دراسة طرائق نزع الفلوريد من مياه الشرب

مها الحاصباني وماك الجبة

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2005/08/22

قبل للنشر في 2006/02/20

الملخص

تحتوي مياه الشرب في بعض المناطق في القطر العربي السوري على تراكيز عالية من شاردة الفلوريد، ويعود ذلك لأسباب طبيعية لذلك درسنا بعض الطرائق لخفض تركيز الفلوريد فيها، مثل: طريقة نالكوندا وطريقة الفحم الفعال.

وجدنا في طريقة نالكوندا، التي تعتمد إضافة $Ca(OH)_2$ و $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ إلى الماء، أن فاعلية نزع الفلوريد لا تتغير بتغير التركيز الأولي له، أو عند وجود شوارد الكلوريد في الماء، ولكنّها تعتمد على pH الوسط وتصبح أكبر عند تجزئة عملية نزع الفلوريد إلى مرحلتين. بالإضافة إلى ذلك يقل امتزاز الفلوريد بازدياد زمن التركيد أوباستعمال الـ $Ca(OH)_2$ المهوى أو $CaCO_3$ بدلاً من $Ca(OH)_2$.

كما أجرينا تجارب مختلفة في طريقة الفحم الفعال باستعمال فحوم نباتية مختلفة محضرة من: قشر جوز الهند وبذر التمر وبذر الزيتون، ووجدنا أن فحم بذر الزيتون هو الأفضل، وتزداد فاعليته في نزع الفلوريد بعد تشريبه بمحلول 2% كبريتات الألمنيوم.

الكلمات المفتاحية: نزع الفلوريد، مياه الشرب، معالجة، طريقة نالكوندا، الفحم الفعال، مطياف ضوئي.

Study of Defluoridation Methods of Drinking Water

M. Al- Hasbani and M. Al- Joubbeh

Department of Chemistry - Faculty of sciences-Damascus university-Syria

Received 22/08/2005
Accepted 20/02/2006

ABSTRACT

Fluoride ion is present in high concentration in some regions in Syria. As fluoride occurs naturally in water, We have studied some methods of fluoride removal such as Nalgonda technique and activated carbon method.

In Nalgonda technique we add Alum and lime to the water, and we have found that fluoride removal efficiency remains constant when the initial concentrations of fluoride changes, or when the chloride ions exists in water, but it depends on pH, and get better when the method is investigated in two steps. In addition, adsorption of fluoride decreases with increasing sedimentation time, or using Ventilated lime or $CaCO_3$ instead of Ca $(OH)_2$.

In activated carbon method we have done different experiments by using charcoal of coconut coir, date seeds and olive seeds. And we have found that olive seeds carbon is better than others, and its fluoride removal efficiency increases after impregnation with solution of 2% $Al_2(SO_4)_3$.

Key Words: Defluoridation, Drinking Water, Treatment, Nalgonda Technique, Activated carbon, Spectrophotometer.

المقـدمـة

وجد في العديد من المناطق في العالم زيادة بتركيـز شـاردة الفلوريـد فـي الميـاه الجوفية، ويعود سبب وجود F^- في المياه الجوفية الطبيعية حسب الدراسـات الأمريكيـة واليابانيـة (Adach et al., 1991; John et al., 1989; Kirk, 1993; Schmiat et al., 1995) إلى تفاعل الفلزات المحتوية علـى الفلوريـد (سـيليت MgF_2 وفيلينكيـت NaF وفلوريت CaF_2 وكريوليت Na_3AlF_6) مع تلك المياه، أو نتيجة ارتشاح المياه الـسطحية الملوثة بالفلوريد، ووصولها للمياه الجوفية.

وأظهرت دراسات عديدة في كندا (Dabeka et al., 1999) أن الفلوريـد يوجـد فـي الغذاء بتراكيز مختلفة، ويعد الشاي أغنى المواد الغذائية بالفلوريد.

كما أوضحت البحـوث العلميـة (Arnold et al., 1992; Ziegelbecker, 1998) أن تناول الطعام يؤدي إلى انخفاض pH الفم، مما يؤدي إلى حدوث تبـادل شـاردي علـى سطوح الأسنان ومن ثم تشكيل حجيرات مجهرية (Micro Vacume) مما يؤدي إلى زوال التمعدن وحدوث النخور السنية في النهاية، أما الفلوريد فيقوم بسد الحجيـرات المجهريـة وبتثبيت الكلس والفوسفور على الأسنان ويمنع حدوث التبادل الشاردي على سطح الـسن، كما يقوم بعملية تعديل Neutralization للوضع الجرثومي في الفم.

أشارت الدراسات الحديثة (Gleick, 2001) إلى أن الفلوريد يكون مفيداً لمنع النخـور السنية إذا أخذ بكميات مثالية، ولكن الحد المثالي للتناول اليومي غير متفق عليـه بـسبب ظروف التغذية الفردية والتي تختلف اختلافاً كبيراً.

وأكدت الدراسات (Majdan et al., 2003; Biśkup et al., 2004; Agarwul et al., 2003) أن الحد الأعظمي المسموح به لتركيز الفلوريد المفيد للأسنان هو 1.5ppm.

وأظهرت الدراسات الكيميائية الحيوية (Smith et al., 2004) العلاقـة بـين تركيـز الفلوريد وآثاره الحيوية (الجدول 1).

الجدول (1) الآثار الحيوية للفلوريد.

الأثر الحيوي	الوسط	ppm $[F^-]$
أذى للخضار	الهواء	0.002
نقص النخر السني	الماء	1
تبقيع ميناء الأسنان	الماء	2 أو أكثر
10% مرض تصلب الهيكل العظمي	الطعام والماء	8
تغيرات درقية	الطعام والماء	50
إبطاء النمو	الطعام والماء	100
تغيرات كلوية	الطعام والماء	120

وأكد باحثون أمريكيون (Graham et al., 2004) أن التناول المفرط من الفلوريد يؤدي إلى ضياع الكالسيوم من السن بكامله وتشكيل تجاويف شديدة خلال الحياة أكثر من كونـه علاجاً وبذلك يسبب تفلور الأسنان (Fluorisis) الذي لا شفاء منه، والذي يميـز بأسـنان مبقعة أو مسودة أو عديمة اللون وهذه الآثار تكون غير ظاهرة إذا كانت الأسنان قد اكتمل نموها قبل التعرض المفرط للفلوريد، ولهذا فإن عدم ظهور هذه الأعراض على البالغين لا يعني أن تناولهم للفلوريد ضمن الحد المسموح به.

