



حذف یون فلوئورید از پسماندهای حاصل از بازیابی اورانیم از سه دسته ته‌ماند کف استخرهای کارخانه‌ی فراوری اورانیم با استفاده از روش ترسیب شیمیایی

راضیه نمکی^۱، رامین یآوری*^۱، رضا داوودخواه^۱، شانلی نظامی^۱، محمود موسوی^۱، محمد صمدفام^۲، مسعود جوهری^۲، ناظم ذکریا پور^۳، محمدحسین هاشمی^۳
 ۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران
 ۲. دانشکده‌ی مهندسی انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، صندوق پستی: ۱۱۱۴-۱۴۵۶۵، تهران - ایران
 ۳. شرکت سوخت راکتورهای هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: در کار تحقیقاتی حاضر، مقادیر بالای یون فلوئورید موجود در پسماندهای حاصل از بازیابی اورانیم از سه دسته ته‌ماند کف استخرهای کارخانه‌ی فراوری اورانیم (C36، C37 و 56P)، با استفاده از روش ترسیب شیمیایی حذف شد. در این روش از کلسیم کلرید به دلیل حلالیت بالاتر آن در آب و تولید مقادیر لجن کم‌تر نسبت به سایر ترکیبات کلسیم‌دار، به عنوان عامل رسوب‌دهنده استفاده شد و پارامترهای مؤثر بر میزان حذف این عنصر از پسماندها نظیر انتخاب نوع منعقدکننده و غلظت بهینه‌ی آن، pH، نسبت کلسیم به فلوئورید، زمان و سرعت هم‌زدن، زمان پیرسازی و دمای رسوب‌گیری بهینه‌سازی شدند. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها نشان داد که بهره‌ی حذف فلوئورید در هر سه دسته پسماند مورد مطالعه به پارامترهای ذکر شده به غیر از دما وابسته است. هم‌چنین برخلاف محاسبات تئوری (به دلیل حضور سایر کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در ماتریس پسماندها و کمک در ترسیب فلوئورید) میزان باقی‌مانده‌ی فلوئورید در پسماند نهایی برای هر سه دسته C36، C37 و 56P به ترتیب به ۳٫۶، ۵٫۸ و ۴٫۶ mg/l کاهش یافت که با اندکی رقیق‌سازی به زیر حد مجاز رسید و بنابراین قابل دورریزی مستقیم به محیط زیست خواهد بود. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که استفاده از کلسیم کلرید در شرایط بهینه‌سازی‌شده‌ی پارامترهای مورد بررسی، عامل ترسیب‌دهنده‌ی مناسبی برای کاهش مؤثر مقادیر بسیار بالای فلوئورید از نمونه‌های حقیقی است. هم‌چنین آزمایش‌های انجام شده با نمونه‌ی صنعتی کلسیم کلرید تکرار نتایج فوق را نشان می‌دهد که قابلیت صنعتی شدن این روش را اثبات می‌کند.

کلیدواژه‌ها: فلوئورید، ترسیب شیمیایی، کلسیم کلرید، پلی‌آلومینیم کلرید، الکتروود یون‌گزین فلوئورید

The Removal of Fluoride Ions from Wastewater Produced During Uranium Recovery in Three Groups of Uranium Conversion Factory Scraps Using Chemical Precipitation Method

R. Namaki¹, R. Yavari*¹, R. Davarkhah¹, S. Nezami¹, M. Mosavi¹, M. Samadfam², M. Johari³, N. Zakariapor³, M. Hashemi³
 1. Material and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran
 2. Department of Energy Engineering, Sharif University of Technology, P.O.Box: 14565-1114, Tehran-Iran
 3. Nuclear Reactors Fuel Company, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: In the present research work, high concentration amounts of fluoride ions in nuclear waste produced during uranium recovery from the three groups of uranium conversion factory scraps (C36, C37, 56P) were removed by the chemical precipitation method. In this method, calcium chloride due to its high solubility in water and lower sludge production in comparison with other compounds of calcium was used as a precipitant agent. The effects of different parameters such as: the type and concentration of coagulant, pH, the concentration ratio of calcium to fluoride, time and rate of stirrer, aging time and the temperature of precipitation on the removal of fluoride were optimized. The results show that the yield of fluoride removal in these samples relates to all of these parameters with the exception of temperature. In spite of the theoretical calculations, the amount of fluoride in final wastewater for C36, C37, 56P decreases to 3.6, 5.8 and 4.6 ppm, respectively, which can be released to the environment directly at a slight dilution. The results show that calcium chloride in the optimized conditions, is a suitable precipitant agent for the effective decrease of high concentration of fluoride in the real sample. Also, the performed experiment, by using the industrial grade calcium chloride product, shows the similar result which confirms the possibility of this method being used in industry.

Keywords: Fluoride, Chemical Precipitation, Calcium Chloride, Polyaluminium Chloride, Fluoride Ion Selective Electrode



۱. مقدمه

مطالعه در منابع علمی نشان می‌دهد که از روش‌های مختلفی نظیر تبادل یون، جذب سطحی، فرایندهای غشائی، ترسیب و آبکافت حرارتی برای حذف و جداسازی آن از پسماندهای مایع استفاده شده است [۷-۱۸]. در این میان، استفاده از روش ترسیب شیمیایی برای حذف فلئورید از پسماندهای حاوی مقادیر بالای آن، یک روش مؤثر و ارزان قیمت است [۱۱]. معمولاً این رسوب‌گیری از طریق افزودن ترکیبات حاوی کلسیم و آلومینیم به محلول حاوی فلئورید و فراهم کردن محیط قلیایی انجام می‌شود که با توجه به هزینه‌ی بالای آلومینیم و قابلیت آب‌گیری ضعیف لجن تولیدی حاصل از آن، استفاده از ترکیبات آلومینیم برای حالتی که غلظت فلئورید موجود در پسماند بالاست، روش مناسبی نیست [۱۹-۲۱]. بنابراین رایج‌ترین تکنولوژی برای روش رسوب‌دهی یون فلئورید، افزایش ترکیبات کلسیم‌دار است. تاکنون از ترکیبات کلسیم‌دار مختلفی هم‌چون کلسیت^(۲)، آهک^(۳) و سایر نمک‌های کلسیم‌دار مانند کلرید، نترات، سولفات و فسفات برای این منظور استفاده شده است [۱۸، ۲۲]. با توجه به میزان حلالیت کم کلسیت و آهک در آب و در نتیجه کافی نبودن غلظت کل یون کلسیم $[Ca^{2+}]$ حاصل از تفکیک این دو ترکیب برای ترسیب کمی فلئورید، به مصرف بیش از اندازه‌ی مقادیر استوکیومتری لازم برای ترسیب آن از این دو ترکیب منجر خواهد شد. بنابراین باید مقدار بسیار زیادی از این عوامل رسوب‌دهنده افزوده شوند تا غلظت یون Ca^{2+} به میزانی که برای رسوب‌دهی کمی فلئورید لازم است برسد و این افزایش باعث ازدیاد حجم لجن تولیدی می‌شود [۱۹]. مضاف بر آن که بیشینه مقدار حذف فلئورید از پسماندهای صنعتی با این دو ترکیب ۹۸٪ است که نشان از حضور مقادیر بالای فلئورید در سیال قابل دورریز به محیط زیست است [۱۸]. در مقابل، نمک کلسیم کلرید در آب دارای حلالیت بیش‌تری است و در صورت استفاده از آن، به دلیل آزادسازی بیش‌تر یون کلسیم نسبت به آهک و کلسیت، مقدار کم‌تری لجن تولید می‌شود و احتمال گرفتگی لوله‌ها، پمپ‌ها و خطر ایجاد گرد و غبار کاهش می‌یابد. هم‌چنین این ترکیب نسبت به سایر ترکیبات کلسیم‌دار به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است و پسماندهای ثانوی که حاوی ترکیبات آنیونی نظیر سولفات، نترات و فسفات‌اند و باعث آلودگی محیط زیست می‌شوند را تولید نمی‌کند [۱۸]. بنابراین استفاده از این ترکیب نسبت به دیگر ترکیبات کلسیم‌دار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از سوی دیگر برای رسوب‌گیری

