

# Application of Titanium Compounds to Reduce Fluoride Ion in Water Resources with High Fluoride Ion Contents

Fariborz Riahi<sup>1</sup>, Mahboube Radgoodarzi<sup>2</sup>

## Abstract

The present work describes studies on the sorption of fluoride ions from water by titanium compounds used in water treatment to reduce fluoride content in water resources. There are different methods of reducing fluoride ion in water, each associated with specific problems such as secondary contamination, environmental contamination, high costs, or the need for primary and secondary treatment. In this study, application of titanium sulfate and Metatitanic acid produced from titanium ore concentrate (ileminite) is investigated in the removal of fluoride ion and the possibility of complete purification of fluorine containing wastewater is examined to determine the optimal conditions. Metatitanic acid has a great sorption property for fluoride ion. Also titanium sulfate is a suitable and more effective material for this purpose. Efficiency of this material in reducing fluoride ion content is 99.9% and it is possible to refresh sorbet material for reuse without problems arising from  $Ti^{+4}$  ion contamination.

**Key words:** Ileminite, Fluoride Ion, Metatitanic Acid, Sulfate Titanium.

- 1- Senior Engineer of Atomic Energy Organization of Iran (Isfahan Site), Nuclear Engineering Department  
2- Engineer of Atomic Energy Organization of Iran (Isfahan Site), Chemical Department

# کاربرد ترکیبات تیتانیم در کاهش یون فلوراید از منابع آب و پساب حاوی غلظت بالای این یون

فریبرز ریاحی<sup>۱</sup> محبوبه رادگودرزی<sup>۲</sup>

(دریافت ۸۳/۱۱/۲۵ پذیرش ۸۴/۵/۲۲)

## چکیده

روشهای گوناگونی برای کاهش یون فلوراید وجود دارد ولی هر یک از آنها معایب خاصی دارد. از جمله این موارد ایجاد آلودگی ثانویه، آلودگی محیطی، هزینه بالا و نیاز به تصفیه اولیه و ثانویه می باشد. در این تحقیق تأثیر سولفات تیتانیم و متاتیتانیک اسید حاصل از فرآوری سنگ معدن تیتانیم (ایلمینیت) بر جذب یون فلوراید و امکان کاربرد آن در تصفیه کامل آب و پسابی که دارای مقادیر بیش از حد مجاز فلوراید است مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. متاتیتانیک اسید از قدرت جذب بالایی برای یون فلوراید برخوردار است و بازدهی آن در کاهش غلظت یون فلوراید در pH مناسب - در حدود ۹۸/۹ درصد است. اما ترکیب سولفات تیتانیم ماده ای مؤثرتر برای این منظور تشخیص داده شد، به طوری که این ماده قادر است یون فلوراید را به میزان بیشتری کاهش دهد و همچنین دارای قابلیت احیا و استفاده مکرر نیز می باشد. بازده کاهش در این حالت در حدود ۹۹/۹ درصد است. در این روش، مشکل آلودگی ثانوی ناشی از حضور یون تیتانیم وجود نخواهد داشت.

**واژه های کلیدی :** ایلمینیت، یون فلوراید، متاتیتانیک اسید، سولفات تیتانیم.

۱- کارشناس ارشد سازمان انرژی اتمی، مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته ای اصفهان، بخش مهندسی هسته ای

۲- کارشناس سازمان انرژی اتمی، مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته ای اصفهان، بخش شیمی

بستگی به pH و ترکیب یونی محلول دارد [۱۱ و ۱۲]. استفاده از انواع رزین به شکل  $\text{OH}^-$  با مخلوط هم ارز رزین KU-2 به شکل  $\text{H}^+$ ، یون فلوراید را از نمونه پساب خنثی و قلیایی ضعیف که حاوی  $8000-6000$  میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید هستند، تا حد  $99/5-98$  درصد یا  $(40-28)$  میلی‌گرم در لیتر) بازیافت می‌نماید [۱۳]. عیب روش تبادل یونی، نیاز به حذف اولیه و کامل ذرات معلق و فرآوری حجم بزرگی از آب است. استفاده از روش الکتروشیمیایی متضمن صرف تعداد زیادی انرژی بوده و برای حجمهای بزرگ آب آلوده راه‌گشا نمی‌باشد [۱۴].

