



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## مطالعه کارایی فرایند انعقاد شیمیایی و الکتریکی در حذف فلوراید از فاضلاب واحد پیش رنگ صنعت خودروسازی

سکینه شکوهیان<sup>۱</sup>، مجتبی پوراکیبر<sup>۲</sup>، اصغر زهدی شیران<sup>۳</sup>، فرشید قنبری<sup>۴</sup>، مصطفی مهدویان پور<sup>۴</sup>، احسان آقایی<sup>۴</sup>\*

- ۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی مراغه، مراغه، ایران
- ۳- کارشناس ارشد اداره هماهنگی و ارتباط با مراکز علمی و دانشگاهی، شرکت ایران خودرو، تهران، ایران
- ۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی آبادان، آبادان، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** توسعه صنعت خودروسازی سبب ورود آلاینده‌های متنوعی به محیط زیست شده است که یکی از آنها فلوراید است. لذا هدف از این مطالعه، ارتقای فرایند حذف فلوراید از فاضلاب تولیدی در واحد پیش رنگ صنعت خودروسازی جهت دستیابی به استانداردهای تخلیه به آب‌های سطحی است.

**روش بررسی:** مطالعه از نوع توصیفی و در مقیاس کاربردی بوده که به مقایسه کارایی فرایند انعقاد شیمیایی به کمک آهک و آلوم و همچنین فرایند انعقاد الکتریکی توسط آندهای آلومینیوم در حضور یون کلسیم به منظور حذف فلوراید مورد اجرا قرار گرفته است.

**یافته‌ها:** نتایج خصوصیات فاضلاب واقعی نشان داد که pH فاضلاب تولیدی در گستره ۶/۱ تا ۶/۳ و غلظت فلوراید آن در گستره ۴۵ تا ۵۵ mg/L است. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که در بهینه‌ترین حالت ممکن در روش انعقاد شیمیایی امکان دستیابی به راندمان حذف فلوراید در گستره ۷۶ تا ۸۱ درصد امکان‌پذیر است. اما راندمان حذف در فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از آند آلومینیوم در غلظت ۵ mol/L یون کلسیم و دانسیته جریان ۲۰ A/m<sup>2</sup> پس از گذشت زمان ۲۰ min تا ۹۹ درصد نیز قابل دستیابی است.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نرخ بالای حذف فلوراید (بیش از ۹۹ درصد) در فرایند انعقاد الکتریکی در حضور یون کلسیم، می‌توان این فرآیند را به عنوان یک فناوری کارآمد برای حذف فلوراید معرفی نمود.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۸  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۱۰/۰۹  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۰/۱۳  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۱۲/۱۵

**واژگان کلیدی:** فلوراید، سولفات آلومینیوم، الکتروکود آنودی آلومینیوم، فاضلاب صنعت خودروسازی

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
e.aghayani@abadanums.ac.ir

Please cite this article as: Shekoochian S, Pourakbar M, Zohdi Shiran A, Ghanbari F, Mahdavianpour M, Aghayani E. Effectiveness of chemical and electrical coagulation process in removing fluoride from the wastewater of the pre-painting unit of the automotive industry. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;16(4):805-20.

## مقدمه

در سال‌های اخیر صنعت خودروسازی در جهان با افزایش تقاضا برای خودرو به سرعت در حال توسعه است. متاسفانه همراستا با افزایش تولید تعداد وسایل نقلیه، تشدید ورود مواد سمی مختلف و خطرناک به محیط زیست نیز افزایش یافته است. صنعت خودروسازی در ایران، بعد از صنعت نفت، گاز و پتروشیمی، سومین صنعت بزرگ کشور محسوب می‌شود که برای تولید خودرو در واحدهای مختلفی از جمله تهیه رنگ، سالن پیش رنگ و شستشو به آب نیاز دارد (۱). مصرف کل آب به ازای هر خودروی سواری تقریباً برابر با ۴۰۰ هزار لیتر است. آب مصرفی در این واحدها تبدیل به فاضلاب شده که حاوی آلاینده‌هایی مانند رنگ، فلزات سنگین، فلوراید، فسفات، مواد جامد معلق، COD، BOD، مواد شوینده، روغن و روان‌کننده است (۲).

یکی از چالش‌های اساسی که واحدهای صنعتی بزرگ همواره با آن روبرو هستند، تصفیه فاضلاب‌های ناشی از فرایند تولید است. سالن‌های پیش رنگ یکی از اصلی‌ترین واحدهای موجود در صنعت خودروسازی هستند. در این واحد به منظور افزایش کیفیت رنگ بر روی بدنه خودرو از مواد حاوی یون فلوراید در حوض شیمی فسفات استفاده می‌شود. استفاده اجباری از مواد شیمیایی حاوی فلوراید در واحد پیش رنگ منجر به تولید فاضلاب‌هایی با میزان فلوراید بسیار زیاد می‌گردد که تصفیه و کاهش یون فلوراید آن در گستره استاندارد تخلیه ضروری است (۳). استانداردهای متفاوتی برای میزان فلوراید پساب برای آبیاری محصولات کشاورزی در کشورهای جهان ارائه شده است. برای مثال، در کانادا و مجارستان اگر غلظت فلوراید  $0.1 \text{ mg/L}$  باشد، این آب قابلیت استفاده در کشاورزی و فضای سبز را دارد؛ در صورتی که برای مزارع برنج‌کاری و آبیاری سبزیجات استفاده شود غلظت فلوراید تا  $2 \text{ mg/L}$  تا  $3 \text{ mg/L}$  مشکلی ایجاد نخواهد کرد (۴، ۵).

تاکنون روش‌های مختلفی جهت فلوئورزدایی و حذف فلوراید از محیط‌های آبی مورد مطالعه و بررسی محققین قرار گرفته است (۶، ۷) که می‌توان به انعقاد، لخته‌سازی و ته‌نشینی

شیمیایی (۱، ۸)، انعقاد الکتریکی (۹-۱۲)، تبادل یون (۱۳)، جذب (۱۴-۱۹)، نانوفیلتراسیون (۲۰) و فرایندهای غشایی (۲۱) اشاره کرد. اگرچه فرایندهای جذب، تبادل یون و غشایی راندمان بالایی در حذف فلوراید دارند و می‌توانند غلظت فلوراید را به حد مجاز برسانند، اما به دلیل محدودیت این فرایندها در تصفیه فاضلاب‌های حاوی مواد آلی و کدورت بالا، انعقاد و لخته‌سازی پرکاربرترین فرایند برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلوراید است (۲۲، ۲۳).

Khatibikamal و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی و به کارگرفتن الکترودهای آلومینیومی، حذف فلوراید را از پساب‌های صنعت فولاد مورد مطالعه قرار دادند. آنها پارامترهای عملیاتی مختلف مانند دما، pH، ولتاژ، زمان ماند هیدرولیکی و تعداد الکترودها را بر میزان راندمان حذف فلوراید مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف افزایش می‌یابد اما این افزایش پس از  $5 \text{ min}$  با تغییرات ناچیز ادامه می‌یابد. علاوه بر این، مشخص شد که مقدار pH پساب فرایند در طول  $10 \text{ min}$  اول کاهش می‌یابد، اما با گذشت زمان در نهایت در گستره استانداردهای تخلیه به محیط زیست قرار می‌گیرد. آنها گزارش کردند در شرایط بهینه در مدت زمان  $5 \text{ min}$  غلظت فلوراید از  $4 \text{ mg/L}$  تا  $6 \text{ mg/L}$  به  $0.5 \text{ mg/L}$  کاهش می‌یابد و اثربخشی فرایند در چنین شرایطی ۹۳ درصد خواهد بود (۱۱).