فلئور الکترونگاتیوترین عنصر جدول تناوبی است، بنابراین تمایل شدیدی به جذب یک الکترون دارد و به صورت آنیونی در ترکیبات مختلف یافت می‌شود [۱]. این عنصر به لحاظ فراوانی سیزدهمین عنصر در روی پوسته زمین است و در صنایع مختلف برای تولید هگزا فلئورید گوگرد، دارو، علف‌کش‌ها و لیزرهای شیمیایی استفاده می‌شود [۲، ۳]. یکی از عمده‌ترین کاربردهای فلئور استفاده از آن در کارخانه‌ی فراوری اورانیم به منظور تهیه‌ی ماده‌ی اولیه‌ی غنی‌سازی اورانیم (اورانیم هگزا فلئورید) در تولید سوخت هسته‌ای است [۴]. پسماندهای حاصل از این فرایند تولید، حاوی مقادیر زیادی از فلئورید به همراه اورانیم است که با توجه به جایگاه استراتژیکی اورانیم و ارزشمند بودن آن به لحاظ اقتصادی، جداسازی اورانیم را از این پسماندها با اهمیت می‌سازد. به واسطه‌ی این فرایند جداسازی، پسماندهای ثانوی حاوی مقادیر بالای فلئورید تولید شده‌اند که باید پیش از دورریزی محیط زیست، از آن حذف شوند. هم‌چنین در راستای به-کارگیری این عنصر در صنایع مختلف، پسماندهای مایع مختلفی حاوی مقادیر قابل‌ملاحظه‌ای از فلئورید تولید می‌شوند که با توجه به نقش بسیار مهم این عنصر در زندگی موجودات زنده، توجه به مقادیر فلئورید وارد شده به محیط زیست ضروری و حیاتی است. از آن‌جا که آب آشامیدنی، منبع اصلی جذب فلئورید است، بنابراین بسته به غلظت و مقدار کل آب مصرفی، این می‌تواند آثار سازنده و مخربی بر روی سلامت انسان‌ها داشته باشد [۵]. مطابق با استانداردهای سازمان بهداشت جهانی^(۱) (WHO) حداکثر مقدار مجاز فلئورید موجود در آب آشامیدنی نباید از 1.5mg/l فزونی یابد [۶، ۷]. فلئورید در مقادیر کم، یک جزء اصلی و مورد نیاز برای سلامت انسان‌ها است و در استخوان‌سازی و تشکیل مینای دندان کمک می‌کند. اما ورود مقادیر مازاد آن از راه‌های مختلف به بدن، منجر به بروز مشکلات و بیماری‌های مختلفی از جمله فلئوروزیس استخوان و دندان، تخریب مغز، اختلال در عملکرد غدد درون ریز، کلیه، تیروئید و نهایتاً سرطان در بدن می‌شود [۸، ۹]. بنابراین پژوهش‌های گسترده‌ای برای حذف و جداسازی فلئورید از پسماندهای آبی صورت گرفته است.



یون گزین فلئورید ساخت شرکت ISTEK مدل FOO۱۶۰۲، و از پتانسیومتر رومیزی مدل S220K ساخت کمپانی Mettler Toledo کشور سوئیس استفاده شد.

۲.۲ تهیهی محلول مادر

برای تهیهی محلول، 1000 mg/l فلئورید، از نمک سدیم فلئورید آن استفاده شد. به این منظور، ابتدا نمک مورد نظر به مدت 24 h در دمای 50°C خشک شد و سپس مقدار $2/2098 \text{ g}$ از آن را با آب دیونیزه شده حل، و در بالن 1 لیتری به حجم رسانده شد. سایر محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های معین از رقیق‌سازی این محلول تهیه، و pH آن‌ها با استفاده از محلول‌های اسید نیتریک و سدیم هیدروکسید 0.1 M تنظیم شد.

۳.۲ اندازه‌گیری غلظت یون فلئورید

برای اندازه‌گیری غلظت یون فلئورید از الکتروود یون گزین فلئورید که یک روش مناسب برای اندازه‌گیری در محدوده‌ی غلظتی 10^{-9} تا 1 M است استفاده شد. برای این منظور، pH تمامی نمونه‌ها به دلیل مزاحمت یون هیدروکسید در حین اندازه‌گیری یون فلئورید با استفاده از بافر اسید استیک در $5/5$ تنظیم شد.

هم‌چنین به منظور کاهش خطاهای ناشی از پتانسیل اتصال مایع در محیط اندازه‌گیری، قدرت یونی محلول بافر از راه افزایش مقدار معینی سدیم کلرید به آن تثبیت شد. در نهایت غلظت نمونه‌های مجهول با استفاده از ترسیم منحنی کالیبراسیون لگاریتم غلظت یون فلئورید بر اختلاف پتانسیل نمونه‌های استاندارد و به دست آوردن معادله‌ی خط ترسیمی حاصل شد.

۴.۲ رسوب‌گیری

برای بازیابی و نهایتاً تخلیص اورانیم از یک چنین پسماندهای جامدی، در مرحله‌ی نخست، رسوب‌های مورد نظر (در این پروژه در سه دسته‌ی مختلف تهیه شده از شرکت سوخت راکتورهای

هسته‌ای) به روش انحلال قلیایی با محلول کربنات/بیکربنات 0.5 M حل، و در مرحله‌ی بعد اورانیم طی دو مرحله رسوب-گیری ابتدا به صورت دی اورانات سدیم جداسازی، و بعد با تبدیل آن به اکسید اورانیم تخلیص می‌شود. حاصل رسوب‌گیری مرحله‌ی اول، تولید پسماندهای ثانوی قلیایی که حاوی مقادیر بسیار بالای فلئورید ($7 \times 10^3 \text{ ppm}$) است و امکان دوریزی

و حذف فلئورید، ترکیبات سیلیس و آلومینیم برای تشکیل ترکیبات کم‌محلول سدیم سیلیکو فلئورید^(۴) و کرویت^(۵) در محیط‌های اسیدی استفاده شده است که نتایج حاصل از آن وجود مقادیر بالای فلئورید در پسماند نهایی را نشان می‌دهد. البته لازم به ذکر است که با توجه به انحلال قلیایی سه نوع پسماند جامد مورد بررسی (به واسطه‌ی بیشینه مقدار بازیابی اورانیم) و در نتیجه تولید پسماند ثانوی قلیایی حاوی فلئورید، استفاده از آنها با توجه به مصرف بیش از حد اسید برای ایجاد محیط مناسب برای رسوب‌گیری و به طبع آن تولید پسماند ثانوی و آلودگی محیط زیست بیشتر، در این پژوهش کارایی نخواهند داشت [۲۳].