وصنف (John et al., 1989) الماء إلى أصناف حسب تركيز الفلوريد فيه:

الماء الطبيعي: يحوي 0.6-1.2 ppm من الفلوريد.

الماء الفقير بالفلوريد: يحوي أقل من 0.6 ppm من الفلوريد أو يساويه.

الماء المفرط بالفلوريد: يحوي أكثر من 1.2 ppm من الفلوريد.

إن وجود الفلوريد بتراكيز عالية في مياه الشرب فـي بلـدان كثيـرة حفـز العديـد من الباحثين (Sing et al., 2002; Maier, 2001) على اكتشاف عدد جيـد مـن المـواد العضوية وغير العضوية لاستعمالها بطرائق مختلفة لنزع الفلوريد مثل: التخثير والامتزاز والتبادل الشاردي.

أكد (Babovich, 1961; Mckee et al., 1957) أن طريقة فلوركس (Florex) تزيـل الفلوريد بمعدل 47% من محاليل يكون التركيز الأولي للفلوريد فيها 15 ppm.

وذكـر (Runaska et al., 1970; Robertson et al., 1964) أن ريزينـات التبـادل الشاردي السالب ذات القلوية القوية تزيل الشوارد السالبة بمـا فيهـا الفلوريـد بمعـدل 2.5-18.3 % تقريباً عندما يكون التركيز الأولي للفلوريد 15 ppm.

وأثبتت التجارب التي قام بها (Benson et al., 1962; Venkataraman et al., 1968) أن ريزينات التبادل الشاردي الموجب القابلة للتشريب بمحاليل كبريتات الألمنيوم تكـون فعالة في إزالة الفلوريد بمعدل % 30-25 تقريباً عندما يكون التركيـز الأولـي للفلوريـد 15 ppm.

كما دلت بحوث (Mac Intire et al., 1957) أن فوسفات ثلاثيـة الكالـسيوم تنـزع الفلوريد بمعدل 55% عندما يكون $C_O(F^-) = 15ppm$.

وأشارت بحوث (Bulusu et al., 1979) إلى فائدة المغنزيا في نزع الفلوريد، ولكـن pH الماء بعد المعالجة أكبر من 10 بسبب الكميات الكبيرة اللازمة من المغنزيا ومن ثـم تجب معالجة الماء الناتج بالفحم أو الحمض.

كما دلت التجارب المخبرية العديـدة (Bulusu et al., 1979) علـى أن الـسيربنتين $Mg_6Si_4O_{10}(OH)$ بتركيز 80gr/l يقلل الفلوريد من 6.2ppm إلى 1.9ppm.

ودرس (Mameri et al., 2005) طريقة الرماد المتطاير وأوضح أنه فعال في معالجة المياه الصناعية لإزالة العكر والفلوريد وإنقاص الـ COD.

كما درس (Maneri et al., 2000) طريقة التخثير الكهربائي باستعمال مساري ثنائيـة القطب من الألمنيوم والتي ينتج عنها انحلال الألمنيوم المصعدي ومن ثـم يجـب تبـديل المصعد بشكل مستمر.

وأشـارت بحـوث (Jiao et al., 2002; Raichur et al., 2001) إلـى أن طريقـة التناضح العكسي (RO) فعالة لإزالة شوارد مختلفة من الماء بما فيها الفلوريد.

وأثبتت دراسات (Nawlakhe et al., 1996; Pedersen, 1995) فاعلية نزع الفلوريـد بطريقة نالكوندا (Nalgonda) بمرحلة واحدة وبمرحلتين وقد كانت النسبة المئوية لنـزع الفلوريد 74% و 86% على الترتيب.

كما بينت المراجـع (Bishop et al., 1990; Wu et al., 1993) إمكانيـة اسـتعمال Al_2O_3 المنشط في نزع الفلوريد بمعدل 75% عند العمل بالطريقة المستمرة عندما يكون $C_O(F^-) = 5ppm$.

وأخيراً أكدت التجارب التي قام بهـا (Ramos et al., 1999; Long et al., 2001) أن الفحم الفعال الحيواني فعال في نزع الفلوريد، كما يمكن استعمال الفحم الفعـال النبـاتي الناتج من تفحيم قشور الرز وقشور جوز الهند.

هدف البحث

يهدف هذا البحث إلى دراسة تحليلية لبعض طرائق نزع الفلوريد في ميـاه الـشرب، وانتقاء الطريقة الأفضل.

مـواد البحث وطرائقه

استعملت المواد الآتية: كبريتات الألمنيـوم والبوتاسـيوم (الـشبة)، وهيدروكـسيد الكالسيوم، وكربونات الكالسيوم، وفلوريد الصوديوم، وكلوريـد الـصوديوم، وكبريتـات الألمنيوم، وفحم قشر جوز الهند، وفحم بذر التمر، وفحم بذر الزيتون، وسبادنس، وكلوريد الزركونيوم. أما الأجهزة المستعملة فهي:

جهاز المطياف الضوئي من نوع Spectrophotometer JASCO 7800/UV/VIS.

جهاز قياس pH من نوع pH meter model 420 A(ORION).

جهاز Jar test وجهاز خلاط مغناطيسي.

جهاز امتزاز آلي مبرمج Gemini 2375 V5 instrument ID 1476.

محطة تفريغ Gemini III.

الطريقة المستخدمة لتحديد نسبة الفلوريد في مياه الشرب هي طريقة لونية تسمى طريقة SPADNS (Arnold et al., 1992) تعتمد على التفاعل بين الفلوريد وصباغ الزركونيوم القرمزي، حيث يتشكل معقد شرسبي عديم اللون ZrF_6^{--}، فيحدث تناقص في شدة اللون الناتج. ويتناسب تناقص اللون مع تركيز الفلوريد في الوسط، مما يسمح بإجراء معايرة لونية حساسة باستخدام جهاز المطياف الضوئي.

«دراسة مرجعية»

طرائق نزع الفلوريد من مياه الشرب

1 ـ **طريقة نالكوندا:** تُوصف هذه الطريقة بأنها طريقة ترسيب جماعي Co-Precipitation، إذ يضاف كل من الشبة $(KAl(SO_4)_2.12H_2O)$ وهيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ إلى المياه المفلورة:

$$2KAl(SO_4)_2.12H_2O+3Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Al(OH)_3+3CaSO_4+K_2SO_4+24H_2O$$

نجد من المعادلة أن كل 2 مول من الشبة تتفاعل مع 3 مول من هيدروكسيد الكالسيوم، وبأخذ كميات مختلفة من هاتين المادتين وفق النسبة المولية السابقة وجدنا أنه ينبغي إضافة 1.14gr/l من الشبة و0.27gr/l من هيدروكسيد الكالسيوم وهذه النتيجة متوافقة مع ما ذكره (Pedresn, 1995).