در سال ۲۰۱۹، Jadhao و همکاران یک رویکرد ترکیبی جدید برای حذف فلوراید با استفاده از انعقاد الکتریکی معرفی کردند. آنها با مخلوط کردن فاضلاب اسید فسفریک گیاهی مصنوعی و فاضلاب غنی از گچ، ترکیبی را برای حذف فلوراید مهیا نمودند. تجزیه و تحلیل لجن ته نشین شده نشان داد که حضور پیوند Ca-F بیشترین تاثیر را در حذف فلوراید به دنبال دارد، به طوری که ترکیب شیمیایی فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروده آلومینیوم و دانسیته جریان  $5/2 \text{ mA/cm}^2$  تا  $6/4 \text{ mA/cm}^2$  می‌تواند ۹۵ درصد از فلوراید را حذف نماید. بهینه‌سازی آزمایشات با استفاده از روش سطح پاسخ و مدل Box-Behnken نشان

عنوان آند در انعقاد الکتریکی استفاده شده است. از آنجایی که تاکنون هیچ مطالعه‌ای به منظور بررسی اثر غلظت یون کلسیم در حذف فلوراید از فاضلاب واحد پیش رنگ صنعت خودروسازی انجام نشده است و با توجه به وجود غلظت های زیاد فلوراید در فاضلاب واحدهای پیش‌رنگ صنایع خودروسازی که گاهاً این غلظت‌ها تا  $70 \text{ mg/L}$  هم می‌رسد، در این مطالعه دو فرایند انعقاد شیمیایی و الکتریکی در حضور غلظت‌های متفاوت یون کلسیم به منظور حذف فلوراید مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مطالعات انجام شده در این زمینه (۲۴-۲۸) در فرآیند انعقاد شیمیایی اثر pH، غلظت یون آلومینیوم و غلظت یون کلسیم و در انعقاد الکتریکی اثر pH، غلظت یون کلسیم، زمان واکنش و دانسیته جریان مورد پژوهش قرار گرفته است.

– روش کار

این مطالعه یک مطالعه تجربی و از نوع کاربردی بوده که بر روی فاضلاب تولید شده از واحد پیش رنگ صنعت خودروسازی انجام شده است. جامعه مورد مطالعه نیز نمونه فاضلاب تولیدی در حوضچه پیش‌رنگ شرکت ایران خودرو است که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است.

داد که نتایج حاصل از آزمایشات تطابق خوبی ( $R^2 = 0.9998$ ) با مدل پیش بینی شده پاسخ‌ها دارد (۱۰).

Meng و همکاران (۲۰۲۳) نیز حذف فلوراید از فاضلاب ذوب تنگستن را با تصفیه ترکیبی انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی مورد کاوش قرار دادند. آنها گزارش کردند با توجه به مطالعات جامعی که در این زمینه انجام داده اند اساساً تنها استفاده از یون های آلومینیوم برای حذف فلوراید در فرایند انعقاد موثر است. در این پژوهش آنها با استفاده از کلرید آلومینیوم در فرآیند ترکیبی انعقاد شیمیایی به عنوان پیش تصفیه و الکترودهای آلومینیوم در انعقاد الکتریکی به عنوان تصفیه پیشرفته، غلظت فلوراید را از  $66 \text{ mg/L}$  تا  $128$  به کمتر از  $10 \text{ mg/L}$  کاهش دادند. آنها در پایان توصیه کردند که فرایند ترکیبی انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی در فلوئورزدایی از فاضلاب‌های صنعتی مختلف می‌تواند اثربخش و کارآمد باشد (۱۲).

به طور کلی در بسیاری از منابع علمی برای حذف فلوراید از آب‌های زیرزمینی و پساب‌های صنایع به دلیل تمایل شدید آلومینیوم به هیدرولیز در محیط‌های آبی از نمک های معدنی آلومینیوم برای انعقاد شیمیایی و از الکترودهای آلومینیوم به

جدول ۱- خصوصیات فاضلاب خروجی از واحد پیش‌رنگ در شرکت خودروسازی

مقدار اندازه‌گیری شده	متغیر
۶/۱ – ۶/۳	pH
۶۴ – ۶۰	دما (سانتیگراد)
۹۰۹–۹۵۲	کل مواد جامد محلول (mg/L)
۳۱–۳۵	کدورت (NTU)
۸۰–۴۵	اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (mg/L)
۱۸۱۵–۲۰۰۸	هدایت الکتریکی (ms/cm)
۴۵–۵۵	فلوراید (mg/L)

شد. جزئیات آزمایشات در جدول ۲ ارائه شده است. به منظور اضافه کردن مقادیر معین مولی از یون آلومینیوم و کلسیم به فاضلاب مورد آزمایش به ترتیب از سولفات آلومینیوم و آهک استفاده شد. آزمایشات انعقاد شیمیایی در دستگاه جار انجام شد.

حجم نمونه مبتنی بر اهداف مطالعه و براساس متغیرهای pH در سه سطح، غلظت یون آلومینیوم و کلسیم در ۴ سطح تعیین گردید. انعقاد در شرایط ثابت با دور تند ۱۲۰ RPM در زمان ۱ min و لخته‌سازی با دور کند ۴۵ RPM در زمان ۳۰ min با زمان ته‌نشینی ۲۰ min مطابق با جدول ۲ انجام

جدول ۲- روش کار و مراحل بهینه سازی پارامترهای موثر در حذف فلوراید در روش انعقاد شیمیایی

ردیف	هدف	شرایط		
		pH	یون آلومینیوم (mol/L)	یون کلسیم (mol/L)
۱	اثر pH	۳، طبیعی، ۱۰	۲	۱۲
۲	اثر غلظت یون کلسیم	بهینه	۲	۲۲، ۲۰، ۱۶، ۱۲
۳	اثر غلظت یون آلومینیوم	بهینه	۲، ۳، ۴، ۵	بهینه

مرکزی به عنوان کاتد و الکتروود بیرونی به عنوان آند مورد استفاده قرار گرفت. در فرایند انعقاد الکتریکی سطح غوطه وری الکتروودها ۴ cm بود. به منظور ایجاد شرایط اختلاط کامل در راکتور انعقاد الکتریکی از یک همزن مغناطیسی استفاده شد.

همچنین آزمایشات انعقاد الکتریکی در سه سطح pH برابر با ۳ (اسیدی)، pH طبیعی فاضلاب (محدوده خنثی) و ۱۰ (قلیایی) منطبق بر جدول ۳ در یک بشر با حجم مفید ۴۰۰ mL با یک آند و کاتد از جنس آلومینیوم در هم فرو رفته استوانه‌ای به ترتیب با قطر ۱ cm و ۳ انجام شد. الکتروود

جدول ۳- روش کار و مراحل بهینه سازی پارامترهای موثر در حذف فلوراید در روش انعقاد الکتریکی

ردیف	هدف	شرایط		
		pH	دانشسته جریان (A/m <sup>2</sup> )	یون کلسیم (mol/L) زمان واکنش (min)
۱	اثر pH	۳، طبیعی، ۱۰	۲۰	۵
۲	اثر غلظت یون کلسیم	بهینه	۲۰	۵، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶
۳	اثر زمان واکنش	بهینه	۲۰	۲، ۵، ۱۰، ۲۰
۴	اثر دانشسته جریان الکتریکی	بهینه	۱۵، ۲۰، ۲۵	۲۰