بنابراین هدف در این پژوهش، حذف مقادیر بسیار بالای فلئورید از پسماندهای قلیایی ثانوی حاصل از بازیابی اورانیم از سه دسته‌ی متفاوت از رسوب‌های کف استخرهای کارخانه فراوری اورانیم است. این رسوب‌ها حاوی مقادیر فراوانی فلئورید، سولفات، نیترات، کربنات، کلرید و سدیم هستند که با روش ترسیب شیمیایی به کمک کلسیم کلرید حذف می‌شوند. در این راستا، اثر پارامترهای مختلفی چون نوع منعقدکننده و غلظت آن، نسبت مولی کلسیم به فلئورید، pH، سرعت و زمان هم‌زدن، زمان پیرسازی و دمای رسوب‌گیری بر بهره‌ی جداسازی بررسی شده است. از آن‌جا که ماتریس نمونه‌های مورد بررسی دارای ماهیت منحصر به فردی‌اند، نتایج حاصل از انجام این کار در نوع خود ارزشمند و کاربردی است. توجه به این نکته ضروری است که تاکنون در هیچ یک از کارهای ارائه شده، تمامی این پارامترها بهینه‌سازی و بررسی نشده‌اند و عمدتاً پژوهش‌ها در محیط‌های شبیه‌سازی شده، در غلظت‌های پایین فلئورید و عاری از مقادیر زیاد آنیون‌ها و کاتیون‌های دیگر انجام شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد مورد استفاده و تجهیزات

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص شیمیایی بالای ۹۹٪، و از شرکت مرک خریداری شده‌اند. برای اندازه‌گیری کمی عناصر، از دستگاه‌های اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت‌شده‌ی القائی مدل Varian turbo axial ساخت کشور استرالیا، کروماتوگرافی یونی از شرکت متروهم مدل Separation center-۷۳۳ ساخت کشور سوئیس، الکتروود



به منظور کاهش بیش از حد غلظت یون فلئورید در برآورد استانداردهای تخلیه‌ی پسماند حاوی این یون به محیط زیست، اجتناب‌ناپذیر است. در این پژوهش، از منعقدکننده‌ی پلی‌آلومینیم کلرید^(۶) (PAC) و پلی‌الکترولیت آنیونی پلی‌اکریلیک اسید^(۷) (PAA) با توجه به قابلیت آن‌ها در عدم نیاز به کمک منعقدکننده‌های دیگر و تشکیل لخته‌های با دوام و سخت‌تر استفاده شد تا جداسازی بهتر فازهای مایع-جامد را تسهیل کند. به این منظور، به طور جداگانه ۵۰ ml از هر یک از سه نمونه‌ی ذکر شده در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری وارد شد. سپس با توجه به عملکرد بالای این منعقدکننده‌ها برای ترسیب یون فلئورید در $\text{pH} \approx 7$ محیط اولیه که کاملاً قلیایی بوده است، با محلول نیتریک اسید ۰٫۱ M در حوالی ۷ تنظیم شد [۲۶]. از سوی دیگر، با توجه به حضور سولفات و کربنات مازاد در محیط و مقادیر حاصل ضرب انحلال‌پذیری ترکیب کم‌محلول آن‌ها با کلسیم در این pH (کلسیم سولفات $2,4 \times 10^{-5}$ و کلسیم کربنات $6,3 \times 10^{-6}$) در قیاس با حاصل ضرب انحلال‌پذیری کلسیم فلئورید ($3,4 \times 10^{-11}$) نشان می‌دهد که به لحاظ نظری، کم‌ترین مزاحمت از سوی آنیون‌های ذکر شده‌ی حاضر در محلول برای ترسیب یون فلئورید با یون کلسیم وجود خواهد داشت. بنابراین می‌توان با اضافه کردن یون کلسیم به نسبت استوکیومتری، به حذف کمی یون فلئورید از محلول‌های مورد نظر اقدام کرد [۲۷]. اما در عمل این امر به دلیل پدیده‌ی تبلور هم‌زمان^(۸) کلسیم فلئورید با سایر آنیون‌های ایجادکننده‌ی ترکیبات کم‌محلول با یون کلسیم، میسر نیست [۲۸]. به این ترتیب، از یک سو با در نظر گرفتن احتمال واکنش هم‌رسوبی سایر آنیون‌های موجود در محلول با یون کلسیم، و از سوی دیگر به منظور کاهش هر چه بیش‌تر میزان یون فلئورید در پسماند نهایی براساس پدیده‌ی اثر یون مشترک، دو برابر میزان استوکیومتری لازم برای تشکیل رسوب کلسیم فلئورید از یون کلسیم (به فرم کلسیم کلرید) به هر یک از سه نمونه اضافه شد تا این که نسبت مولی کلسیم به فلئورید مساوی با ۱ شود. سپس در حالی که محلول با مگنت یک هم‌زن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، مقادیر مشخصی از PAA یا PAC افزوده، و pH نهایی محلول با استفاده از پتاسیم هیدروکسید یا نیتریک اسید ۰٫۱ M در ۷ تثبیت شد. محلول به مدت ۲h هم‌زده شد و پس از زمان ته‌نشینی به مدت ۲۴h بر روی کاغذ صافی (واتمن ۴۲) صاف، و میزان فلئورید باقی‌مانده در محلول

مستقیم آن‌ها به محیط زیست ممکن نیست. بنابراین برای حذف این عنصر از ترکیب کلسیم کلرید برای رسوب‌گیری به شکل کلسیم فلئورید استفاده شده است.

برای انجام عملیات رسوب‌گیری، ۵۰ ml از هر یک از سه پسماند با ماهیت قلیایی موجود به بشر منتقل، و pH محلول ابتدا با نیتریک اسید ۰٫۱ M در حوالی ۷ تنظیم، و پس از افزودن مقدار مشخصی از کلسیم کلرید و منعقدکننده به محلول، مجدداً pH محلول با نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰٫۱ M در ۷ تنظیم شد. محلول در مدت زمان، دما و سرعت معین هم‌زده شد. پس از گذشت مدت زمان مشخص از ته‌نشینی به منظور انجام پیرسازی محلول، رسوب حاصل بر روی کاغذ صافی (واتمن ۴۲) صاف، و مقدار فلئورید موجود در محلول باقی‌مانده با استفاده از الکتروود یون‌گزين فلئورید اندازه‌گیری شد.