هدف از این تحقیق، ارائه روشی بی‌خطر، سالم و کم هزینه برای تصفیه کامل آب آلوده به فلوراید است. ترکیبات تیتانیم مورد بحث در آب، هیدرولیز شده و پس از تبادل با یون فلوراید، ته‌نشین می‌شوند و قابلیت بازیافت ماده جاذب را دارا می‌باشند.

با توجه به ماهیت محصولات هیدرولیز نمکهای تیتانیم که در محیط آبی فوق‌العاده کم محلول بوده، آلودگی ثانوی ناشی از ماده جاذب پدید نمی‌آوردند، از جنبه زیست‌محیطی نیز باعث آلودگی نمی‌شوند و با توجه به هزینه تهیه این مواد که محصولات میانی فرآیند تهیه دی‌اکسید تیتانیم از سنگ معدن تیتانیم می‌باشند و در کشور ما نیز این صنعت در حال راه‌اندازی است، توسعه این روش در کاهش فلوراید از پسابهای صنعتی روشی نوین و مناسب خواهد بود.

## ۲- مواد و روشها

**مواد:** اسید سولفوریک، هیدروژن پروکسید، ایلمینیت، استاندارد تیتانیم، آب دی‌یونیزه، ارتوفسفریک اسید، سدیم فلوراید و سدیم کربنات و بی‌کربنات.

**لوازم:** کروماتوگراف یونی دیونیکس مدل DX-100، اسپکتروفتومتر UV-Vis، pH متر، کندانسور و سایر لوازم شیشه‌ای آزمایشگاهی، همزن الکتریکی و منتل صافی خلاء.

### ۲-۱- روش کار

برای تهیه ترکیبات تیتانیم مورد نیاز، از ماده معدنی ایلمینیت استفاده شد. این ماده را پس از فرآوری، به روش فعال‌سازی نوترونی مورد آنالیز قرار دادیم (جدولهای ۱ و ۲).

ایلمینیت را با اسید سولفوریک غلیظ در یک سیستم مجهز به کندانسور و همزن الکتریکی و با کنترل دقیق دما، تحت شرایط خاصی واکنش دادیم. ترکیب ایلمینیت با اسید سولفوریک را می‌توان با واکنش زیر نشان داد