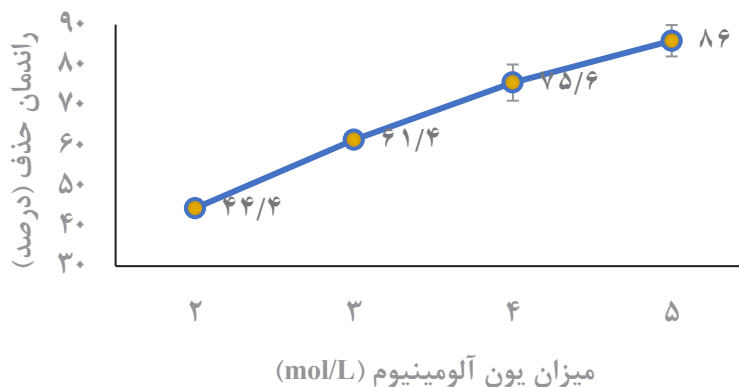
– فرایند انعقاد شیمیایی

اثر pH

همانطور که اشاره شد محققان گزارش نمودند که در فرایند انعقاد شیمیایی، میزان منعقدکننده بر پایه آلومینیوم، یکی از مهمترین متغیرهای اثرگذار در راندمان حذف آلاینده است. در این مطالعه نیز بررسی پارامتر pH در حذف فلوراید در سه سطح ۳، pH طبیعی فاضلاب و ۱۰ در شرایط ثابت  $12 \text{ mol/L}$  یون کلسیم و  $2 \text{ mol/L}$  یون آلومینیوم مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد راندمان حذف فلوراید با کاهش و یا افزایش pH طبیعی فاضلاب کاهش می یابد. بیشترین راندمان حذف در pH طبیعی فاضلاب  $44/4 \pm 2/1$  درصد بود. مقادیر راندمان حذف در pH برابر با ۳ و ۱۰ به ترتیب  $1/6 \pm 30/1$  و  $1/9 \pm 37/3$  درصد ثبت گردید.

اثر میزان یون آلومینیوم

اثر افزایش دوز یون آلومینیوم در حذف فلوراید از فاضلاب واحد پیش رنگ خودروسازی در غلظت های ۲، ۳، ۴ و  $5 \text{ mol/L}$  یون آلومینیوم مورد پایش قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۱ قابل مشاهده است در مقادیر ثابت یون کلسیم برابر با  $12 \text{ mol/L}$ ، در غلظت های ۲، ۳، ۴ و  $5 \text{ mol/L}$  یون آلومینیوم راندمان حذف فلوراید به ترتیب برابر با  $44/4 \pm 2/1$ ،  $61/4 \pm 1/1$ ،  $75/6 \pm 4/5$  و  $86 \pm 3/9$  درصد حاصل شده است.



نمودار ۱- اثر میزان یون آلومینیوم در حذف فلوراید در فرایند انعقاد شیمیایی (میزان یون کلسیم  $12 \text{ mol/L}$ ، pH طبیعی فاضلاب)

سنجش فلوراید بوسیله معرف SPADNS و به روش اسپکتروفوتومتری انجام شد. این روش توانایی سنجش فلوراید در مقادیر ۰ تا  $1/4 \text{ mg/L}$  را دارد. به منظور رسم منحنی کالیبراسیون فلوراید، محلول های استاندارد فلوراید در محدوده مذکور از فلوراید سدیم تهیه شد. اندازه گیری فلوراید منطبق بر دستورالعمل با مخلوط کردن معرف SPADNS با نمونه ها و قرائت میزان جذب نمونه ها با اسپکتروفوتومتر در طول موج  $570 \text{ nm}$  با استفاده از منحنی کالیبراسیون انجام شد (۲۹).

یافته ها

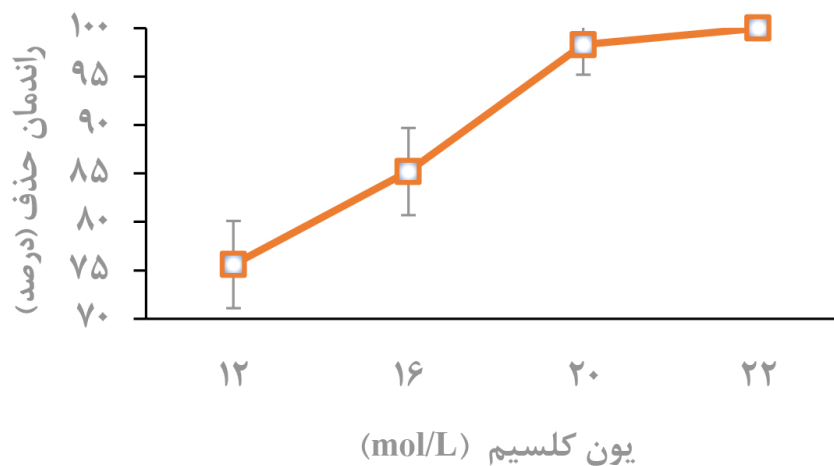
– خصوصیات فاضلاب تولیدی در واحد پیش رنگ

در جدول ۱ نتایج خصوصیات فیزیکوشیمیایی فاضلاب واقعی برداشت شده از خروجی حوضچه پیش رنگ شرکت ایران خودرو ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود، pH فاضلاب در محدوده کمی اسیدی و در گستره ۶/۱ تا ۶/۳ قرار داشت. همچنان که در جدول ۱ مشاهده می شود فاضلاب تولیدی حاوی غلظت بالایی از فلوراید است که میزان آن ۲۳ تا ۲۷ برابر بیشتر از استاندارد تخلیه به محیط زیست است. لازم به ذکر است از آنجایی که در تمامی موارد آزمایشات انعقاد شیمیایی و الکتریکی راندمان حذف کدورت و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی در گستره ۹۵ تا ۱۰۰ درصد مشاهده شد، لذا نتایج بررسی این پارامترها ارائه نشده است.

## اثر غلظت یون کلسیم

منطبق بر گزارشات صورت گرفته غلظت یون کلسیم یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند انعقاد برای حذف فلوراید است. در این مطالعه با افزایش آهک به عنوان تامین کننده یون کلسیم از ۰/۶۷ به ۱/۱۲ g/L، راندمان حذف فلوراید افزایش چشمگیری می‌یابد و این مهم در همه مقادیر ثابت آلوم با افزایش غلظت

یون کلسیم قابل مشاهده است. همانطور که در نمودار ۲ قابل مشاهده است، افزایش مقدار یون کلسیم در غلظت‌های ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۵ mol/L در مقادیر ثابت یون آلومینیوم ۴ mol/L به افزایش راندمان حذف فلوراید به ترتیب ۷۵/۶، ۸۵/۲، ۹۸/۳ و ۱۰۰ درصد شده است.



## نمودار ۲- اثر غلظت یون کلسیم در حذف فلوراید در فرایند انعقاد شیمیایی (میزان یون آلومینیوم ۴ mol/L، pH طبیعی فاضلاب)

## \_ فرایند انعقاد الکتریکی

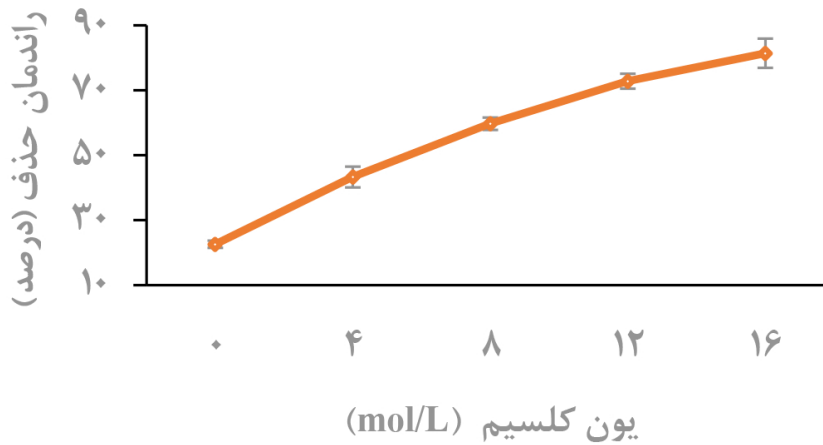
۲/۷ ± ۸۲/۱ و ۱/۵ ± ۸۸/۴ حاصل می‌شود.