۳. یافته‌ها

پیش از شروع آزمایش، تعیین مقدار و نوع کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در هر سه نوع پسماندهای حاصل از بازیابی اورانیم از اهمیت ویژه‌ای در اتخاذ استراتژی مناسب برخوردار است. بنابراین با استفاده از تکنیک‌ها و ابزارهای دستگاهی، ماهیت سه نمونه‌ی حقیقی بررسی، و در جدول ۱ ارائه شده است. هم‌چنان‌که جدول ۱ ملاحظه می‌شود، مقدار فلئورید در هر سه محلول بسیار بالاست. بنابراین برای جداسازی و حذف فلئورید، از روش رسوب‌گیری با استفاده از کلسیم کلرید (به شکل کلسیم فلئورید) استفاده شد.

۱.۳ بررسی اثر نوع منعقدکننده و تعیین غلظت بهینه‌ی آن

با توجه به حاصل‌ضرب انحلال‌پذیری فلئورید ($K_{sp} = 3,46 \times 10^{-11}$)، غلظت فلئورید باقی‌مانده در محیط پس از انجام عملیات رسوب‌گیری می‌تواند با کنترل کردن غلظت تعادلی Ca^{2+} در مقادیر بزرگ‌تر از 10 mg l^{-1} ، به کم‌تر از 1 mg l^{-1} کاهش یابد. اما پژوهش‌های مختلف نشان داده است که دست‌یابی به غلظتی کم‌تر از 15 mg l^{-1} حتی تحت غلظت‌های خیلی بالاتر از Ca^{2+} امکان‌پذیر نیست [۲۴، ۲۵]. این امر ناشی از اندازه‌ی بسیار ریز و کلوئیدی این رسوبات است [۲۲]. بنابراین استفاده از یک منعقدکننده، نه تنها برای جداسازی کارآمد فازهای جامد-مایع در مدت زمانی معقول، مورد نیاز است، بلکه



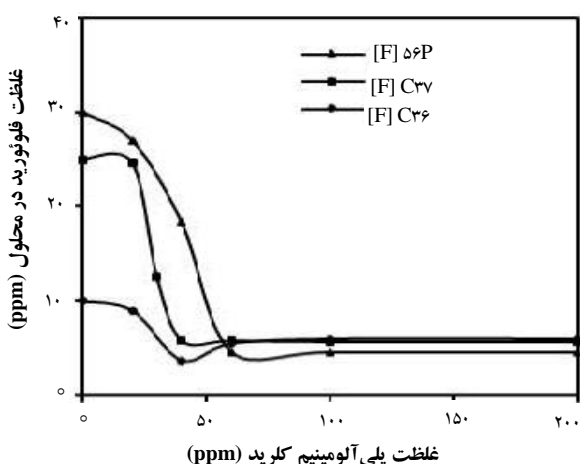
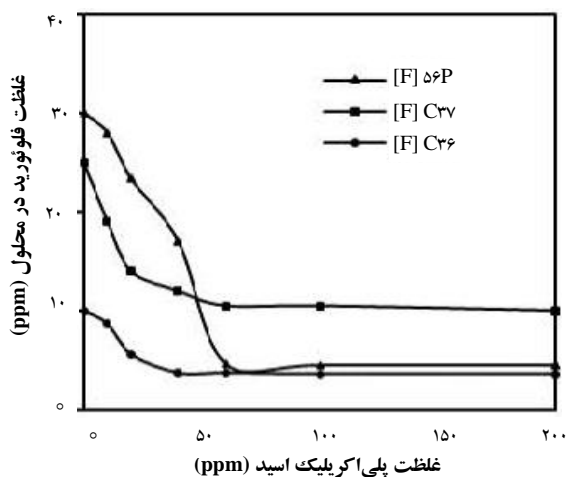
صاف شده با الکترو یون گزین فلئورید^(۹) (F-ISE) اندازه گیری شد.

جدول ۱. تعیین مقدار و نوع کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در هر سه نوع پسماندهای حاصل از بازیابی اورانیم

غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها (ppm)																	نمونه
PO ₄ ^{۳-}	SO ₄ ^{۲-}	F ⁻	CO ₃ ^{۲-}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	U	Ni	Mn	Mg	Fe	Co	Ca	Na	Cu	Al		
<۵۰۰	۱۶۰۰	۱۵۶۱۲	≥۳×۱۰ ^۴	۲۰۰	۲۷۰۰۰	۱٫۶	۱٫۵	۰٫۱	۰٫۰۵	۰٫۱۵	۰٫۱	۰٫۳۱	≥۱۰ ^۴	۴٫۰۴	۰٫۱۹	C۳۶	
<۵۰۰	۱۸۰۰	۱۲۷۹۷	≥۳×۱۰ ^۴	۹۰۰	۳۱۰۰۰	۱٫۹	۱	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱۳	۰٫۱	۰٫۲۱	≥۱۰ ^۴	۳٫۹۰	۲٫۴۳	C۳۷	
<۵۰۰	۱۳۰۰	۷۳۸۰	≥۳×۱۰ ^۴	۱۱۰۰	۳۷۰۰۰	۱٫۷	۰٫۶	۰٫۱	۰٫۱	۰٫۱۳	۰٫۰۳	۰٫۲۳	≥۱۰ ^۴	۵٫۱۱	۱٫۵۸	۵۶P	

در این آزمایش، اثر نسبت مولی کلسیم به فلئورید بر میزان غلظت یون فلئورید باقی مانده در پسماندها بررسی و ارزیابی شد. نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده

می‌شود، با افزایش این نسبت تا ۱٫۵، میزان فلئورید باقی مانده در مورد نمونه‌ی C۳۷ به زیر حد مجاز (۴ ppm) کاهش یافته، و امکان دورریزی آن به محیط زیست میسر است [۲۰]. در حالی که رسیدن به این مقدار در دو نمونه‌ی دیگر در نسبت مولی ۱ امکان‌پذیر است. با توجه به قیمت نسبتاً پایین کلسیم کلرید صنعتی،



نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت‌های متفاوتی از منعقدکننده‌های PAA و PAC بر میزان یون فلئورید باقی مانده در آن، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، هر دو منعقدکننده‌ی PAA و PAC از روندی مشابهی در حذف یون فلئورید از محلول‌ها برخوردارند. برای نمونه‌های C۳۶ و C۳۷ در غلظتی تقریباً معادل با ۴۰ ppm و برای نمونه ۵۶P در غلظتی تقریباً معادل با ۶۰ ppm از هر یک از این منعقدکننده‌ها، می‌توان به بالاترین درصد حذف یون فلئورید و کم‌ترین غلظت فلئورید باقی مانده در پسماند، دست یافت. مشاهدات حاصل از بررسی رفتار ته‌نشینی رسوبات ریز CaF_۲ نشان می‌دهد که بدون حضور منعقدکننده، زمان لازم برای ته‌نشینی رسوبات در محلول‌های مورد بررسی، ۱۵h است که با توجه به ماهیت رسوبات کلوییدی کلسیم فلئورید، این زمان تنها به واسطه‌ی حضور کاتیون‌ها و آنیون‌های موجود در محیط و تشکیل رسوب‌های دیگر، و در نتیجه ایفای نقش یک منعقدکننده‌ی جدید برای رسوبات کلسیم فلئورید، امکان‌پذیر شده است. لازم به ذکر است که در محیط فاقد ماتریس پیچیده‌ی نمونه‌های مورد بررسی، این زمان تا ۲۴h نیز حاصل

نمی‌شود. در حالی که حداکثر زمان لازم برای ته‌نشینی بعد از به کارگیری منعقدکننده‌ها ۳۰min به دست آمد. هم‌چنین از مشاهدات انجام شده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که منعقدکننده‌ی PAC رفتار ته‌نشینی بهتری نسبت به PAA از خود نشان داده است و از سوی دیگر به لحاظ اقتصادی و نیز ملاحظات زیست محیطی، به کارگیری PAC به‌عنوان منعقدکننده در ته‌نشینی و لخته‌سازی رسوبات ریز کلسیم فلئورید برتری دارد. بنابراین در تمامی آزمایش‌های بعدی، از PAC به‌عنوان عامل منعقدکننده و لخته‌ساز استفاده شد.