بعضی آبهای طبیعی مانند آبهای زیرزمینی حاصل از صخره‌های گرانیتی و قلیایی تا  $10$  میلی‌گرم در لیتر حاوی فلوراید هستند که در این حالت نیازمند کاهش این یون تا حدود  $1$  میلی‌گرم در لیتر می‌باشند [۱]. بعضی پسابهای صنعتی با مقادیر زیاد فلوراید نیز باعث آلودگی منابع آبی به این یون می‌شوند. به چند روش یون فلوراید را می‌توان از آب و پساب دارای مقدار زیاد این یون، حذف کرد که شامل روشهای الکتروشیمیایی، رسوب‌گیری و سورپشن<sup>۱</sup> است [۱]. برای تصفیه پسابهای حاصل از فرآیندهای هیدرومتالورژیکی مواد اولیه تنگستن، روش کلسیم اکسید توصیه می‌شود، در حالی که کاهش آن تا حداکثر قابل قبول، حاصل نمی‌گردد [۲]. روش کلسیم اکسید برای کاهش فلوراید نیاز به مقدار زیادی مواد شیمیایی دارد [۳]. در این روش برای تصفیه آبی با غلظت  $12$  میلی‌گرم در لیتر و با املاح نسبتاً کم، افزایش  $8$  گرم در لیتر از کلسیم اکسید و کربنات مسول به مدت  $90$  دقیقه یون‌های فلوراید را تا  $1/25$  میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌دهد و افزایش کلسیم اکسید به میزان  $10$  گرم در لیتر، فلوراید را تا  $0/37$  میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌دهد [۴]. استفاده از تبادل‌گرهایی مثل آلومینای فعال شده [۵] و تری کلسیم فسفات دانه‌ای، قادر به کاهش فلوراید از  $8$  میلی‌گرم در لیتر به کمتر از  $1$  میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۳]. استفاده از آلومینیوم سولفات ( $0/95$  گرم در لیتر)، در  $\text{pH}=6-7$  و زمان ته‌نشینی نیم ساعت، امکان کاهش یون فلوراید را از  $9/3$  میلی‌گرم در لیتر به  $1/5$  میلی‌گرم در لیتر فراهم می‌کند [۶]. آلومینات‌های کلسیم و سدیم و آلومینو سیلیکات‌ها نیز یون فلوراید را جذب می‌کنند [۷]. عیب این روش، ایجاد آلودگی آلومینیم و عدم امکان احیا و استفاده مجدد است و دور ریختن آنها نیز ممکن است منجر به مهاجرت یون‌های فلوراید به محیط گردد [۸ و ۹]. با ترکیب کلسیم فسفات و در  $\text{pH}=6-11/5$  می‌توان یون فلوراید را به شکل فلوروآپاتیت رسوب داد [۲]. معایب این روش، صرف زمان زیاد و آلودگی ثانویه آب است. به عنوان یک روش توأم (رسوبی-تبادل) برای تصفیه آب آلوده به یون فلوراید، استفاده از کلسیم اکسید در  $\text{pH}=8-11$  و تأثیر متوالی جاذبهای محلول در آب تیتانیم فلوراید پیشنهاد شده است که بازده بالایی داشته و یون فلوراید را در آب آلوده، از  $5000-3000$  میلی‌گرم در لیتر به  $0/3$  میلی‌گرم در لیتر کاهش می‌دهد [۱۰].

تصفیه آب با فلزات خاکهای نادر به عنوان رسوب‌دهنده یا جاذب، به طور کامل قادر به جذب یون فلوراید نخواهد بود و باید توجه کرد که حلالیت آنها به اندازه کافی پایین نیست و به شدت

<sup>1</sup> Sorption

جدول ۱- مشخصات اولیه ماده معدنی تیتانیم (ایلمینیت)

عنصر	Al (%)	Ca (%)	Cl (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Na (mg/L)	Ti (%)	V (%)
مقدار	۰/۶۲	۱/۳۳	۴۳۵	۱۰۴/۸	۳۷/۸۰	۰/۶۶	۰/۸۶	۷۴۴	۲۵/۲۰	۰/۱۲

جدول ۲- میزان ناخالصیها در ماده معدنی تیتانیم (ایلمینیت) پس از انحلال و هیدرولیز

عنصر	Ca (%)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Na (mg/L)	Ti (%)	V (mg/L)
مقدار	۰/۲۳	۳	۳۸۹	۲۶۰	۱/۷	۱۵۰	۵۸/۶۰	۷/۳

جدول ۳- جذب از نمونه دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید با متاتیتانیک اسید در  $pH_{initial} = 4$

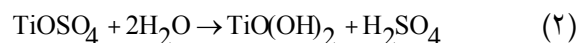
مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳
۱۶	۲۸۰	۳۱۰
غلظت نهایی یون فلوراید (میلی‌گرم در لیتر)		
۳/۵	۴/۶	۴/۵
$pH_{final}$		
۹۸/۴	۷۲	۶۹
راندمان حذف یون فلوراید (درصد)		

میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید به رسوب قبلی اضافه شد. این کار برای مرحله سوم هم تکرار شد و نتایج در جدول ۳ ارائه شده است. در مورد جدول ۳ لازم به توضیح است که تبادل یون فلوراید به pH نمونه وابسته است، بنابراین آزمایش در سه pH متفاوت، که به pH اولیه<sup>۱</sup> موسوم است، آزمایش انجام شد. پس از تبادل یون فلوراید، pH نمونه تغییر کرده که در این حالت pH نهایی<sup>۲</sup> نام دارد و میزان تغییر در pH نهایی به میزان تبادل انجام شده وابسته است. در هر pH اولیه، آزمایش سه بار تکرار شد و مشاهده شد که بازدهی تبادل مجدد نیز کاهش یافت. راندمان تبادل یا کاهش یون فلوراید در نمونه‌های مورد آزمایش نیز در جدول ۳ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که راندمان کاهش یون فلوراید پس از یک بار استفاده و در مراحل دوم و سوم به مقدار زیادی کم می‌شود. پس از تکمیل تبادل، ترکیب متاتیتانیک اسید اضافی به صورت رسوب قابل جداسازی است.

داده‌های تجربی نشان می‌دهد که ترکیب  $TiOSO_4 \cdot H_2O$  که از فرآیند تهیه  $TiO_2$  از سنگ معدن تیتانیم (ایلمینیت) به دست می‌آید، ماده مؤثرتری از متاتیتانیک اسید، برای جذب یون فلوراید از آب و پساب است و برای تصفیه بیشتر یون فلوراید قابل استفاده است.

در آزمایشهای انجام شده، مقدار معینی  $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  وارد محلولهایی با غلظت معین از یون فلوراید شد که پس از هیدرولیز، یون‌های فلوراید را جذب کرده و پس از جداسازی رسوب و تنظیم pH با افزایش چند قطره محلول ۶M سدیم هیدروکسید در حد

تیتانیل سولفات در محیط اسید سولفوریک غلیظ، نامحلول ولی در آب به راحتی حل می‌شود. شرایط واکنش باید دقیقاً کنترل شود تا از هیدرولیز  $TiOSO_4$  در حین انجام این واکنش جلوگیری شود. برای تعیین پیشرفت واکنش انحلال، آنالیز تیتانیم بر روی نمونه حل شده، انجام شد. روش اندازه‌گیری بر مبنای تشکیل کمپلکس زرد رنگ  $Ti^{4+}$  با هیدروژن پروکسید و سنجش شدت رنگ آن در طول موج  $\lambda = 410 \text{ nm}$  استوار شد [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹]. عمده ناخالصی موجود یعنی آهن، با کریستالیزاسیون تحت خلاء جداسازی شد و باقی‌مانده آهن و ناخالصیهای دیگر طی مراحل دیگری حذف شدند. سرانجام  $TiOSO_4$ ، با تغلیظ محلول به صورت متبلور تهیه شد. با هیدرولیز  $TiOSO_4$ ، دی‌اکسید تیتانیم آبدار یا متاتیتانیک اسید تهیه شد.



مقداری از محلول صاف شده حاصل از مرحله تغلیظ که حاوی  $TiOSO_4$  است را به راکتور هیدرولیز منتقل و عملیات هیدرولیز را انجام دادیم. سپس متاتیتانیک اسید را جدا کرده و پس از شست و شوی چند مرحله‌ای با عوامل مختلف، از آن به عنوان تبادل‌گر یون فلوراید استفاده شد.

بررسی تبادل یون‌های فلوراید با متاتیتانیک اسید در محلولهای سدیم فلوراید با غلظت یون فلوراید در حدود ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و با ۴، ۵ و ۶  $pH_{initial}$  انجام شد. در مرحله اول، برای تبادل یون فلوراید به یک نمونه به حجم ۳۰ میلی‌گرم که تحت همزدن بود، متاتیتانیک اسید اضافه شد. پس از رسیدن به تعادل (یک ساعت)، غلظت یون فلوراید و pH تعیین و محلول سانتریفوژ شد. در مرحله دوم یک قسمت دیگر از نمونه حاوی ۱۰۰۰

<sup>1</sup>  $pH_{initial}$   
<sup>2</sup>  $pH_{final}$

**جدول ۴- جذب از نمونه دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید با متاتیتانیک در pH<sub>initial</sub>=۵**

مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳
۴۲	۴۵۵	۸۶۰
۵/۲	۶/۲۳	۶/۳
۹۵/۸	۵۴/۵	۱۴