## اثر غلظت یون کلسیم

با توجه به نتایج حاصل از بررسی اثر pH در فرایند انعقاد الکتریکی توسط الکتروُد آلومینیوم، بررسی اثر غلظت‌های یون کلسیم در مقادیر ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ mol/L مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات دانسیته جریان الکتریکی اعمال شده نیز در گستره ۲۰ A/m<sup>2</sup> مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۳ قابل مشاهده است با افزایش غلظت یون کلسیم از مقادیر ۰ به ۱۶ mol/L در زمان واکنش ۵ min، راندمان حذف فلوراید از ۱/۱ ± ۲۲/۶ به ۴/۵ ± ۸۱/۴ درصد افزایش داشته است.

## اثر pH

در مطالعات مختلف، pH به عنوان یکی از مهمترین متغیرهای اثرگذار در فرایند انعقاد الکتریکی معرفی شده است. در این مطالعه نیز بررسی پارامتر pH در حذف فلوراید با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی در سه سطح ۳، pH طبیعی فاضلاب و ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف در مقادیر pH طبیعی فاضلاب برابر با ۱/۹ ± ۹۳/۶ درصد است و با افزایش یا کاهش pH طبیعی فاضلاب راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد به صورتی که در pH برابر با ۳ و ۱۰ راندمان حذف فلوراید به ترتیب برابر با



نمودار ۳- اثر غلظت یون کلسیم در حذف فلوراید در فرایند انعقاد الکتریکی (زمان واکنش ۵ min، دانسیته جریان ۲۰ A/m<sup>2</sup>، pH طبیعی فاضلاب)

۱۰ و ۲۰ min در غلظت های ۱۲ و ۱۶ mol/L یون کلسیم مورد مطالعه قرار گرفت. همان گونه که در جدول ۴ نشان داده شده است، افزایش زمان فرآیند منجر به افزایش کارایی فرآیند گردیده است.

اثر زمان واکنش

زمان واکنش یکی از پارامترهای مهم در کارایی یک فرآیند الکتروشیمیایی است، زیرا کارایی حذف آلاینده‌ها مستقیماً به غلظت یون‌های تولید شده از الکترود آندی وابسته است. در این پژوهش مقادیر حذف فلوراید در زمان های واکنش ۲، ۵،

جدول ۴- بررسی اثر زمان واکنش در حذف فلوراید با استفاده از روش انعقاد الکتریکی (دانسیته جریان ۲۰ A/m<sup>2</sup>، pH طبیعی فاضلاب)

کلسیم (mol/L)	راندمان حذف فلوراید در زمان‌های واکنش (برحسب دقیقه)			
	۲۰	۱۰	۵	۲
۱۲	۹۳/۶ ± ۱/۹	۸۹/۴ ± ۳/۴	۷۲/۸ ± ۲/۳	۵۲/۲ ± ۳/۴
۱۶	۹۹/۱ ± ۲/۲	۹۱/۱ ± ۱/۳	۸۱/۴ ± ۵/۴	۶۳/۱ ± ۲/۱

فرایند انعقاد الکتریکی به منظور حذف فلوراید با استفاده از الکتروالومینیوم را نشان می دهد. همچنان که مشاهده می شود افزایش دانسیته جریان الکتریکی از ۱۵ به  $A/m^2$  ۲۰ در زمان واکنش تا ۲۰ min منجر به افزایش کارایی حذف در همه زمان های واکنش متناظر می گردد. اما با افزایش دانسیته جریان از ۲۰ به  $A/m^2$  ۲۵ راندمان حذف فلوراید در ۵ min اول واکنش افزایش می یابد اما در زمان های بالاتر از ۵ min در دانسیته جریان  $A/m^2$  ۲۵ راندمان حذف کاهش یافته و در زمان واکنش ۲۰ min به  $1/8 \pm 74/7$  درصد می رسد.

به عبارت دیگر در غلظت های ثابت  $16 \text{ mol/L}$  یون کلسیم با افزایش زمان واکنش از ۲ به ۲۰ min در مقادیر ثابت دانسیته جریان  $A/m^2$  ۲۰ و pH طبیعی فاضلاب، راندمان حذف فلوراید از ۶۳/۱ به ۹۹/۱ درصد افزایش یافته است. در این شرایط راندمان حذف فلوراید در زمان های ۵ و ۱۰ min به ترتیب ۸۱/۴ و ۹۱/۱ درصد بدست آمد.

اثر دانسیته جریان

در فرآیندهای الکتروشیمیایی شدت جریان الکتریکی یکی از مهم ترین پارامترهای کنترل سرعت واکنش درون راکتور است. جدول ۵، تاثیر تغییرات دانسیته جریان در

#### جدول ۵- بررسی اثر دانسیته جریان در حذف فلوراید با استفاده از روش انعقاد الکتریکی (غلظت یون کلسیم

$12 \text{ mol/L}$ ، pH طبیعی فاضلاب)

دانسیته جریان ( $A/m^2$ )	زمان های واکنش (بر حسب دقیقه)			
	۲۰	۱۰	۵	۲
۱۵	$72/9 \pm 2/2$	$67/1 \pm 1/9$	$56/2 \pm 1/9$	$40/7 \pm 2/1$
۲۰	$93/6 \pm 1/9$	$89/4 \pm 3/4$	$72/8 \pm 2/3$	$52/2 \pm 3/4$
۲۵	$74/7 \pm 1/8$	$80/5 \pm 2/6$	$87/3 \pm 3/1$	$71/4 \pm 2/2$

به صورتی که مقادیر راندمان حذف در pH طبیعی، ۳ و ۱۰ به ترتیب  $2/1 \pm 44/4$ ،  $1/6 \pm 30/1$  و  $1/9 \pm 37/3$  درصد ثبت گردیده است.

در مطالعه Aoudj و همکاران (۲۴)، pH بهینه برای حذف فلوراید توسط آلوم ۶-۷ گزارش گردید. همچنین در مطالعه Dargahi و همکاران (۲۶) نیز که به بررسی حذف  $3 \text{ mg/L}$  فلوراید با دوز آلوم  $300 \text{ mg/L}$  پرداختند، بیشترین راندمان حذف در محدوده pH برابر ۶ بوده و در pH بالاتر، راندمان حذف کاهش یافته است. Solanaki و همکاران (۲۸) نیز در

#### بحث

– بررسی فرایند انعقاد شیمیایی در حذف فلوراید

اثر pH

بررسی پارامتر pH توسط محققین مختلف در حذف فلوراید مورد مطالعه قرار گرفته است. همانطور که پیشتر ارائه شد با کاهش و یا افزایش pH طبیعی فاضلاب، راندمان حذف فلوراید کاهش می یابد. نتایج نشان داد که در غلظت  $12 \text{ mol/L}$  یون کلسیم و غلظت  $2 \text{ mol/L}$  یون آلومینیوم بیشترین راندمان حذف در pH طبیعی فاضلاب (۶/۱ تا ۶/۳) حاصل می شود،



مختلف از یک ساختار به دیگری متفاوت باشد. این امر موید این نکته است که گونه های مختلف هیدرولیز شونده منعقد کننده، درجات مختلفی از بی ثباتی را تحت تأثیر قرار می دهد. هر چه ظرفیت یون بالاتر باشد اثر بی ثبات کنندگی آن بیشتر است و دوز مورد نیاز برای انعقاد کمتر است (۱۲).

در دوز بالا از یون های فلزی (ماده منعقد کننده)، ته نشینی سریع توسط مقدار زیادی از هیدروکسید های فلزی، با به دام انداختن ذرات کلوئیدی که به عنوان فلوک جاروبی نامیده می شوند، رخ می دهد (۲۸).