۲.۳ بررسی اثر نسبت مولی کلسیم به فلئورید $[Ca^{+۲}/F^{-}]$

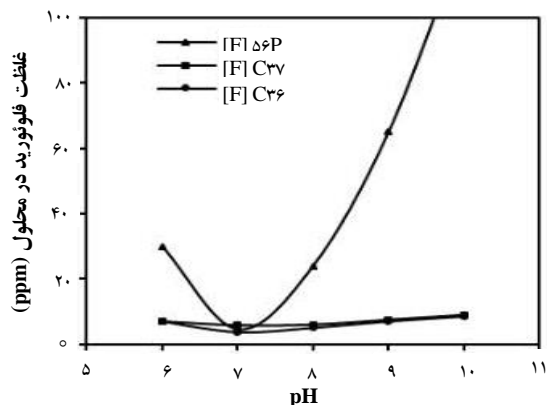


C۳۷

مناسب‌ترین نسبت عدد ۱/۵ انتخاب شد.

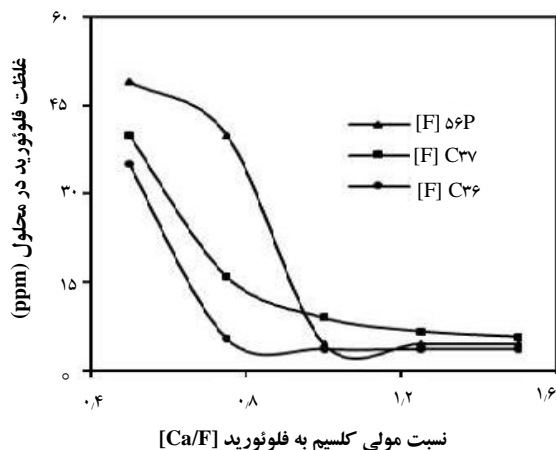
۳.۳ بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH بر میزان باقی‌مانده‌ی یون فلوئورید در پسماند نهایی، برای هر سه نمونه‌ی مورد بررسی، پس از تثبیت pH اولیه‌ی ۵۰ mL از هر یک نمونه‌ها در عدد ۷، مقادیر مشخصی از کلسیم کلرید تا حصول به نسبت‌های بهینه‌ی Ca/F افزوده شد. سپس با افزایش مقادیر مشخصی از PAC، مجدداً pH نهایی محلول با پتاسیم هیدروکسید یا اسید نیتریک ۰٫۱M در مقدار موردنظر تنظیم، و نهایتاً مقادیر فلوئورید موجود در محلول‌های صاف شده اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی برای هر سه نمونه در شکل ۳ نشان داده شده است، همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند، pH مناسب برای حذف یون فلوئورید در تمامی نمونه‌ها، برابر ۷ است. این امر با سازوکار عملکرد منعقدکننده‌ی PAC برای انعقاد رسوبات بسیار ریز CaF_2 ، و تسهیل تجمع ذرات این رسوب با تشکیل آن‌ها بر سطح رسوب آلومینیم هیدروکسید که در این pH بهترین شرایط برای تشکیل آلومینیم هیدروکسید را داشته است مطابقت دارد. بنابراین در تمامی آزمایش‌های بعدی، pH محلول در مقدار بهینه شده برابر ۷ تنظیم شد.



شکل ۳. نمودار اثر pH بر میزان حذف یون فلوئورید در سه نمونه‌ی مورد بررسی. شرایط واکنش: PAC=۴۰ppm برای نمونه‌های C۳۷ و C۳۶ و PAC=۶۰ppm برای نمونه ۵۶P، Ca/F=۱ برای نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P و Ca/F=۱/۵ برای نمونه C۳۷، دور هم‌زدن=۴۰۰rpm، زمان هم‌زدن=۲h، زمان پیرسازی=۲۴h، دمای محیط.

شکل ۱. نمودار تأثیر غلظت منعقدکننده PAC و PAA بر میزان حذف یون فلوئورید از سه نمونه‌ی مورد بررسی. (شرایط واکنش: pH=۷، Ca/F=۱، دور هم‌زدن=۴۰۰rpm، زمان هم‌زدن=۲h، زمان پیرسازی=۲۴h، دمای محیط).



شکل ۲. بررسی تأثیر نسبت مولی کلسیم به فلوئورید در میزان حذف یون فلوئورید در سه نمونه‌ی مورد بررسی. (شرایط واکنش: pH=۷، PAC=۴۰ ppm برای نمونه‌های C۳۷ و C۳۶ و PAC=۶۰ ppm برای نمونه ۵۶P، دور هم‌زدن=۴۰۰rpm، زمان هم‌زدن=۲h، زمان پیرسازی=۲۴h، دمای محیط).

اختلاف هزینه‌ی صرف شده در دو حالت Ca/F=۱/۵ و Ca/F=۱، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است. از سوی دیگر با وجود این افزایش نسبت Ca/F، مقدار رسوب به‌دست آمده نسبت به حالت Ca/F=۱ تغییر چندانی نمی‌کند. زیرا کلسیم کلرید مازاد عمدتاً به صورت محلول باقی می‌ماند، و تنها براساس اثر یون مشترک موجب کاهش غلظت یون فلوئورید در حال تعادل با رسوب کلسیم فلوئورید ایجاد شده، خواهد شد.