غلظت نهایی یون فلوراید (میلی‌گرم در لیتر)

pH<sub>final</sub>

راندمان حذف یون فلوراید (درصد)

**جدول ۵- جذب از نمونه دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید با متاتیتانیک اسید در pH<sub>initial</sub>=۶**

مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳
۱۱	۳۷۱	۹۳۱
۴/۴	۵/۵۲	۵/۸
۹۸/۹	۶۲/۹	۶/۹

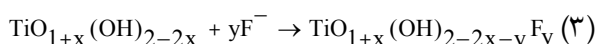
غلظت نهایی یون فلوراید (میلی‌گرم در لیتر)

pH<sub>final</sub>

راندمان حذف یون فلوراید (درصد)

توضیح در مورد جدول‌های ۴، ۵ و ۶: در آزمایش‌هایی که روی ۳۰ میلی‌لیتر نمونه دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید صورت گرفت. پس از افزایش متاتیتانیک اسید، غلظت یون فلوراید و pH تعیین و پس از رسیدن به تعادل (یک ساعت) محلول سانتریفیوژ شد و طی مراحل دوم و سوم هر بار قسمت تازه دیگری از نمونه دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر به نمونه متاتیتانیک اسید استفاده شده در مرحله اول اضافه گردید و این آزمایش در سه pH متفاوت تکرار شد.

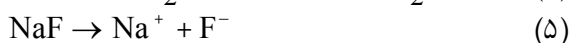
فلوراید استفاده شد تا امکان سنجی تبادل این یون مورد بررسی قرار گیرد. یون‌های فلوراید با متاتیتانیک اسید و با واکنش زیر تبادل می‌شوند



+ yOH

واکنش ۳ تا حدی که برای تعیین کمی گروه هیدروکسیل پیوند شده به تیتانیم مورد استفاده قرار می‌گیرد، به پیش می‌رود. متاتیتانیک اسید ممکن است با توجه به شرایط سنتز، تعداد متفاوتی از گروه‌های هیدروکسیل بر اتم تیتانیم را دارا باشد. گزارش شده که در طی این واکنش  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  نیز قابل تهیه است [۱۰]، ولی این ماده مورد نظر نمی‌باشد. جدول‌های ۳، ۴ و ۵ نشان می‌دهند که متاتیتانیک اسید آبدار به طور مؤثر یون فلوراید را از محلول‌های آبی تبادل می‌کند که حداقل غلظت قابل کاهش یون فلوراید با این ترکیب، در حدود ۱۱ میلی‌گرم در لیتر خواهد بود.

در مورد واکنش ۳، تبادل باید همراه با افزایشی در pH محلول باشد هر چند که pH نهایی محلول در اولین مراحل استفاده از آن در آن در تبادل، کاهش می‌یابد. دلیل این امر، وجود عوامل سولفات در رسوب حاصل از هیدرولیز  $\text{TiOSO}_4$  می‌باشد [۱۲]. پس تبادل یون فلوراید طبق واکنش ۳ می‌تواند در شروع همراه با ایجاد  $\text{H}^+$  و کاهش pH باشد. این کاهش در اولین مرحله تبادل، بیانگر این است که آزادی سولفوریک اسید آسانتر از واکنش ۲ انجام می‌شود. در مراحل بعدی تبادل، pH یا پایدار می‌ماند و یا ممکن است افزایش یابد. اگر گروه سولفات در متاتیتانیک اسید به شکل اسیدی  $\text{HOTiO-OSO}_2\text{OH}$  عرضه گردد [۲۰]، تبادل یون فلوراید را می‌توان با واکنش‌های زیر نشان داد:



(۴-۴/۳)، غلظت یون فلوراید تعیین شد، آن گاه رسوب حاصل جداسازی و مقدار باقی‌مانده  $\text{Ti}^{4+}$  در محلول تصفیه شده، به روش اسپکتروفوتومتری با تشکیل کمپلکس زرد رنگ  $\text{Ti}^{4+}$  (تیتانیم (IV) پروکسو) با هیدروژن پروکسید و سنجش شدت رنگ آن در طول موج ۴۱۰ نانومتر تعیین شد [۱۵، ۱۶، ۱۷، ۱۸ و ۱۹].