در این مطالعه با غلظت ثابت یون کلسیم برابر با ۱۲ mol/L در pH طبیعی فاضلاب با افزایش یون آلومینیوم از ۲ به ۵ mol/L، راندمان حذف فلوراید به ترتیب از ۵۴/۲ به ۸۶ درصد افزایش یافته است. این افزایش در غلظت های مولی بالاتر یون آلومینیوم با نرخ کمتری افزایش راندمان را به دنبال داشته است. نتایج تایید کننده این مهم است که در غلظت های بالاتر یون آلومینیوم، حذف فلوراید با واکنش های هیدرولیز شونده کمتری دنبال می شود و بیشتر ناشی از هم رسوبی و انعقاد جاروبی است.

#### اثر غلظت یون کلسیم

بررسی اثر pH در فرایند انعقاد الکتریکی توسط الکتروود آلومینیوم در غلظت های یون کلسیم ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ mol/L در pH بهینه (طبیعی فاضلاب) در دانسیته جریان ۲۰ A/m<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می شود با افزایش غلظت یون کلسیم از مقادیر ۰ به ۱۶ mol/L در زمان واکنش ۵ min راندمان حذف فلوراید از ۱/۱ ± ۲۲/۶ به ۴/۵ ± ۸۱/۴ درصد افزایش داشته است. در واقع تغییرات کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در اثر اضافه کردن یون کلسیم به ماهیت واکنش بین گونه های هیدرولیز شونده یون های آلومینیوم در حضور یون کلسیم در تشکیل ساختارهای رسوب شونده هیدروکسیدی وابسته است (۱۲).

با توجه به مطالعات گذشته، مکانیسم حذف فلوراید در فرایند انعقاد و لخته سازی مشتمل بر ترسیب، ترسیب همزمان

مطالعه خود در حذف فلوراید، pH برابر با ۶/۵ را به عنوان بهینه گزارش کردند. آنها مشاهده کردند که افزایش pH از ۶/۵ به ۸ منجر به کاهش قابل توجه راندمان حذف از ۶۵ به ۲۹ درصد شد. Castañeda و همکاران (۲۰۲۰) گزارش کردند که حفظ pH در گستره ۶ تا ۷ منجر به شروع ایجاد کمپلکس بین آلومینیوم و فلوراید شده و کمپلکس های Al-F نسبت به Al<sup>3+</sup>، یون های OH<sup>-</sup> کمتری را برای تولید هم رسوب های Al-FOH برای تشکیل رسوب جذب می کنند (۲۵).

بر اساس موارد ذکر شده در بالا و از آنجایی که pH طبیعی فاضلاب در مطالعه حاضر در گستره ۶/۱ تا ۶/۳ بود، بیشترین راندمان حذف فلوراید نیز همانند مطالعه Aoudj و همکاران (۲۴)، Dargahi و همکاران (۲۶) و Solanaki و همکاران (۲۸)، در این محدوده به دست آمد. لازم به ذکر است در ادامه، pH طبیعی فاضلاب به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

#### اثر غلظت یون آلومینیوم

حذف فلوراید به طور کاملاً موثری بوسیله نمک های هیدرولیز شونده آلومینیوم توسط محققین به اثبات رسیده است (۱۲، ۲۸). همانطور که در نمودار ۱ قابل مشاهده است، افزایش دوز منعقد کننده در مقادیر ثابت یون کلسیم، افزایش راندمان حذف را به دنبال داشته است. در این مطالعه و بر اساس جدول آزمایشات، حذف فلوراید در غلظت های ۲، ۳، ۴، ۵ mol/L یون آلومینیوم مورد پایش قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که در مقادیر ثابت یون کلسیم برابر با ۱۲ mol/L، با افزایش غلظت های ۲، ۳، ۴ و ۵ mol/L یون آلومینیوم، راندمان حذف فلوراید به ترتیب به ۲/۱ ± ۴۴/۴، ۱/۱ ± ۶۱/۴، ۴/۵ ± ۷۵/۶ و ۳/۹ ± ۸۶ درصد افزایش می یابد.

بر اساس مطالعات انجام شده در این زمینه می توان نتیجه گرفت که انتخاب نوع درست و میزان یون آلومینیوم ناشی از هیدرولیز منعقد کننده در محلول بسیار مهم است و باید برای جلوگیری از رسوب گذاری سریع مورد پایش قرار گیرد. شرایط تشکیل گونه های مختلف مونومری و پلی مری باعث می شود که میزان مطلوب یون آلومینیوم در محلول ها با آلاینده های

این مهم، دلیل اصلی حذف فلوراید توسط انعقاد الکتریکی بوده است (۲۷).

یون‌های آلومینیوم می‌تواند گونه‌های متنوع مونومری مانند  $Al(OH)_2^{+2}$  و  $Al(OH)_3^{+3}$  و گونه‌های پلی‌مری مانند  $Al_6(OH)_{15}^{+4}$ ،  $Al_7(OH)_{17}^{+4}$  و  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{+7}$  را تولید کند. گونه‌های پلی‌مری با افزایش مقادیر pH به  $Al(OH)_3$  نامحلول از طریق کنتیک‌های ترسیب/پلیمریزاسیون تغییر شکل می‌دهند. لخته‌های  $Al(OH)_3$  سطح بزرگ‌تری دارند و برای جذب ترکیبات محلول و به دام انداختن ذرات کلوئیدی و فلوراید مناسب‌تر هستند. با توجه به این نکته که در pH اولیه ۶/۲ تا ۶/۴ تراکم عوامل منعقدکننده موثر مانند  $Al(OH)_2^{+2}$  و  $Al(OH)_3^{+3}$  بیشتر است، این امر منجر به کارایی بالاتر فرآیند در pH واقعی فاضلاب گردیده است (۲۸).

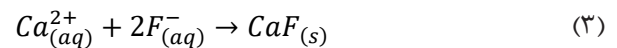
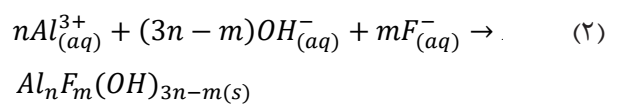
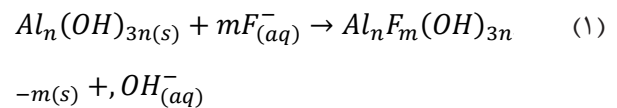
از سوی دیگر کاهش کارایی حذف آلاینده‌ها در pH های قلیایی را می‌توان به افزایش سطح بار منفی در pH بالا به واسطه جذب آنیون‌ها از فاز مایع به فاز معلق تشریح نمود. به عبارت دیگر با افزایش pH واکنش هیدروکسیدهای منعقد کننده حاصل از فرآیند انعقاد و شناورسازی الکتریکی با لخته های موجود کاهش می‌یابد. در چنین شرایطی یون‌های هیدروکسیدی منعقد کننده، یون‌هایی با بار منفی تشکیل می‌دهند و یون‌های هیدروکسید آلومینیوم تشکیل یون‌های بار منفی  $Al(OH)_4^-$  و  $Al(OH)_5^-$  می‌دهند (۳۱).

#### اثر غلظت یون کلسیم

بررسی اثر غلظت‌های یون کلسیم در مقادیر ۰، ۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ mol/L مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که راندمان حذف فلوراید با افزایش غلظت یون کلسیم از مقادیر ۰ به ۱۶ mol/L در زمان واکنش ۵ min فلوراید از  $1/1 \pm 22/6$  به  $4/5 \pm 81/4$  درصد افزایش می‌یابد.

