال در نهایت باعث فلج شدن می شود که این امر به دلیل افزایش غلظت فلئورید در استخوان‌ها و تخریب بافت استخوانی است [۱-۳]. روش‌های فلئوریدزدایی به‌طور کلی شامل: روش آبکافت حرارتی، رسوب‌گیری، جذب سطحی / تبادل یونی و فرایندهای غشایی می باشند. که در این میان روش جذب سطحی دارای مزایای مانند سادگی عملیات، هزینه پایین فرایند و ظرفیت بالای فرایند نسبت به سایر روش‌ها می باشد. مزایایی موادی مانند آلومینای فعال، کربن فعال، ذغال استخوان، ذغال‌های سولفوناته و مواد سنتزی از جمله مواد جاذب هستند که به‌طور گسترده‌ای در فرآیندهای حذف فلئورید از طریق جذب سطحی یا تبادل یون

<sup>1</sup>Threshold Limit Value



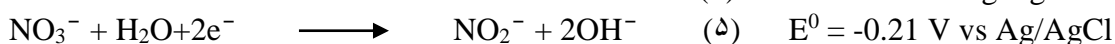
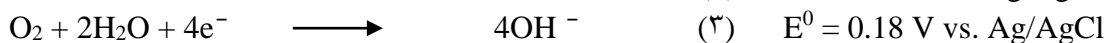
به کار برده می‌شوند [۸-۳]. در این پروژه اکسید سه فلزی Al-Ce-Mn به روش الکتروشیمیایی تهیه شد و با موفقیت برای جذب یون‌های فلئوئورید در محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت.

### بخش تجربی

با استفاده از انحلال نمک‌های منگنز (II) نیترات، سرب (III) نیترات و آلومینیم (III) نیترات در آب دی یونیزه شده محلول مناسبی برای ترسیب کاتدی نانو کامپوزیت تری متال Al-Ce-Mn تهیه شد. لازم به ذکر است که غلظت نمک‌ها 0.005 مولار انتخاب شده است. برای بررسی جذب یون فلئوئورید از نمک NaF استفاده شد. الکتروود کار استیل ضد زنگ و الکتروود مقابل گرافیت انتخاب شدند. فرایند رسوب‌گیری در دانسیته جریان ۵ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع صورت گرفت.

### نتایج و بحث:

ستز جاذب: در روش ترسیب کاتدی<sup>۲</sup>، احیا حلال در سطح الکتروود صورت گرفته و این امر باعث افزایش pH و قلیایی شدن محیط در نزدیکی سطح الکتروود می‌شود. در محیط آبی حاوی نمک نیترات فلزات واکنش‌های انجام گرفته برای تولید قلیا در سطح الکتروود به صورت زیر می‌باشند [۹].



افزایش غلظت  $\text{OH}^-$  در نزدیکی سطح الکتروود و واکنش آن با یون‌های فلزی باعث ایجاد حالت فوق اشباع نسبی<sup>۳</sup> و رسوب گونه‌های  $\text{M(OH)}_n$  در سطح می‌شود. رسوب را می‌توان طی عملیات حرارتی به اکسید مورد نظر تبدیل نمود.



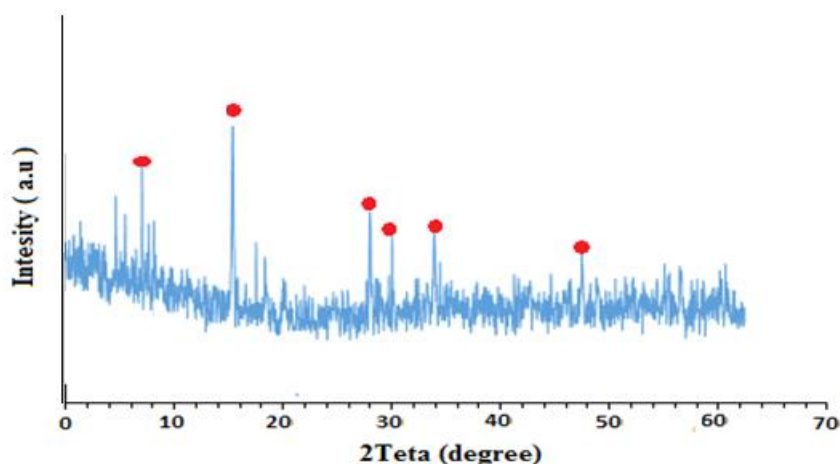
یون‌های فلزی موجود در محلول این پروژه  $\text{Ce}^{3+}$ ،  $\text{Mn}^{2+}$  و  $\text{Al}^{3+}$  می‌باشند. لازم به ذکر است که واکنش اندی اکسیداسیون آب می‌باشد.

طیف اشعه ایکس:

1. Electrochemical deposition

1. Relative super saturation

طیف پراش اشعه ایکس برای بررسی ساختار کریستالی نمونه تهیه شده در دانسیته جریان ۵ میلی آمپر بر متر مربع بعد از عملیات حرارتی در شکل ۱ زیر نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود نمونه دارای ساختار کریستالی بوده و پیک های مربوط به ساختار اکسید Ce-Mn-Al در آن به وضوح مشاهده می شود.