با این روش می‌توان به طور کامل تری یون فلوراید را در pH = ۴-۴/۵ از محلول مورد تصفیه جدا و به فاز جامد منتقل کرد (جدول ۴). تصفیه کامل‌تر با صرف مقادیر بیشتری از اکسو تیتانیم سولفات حاصل می‌شود. در واقع از تیتانیل سولفات می‌توان برای کاهش فلوراید نمونه‌های آبی که دارای غلظت حدود ۱۰ میلی‌گرم در لیتر هستند استفاده کرد و آن را تا حد ۰/۷ میلی‌گرم در لیتر، کاهش داد. همچنین برای آب‌های دارای غلظت‌های بیشتر یون فلوراید نیز می‌توان از متاتیتانیک اسید استفاده کرد که با این ترکیب در pH مناسب غلظت آن به حدود ۱۱ میلی‌گرم در لیتر قابل کاهش است.

### ۳- نتایج و بحث

بعضی عوامل مضر موجود در ماده اولیه ایلمینیت مانند کروم، طی مراحل فرآوری ماده معدنی تیتانیم و مراحل خالص‌سازی محصولات، حذف شده و به حد بسیار پایینی رسانده می‌شود. مطابق جدول ۲ ناخالصی کروم از ۱۰۴/۸ میلی‌گرم در لیتر به ۳ میلی‌گرم در لیتر یعنی ۹۹/۹۸ درصد کاهش داده شد. از طرف دیگر با توجه به مصرف مقدار کمی از تبادل‌گر در حجم زیاد آب، میزان ناخالصی وارد شده قابل اغماض و بسیار کمتر از حد مجاز این عامل، است. آزمایشها بر روی نمونه‌های آبی که به طور مصنوعی با افزایش نمک سدیم فلوراید دارای غلظت‌های متفاوتی از یون فلوراید شده بودند انجام پذیرفت. برای آزمایش‌های انجام شده با متاتیتانیک اسید از نمونه‌های دارای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید و برای تیتانیل سولفات از نمونه‌های دارای ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون

جدول ۶- جذب از نمونه‌های آب دارای ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید با  $\text{pH}_{\text{initial}}=6/5$  و حفظ  $\text{pH}$  در حد ۴-۴/۵

مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳	
۱۰۰	۴۰۰	۸۰۰	غلظت $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مصرفی (میلی‌گرم در لیتر)
۷/۶	۴/۳	۰/۷	غلظت یون فلوراید پس از تصفیه (میلی‌گرم در لیتر)
۴	۴	۴/۳	$\text{pH}_{\text{final}}$ محلول مورد تصفیه
۲۴	۵۷	۹۳	راندمان حذف یون فلوراید (درصد)

توضیح: آزمایش روی یک نمونه دارای ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید، در سه مرحله با سه غلظت متفاوت از تیتانیل سولفات، انجام شد.

ندارد. گزارش شده است که ۹۴-۹۷٪ یون‌های فلوراید جذب شده، قابل جداسازی از محلولهای سولفوریک اسید حاوی تیتانیوم در  $100^\circ\text{C}$  می‌باشد [۲۱]. همچنین این امر امکان تصفیه رسوب فلوریدار حاصل با اسید سولفوریک را فراهم می‌سازد که توأم با آزادسازی گاز HF و تیتانیوم سولفات‌های محلول در آب، مناسب برای استفاده مجدد در تصفیه آب می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- آب آلوده به مقادیر زیاد فلوراید را می‌توان به طور مؤثر با ترکیبات  $\text{Ti}^{4+}$  و به خصوص برای تصفیه کامل‌تر، با تیتانیل سولفات تصفیه کرد. کمترین غلظت قابل حصول یون فلوراید در این حالت حدود ۰/۷ میلی‌گرم در لیتر (بازده ۹۹/۹ درصد) است.