ملاحظة: بعد إضافة هاتين المادتين يتم التحريك وفق الآلية القياسية للتحريك (1hour) 1F + 5S والتي تعني التحريك بسرعة 100 دورة/ الدقيقة مدة دقيقة ثم ببطء 28 دورة/ الدقيقة مدة خمس دقائق ثم يترك ليركد مدة ساعة.

2 ـ **طريقة الفحم الفعال:** الكربون الفعال مادة مسامية، تمتاز بقدرتها الفائقة على امتزاز الغازات والأبخرة (Popat et al., 1994)، ومن أهم تطبيقات الفحم الفعال معالجة المياه بمختلف أنواعها للتخلص من الفينولات والهالوميثانات والمركبات العطرية والنتروأمينات وغيرها... (Wigmans, 1989; Suzuki, 1991; Oda et al., 1983; Batudu. et al., 2001; Bash, 1983) ويمكن إنتاج الفحم الفعال من أي مادة أولية كربونية سواء كانت طبيعية أو صنعية، ولهذا يحضر من الخامات المتاحة طبيعياً ورخيصة الكلفة ذات الأصل النباتي (مثل: نوى المشمش وقشور جوز الهند) والمواد النباتية المتحللة أو المتفحمة (مثل: الفحم الحجري والفحوم الطبيعية الأخرى) والمواد ذات الأصل البولميري مثل (PVC) (Barnebyh, 1965).

أجريت تجارب عديدة (Smith et al., 1939) على استعمال تقنية الامتزاز على فحم العظم الحيواني لنزع الفلوريد. وأوضحت نتائج (Laetgaard et al., 1995) أن النسبة المئوية لنزع الفلوريد هي 62% و 74% عند إجراء نزع الفلوريد بالطريقة الراكدة والمستمرة على الترتيب من أجل $C_o(F^-) = 11ppm$.

وأشارت بعض المراجع (Bulusu et al., 1979) إلى إمكانية استعمال الفحـم الفعـال المحضر من بعض المخلفات النباتية في عملية نزع الفلوريد من مياه الشرب.

وبناء عليه قمنا بتفحيم قشر جوز الهند وبذر التمر وبذر الزيتون في الشروط المثلـى من درجة الحرارة والزمن . ثم أجرينا تجارب مختلفة على الفحوم المحضرة.

النتائج والمناقشة

1 ـ طريقة نالكوندا:

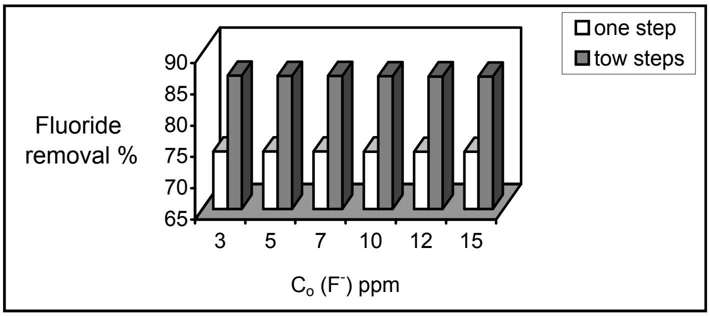
أ ـ دراسة تجزئة العمل إلى مرحلتين:

بدلاً من إضافة الكميات المطلوبة من الشبة وهيدروكـسيد الكالـسيوم دفعـة واحـدة والتحريك وفق الآلية (1F + 5S (1hour، قمنا بإضافة نصف هذه الكميات وبعد التحريك والتركيد مدة ساعة كما سبق نضيف النصف الثاني من الكميات ثم نحـرك مـن جديـد لتصبح الآلية الإجمالية المتبعة هي (1F + 5S (1hour) 1F + 5S (1hour. ودرسنا ذلـك من أجل تراكيز أولية مختلفة للفلوريد $C_0(F^-)$. ويوضح الجـدول (2) تركيـز الفلوريـد المتبقي $C(F^-)$ في الرشاحة والنسبة المئوية لنزعه:

الجدول (2) العلاقة ما بين تركيز الفلوريد الأولي والنهائي والنسبة المئويـة لنزعـه بمرحلـة واحدة وبمرحلتين

$C_0(F^-)$ ppm	مرحلة واحدة		مرحلتان	
	$C(F^-)$	% لنزع F^-	$C(F^-)$	% لنزع F^-
3	0.774	74.19	0.411	86.30
5	1.291	74.18	0.688	86.25
7	1.808	74.17	0.964	86.23
10	2.584	74.15	1.381	86.19
12	3.104	74.14	1.660	86.17
15	3.883	74.12	2.077	86.15

ويعبر الشكل (1) عن النتائج السابقة:



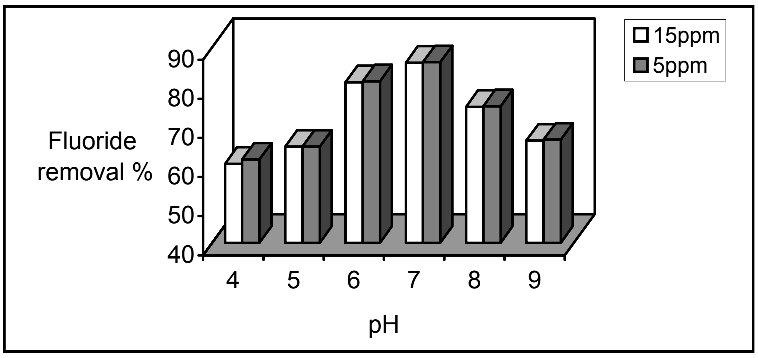
الشكل (1) النسبة المئوية لنزع الفلوريد بدلالة التركيز الأولي له عند إجـراء العمـل بمرحلـة واحدة وبمرحلتين

نلاحظ أن النسبة المئوية لنزع الـ F^- تبقى ثابتة تقريبـاً مـن أجـل قـيم مختلفـة لـ $C_O(F^-)$، كما وجدنا أنه من أجل $C_O(F^-)$ معين فإن النسبة المئوية لنزع الـ F^- تزداد بشكل واضح من 74% عند العمل بمرحلـة واحـدة إلـى 86% عنـد تجزئـة العمـل لمرحلتين، وهذا يتوافق مع آراء (Pedersen, 1995; Poulsen, 1995) وقـد أكـدوا أن تجزئة طريقة نالكوندا لمرحلتين يزيد من فاعليتها في نزع الفلوريد.