به عبارت دیگر نسبت های مولی بین فلوراید و کلسیم در فرایند انعقاد الکتریکی می‌تواند منجر به هیدرولیز بهتر آلومینیوم آندی و تشکیل مقادیر بالاتری از هیدروکسید آلومینیوم  $(Al(OH)_3)$  گردد و راندمان حذف فلوراید افزایش

(برخورد و جذب) و جذب سطحی است. از بین این مکانیسم‌ها، فرایند جذب سطحی فلوراید بر روی هیدروکسید آلومینیوم (معادله ۱) و فرایند ترسیب همزمان فلوراید (معادله ۲) نقش موثرتری دارد (۳۰). در صورت وجود یون کلسیم در محیط فلوراید می‌تواند از طریق معادله ۳ حذف شود (۱۰).



– بررسی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف فلوراید

#### اثر pH

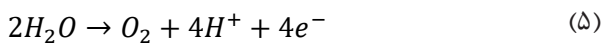
مطالعات نشان داده است که pH نقش کلیدی در کارایی فرآیند انعقاد الکتریکی دارد. حذف فلوراید با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی در این مطالعه در سه سطح ۳، pH طبیعی فاضلاب و ۱۰ مورد مطالعه قرار گرفته است. همانطور که گزارش شد بیشترین راندمان حذف در مقادیر pH طبیعی فاضلاب حاصل شده است و با افزایش و کاهش pH طبیعی فاضلاب راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد.

Emamjomeh و همکار نیز حذف فلوراید را در سیستم با جریان مداوم با الکترودهای آلومینیومی بررسی و گزارش کردند که راندمان حذف وابسته به دانسیته جریان و غلظت اولیه فلوراید بوده و بالاترین راندمان حذف فلوراید در pH بین ۶ تا ۷ رخ داد. ترکیب لجن تولید شده توسط طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و حضور قوی هیدروکسید آلومینیوم  $(Al(OH)_3)$  را اثبات نمود. آنها بیان کردند که تشکیل کمپلکس هیدروکسید فلوراید آلومینیوم  $(Al_nF_m(OH)_{3n-m})$  در این وضعیت به حداکثر می‌رسد و

که زمان الکترولیز افزایش می‌یابد غلظت یون‌های آندی افزایش یافته و لخته‌های هیدروکسید شکل می‌گیرند. از آنجایی که انحلال الکتریکی آند، عوامل منعقدکننده لازم برای حذف آلاینده‌ها را آزاد می‌کند، افزایش زمان واکنش منجر به افزایش راندمان حذف می‌گردد (۳۲).

در حضور الکتروکاتولیز آلومینیوم، در آند و کاتد معادلات ۴ تا ۶ رخ می‌دهد:

• واکنش در آند:

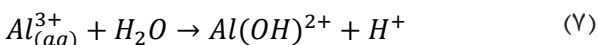


• واکنش در کاتد:



در زمان‌های اولیه واکنش، بخصوص در شدت جریان پایین، مقدار تولید کاتیون آلومینیوم در آند کم است، لذا میزان لخته‌های تولیدی کم و راندمان حذف پایین است، ولی با گذشت زمان غلظت یون‌های آلومینیوم و یون‌های هیدروکسید افزایش یافته و امکان تشکیل لخته‌ها زیاد شده و بازده حذف آلاینده نیز افزایش می‌یابد (۱۰).

در راکتور انعقاد الکتریکی بسته به pH و دما انواع گونه‌های مونومریک تشکیل خواهد شد. با گذشت زمان فرایند و افزایش غلظت یون هیدروکسید، تولید گونه  $Al(OH)_3$  بیشتر شده که این امر به علت سطح ویژه بالاتر هیدروکسید آلومینیوم، منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید خواهد شد. هیدرولیز آلومینیوم در pH بالاتر از ۳ در معادلات ۷ تا ۱۰ ارائه شده است (۳۱):



یابد (۲۵). هیدرولیز گونه‌های آلومینیوم بلافاصله در محلول رخ داده و منجر به تشکیل گونه‌های مرتبط مانند مونومر، الیگومر و پلیمری خواهد شد. حضور فلوراید در محلول همزمان با بروز واکنش‌های هیدرولیز منجر به تشکیل کمپلکس‌های ترسیب شونده حاوی فلوراید می‌شود. در این بین حضور یون کلسیم در محلول و تشکیل ساختار Ca-F، ترسیب فلوراید را با گونه‌های هیدرولیز شده مرتبط با یون آلومینیوم تشدید می‌کند (۱۲). در اغلب مطالعات گزارش شده است که در pH بالاتر از ۶ تا ۷ کمپلکس آلومینیوم و فلوراید، گونه‌های مونومر و رسوب یون‌های هیدروکسید با رسوب همزمان کمپلکس Ca-F و Al-F از عوامل اصلی تشکیل‌دهنده حذف فلوراید بودند زیرا سیستم رقابتی بین یون‌های هیدروکسید کلسیم و فلوراید را ایجاد می‌کند (۱۰).

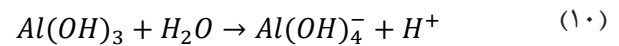
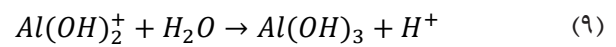
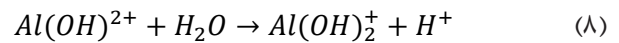
به صورت کلی راندمان حذف هر آلاینده باردار مستقیماً به سرعت انحلال آندی بستگی دارد و با گذشت زمان، سرعت انحلال آندی بیشتر و این امر منجر به حذف بیشتر آلاینده خواهد شد (۱۰). همچنین در شرایطی که مقدار آلومینیوم ثابت باشد، راندمان حذف فلوراید وابسته به pH، غلظت یون کلسیم و نوع آنیون‌های محلول مورد تصفیه است (۲۵).

اثر زمان واکنش

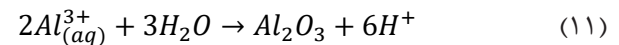
از آنجایی که کارایی حذف آلاینده‌ها در یک فرآیند الکتروشیمیایی مستقیماً به غلظت یون‌های تولید شده از الکتروکاتولیز آندی وابسته است و با افزایش زمان واکنش غلظت یون آند تولید شده افزایش می‌یابد، بررسی اثر زمان واکنش یکی از پارامترهای مهم در کارایی حذف آلاینده‌ها است. همان گونه که در جدول ۴ نشان داده شده است، افزایش زمان فرآیند منجر به افزایش کارایی فرآیند گردیده است به طوری که در زمان‌های واکنش ۲ تا ۲۰ min با دانسیته جریان  $20 A/m^2$  در pH طبیعی فاضلاب، راندمان فرایند در غلظت‌های بهینه  $12$  و  $16$  mol/L یون کلسیم به ترتیب از  $52/2 \pm 3/4$  به  $93/6 \pm 1/9$  درصد و از  $63/1 \pm 2/1$  به  $99/1 \pm 2/2$  درصد رسید. مطابق با قانون فارادی هنگامی

فلزی، آنها را حذف نمایند (۲۵). مطابق با قانون فارادی، مقدار تولید یون‌های آهن یا آلومینیوم، به شدت جریان کاربردی و زمان الکترولیز وابسته است (۱۱). هنگامی که یکی از دو پارامتر افزایش می‌یابد، تراکم عوامل منعقد کننده نیز افزایش می‌یابد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کارایی بالاتر حذف فلوراید در زمان ۵ min در دانسیته جریان های مورد مطالعه مشاهده می‌شود. لخته سازی جاروبی یکی دیگر از مکانیسم‌های موثر در حذف فلوراید است که رسوب شیمیایی ایجاد شده می‌تواند به طور فیزیکی آلاینده‌ها را از سوسپانسیون جارو کند (۲۷). با گذشت زمان و افزایش میزان تولید لخته‌های هیدروکسید آلومینیوم، میزان بیشتری از فلوراید بر روی لخته‌ها جذب و ترسیب می‌شوند (۱۰).