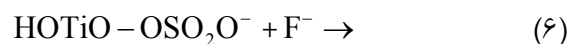
۲- در حالت تصفیه کامل، آب و پساب دارای فلوراید بالا، با آلودگی ثانویه ناشی از ترکیبات تیتانیوم مواجه نخواهد شد و غلظت یون سولفات وارده، از حد قابل قبول فراتر نمی‌رود.

۳- فرآوری محصول جامد حاوی تیتانیوم و فلوراین، با احیا سوربنت، این امکان را فراهم می‌کند که تصفیه آب آلوده به فلوراین، بدون نیاز به دورریزی سوربنت اشباع شده با یون فلوراید، انجام شود.

در واقع مطابق نتایج حاصل از روش سورپیشن یونی می‌توان یون فلوراید را از آب و پساب، با راندمان ۹۹/۹ درصد حذف کرد. این امر همراه با ملاحظات اقتصادی تهیه مواد حاوی تیتانیوم جهت مصرف در محصولات میانی صنایع در دست توسعه کشور و در عین حال قابلیت باز فرآوری و استفاده مجدد آن و مهم‌تر از آن سلامت این روش از جنبه زیست محیطی باعث می‌شود که روش مذکور بسیار مناسب و عملی باشد.

#### ۵- قدردانی

از ریاست و معاونت پژوهشی محترم مرکز تحقیقات و تولید سوخت هسته‌ای اصفهان که ما را در انجام این تحقیق صمیمانه یاری نمودند تشکر می‌گردد.



واکنشهای ۴ تا ۶ باعث می‌شوند که غلظت یون‌های هیدروژن در محلول رشد کرده و یون‌های سولفات وارد محلول گردند. بعد از مصرف شدن  $\text{HOTiO} - \text{OSO}_2\text{OH}$ ، جذب یون فلوراید با واکنش ۳ پیش خواهد رفت و منجر به افزایش  $\text{pH}$  خواهد گردید [۲۰].

متاتیتانیک اسید پس از مدتی اشباع می‌شود که می‌توان آن را با  $0.1\text{N NaOH}$  احیا کرد، اما پس از احیا قدرت جذب آن کاهش می‌یابد (جدول‌های ۳، ۴ و ۵). تبدیل گروه‌های  $\text{OH}^-$  به  $\text{ONa}^-$  و ناتوانی  $\text{ONa}^-$  در تبادل یون فلوراید و تشدید واکنش‌های Oxolation-Olatoin در محیط قلیایی و محو گروه‌های سولفات از حلال، باعث این امر می‌شود. بنابراین متاتیتانیک اسید تازه تهیه شده، یون فلوراید را مؤثرتر جذب می‌کند و استفاده مجدد از آن پس از احیا با قلیا، بازده آن را کاهش خواهد داد.

در مورد  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  باید ذکر کرد که این ماده قابلیت آن را دارد که یون فلوراید را به طور کامل تری نسبت به متاتیتانیک اسید از محلول‌های حاوی این یون جدا نماید و در صورت نیاز به تصفیه کامل‌تر، می‌توان از این ترکیب استفاده نمود (جدول ۶). در واقع با  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  حداقل کاهش یون فلوراید حدود ۰/۷ میلی‌گرم در لیتر در مناسب‌ترین  $\text{pH}$  می‌باشد. با افزایش مصرف  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  راندمان تبادل یون فلوراید و همچنین  $\text{pH}_{\text{final}}$  نیز کاهش یافته و آلودگی ثانویه با  $\text{Ti}^{4+}$  در محلول مورد تصفیه پدید خواهد آمد. این آلودگی با تنزل  $\text{pH}$ ، بیشتر خواهد شد، اما باید توجه داشت که مقدار بهینه  $\text{pH}_{\text{final}}$  برای رفع این اشکال و هیدرولیز  $\text{Ti}^{4+}$  در  $\text{pH}_{\text{final}}=4-4/5$  است و در این  $\text{pH}$ ، تیتانیوم وارده به طور کامل رسوب می‌نماید.