ب ـ دراسة تغير الـ pH:

قمنا بتغيير الـ pH من 4 إلى 9 تقريباً، وذلك بتغيير كميـات الـشبة وهيدروكـسيد الكالسيوم المضافة. من أجل تركيزين مختلفين للفلوريد هما 5ppm و 15ppm.

والشكل (2) يوضح النتائج التي حصلنا عليها:



الشكل (2) النسبة المئوية لنزع الفلوريد بدلالة pH الوسط.

نلاحظ من الشكل (2) أن أعلى فاعلية لنزع الفلوريد تتم عندما $pH \simeq 7$ وهو pH الماء الطبيعي، وهذا يتوافق تماماً مع ما بينه (Azbar et al., 2000; Neeri, 2000) بأن طريقة

نالكوندا تعطي أفضل النتائج عند قيم الـ pH المعتدل. ويعود السبب في ذلـك إلـى أن امتزاز الفلوريد مرتبط بتشكيل $Al(OH)_3$ الإمفوتيري الذي يترسب في الأوساط المعتدلة ويزداد انحلاله بالأوساط الشديدة الحمضية والقلوية.

ج ـ دراسة اختلاف زمن الدوران وسرعته:

يوضح الجدولان (4,3) نتائج تغير زمن الدوران وسرعته عن الآلية القياسية للتحريك، من أجل $C_0(F^-)$ = 5ppm، إذ نجد أنه يمكن إجراء التحريك بالآلية 3F(1hour) بدلاً من 1F + 5S(1hour) عند العمـل بمرحلـة واحـدة، وأيـضاً إجـراء التحريـك بالآليـة 1F(0)1F + 1S(1hour) (وتعني: إضافة النصف الأول من الكميات ثم تحريك سريع مدة 1min، وبعدها مباشرة إضافة النصف الثاني منها ثم تحريك سريع مـدة 1min، يتبعـه تحريك بطيء مدة 1min، وأخيراً يترك ليركد ساعة) عند العمل بمرحلتين:

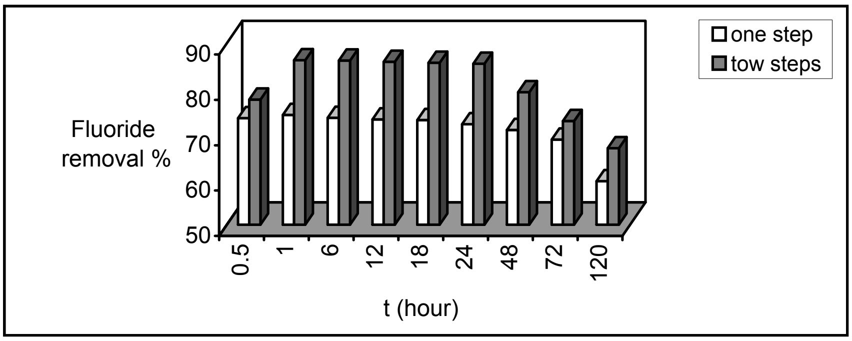
الجدول (3) النسبة المئوية لنزع الفلوريد $(C_0(F^-) = 5ppm)$ باختلاف زمن الدوران وسرعته عند العمل بمرحلة واحدة

آلية التحريك	$C(F^-)$ ppm	% لنزع F^-
1F + 5S + 1hour	1.291	74.18
1F + 3S + 1hour	1.528	69.44
5F + 1hour	1.676	66.48
3F + 1hour	1.305	74.91
1F + 1hour	2.081	58.38

الجدول (4) النسبة المئوية لنزع الفلوريد $(C_0(F^-) = 5ppm)$ باختلاف زمن الدوران وسرعته عند العمل بمرحلتين.

آلية التحريك	$C(F^-)$ ppm	% لنزع F^-
1F + 5S(1)1F + 5S(1)	0.688	86.25
1F + 5S(0)1F + 5S(1)	1.051	78.97
1F + 2S(0)1F + 2S(1)	1.142	77.15
1F (0)1F + 1S(1)	0.675	86.49
1F (2min)1F(1)	1.391	72.19
0.5F(2min)0.5F(1)	1.908	67.83

د ـ دراسة زمن التركيد:



الشكل (3) النسبة المئوية لنزع الفلوريد ($C_0(F^-) = 5ppm$) بدلالة زمن التركيد بمرحلة واحدة وبمرحلتين.

يوضح الشكل (3) نتائج تغير زمن التركيد من نصف ساعة إلى120 ساعة عند نـزع الفلوريد من أجل $C_0(F^-)= 5ppm$، وذلك بالعمل بمرحلة واحدة وبمرحلتين، إذ نجـد أن الزمن المناسب للتركيد هو ساعة واحدة، لأن بعد ذلك يبدأ الفلوريد المرتبط بالتحرر بشكل تدريجي وببطء خلال الـ 24 ساعة الأولى، وهذا يؤكد تمامـاً مابينـه (Cengiz et al., 1998; Azbar et al., 2000) بأن ارتباط الفلوريد بهيدروكسيد الألمنيوم ناتج عن امتـزاز كيميائي ومن ثم يكون هذا الارتباط قوياً جداً.

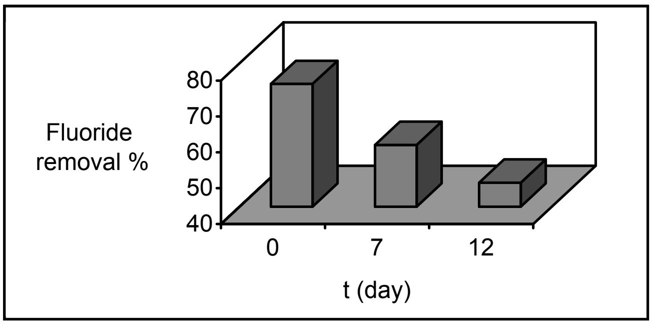
هـ ـ دراسة تأثير استعمال $Ca(OH)_2$ المهوى:

تبين النتائج من أجل $C_0 (F^-) = 5ppm$ تناقص فاعلية نزع الفلوريد عنـد اسـتعمال $Ca(OH)_2$ المهوى من 74% إلى 57% و46% بعد تعرضه للهواء مدة 7 و12 يوماً على الترتيب، وهذا موافق لدراسات (Singhe et al., 1999) التي أشـارت إلـى أن تعـرض $Ca(OH)_2$ للهواء يؤدي إلى تفاعله مع CO_2 الجوي وتشكيل $CaCO_3$ الأقـل قلويـة، وبـذلك لا يتعـدل الوسـط الحمـضي للـشبة بـشكل كـافٍ وتـنخفض قيمـة الـ pH إلى 5 تقريباً فتقل كمية $Al(OH)_3$ الإمفوتيري ومن ثم ينقص امتزاز الفلوريد:

الجدول (5) النسبة المئوية لنزع الفلوريد ($C_0(F^-) = 5ppm$) بدلالة زمن تهوية هيدروكـسيد الكالسيوم.