اما راندمان حذف فلوراید در زمان‌های واکنش بالاتر از ۵ min با دانسیته جریان  $25 \text{ A/m}^2$  کاهش می‌یابد به طوری که در زمان واکنش ۲۰ min به  $1/8 \pm 7/74$  درصد می‌رسد. این کارایی کمتر در نتیجه تولید مقادیر زیاد حباب‌های گاز مشاهده شده در طول فرآیند انعقاد و شناورسازی الکتریکی است. مطالعات صورت گرفته در این زمینه، تعداد و اندازه حباب‌ها و همچنین جرم حباب‌های تولید شده را با مقدار دانسیته جریان بکار گرفته شده، متناسب گزارش نموده‌اند. دانسیته جریان، رشد و توزیع لخته و حباب‌های ایجاد شده در داخل سلول انعقاد شیمیایی را تنظیم می‌کند و بر مکانیسم‌های حذف فلوراید تأثیر می‌گذارد. بنابراین، بزرگی دانسیته جریان ممکن است از طریق انتقال جرم (فرایند لخته‌سازی) و زمان واکنش (فرایند انعقاد) راندمان حذف فلوراید را تا مقادیر بهینه افزایش داده و بعد از آن کاهش دهد. همچنین در دانسیته جریان کمتر، غلظت گاز حجمی (حباب‌های  $\text{H}_2$ ) کمی تولید می‌شود. با این حال در دانسیته جریان‌های الکتریکی بالاتر، میزان حباب‌های گاز هیدروژن افزایش یافته و با اختلال در فرآیند لخته‌سازی به عنوان یک پارامتر محدودکننده عمل می‌کند. به عبارت دیگر در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه دانسیته جریان، دو سناریو ممکن است رخ دهد: (۱) پارگی لخته‌ها توسط حباب گاز



در ادامه، کاتیون‌های آلومینیوم تولید اکسیدهای آلومینیوم می‌کنند (معادله ۱۱) که خود گونه بسیار مهمی در حذف آلاینده‌ها است:



#### اثر دانسیته جریان

شدت جریان الکتریکی در فرآیندهای الکتروشیمیایی یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترل سرعت واکنش درون راکتور است، زیرا مقدار تولید ماده منعقد کننده و اندازه حباب‌ها را تنظیم می‌نماید؛ بنابراین بر رشد لخته‌ها تأثیر گذار است (۱۲). همچنان که در جدول ۵ مشاهده می‌شود افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش کارایی حذف در زمان‌های واکنش متناظر ۲ و ۵ min می‌گردد. بر اساس مطالعات انجام شده در زمینه حذف فلوراید، عبور جریان الکتریکی از الکترودها منجر به انحلال آلومینیوم از الکترودهای آند و تشکیل گونه‌های هیدروکسید آلومینیوم می‌شود. این عوامل، بارهای الکترواستاتیک منفی موجود در محلول را خنثی نموده و منجر به کاهش نیروی دافعه بین آنها شده و بنابراین نیروی واندروالس غالب می‌شود و لخته‌ها ایجاد می‌گردند (۱۱). یون‌های هیدروکسیل تولید شده در طی احیا آب در کاتد نیز در واکنش با یون‌های آلومینیوم، تولید سوسپانسیون ژلاتینی هیدروکسید آلومینیوم می‌کنند. این لخته‌های هیدروکسید، سطح ویژه بزرگی دارند که می‌توانند ذرات رنگ را به وسیله مکانیسم‌های کمپلکس‌های سطحی و یا جذب الکترواستاتیک به دام انداخته و با ته نشینی لخته‌های سنگین هیدروکسید

فلوراید موجود در نمونه تبعیت می‌کند. به طوری که در انعقاد شیمیایی، افزایش میزان یون آلومینیوم و کلسیم توانست منجر به افزایش راندمان حذف فلوراید شود. در انعقاد الکتریکی نیز با افزایش زمان فرایند و افزایش یون کلسیم، حذف فلوراید با راندمان های بالایی انجام می‌شود. اگرچه با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی دستیابی به راندمان های ۹۹ درصدی حذف فلوراید گزارش شد اما مطالعات بیشتر و بررسی های فنی دقیق تر برای به کارگیری این فناوری در مقیاس پایلوت یا نیمه‌صنعتی ضروری است.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق در پژوهش IR.ABADANUMS.REC.1402.029 است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی و بهینه سازی فرایند انعقاد و لخته سازی متداول و انعقاد الکتریکی در کاهش غلظت یون فلوراید در فاضلاب ورودی پیش تصفیه رنگ صنایع خودرو سازی" مصوب دانشگاه علوم پزشکی آبادان در سال ۱۴۰۲ است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از تمام حمایت های شرکت خودروسازی ایران خودرو تشکر و قدردانی نمایند.

## References

1. Malakootian M, Toolabi A, Derakhshan Z, Ghaneian MT. Efficiency of Coagulation and Flocculation Process Combined with Chemical Sequestration in Removal of Organic and Inorganic Contaminants from Automotive Industry Sewage. *Journal of Community Health Research*. 2016;5(3):182-94.

و ۲) تولید بیش از حد عوامل انعقادی به دلیل خوردگی آند. در چنین شرایطی راندمان حذف آلاینده‌ها کاهش می‌یابد (۳۳). نتایج بررسی میزان آلومینیوم باقیمانده در محلول در شرایط بهینه فرایند انعقاد الکتریکی نشان داد که در زمان‌های ۲ تا ۲۰ min در حضور غلظت ۱۲ mol/L یون کلسیم در دانسیته جریان ۲۰ A/m<sup>2</sup> میزان غلظت آلومینیوم به ترتیب ۰/۰۰۹ تا ۰/۱۷۵ mg/L متغیر است.

### نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایشات صورت گرفته تنها عامل موثر و کلیدی بر حذف فلوراید، نسبت مولی بین یون آلومینیوم، فلوراید و کلسیم است. لازم به ذکر است نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که در بهینه‌ترین حالت ممکن در روش انعقاد شیمیایی، امکان دستیابی به راندمان حذف فلوراید در گستره ۷۶ تا ۸۱ درصد امکان‌پذیر است. اما در روش انعقاد الکتریکی با تنظیم میزان نسبت مولی در گستره مشخص امکان دستیابی به راندمان‌های بالاتر از ۹۰ درصد عملیاتی است. در مورد منعقدکننده‌های شیمیایی تنظیم میزان نسبت مولی کار پیچیده‌ای نخواهد بود و از طریق فرمول شیمیایی به راحتی قابل انجام است. اما مشکل اصلی حجم زیاد لجن تولیدی است چرا که مواد شیمیایی دارای آلومینیوم به طور عمده حاوی سولفات و یا کلراید است و این موضوع حجم لجن تولیدی را در گستره موثر حذف به شدت افزایش می‌دهد. در انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی، حذف فلوراید در فاضلاب مورد نظر تنها از غلظت

2. Aly O. A new development of wastewater treatment unit for paint shop in vehicle industry. *International Journal of Sciences Basic and Applied Research (IJSBAR)*. 2015;21(1):15-25.