با صرف ۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر از  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، که برای تصفیه کامل‌تر آب آلوده حاوی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر یون فلوراید کافی است، تنها ۴۲۳ میلی‌گرم در لیتر یون سولفات وارد آب می‌شود، اما حد قابل قبول سولفات ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. استفاده از شکل یک آبه تیتانیل سولفات ( $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) به جای ترکیب دو آبه آن ( $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) تأثیری در فرآیند تصفیه

- 1- Degremont. (1991). *Water treatment handbook*, 6<sup>th</sup> ed., France. (1), 1229-1230.
- 2- Palant, A.A., Tagirov, R.K., and Tovtin, A.V. (1999). "Adsorption of fluoride ion by inorganic sorbent." *J. Tsvetn. Met.*, 10,47-49.
- 3- Sorg, T.J. (1978). *American Water Works Association*. 70, 105.
- 4- Morozova, V.A., and Kirillova, G.I. (1992). "The equilibrium anion capacity of calcium oxide." *J. Tsvetn. Met.*, 10, 34-35.
- 5- Rubel, F., and Williams, F.S. (1980). "Pilot study of fluoride and arsenic removal from potable water." *U.S.EPA Report-600/2-80-100*, Cincinnati, Ohio.
- 6- Komandenko, V. M., and Leikhner, A.B. (1988). "Technology for the treatment of anionic contamination in potable water supplies." *J. Tsvetn. Met.*, 4, 43-45.
- 7- Honguc, H., and Hidcaki, S. (2001). "Ionexchange and ionometry." *ISIJ Int.*, 41 (5), 506-512.
- 8- Komandenko, V. M. (1988). "*Organizatsiya sistem oborotnogo vodosnabzheniya I ekspluatatsiya....(Development of systems for recycled water supply and exploitation of water reservoirs at plants of nonferrous metallurgy)*." Alma-Ata, Kazmekhanobr., 77-81.
- 9- Ignatkina, V. A., Rebrova, T.I., and Gritsaenko, A. V. (1990). *J. Tsvetn. Met.*, 8, 64-65.
- 10- USSR Inventors certificate no. 1682321, (1982).
- 11- Tokunaga, Sh. Hakuta., T., and Wasay, S.J. (1999). "Nat. Inst. Mater." *J. Chemical Research.*, 7 (6), 292-334.
- 12- Menon, M.P., and James, J. (1989). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85 (9), 2683-2694.
- 13- Starostin, V.V., and Krainova, L.P. (1982). "*Kompleksnaya pererabotka mineral nogo....(Integrated processing of mineral raw materials by methods of pyro-and hydrometallurgy)*." Moscow, VIMS, 18-25.
- 14- Komandenko, V.M. (1984). "*Razrabotka i vendrenie ....(Development and implementation of zero-drain systems for water management and exploration of tailing ponds)*." Alma-Ata, Kaz-Mekhanobr, 84-88.
- 15- Clark, R. J. H., Bradley, D.C., and Thorntor, P. (1975). *The Chemistry of Ti, Zr, and Hf*, 19. 1<sup>st</sup> ed.
- 16- Jefferey, P.G. (1975). *Chemical methods of rock analysis*, 2<sup>nd</sup> ed.
- 17- Thomas, L.C., and Chamberlin, G. J. (1980). *Colorimetric chemical analysis methods*, 9<sup>th</sup> ed.
- 18- Pinta M. (1975). *Detection and determination of trace elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Ann Arbor Science Publisher Inc., 126-128.
- 19- Ewing, G.W. (1975). *Instrumental methods of chemical analysis*, 4<sup>th</sup> ed., 74.
- 20- Goroshchenko, Ya., and Khimiya Titana, G. (1970). *Chemistry of titanium*, Kiev, Naukova Dumka., 55-60.
- 21- Petrov, V. B., Muzhdabaeva, M.A., and Prokofeva, T.A. (1989). "*Fiziko-khimicheskie I tekhnologicheskies....(Physicochemical and technological studies of processing of mineral raw materials)*". Apatity: Kolsk. Nauchn. Tsentr Ross. Akad. Nauk, 84-87.