زمن التهوية (يوم)	$C(F^-)$ ppm	% لنزع F^-	pH
0	1.291	74.18	6.99
7	2.140	57.21	5.34
12	2.667	46.67	4.98

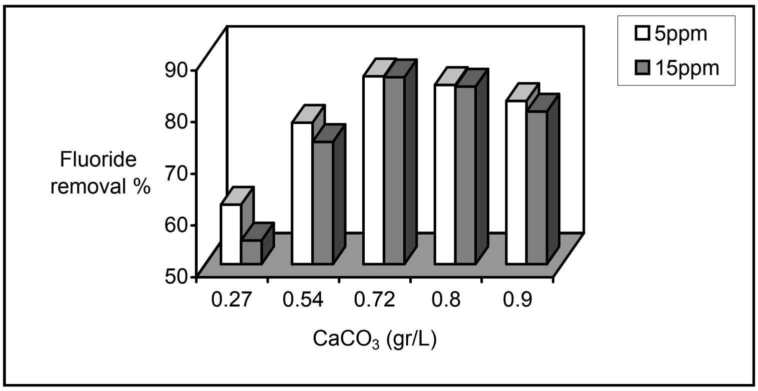
ويعبر الشكل (4) عن النتائج السابقة:



الـشكل (4) النـسبة المئويـة لنـزع الفلوريـد $(C_0(F^-) = 5ppm)$ بدلالـة زمـن تهويـة هيدروكسيد الكالسيوم.

و ـ دراسة تأثير استعمال $CaCO_3$ بدلاً من $Ca(OH)_2$:

درسنا ذلك من أجل تراكيز أولية مختلفة للفلوريد 5ppm و15ppm ويوضح الـشكل (5) أنه ينبغي زيادة كمية $CaCO_3$ إلى 0.72gr/l وهي أكبر من كمية $Ca(OH)_2$ اللازمة 0.27gr/l بمرتين ونصف تقريباً، وإن النتائج التي حصلنا عليها توافقـت مـع دراسـة (Reardon et al., 2000)التي أكدت أنه يجب زيادة كمية $CaCO_3$ للحصول على نتـائج مشابهة لاستعمال $Ca(OH)_2$:



الشكل (5) النسبة المئوية لنزع الفلوريد بدلالة كميات مختلفة من $CaCO_3$.

ك ـ دراسة تأثير شاردة الكلوريد:

بسبب وجود شاردة الكلوريد بالماء بشكل طبيعي، قمنا بدراسة تأثير هـذه الـشاردة ضمن التراكيز من 3 إلى 10ppm. مع العلـم أن التركيـز الأولـي لـشاردة الفلوريـد هو 5ppm.

ويوضح الجدول (6) أن لا تأثير لشاردة الكلوريد في فاعلية نزع الفلوريد:

الجدول (6) النسبة المئوية لنزع الفلوريد ($C_0(F^-)$ = 5ppm) بدلالة تركيز شاردة الكلوريد.

$[Cl^-]$ppm	$C(F^-)$ppm	% لنزع F^-
3	1.291	74.18
5	1.291	74.18
7	1.292	74.17
10	1.292	74.17

2 ـ طريقـة الفحـم الفعـال:

قمنا بتفحيم المخلفات النباتية المدروسة بمعزل عن الهواء في الـشروط المثلـى مـن درجة الحرارة والزمن المبينة كالآتي: تفحيم قشر جوز الهند في الدرجة 540°c مدة 3hr وتفحيم بذر التمر في الدرجة 680°c مدة 3hr وتفحيم بذر الزيتون فـي الدرجـة 520°c مدة 3hr.

وقمنا بقياس السطح النوعي للفحم الفعال الناتج وذلك باستعمال جهاز الامتزاز الآلـي المبرمج فكان السطح النوعي يساوي $228.17m^2/gr$ بالنسبة لفحـم قـشر جـوز الهنـد و$268.51m^2/gr$ بالنسبة لفحم بذر التمر و$316.48m^2/gr$ بالنسبة لفحم بذر الزيتون.

أ ـ دراسة تأثير تراكيز مختلفة للفلوريد في عملية نزعه بالطريقة الراكدة:

يتم تحـضير 5 محاليـل للفلوريـد بتراكيـز ppm (3, 5, 10, 12, 15) حجـم كـل منها100mL في خمسة بياشر بولي إيتلين، ثم يضاف إلى كل منها1gr من الفحم النبـاتي المحضر ($0.1< r \leq 0.5$)mm، وتغلق بشكل مناسب، وبعـد التحريـك تتـرك لتركـد مدة 12 ساعة ثم يرشح ويقاس تركيز الفلوريد بالطريقة اللونية (SPADNS).

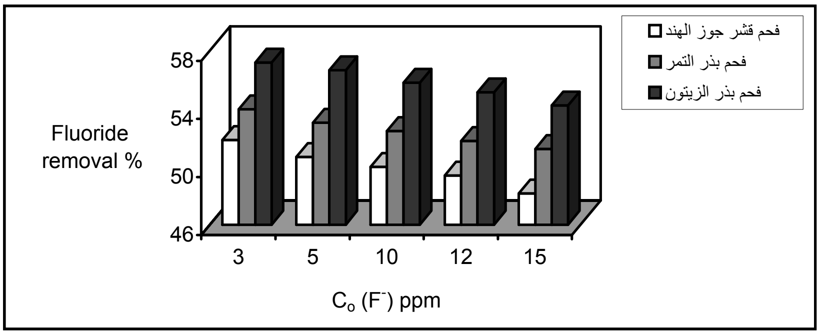
ويوضح الجدول (7) أن النسبة المئوية لنزع الفلوريد تزداد بزهاء4% عنـد ازديـاد $C_0(F^-)$ من 3ppm إلى 15ppm، كما وجدنا أن فحم بذر الزيتون هو الأفضل في عملية نـزع الفلوريـد بمقارنتـه مـع بقيـة الفحـوم النباتيـة، ومعـدل نزعـه 47% عندما يكون $C_0(F^-)$ = 10ppm وهذه النتيجة هي أخفض بمقدار 15% مما توصل إليـه (Laetgaard et al., 1995) عند استعمال فحم العظم بالطريقة الراكدة 62%:

الجدول (7) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف الفحوم النباتية وبـاختلاف التركيـز الأولي للفلوريد عند نزعه بالطريقة الراكدة.