هم‌چنان که مشهود است، نسبت‌های به دست آمده برای رساندن غلظت یون فلوئورید به کم‌ترین مقدار ممکن در محلول صاف شده، بیش از میزان استوکیومتری لازم براساس واکنش ترسیب یون کلسیم با فلوئورید به دست آمد. این امر از یک سو به دلیل واکنش هم‌رسوبی سایر آنیون‌های موجود در محلول با یون کلسیم و تشکیل ترکیبات کم‌محلولی نظیر: کلسیم سولفات، کلسیم کربنات، کلسیم هیدروکسید بوده، و از سوی دیگر به منظور کاهش هر چه بیش‌تر میزان یون فلوئورید در محلول براساس پدیده‌ی اثر یون مشترک است. بنابراین برای رسوب-گیری نمونه‌ی C۳۶ و ۵۶P نسبت Ca/F=۱، و برای نمونه‌ی



C₃₆ و ۵۶P، ۲۰۰rpm برای نمونه‌ی C₃₆ در اختلاط محلول، در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

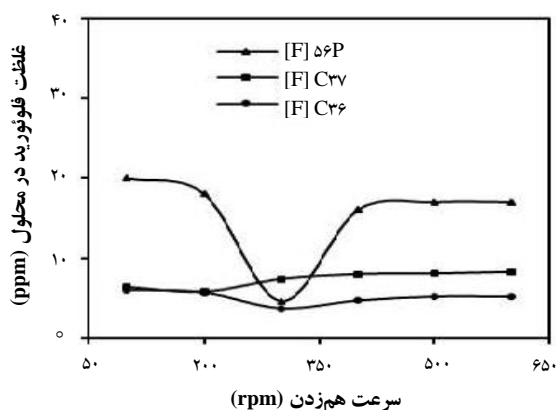
۵.۳ بررسی اثر زمان هم‌زدن

اثر زمان هم‌زدن رسوب، بر انعقاد و ترسیب کلسیم فلوئورید مطالعه شد. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۵ نشان می‌دهد که مدت زمان بهینه برای تشکیل رسوب کلسیم فلوئورید در حدود ۰/۵h است. این زمان کوتاه می‌تواند به دلیل غلظت بسیار بالای

واکنش‌گرها در نمونه‌های مورد بررسی بوده باشد که در نتیجه‌ی آن سازوکار هسته‌زایی و سرعت تشکیل رسوب افزایش می‌یابد و بنابراین تشکیل رسوب و کامل شدن آن را در مدت زمان کوتاه‌تری میسر می‌سازد.

۶.۳ اثر زمان پیرسازی رسوبات

در این مرحله اثر زمان پیرسازی رسوب کلسیم فلوئورید بر میزان حذف یون فلوئورید مطالعه شد. ترسیب یون فلوئورید با حفظ شرایط قبلی به لحاظ حجم محلول، غلظت یون‌های کلسیم فلوئورید، عامل منعقدکننده‌ی PAC و تنظیم pH اولیه محلول، همانند آزمایش‌های قبلی انجام گرفت. نتایج حاصل از این آزمایش نشان می‌دهد که رسوب‌گیری و حذف یون فلوئورید در مدت ۵h تقریباً به‌طور کامل انجام می‌گیرد (شکل ۶).



شکل ۴. نمودار اثر سرعت هم‌زدن بر میزان حذف یون فلوئورید از سه نمونه - ی مورد بررسی. شرایط واکنش: PAC=۴۰ppm برای نمونه‌های C₃₇ و C₃₆ و PAC=۶۰ppm برای نمونه ۵۶P، Ca/F=۱ برای نمونه‌های C₃₆ و ۵۶P و Ca/F=۱/۵ برای نمونه‌ی C₃₇، زمان هم‌زدن=۲h، زمان پیرسازی=۲۴h، دمای محیط.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش pH به بالاتر از این مقدار در نمونه‌ی ۵۶P نسبت به نمونه‌های C₃₆ و C₃₇ منجر به افزایش بیش‌تر میزان فلوئورید باقی‌مانده در پسماند، و در نتیجه درصد حذف پایین‌تر آن می‌شود. این پدیده می‌تواند به حضور مقادیر کاتیون‌هایی نظیر آهن، منگنز و اورانیم در نمونه مرتبط باشد. چرا که در pH های بالاتر از ۷، این ترکیبات نامحلول می‌شوند و می‌توانند در نقش منعقدکننده عمل کنند. در مورد نمونه‌های C₃₆ و C₃₇ به دلیل بالا بودن غلظت این کاتیون‌ها، فرایند ترسیب فلوئورید هم‌چنان با بهره‌ی نسبتاً بالایی انجام می‌شود. این پدیده به دلیل غلظت پایین‌تر سایر کاتیون‌ها در نمونه ۵۶P تأثیر منفی در فرایند ترسیب یون فلوئورید خواهد داشت.

۴.۳ تأثیر سرعت هم‌زدن بر تشکیل رسوب کلسیم فلوئورید

فرایند رسوب‌گیری به‌طور کلی شامل دو مرحله‌ی سازوکار هسته‌زایی و رشد هسته‌ها است. هم‌چنین عوامل گوناگونی چون دما، حلالیت رسوب، غلظت واکنش‌گرها و سرعت هم‌زدن بر اندازه‌ی ذرات رسوب و فرایند تشکیل آن اثرگذارند. با افزایش سرعت هم‌زدن، زمان القا کاهش می‌یابد و هسته‌زایی تسریع می‌شود. از سوی دیگر باید توجه داشت که سرعت‌های هم‌زدن بیش از حد نیز سازوکار رشد ذرات و تشکیل دانه‌های رسوب درشت‌تر را به دلیل شکستن بلورهای ایجاد شده مختل خواهد ساخت. بنابراین برای رسیدن به بالاترین میزان بهره‌ی حذف یون فلوئورید، باید به یک سرعت بهینه که این دو فاکتور را تعدیل کند دست یافت. در نتیجه، اثر سرعت هم‌زدن در گستره‌ی ۱۰۰ تا ۶۰۰rpm با ثابت نگه‌داشتن تمامی پارامترها شامل حجم محلول، غلظت یون‌های کلسیم مورد استفاده، عامل منعقدکننده PAC، زمان هم‌زدن، زمان پیرسازی و تنظیم pH اولیه مطالعه و بررسی شدند. نتایج حاصل از این بررسی که در شکل ۴ نشان داده شده حاکی از آن است که با افزایش سرعت هم‌زدن تا ۳۰۰rpm

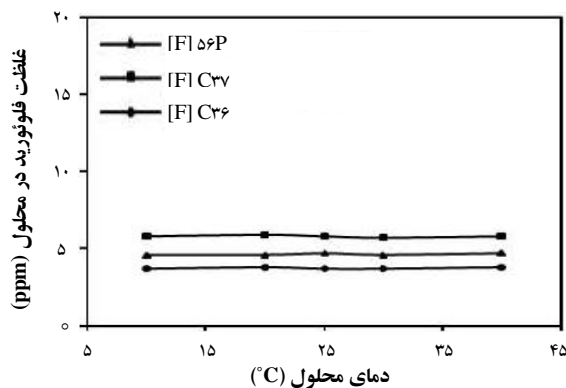
نمونه‌های C₃₆ و ۵۶P، تا ۲۰۰rpm برای نمونه‌ی C₃₇، غلظت یون فلوئورید کاهش، و پس از آن مجدداً افزایش می‌یابد. بنابراین مقدار ۳۰۰rpm به‌عنوان سرعت بهینه برای نمونه‌های



تا سرعت سه فرایند تشکیل هسته‌ها، بازآرایی و رشد بلورها بسیار افزایش یابد [۲۷]. باید توجه داشت که در این آزمایش‌ها سرعت تشکیل هسته‌های رسوب به دلیل غلظت اولیه‌ی بسیار بالای یون‌های فلئورید و کلسیم قابل توجه بوده است و هم‌چنین سرعت بازآرایی و رشد بلورها نیز به دلیل هم‌زدن و اثر منعقدکننده افزایش می‌یابد. به این ترتیب، اثر عامل افزایش دما در گستره‌ی مورد بررسی از ۱۰ تا ۴۰°C بر فرایند رسوب‌گیری و میزان حذف یون فلئورید همان‌گونه که نتایج تجربی نشان می‌دهند، تقریباً خنثی است.