شکل ۱. طیف اشعه ایکس نمونه

### بررسی جذب فلوئور روی کامپوزیت Al-Ce-Mn

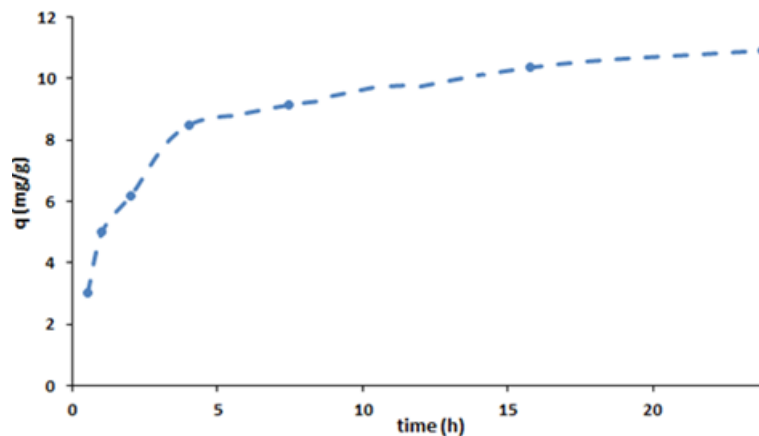
به منظور بررسی قابلیت جذب یون های فلوئور به وسیله کامپوزیت تهیه شده، ۰/۰۵ گرم از نمونه در ظرف پلی اتیلنی ۵۰ میلی لیتری ریخته و به آن ۲۰ میلی لیتر محلول یون فلوئور با غلظت ۲۵ mg/L اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط (۲۵ درجه سانتیگراد) در درون شیکر بهم زده شد. سپس مخلوط صاف شده و غلظت یون فلوئور با استفاده از الکتروود یون گزین تعیین گردید. در اندازه گیری آنیون فلوئورید از روش پتانسیومتری با الکتروود یون گزین فلوئورید استفاده شد. محلول تنظیم کننده pH و قدرت یونی (TISAB) در اندازه گیری های پتانسیومتری حاوی واکنشگر سیکلو هگزان دی آمین تترا استات (CDTA) جهت استتار تمامی کاتیون های مستعد برای تشکیل کمپلکس با یون فلوئورید بوده است. همچنین اندازه گیری ها و صحنه گذاری تکنیک به روش افزایش استاندارد انجام گرفت. لازم به ذکر است که قبل از استفاده از الکتروود یون گزین ۵۰ درصد حجمی محلول ها مورد نظر (محلول حاوی یون فلوئور) با محلول تیزاب پر شد. فرآیند جذب سطحی تا زمانی که بین مقدار جزء حل شده در محلول و مقدار جزء جذب شده بر روی جاذب تعادل برقرار شود، ادامه پیدا می کند. میزان جذب یا q به صورت مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جامد تعریف می شود و برای محاسبه آن از معادله زیر استفاده شد [۹-۱۳].



$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} = \frac{\text{مقدار میلی‌گرم ماده جذب شده}}{\text{مقدار گرم جاذب}}$$

$V$  حجم محلول بر حسب لیتر،  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت ماده جذب شونده در محلول در ابتدا و انتهای فرآیند بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

نتایج نشان نمونه دارای ظرفیت جذب ۳۹ میلی‌گرم بر گرم (در غلظت اولیه ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد.



شکل ۲. منحنی ظرفیت جذب بر حسب زمان (غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم بر گرم، دما ۲۵ درجه سانتیگراد)

#### ۴. نتیجه

نمونه کامپوزیت اکسید Al-Mn-Ce به روش الکترو شیمیایی (کاتدی) در دانسیته جریان ۵ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع تهیه و با تکنیک XRD مورد مشخصه یابی قرار گرفت. جذب فلئوئور بر روی جاذب و اثر زمان بر فرآیند جذب به روش پیمانه ای بررسی شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب برابر ۳۹ میلی‌گرم بر گرم بوده و سنتیک جذب سریع می‌باشد.

#### References

- [1] V.K. Saxena, S. Ahmed, Dissolution of fluoride in groundwater, Environ. 262 Geol. 40 (2001) 1084–1087.
- [2] A. Tor, Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, Desalination 201 (2006) 267–276.
- [3] A.A.M. Daifullah, S.M. Yakout, S.A. Elreefy, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub>-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 633–643.
- [4] Y. Sun, Q. Fang, J. Dong, X. Cheng, J. Xu, Removal of fluoride from drinking water by natural stilbite zeolite modified with Fe(III), Desalination 277 (2011) 121–127.



- [5] F. Shen, X. Chen, P. Gao, G. Chen, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 987–993.
- [6] World Health Organization, *Guidelines for Drinking-Water Quality: Incorporating First Addendum Recommendations*, vol. 1, 3rd ed., World Health Organization, 20 Avenue Appia, 1211 Geneva 27, Switzerland, 2006, pp. 375–376
- [7] Mirna Habuda-Stanić, Maja Ergović Ravančić, Andrew Flanagan, A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution, *Materials* 7 (2014) 6317-6366.
- [8] J. Zhu, H.Z. Zhao, J.R. Ni, Fluoride distribution in electro coagulation defluoridation process, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 184–191.
- [9] Hamid Reza Moazami, Saied Saeed Hosseiny Davarani, Taher Yousefi, Ali Reza Keshtkar, Synthesis of manganese dioxide nanosheets and charge storage evaluation, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 682-687.
- [10] S.G. Wang, Y. Ma, Y.J. Shi, W.X. Gong, Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1043–1050.
- [11] S.Meenakshi, N. Viswanathan, Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption, *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2007) 438–450.
- [12] M. Arora, R.C. Maheshwari, S.K. Jain, A. Gupta, Use of membrane technology for potable water production, *Desalination* 170 (2004) 105–112.
- [13] X. Fan, D.J. Parker, M.D. Smith, Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials, *Water Res.* 37 (2003) 4929–4937.