$C_0(F^-)$ ppm	فحم قشر جوز الهند	فحم بذر التمر	فحم بذر الزيتون

	$C(F^-)$	% لنزع F^-	$C(F^-)$	% لنزع F^-	$C(F^-)$	% لنزع F^-
3	1.778	40.74	1.708	43.06	1.625	45.83
5	2.920	41.60	2.803	43.94	2.665	46.70
10	5.778	42.22	5.539	44.21	5.293	47.07
12	6.753	43.73	6.454	46.21	6.154	48.72
15	8.285	44.76	7.906	47.30	7.572	49.52

ويعبر الشكل (6) عن النتائج السابقة:



الشكل (6) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد بدلالة التركيز الأولي للفلوريد وباختلاف الفحوم النباتية عند نزعه بالطريقة الراكدة.

ب ـ دراسة تأثير تراكيز مختلفة للفلوريد في عملية نزعه بالطريقة المستمرة:

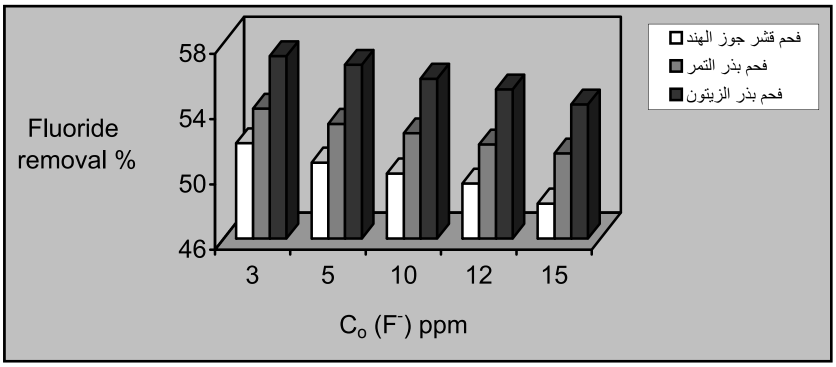
تم تحضير 5 محاليل للفلوريد بتراكيـز ppm (3, 5, 10, 12, 15) حجـم كـل منهـا 150ml، ثم مرر كل منها في عمود كروماتوغرافي اسـطواني الـشكل، طولـه 25cm وقطره 1cm، يحتوي على كمية من الفحم النباتي الفعال $(0.1< r \leq 0.5)$ mm سـمكها 2.5 سم بسرعة تدفق 2ml/min.

ويبين الجدول (8) أنه بازدياد التركيز الأولي للفلوريد تتناقص النسبة المئوية لنزعـه وذلك من أجل الفحوم النباتية المدروسة جميعاً:

الجدول (8) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف التركيز الأولي للفلوريـد وبـاختلاف الفحوم النباتية عند نزعه بالطريقة المستمرة.

$C_0(F^-)$ ppm	فحم قشر جوز الهند		فحم بذر التمر		فحم بذر الزيتون	
	$C(F^-)$	% لنزع F	$C(F^-)$	% لنزع F	$C(F^-)$	% لنزع F
3	1.445	51.84	1.381	53.96	1.285	57.17
5	2.467	50.66	2.349	53.03	2.168	56.64
10	5.001	49.99	4.755	52.45	4.421	55.79
12	6.074	49.38	5.788	51.77	5.384	55.13
15	7.778	48.15	7.317	51.22	6.868	54.22

ويعبر الشكل (7) عن النتائج السابقة:



الشكل (7) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد بدلالة التركيز الأولي للفلوريد وباختلاف الفحوم النباتية عند نزعه بالطريقة المستمرة.

وبمقارنة النتائج في الجدول (8) مع مقابلاتها في الجدول (7) نلاحظ أن فاعلية الفحوم النباتية المدروسة في الطريقة المستمرة أكبر منها في الطريقة الراكدة بمقدار 1.25 مرة في حالة التراكيز الأولية المنخفضة للفلوريد 5ppm، وبمقدار 1.1 مرة في حالة التراكيز المرتفعة 15ppm، وهذا يتوافق مع دراسات (Laetgaard et al., 1995) على الفحم الحيواني، وقد بين أنه من أجل $C_0(F^-) = 13ppm$ فإن فاعلية نزع الفلوريد بالطريقة المستمرة 71% أكبر من فاعلية نزعه بالطريقة الراكدة 66% بمقدار 1.1 مرة تقريباً.

ج ـ دراسة تأثير تشريب الفحم بكبريتات الألمنيوم في نزع الفلوريد بالطريقة المستمرة:

يتم نقع 10gr من الفحم النباتي الفعال في 50ml من محلول كبريتات الألمنيوم، ثم يرشح الفحم ويغسل بالماء المقطر بشكل متكرر ثم يجفف بالفرن عند الدرجة 110°c مدة 3 ساعات.

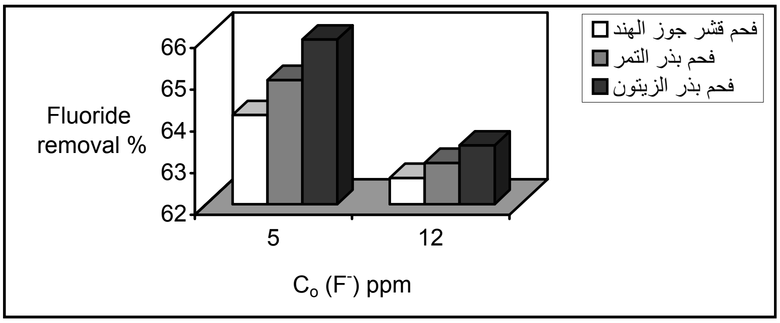
يحضر محلولان للفلوريد 5ppm و 12ppm حجم كل منهما 150ml، ثم يمرر كل منهما خلال العمود الكروماتوغرافي الحاوي على الفحم النباتي المشرب بكبريتات الألمنيوم.

ويوضح الجدولان (9 و10) نتائج تشريب الفحم الفعال بمحاليل مختلفة بتركيز كبريتات الألمنيوم 1% و2% من أجل تراكيز أولية مختلفة للفلوريد 5ppm و12ppm.