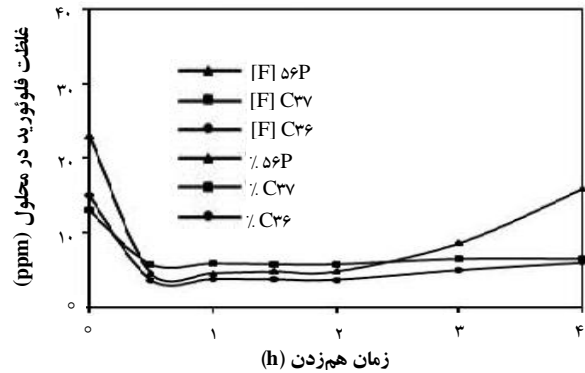
۴. بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به غلظت بالای یون فلئورید در نمونه‌های مورد بررسی که شامل پسماندهای مایع حاصل از بازیابی اورانیم از سه دسته رسوب کف استخر کارخانه‌ی فراوری اورانیم است، برای حذف

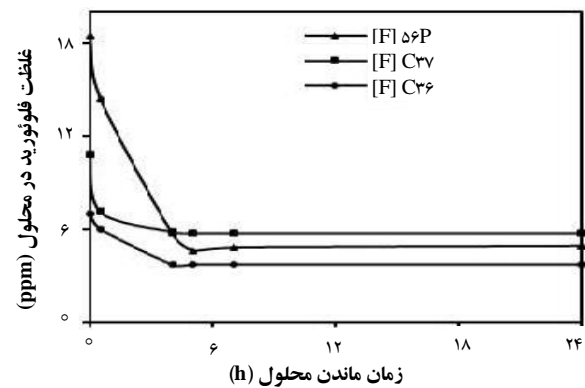


شکل ۷. اثر دما بر میزان حذف یون فلئورید از سه نمونه‌ی مورد بررسی. شرایط واکنش: PAC=۴۰ ppm (نمونه‌های C۳۶ و C۳۷) و PAC=۶۰ ppm (نمونه‌ی ۵۶P)، Ca/F=۱ (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و Ca/F=۱٫۵ (نمونه‌ی C۳۷)، pH=۷، دور هم‌زدن=۳۰۰rpm (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و ۲۰۰rpm (نمونه‌ی C۳۷)، زمان هم‌زدن=۰٫۵h، زمان پیرسازی=۰٫۵h.

یون فلئورید از روش رسوب‌گیری که یک روش کاملاً مؤثر و کارآمد در این چنین غلظت‌هایی است استفاده شد. از میان انواع رسوب‌دهنده‌ها، کلسیم کلرید با توجه به حلالیت بالای آن در آب، تولید مقادیر لجن کم‌تر، عدم آلودگی محیط زیست و هزینه‌های اقتصادی پایین‌تر در مقایسه با سایر ترکیبات کلسیم‌دار انتخاب شد. نتایج حاصل از بهینه‌سازی پارامترهای مختلف نشان داد که غلظت اولیه یون فلئورید در نمونه‌ی C۳۶، در شرایط واکنشی pH برابر با ۷، استفاده از منعقدکننده‌ی PAC به میزان ۴۰ ppm، [Ca]/[F]=۱، دور هم‌زدن مساوی با ۳۰۰ rpm، زمان



شکل ۵. منحنی تغییرات میزان حذف یون فلئورید با مدت زمان هم‌زدن. (a) نمونه‌ی C۳۶، (b) نمونه‌ی C۳۷، (c) نمونه‌ی ۵۶P. شرایط واکنش: PAC=۴۰ ppm (نمونه‌های C۳۶ و C۳۷) و PAC=۶۰ ppm (نمونه‌ی ۵۶P)، Ca/F=۱ (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و Ca/F=۱٫۵ (نمونه‌ی C۳۷)، pH=۷، دور هم‌زدن=۳۰۰rpm (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و ۲۰۰rpm (نمونه‌ی C۳۷)، زمان پیرسازی=۲۴h، دمای محیط.



شکل ۶. اثر زمان پیرسازی رسوب بر میزان حذف یون فلئورید از سه نمونه‌ی مورد بررسی. (شرایط واکنش: PAC=۴۰ ppm (نمونه‌های C۳۶ و C۳۷) و PAC=۶۰ ppm (نمونه‌ی ۵۶P)، Ca/F=۱ (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و Ca/F=۱٫۵ (نمونه‌ی C۳۷)، pH=۷، دور هم‌زدن=۳۰۰rpm (نمونه‌های C۳۶ و ۵۶P) و دور هم‌زدن=۲۰۰rpm (نمونه‌ی C۳۷)، زمان هم‌زدن=۰٫۵h، دمای محیط).

۷.۳ اثر دمای رسوب‌گیری بر حذف یون فلئورید

در هر سه نمونه، رسوب‌گیری کلسیم فلئورید در دماهای مختلف با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترهای بهینه شده نظیر حجم محلول، غلظت یون‌های کلسیم فلئورید، عامل منعقدکننده PAC، زمان هم‌زدن، زمان پیرسازی و تنظیم pH اولیه محلول، انجام شد. از یک بشر ژاکت‌دار برای انجام این آزمایش‌ها استفاده شد. به منظور ثابت نگه‌داشتن دمای محلول، آب ترموستات از میان ژاکت بشر در طی تمامی عملیات رسوب‌گیری تا قبل از صاف نمودن عبور داده شد. نتایج حاصل در شکل ۷ نشان می‌دهد که تغییر دما در گستره‌ی ۱۰ تا ۴۰°C تأثیری بر حذف یون فلئورید ندارد. عموماً افزایش دما باعث می‌شود



بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که استفاده از روش رسوب‌گیری فلئورید با کلسیم کلرید با توجه به ماتریس منحصر به فرد نمونه‌های مورد بررسی، روشی کارآمد و مؤثر برای حذف این عنصر از پسماندهای حاصل از بازیابی اورانیم از ته‌ماند کف استخر کارخانه فراوری اورانیم در مقیاس صنعتی باشد. نتایج حاصل از این پژوهش در مقایسه با سایر روش‌های مشابه به کار گرفته شده نشان می‌دهد که میزان فلئورید موجود در پسماند نهایی به مقدار قابل توجهی کم‌تر از کارهای ارائه شده است.

هم‌چنین غلظت اولیه فلئورید در آن‌ها برخلاف مقادیر موجود آن برای هر سه نوع پسماند مورد بررسی، بسیار پایین ($100 \text{ ppm} \leq$) بوده، و عملیات جداسازی بر روی محیط‌های شبیه‌سازی شده‌ای که فاقد گونه‌های آنیونی و کاتیونی مزاحمی چون نیترات، فسفات، سولفات و کربنات است انجام شده است. ضمن آن که کارهای ارائه شده در مقیاس آزمایشگاهی بوده، و امکان صنعتی شدن آن‌ها بررسی نشده است [۲۲، ۱۸].