3. Shen J, Schäfer A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review. *Chemosphere*. 2014;117:679-91.

4. Yadav S, Bansal SK, Yadav S, Kumar S. Fluoride

- distribution in underground water of district Mahendergarh, Haryana, India. *Applied Water Science*. 2019;9:1-11.
5. Kumar S, Singh M. Effect of fluoride contaminated irrigation water on eco-physiology, biomass and yield in *Gossypium hirsutum* L. *Trop Plant Research*. 2015;2(2):134-42.
6. Wan K, Huang L, Yan J, Ma B, Huang X, Luo Z, et al. Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review. *Science of The Total Environment*. 2021;773:145535.
7. Kumar PS, Suganya S, Srinivas S, Priyadarshini S, Karthika M, Karishma Sri R, et al. Treatment of fluoride-contaminated water. A review. *Environmental Chemistry Letters*. 2019;17(4):1707-26.
8. Inc ST. Fluoride removal from industrial wastewater using advanced chemical precipitation and filtration. December 3rd ed. 2019.
9. Boinpally S, Kolla A, Kainthola J, Kodali R, Vemuri J. A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment. *Water Cycle*. 2023;4:26-36.
10. Jadhao VK, Kodape S, Junghare K. Optimization of electrocoagulation process for fluoride removal: a blending approach using gypsum plaster rich wastewater. *Sustainable Environment Research*. 2019;29(1):6.
11. Khatibikamal V, Torabian A, Janpoor F, Hoshyaripour G. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1):276-80.
12. Meng X, Zeng P, Lin S, Wu M, Yang L, Bao H, et al. Deep removal of fluoride from tungsten smelting wastewater by combined chemical coagulation-electrocoagulation treatment: From laboratory test to pilot test. *Journal of Cleaner Production*. 2023;416:137914.
13. Shekhawat A, Jugade R, Kahu S, Saravanan D, Deshmukh S. Mesoporous cellulose assemblage Al-doped ferrite for sustainable defluoridation process based on parameters optimization through RSM. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;151:110528.
14. Mukherjee A, Panda B, Mondal D, Mukherjee D, Mukherjee P, Sen S, et al. Mesoporous, phase-pure Al<sup>3+</sup> engrafted spinel ZnAl<sub>x</sub>B<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0, 1; B = Cr<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) for effective fluoride chemisorption and photodegradation of azo/non-azo dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(1):109237.
15. Maity JP, Hsu C-M, Lin T-J, Lee W-C, Bhattacharya P, Bundschuh J, et al. Removal of fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: adsorption isotherm, adsorption kinetic and adsorption thermodynamics. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018;9:18-28.
16. Kumari R, Kumar A, Sarkar S, Ghosh TK, Basu S. Zirconium fumarate metal-organic framework: a selective adsorbent for fluoride from industrial wastewater. *Water Practice and Technology*. 2023;18(5):1074-85.
17. Kuan W-F, Chang F-Y, Chang J-J, Kuo H-C, Hsieh C-H, Su JF, et al. Building high-capacity mesoporous adsorbents for fluoride removal through increased surface oxygen anions using organogel-assisted synthesis. *Journal of Cleaner Production*. 2023;401:136784.
18. Kavisri M, Abraham M, Moovendhan M. Effective removal of fluoride ions from aqueous solution by

- marine microalgae as natural biosorbent. *Chemosphere*. 2023;313:137312.
19. Ghosh S, Malloum A, Igwegbe CA, Ighalo JO, Ahmadi S, Dehghani MH, et al. New generation adsorbents for the removal of fluoride from water and wastewater: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;346:118257.
20. Pezeshki H, Hashemi M, Rajabi S. Removal of arsenic as a potentially toxic element from drinking water by filtration: A mini review of nanofiltration and reverse osmosis techniques. *Heliyon*. 2023;9(3):e14246.
21. Ousman WZ, Alemayehu E, Luis P. Fluoride Removal and Recovery from Water Using Reverse Osmosis and Osmotic Membrane Crystallization. *Clean Technologies*. 2023;5(3):973-96.
22. Chee VL, Chong CH, Choo CM, Choong TSY. Combined natural and chemical coagulants to remove fluoride from wastewater. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;778(1):012129.
23. Adams MK, Wanja NE, Kanyago MG. Efficacy of Quaternary Ammonium Functionalized Waste Paper Bio-Coagulant for Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution. *International Journal of Scientific Research in Chemical Sciences*. 2023;4.
24. Aoudj S, Drouiche N, Hecini M, Ouslimane T, Palaouane B. Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater. *Procedia Engineering*. 2012;33:111-20.
25. Castañeda LF, Coreño O, Carreño G, Nava JL. Electrocoagulation with Fe-Al hybrid electrodes for the removal of arsenic, fluoride, and silica from natural groundwater. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2023;190:109434.
26. Dargahi A, Atafar Z, Mohammadi M, Azizi A, Almasi A, Ahagh M. Study the efficiency of alum coagulant in fluoride removal from drinking water. *International Journal of Pharmacy and Technology*. 2016;8(3):16772-8.
27. Emamjomeh MM, Sivakumar M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management*. 2009;90(2):1204-12.
28. Solanki YS, Agarwal M, Maheshwari K, Gupta S, Shukla P, Gupta A. Removal of fluoride from water by using a coagulant (inorganic polymeric coagulant). *Environmental Science and Pollution Research* 2021;28:3897-905.
29. Clesceri LS, Greenberg AE, Eaton AD, Association APH, Franson MAH, Association AWW, et al. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: American Public Health Association*; 1998.
30. Ozairi N, Mousavi SA, Samadi MT, Seidmohammadi A, Nayeri D. Removal of fluoride from water using coagulation-flocculation process: a comparative study. *Desalination Water Treatment*. 2020;180:265-70.
31. Hakizimana JN, Gourich B, Chafi M, Stiriba Y, Vial C, Drogui P, et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*. 2017;404:1-21.
32. Sandoval MA, Fuentes R, Thiam A, Salazar R. Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *Science of The Total Environment*. 2021;753:142108.
33. Mohora E, Rončević S, Agbaba J, Zrnić K, Tubić A, Dalmacija B. Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(1):512-9.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Effectiveness of chemical and electrical coagulation process in removing fluoride from the wastewater of the pre-painting unit of the automotive industry

Sakine Shekoohiyan<sup>1</sup>, Mojtaba Pourakbar<sup>2</sup>, Asghar Zohdi Shiran<sup>3</sup>, Farshid Ghanbari<sup>4</sup>, Mostafa Mahdavianpour<sup>4</sup>, Ehsan Aghayani<sup>4,\*</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, Maragheh University of Medical Sciences, Maragheh, Iran

3- Senior Expert in Coordination and Communication with Scientific and Academic Centers, Iran Khodro Company, Tehran, Iran

4- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Abadan University of Medical Sciences, Abadan, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 10 October 2023

**Revised:** 30 December 2023

**Accepted:** 03 January 2024

**Published:** 05 March 2024

**Keywords:** Fluoride, Aluminum sulfate, Aluminum anodic electrode, Automobile industry wastewater

### ABSTRACT

**Background and Objective:** The development of the automobile industry has caused various pollutants to enter the environment, one of which is fluoride. Therefore, this study aims to improve the fluoride removal from wastewater pre-paint units of the automotive industry to achieve discharge standards to surface waters.

**Materials and Methods:** The study is descriptive and on an applied scale, which has been carried out to compare the efficiency of the chemical coagulation process using lime and alum, as well as the electrocoagulation process using aluminum anodes in the presence of lime to remove fluoride.

**Results:** The results of real wastewater characteristics showed that the pH of wastewater is in the range of 6.1 to 6.3, and its fluoride concentration is in the range of 45 to 55 mg/L. The results of the experiments show that in the most optimal possible state in the chemical coagulation process, it is possible to achieve fluoride removal efficiency in the range of 76 to 81 percent. However, the removal efficiency in the electrocoagulation process using an aluminum anode at a concentration of 5 mol/L of calcium ions, and current density of 20 A/m<sup>2</sup> after reaction time of min 20 to 99% can also be achieved.

**Conclusion:** Considering the high fluoride removal rate (more than 99%) in the electrocoagulation process in the presence of calcium ions, this process can be introduced as an efficient technology for fluoride removal.

**\*Corresponding Author:**

e.aghayani@abadanums.ac.ir

Please cite this article as: Shekoohiyan S, Pourakbar M, Zohdi Shiran A, Ghanbari F, Mahdavianpour M, Aghayani E. Effectiveness of chemical and electrical coagulation process in removing fluoride from the wastewater of the pre-painting unit of the automotive industry. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;16(4):805-20.