الجدول (9) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف الفحوم النباتية بعد تشريبها بمحلول من كبريتات الألمنيوم تركيزه 1%.

الفحم الفعال المشرب بـ 1% كبريتات الألمنيوم	$C_0(F^-) = 5ppm$		$C_0(F^-) = 12ppm$	
	$C(F^-)$	% لنزع F^-	$C(F^-)$	% لنزع F^-
فحم قشر جوز الهند	1.793	64.14	4.484	62.63
فحم بذر التمر	1.751	64.98	4.441	62.99
فحم بذر الزيتون	1.703	65.95	4.391	63.41

ويعبر الشكل (8) عن النتائج السابقة:



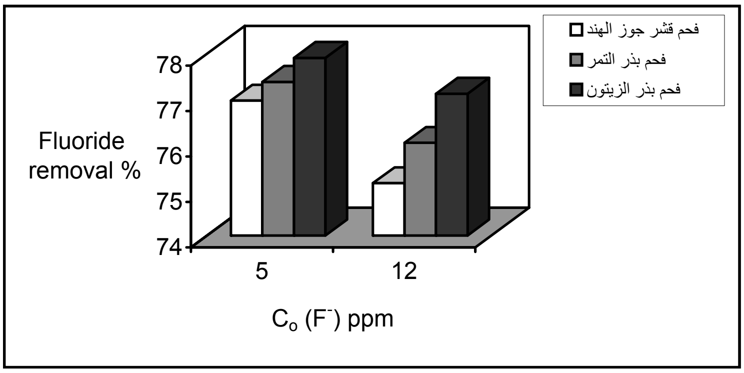
الشكل (8) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف الفحوم النباتية بعد تشريبها بمحلول من كبريتات الألمنيوم تركيزه 1% بدلالة $C_0(F^-)$.

الجدول (10) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف الفحوم النباتية بعد تشريبها بمحلول من كبريتات الألمنيوم تركيزه 2%.

الفحم الفعال المشرب بـ 2%	$C_0(F^-) = 5ppm$	$C_0(F^-) = 12ppm$

كبريتات الألمنيوم	$C(F^-)$	% لنزع F^-	$C(F^-)$	% لنزع F^-
فحم قشر جوز الهند	1.152	76.97	2.982	75.15
فحم بذر التمر	1.131	77.38	2.875	76.04
فحم بذر الزيتون	1.105	77.91	2.745	77.12

ويعبر الشكل (9) عن النتائج السابقة:



الشكل (9) تغيرات النسبة المئوية لنزع الفلوريد باختلاف الفحوم النباتية بعد تشريبها بمحلول من كبريتات الألمنيوم تركيزه 2% بدلالة $C_0(F^-)$.

وجدنا أن الفحم المحضر من بذر الزيتون يكون أكثر فاعلية من الفحوم الأخرى عند تشريبه بمحلول كبريتات الألمنيوم، كما تبين أيضاً أن تشريب الفحم بمحلول $Al_2(SO_4)_3$ يزيد من فاعليته في نزع الفلوريد من الماء بمقدار12% و25% تقريباً عند تشريب فحم بذر الزيتون بمحلول $Al_2(SO_4)_3$ تركيزه 1% و2%، على الترتيب. وهذا يتوافق مع ما توصل إليه (Srinivas, 1961) وقد أشار إلى أن الفحم الفعال المحضر من تفحيم نشارة الخشب تزداد فاعليته في نزع الفلوريد بشكل واضح عند تشريبه بمحاليل1% و2% كبريتات الألمنيوم، وفسر ذلك بأن عملية نزع الفلوريد تتم بطريقتين: **الأولى** هي امتزازه على سطح الفحم، و**الثانية** هي تبادل شاردي مع شوارد الكبريتات الموجودة على سطح الفحم بعد تشريبه.

الاســتنتاجــات

- نلاحظ أن الطريقة الأفضل لنزع الفلوريد هي طريقة نالكوندا، لأن معدل نزعه هـو 86%.
- بمقارنة الفحوم النباتية المدروسة، نلاحظ أن فحم بذر الزيتون هو أكثرها فاعلية فـي نزع الفلوريد ثم فحم بذر التمر ثم فحم قشر جوز الهند ويعود ذلك إلـى أن الـسطح النوعي لفحم بذر الزيتون يساوي $316.48 m^2/gr$ هو أكبر من السطح النوعي لفحـم بذر التمر الذي يساوي $268.51 m^2/gr$ ومن السطح النوعي لفحم قشر جوز الهند الذي يساوي $228.17\ m^2/gr$ وهذا بدوره يزيد من عـدد المراكـز الامتزازيـة الطبيعيـة الموجودة على سطح الفحم الفعال.
- يزيد تشريب الفحـم بمحلـول 1% و2% كبريتـات الألمنيـوم مـن فاعليتـه فـي نزع الفلوريد.
- لدى مقارنة الطريقة المستمرة مع الطريقة الراكدة وجدنا أن النـسبة المئويـة لنـزع الفلوريد تزيد بحالة الطريقة المستمرة بمقدار 8-14% عند التراكيز الأولية المنخفضة للفلوريد و3-7% عند التراكيز المرتفعة وذلك حسب نوع الفحم.

REFERENCES المـراجـع

Adachi, A. AK.; Amatsu, N. 1991. "Fluoride in tap and underground water sampler from Kini area in Japan, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology". (46), pp 677-80.

Agarwal, M.; Rai, K.; Shrivastor, R.; Dass, S. 2003. "Cleaner Prod." (11), p. 439.

Arnold, E; Lenore, S. 1992. "Standard methods for the examination of water and waste water, American Public Health Association, 18th edition", (4), p. 59.

Azbar, N.; Türkman, A. 2000. "Defluoridation in Deinking Waters". (42), Water. Science and Technology, pp. 403-407.

Babovich, R. D. 1961. "Redering Water Fluorine Free at the Source of Supply". Chemical Abstracts, (51), p. 840.

Bash, D. 1983. "Carbon". (21), p. 485.

Baudu, M.; Guibaud, G.; Raveau, D. 2001. "Prévision de Ládsorption de molecules organiques en solution aqueuuse en solution aqueuuse en functions de quelques caractéristique Physicochimique de charbon actifs., Water Quality Research journal of Canda". 36 (4), pp. 641-657.

Benson, R. E.; Poth, D. L.; Seency, O. R. 1962. "The Removal of Fluorides from water by ion exchange". Chemical Abstracts. 30 (31) (32), p.6089, 179, 2657.