پی‌نوشت‌ها

1. World Health Organization
2. CaCO_3
3. CaO , Ca(OH)_2
4. Na_2SiF_6
5. Na_2AlF_6
6. Poly Aluminium Chloride
7. Poly Acrylic Acid
8. Syncrystallization
9. Fluoride Ion Selective Electrode

مراجع

- [1] S. Ghorai, K.K. Pant, Investigations on the column performance of fluoride, adsorption by activated alumina in a fixed-bed, *Chem. Eng. J.* **98** (2004) 165-173.

هم‌زدن برابر با ۵h، زمان پیرسازی رسوب برابر با ۵h و دمای محیط، از حدود ۱۵۶۱۲ به ۳/۷ ppm رسید.

پس از حصول شرایط بهینه برای نمونه‌ی C۳۷ به صورت pH برابر با ۷، ۵/۱، Ca/F ، میزان منعقدکننده‌ی مصرفی PAC به مقدار ۴۰ ppm، دور هم‌زن مساوی با ۲۰۰ rpm، زمان هم‌زدن برابر با ۰/۵h، زمان پیرسازی رسوب برابر با ۵h و در دمای محیط، مشخص شد که غلظت یون فلئورید در آن از حدود ۱۲۷۹۷ به ۵/۸ ppm می‌رسد.

هم‌چنین طی آزمایش‌های صورت گرفته در این پژوهش مشخص شد که می‌توان غلظت یون فلئورید موجود در نمونه‌ی ۵۶P را با شرایط واکنشی pH برابر با ۷، Ca/F ، دور هم‌زن مساوی با ۳۰۰ rpm، زمان هم‌زدن برابر با ۰/۵h، زمان پیرسازی رسوب برابر با ۵h، در صورت استفاده از منعقدکننده‌ی PAC به میزان ۶۰ ppm و در دمای محیط، از حدود ۷۳۸۰ به ۴/۶ ppm رساند.

از آن‌جا که غلظت یون فلئورید موجود در پسماندهای به دست آمده پس از حذف یون فلئورید در هر یک از نمونه‌ها در نزدیکی حد مجاز است، بنابراین امکان دورریزی آن‌ها با اندکی رقیق‌سازی به محیط زیست وجود دارد.

برای پیش‌بینی امکان به کارگیری نتایج حاصل در مقیاس صنعتی، تمامی آزمایش‌ها با استفاده از کلسیم کلرید صنعتی نیز انجام شد. نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها نشان دادند که با استفاده از کلسیم کلرید صنعتی، نتایج مشابهی حاصل می‌شوند این امر را می‌توان به خلوص بالای کلسیم کلرید صنعتی موجود در بازار ایران (۹۹/۰۵٪) نسبت داد. جدول ۲، غلظت یون فلئورید

باقی‌مانده در محلول پسماندهای حاصل از عملیات جداسازی فلئورید از هر یک نمونه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد.

جدول ۲. غلظت فلئورید باقی‌مانده در محلول پسماند حاصل از عملیات

جداسازی فلئورید از نمونه‌ها

شماره‌ی نمونه	غلظت (ppm)
C۳۶	۳/۷
C۳۷	۵/۸
۵۶P	۴/۶



- [8] H. Lounici, L. Addour, D. Belhocine, H. Grib, S. Nicolas, B. Bariou, Study of a new technique for fluoride removal from water, *Desalin.* **114** (1997) 241–251.
- [9] M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, C. Gavach, Fluoride removal from water by Donnan analysis, *Sep. Purif. Technol.* **18** (2000) 1–11.
- [10] Z. Amor, B. Bariou, N. Mameri, M. Toky, S. Nicolas, S. Elmidaoui, Fluoride removal from brackish water by electrodialysis, *Desalin.* **133** (2001) 215–223.
- [11] E.J. Reardon, Y. Wang, A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* **24** (2000) 3247–3253.
- [12] P. Sehn, Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in finland, *Desalin.* **223** (2008) 73–84.
- [13] A. Goswami, M.K. Purkait, Kinetic and equilibrium study for the fluoride adsorption using pyrophyllite, *Sep. Sci. Technol.* **46** (2011) 1–11.
- [14] N. Kabay, O. Arar, S. Samatyra, M. Yuksel, Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species, *J. Hazard. Mater.* **153** (2008) 107–113.
- [15] K. Hu, J.M. Dickson, Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water, *J. Membr. Sci.* **279** (2006) 529–538.
- [16] N. Drouiche, S. Aoudj, M. Hecini, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes-characteristics of products, *J. Hazard. Mater.* **169** (2009) 65–69.
- [17] M. Srimurali, A. Pragathi, J. Karthikeyan, A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials, *Environ. Pollut.* **99** (1998) 285–289.
- [18] S.K. Nath, R.K. Dutta, Significance of calcium containing materials for defluoridation
- [2] S. Tripathy, J.L. Bersillon, K. Gopal, Removal of fluoride from drinking water by adsorption onto alum-impregnated activated alumina, *Sep. Purif. Technol.* **50** (2006) 310–317.
- [3] L. Pietrelli, Fluoride wastewater treatment by adsorption onto metallurgical grade alumina, *Annal. Di Chim.* **95** (2005) 303–312.
- [4] M.G. Ghanadi, Nuclear fuel cycle, Published in IRAN by Zolal kosar (1388) (In Persian).
- [5] L.M. Camacho, A. Torres, D. Saha, S. Deng, Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents, *J. Colloid Interf. Sci.* **349** (2010) 307–313.
- [6] W. Nigussie, F. Zewge, B.S. Chandravanshi, Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 954–963.
- [7] Fluoride and Fluorine,” Environmental Health, Criteria 36, World Health Organization CENEVA, (1984).
of water: a review, *Desalin. Water Treat.* **53** (2015) 2070–2083.
- [19] N. Parthasarathy, J. Buffle, W. Haerdi, Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters, *Water Res.* **20** (1986) 443–452.
- [20] H. Kurosaki, Reduction of fluorine-containing industrial waste using aluminum-solubility method, Oki Denki Kenkyu Kaihatsu (1997).



- [21] B. Turner, P. Binning, S.L.S. Stipp, Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 9561-9568.
- [22] M.F. Chang, J.C. Liu, Precipitation Removal of fluoride from semiconductor wastewater, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 419-425.
- [23] A. khayambashi, the removal of fluoride from UCF evaporation pools scraps, Dissertation for Master of Science, Sharif University (1392) (In Persian).
- [24] G.D. Christian, Analytical chemistry, New York: John Wiley & Sons. Inc (1994).
- [25] C.J. Huang, J.C. Liuprecipitate, Flotation of fluoride-containing, wastewater from a semiconductor manufacturer, *Wat. Res.* **33** (1999) 3403-3412.
- [26] M.F. Chang, J.C. Liu, Precipitation removal of fluoride from semiconductor waste water, *J. Environ. Eng.* **133** (2007) 419-425.
- [27] G. Charlot, Les reactions chimiques en solution aqueuse. Paris: Masson et Cie (1983).
- [28] B. Tremillon, Chimie analytique. Generalites. Paris: Libraire Armand Colin (1965).