Bishop, P. L.; Sansoucy, G. AWWA. 1987, (70), p. 554.

Biśkup, B.; Subotiś, B. 2004. "Sep. Purif. Technal". (37), p. 17.

Branebyh, L. 1965. " Air Pollution Control Assoc.". (51), p. 422.

Bulusu, K. R.; Sundaresan, B. B.; Pathak, B. N.; Nawlakhe, W. G.; Kulkarni, D. N.; Thergaonkar, V. P. 1979. "Fluorides in water, Defluoridation Methods and their Limitations". (60), pp. 1-25.

Cengiz, M.; Kir, E.; Kir, I.; Fen, S. D. ü. 1998. "Bilimleri Enstitü Dergisi". (3), p. 69.

Dabeka, WD.; Mckenzie, AD- 1999. "Survey of Lead, Cadmiun, Fluoride, Nickel, and Cobalt in Food Composites and Estimation of these Elements by Canadians". 78 (4), Journal of AOAC International, pp. 897-909.

Gleick, P. H. 2001."The World's Water". (2), p. 10.

Graham, H. N.; Jones, A. W. 2004. "Fluoride and Health". Chemical Abstracts. (51), p. 1840.

Jiao, Z. ; Zhang, Y.; Yang, M.; Huaang, X. M. 2002. "Removal Fluoride using rare earth based inorganic adsorbent". 21 (4), pp. 365-370.

John, D. 1989. "Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water". (17) Sec. Edition USA Government printing office. Washington, p. 401.

Kirk, O. 1993. "Encyclopaedia of Chemical Technology"., (10), New York, p. 12.

Laetgaard, J.; Bagger, M. 1995. "Investigations of children teeth in Ngurdota, Tanzania, Faculty of Health Sciences. Denmark". (37), p. 83.

Leyva, R.; Ovalle, J.; Sanches, M. A. 1999. "Carbon". (37), p. 609.

Long, R. Q.; Yang, R. T. 2001. "Am. Chem. Soc.". (123), p. 2058.

Mac Intire, W. H.; Hammond, J. W. 1957. "Removal of Fluorides from Natural Water of Calcium Phosphate". (30), Industrial Engineering Chemistry, p. 100.

Maier, F. J. 2001. "Defluoridation of Municipol Water Supply". (35), Journal of American Water Works Association, pp. 2-17.

Majdan, M.; Pikus, S.; Kowalskatemes, M.; Gladyszplaska, A.; Staszczuk, P.; Fuks, L.; Skrzypek, H. 2003. "Colloid Interface Sci.", (262), p. 321.

Mameri, N.; Lounici, A. R.; Belhoucine, H. H.; Grib, D.; Bariou, B. 2000. "Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by Electrocoagulation Process Using Bipolar Aluminium Electrodes". 32 (5), pp. 1604-1612.

Mameri, N.; Yeddou, A. R.; Lounici, H. H.; Belhoucine, D.; Grib, H.; Bariou, B. 2005. "Defluoridation of Septentrional Sahara Water of North Africa by International Society for Fluoride Research". 31 (4), p. 277.

Mckee, R. H.; Johnson, W. S. 1957. "Removal of Fluorides from Drinking Waters"., (26), Industrial Engineering Chemistry, p. 848.

Nawlakhe, W. G.; Bulusu, K. R.; Ppathak, B. N.; Paramasivam, R. 1996. "Settling Characteristic of Flocculent Suspension in Defluovidation of Water by Nalgonda Technique". (30), Water Chemistry Division, NEERI, Nagpur, India, p. 103.

Neeri, D. 2000. "Defluoridation Technology misson one drinking water in villages and related water management". (77), National Environment Engineering Research Institute. Nagpur. India, p. 20.

Oda, H.; Kishida, M.; Yokawa, C. 1983. "Carbon". (21), p. 485.

Pedersen, A. 1995. "Optimation and Pilot Implementation of the Nalgonda Technique on Household level for Use in Tanzania". (18), Technical University of Denmark, pp. 21-33.

Popat, K. M.; Anand, P. S.; Dasare, B. D. 1994. "React. Polym.". (23), p. 23.

Poulsen, B. K. 1995. "Optimization of the Nalgonda Technique Adding Different Ghemicals". (41), Technical. University of Denmark, p. 34.

Raichur, A. M.; Basu, M. 2001. "Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides Separation and Purification Technology". (24), pp. 121-127.

Reardon, E. J.; Wong, Y. 2000. "Environ. Sci. Tech.". 34 (15), p. 3247.

Robertson, R. 1964. "Report of the Water Pollution Reserch Board for the Year Ending June". (33), Chemical Abstracts, p. 340.

Runaska, W.; Kawane, M.; Kajima, T. 1970. "Removal of Fluorides Ion by Anion Exchange Resin". (45), Chemical Abstracts, p. 5033,7725.

Schmiat, C. W. 1995. "Fluoride content in river water a longitudinal profile from source to mouth". (15), p. 34.

Sing, A.; Jolly, S. S.; Devi, P.; Bansal, B. C.; Singh, S. S. "Endemic Fluorosis Eiochemical and Chemical Study in the Bhantida, District of Punjab". 2000, (50), Indian Journal of Medical Research, p. 397.

Singh, G.; Kumar, B.; Sen, P. K.; Majumdar, J. 1999. "Water Environ". 71(1), p. 36.

Smith, F. A.; Hedge, H. C.; Mnhler, J. C.; Hone, M. K. 2004. "Fluoride Toxicity". 3 (14), Indian University Press, Bloomingtion, p. 23.

Smith, H. R.; Davey, W. S. 1939. "Development and use of Bone Filter". (30), Chemical Abstracts, p. 6016.

Srinivasan, I. 1961. "Removal of Fluorides from Water by Alkali Impregnated Alum Impregnated Paddy Husk Carbon". (1), Central Public health Engineering Research Institute Bulletin, p. 30.

Suzuki, M. 1991. "Water. Sci. Tech.". (23), p. 1649.

Venkataraman, K.; Krishnaswamy, N.; Ramakrishna, I. 1968. Indian Journal of Medical Research., (39), p. 986.

Wigmans, T. "Carbon". 1989, (3), p. 4917.

Wu, J. C.; Nitya, A. 1993. "Water defluridation with activated alumina". (105), J. Envivon. Eng. ACSE, pp. 357-367.

Ziegelbecker, R. 1998. "Fluoridation in Europe drinking water". (31), pp.171-174.