

روش های نوین حذف آرسنیک از آب

ماندانا فدای بقائی

چکیده (فونت B Nazanin - اندازه ۱۲ - پررنگ)

آلودگی فلزات سنگین به یکی از ضروریترین مسائل زیست محیطی تبدیل شده است که یک تهدید بالقوه برای سلامت انسان نیز محسوب میشود این مقاله به بررسی عملکرد فرآیند انعقاد شیمیایی در از بین بردن فلزات سنگین از آب میپردازد. حذف آرسنیک از آب آشامیدنی از جمله گام های بسیار مهم و ضروری در منابع آبی می باشد. ترکیبات آرسنیک از قبیل $AS+5$ و $AS+3$ در آب های آشامیدنی موجود می باشند و سرطان زا بودن آنها کاملاً به اثبات رسیده است. به همین دلیل لازم است این ترکیبات با روش های شیمیایی و فیزیکی و گاهی بیولوژیکی حذف شود و بخش مهمی در فرآیند تصفیه آب به این امر اختصاص داده میشود. که یکی از این فرآیندها، انعقاد شیمیایی است که در از بین بردن فلزات سنگین از آب قابل اجرا است.

واژگان کلیدی: تصفیه آب، حذف آرسنیک، انعقادسازی



مقدمه

آرسنیک چیست؟

عدد اتمی شماره ۳۳ در جدول تناوبی، آرسنیک Arsenic است که با As در لیست عناصر نشان داده می شود. آرسنیک یک عنصر نیمه فلز بدون طعم و بو است. عنصر شیمیایی آرسنیک از ذخایر طبیعی زمین و همچنین فعالیت های کشاورزی و صنعتی وارد آب می شود. آرسنیک بصورت طبیعی در سنگ و خاک، گیاهان و حیوانات وجود دارد. از طریق آتشفشان، آتش سوزی جنگل و فرسایش بیشتر می تواند وارد محیط زیست شود. تقریباً ۹۰٪ آرسنیک صنعتی در آمریکا در حال حاضر به عنوان نگهدارنده یا محافظ چوب استفاده می شود اما آرسنیک در رنگ، دارو، صابون و نیمه رساناها هم استفاده می شود. سطح بالای آرسنیک می تواند ناشی از عملیات کشاورزی با استفاده از کودهای خاص و برخی شیوه های خوراک دهی به حیوانات هم باشد. استخراج معدن، ذوب کردن مس و سوزاندن زغال سنگ نیز به افزایش آرسنیک در محیط زیست کمک میکند. سطح بالای آرسنیک مانند بسیاری از آلاینده هایی که وارد منابع آب آشامیدنی می شوند، بسیار خطرناک است. شباهت شیمیایی آرسنیک به فسفر نشانگر سمی بودن آن دارد. این عنصر علاقه زیادی به تشکیل پیوندهای کوالانسی قوی تری نسبت به فسفر از خود نشان می دهد.

دو نوع آرسنیک وجود دارد:

آرسنیک سه ظرفیتی با آرسنیک ۳

آرسنیک پنج ظرفیتی با آرسنیک ۵

آرسنیک سه ظرفیتی از آرسنیک پنج ظرفیتی بسیار سمی تر است و می تواند سیستم گوارشی را مختل کرده و در برخی موارد منجر به مرگ فرد شود.

انواع روشهای حذف آرسنیک

حذف آرسنیک از آب با اکسیداسیون

حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با انعقاد و لخته سازی

ته نشینی آرسنیک با آهک

حذف آرسنیک با جذب سطحی

حذف آرسنیک از آب با تبادل یونی

روش های حذف آرسنیک از آب با غشا و فیلتراسیون

حذف آرسنیک از آب با اسمز معکوس

حذف آرسنیک با اولترافیلتراسیون

حذف آرسنیک از آب با نانوفیلتراسیون

منابع و ویژگی فلزات سنگین در آب

فلزات سنگین اغلب در کشاورزی به عنوان بخشی از آفتکشها، علفکشها و در تولیدات صنعتی به عنوان مواد خام یا مواد کمکی یافت میشوند فلزات سنگین در سیستم آب طبیعی از طریق معدنکاری، مصرف سوخت فسیلی و فلزکاری و سایر فعالیتهای صنعتی وارد شده است سطح آلودگی با ظرفیت بارندگی، میزان آبهای جاری شده بر روی زمین، نفوذپذیری، سطح صنعتی شدن و توانایی تصفیه آب در ارتباط است یونهای فلزات سنگین اغلب در محلول آبی باردار میشوند و با هیدروکسیدها، سولفیدها و سایر آنیونها واکنش میدهند که در فرآیند از بین بردن فلزات سنگین در آب مؤثر هستند از آنجایی که وجود فلزات سنگین با سایر آلایندهها بر روی ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی محلول آبی اثر میگذارد و تعیینکننده مقدار و نوع ماده انعقادکننده شیمیایی در شرایط انعقاد است. بنابراین بسیار مهم است که ویژگیهای آب خالص قبل از انجام فرآیند انعقاد بررسی شود. روشهای زیادی از جمله تیتراسیون، جذب اتمی، اسپکترومتری قابل هدایت توده پالسم، ۴ اسپکترومتری مرئی-فرابنفش ۵ که برای تشخیص یونهای فلزات سنگین در مایعات به کار برده میشوند.

حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقاد

فاکتورهای زیادی وجود دارند که تأثیر زیادی در حذف فلزات سنگین از آب در فرآیند انعقاد دارند و بازده حذف فلزات سنگین اغلب در شرایط مختلف، فرق میکند. چند مثال در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- حذف فلزات سنگین توسط فرآیند انعقاد

نوع	منبع	غلظت اولیه mg/l	نوع انعقادکننده	مقدار mg/l	pH	راندمان حذف	مرجع
آرسنیک	آب زیرزمین سنتزی	۰/۲۸	آلومینیوم کلراید	۶	۴-۹	کمتر از ۰/۰۱ mg/l	Hu et al. (2012b)
آرسنیک	-	۰/۳	آلوم	۳۰	۶/۵>	٪۲۰	Choong et al. (2007)
آرسنیک	با لوله آب افزودن As(V)	۰/۱	آلوم	۳۰	۶-۸	٪۶۵	Baskan and (2010)Pala
آرسنیک	با لوله آب افزودن As(V)	(۰/۵)۱۰	سولفات آهن	۶۰	۹	٪۶۳ (٪۹۱)	Baskan and (2009a)Pala
آرسنیک	شبیه آب سازی شده	-۶/۲۵ mmol/l۰/۱۲۵	Fe-based WTR	۱۰۰	۶	mmol/kg۱۲۲/۶	Caporale et al. (2013)
متیل جیوه	آب کانال زهکشی	mmol/l۱/۲	کلراید آهن	mmol/l۱/۰۵	۳/۵	٪۷۵	Henneberry et (2011) al.
متیل جیوه	آب کانال زهکشی	mmol/l۱/۲	پلی آلومینیوم کلراید	mmol/l۱/۶۱	۷/۲	٪۷۰/۸۳	Henneberry et (2011) al.
منیزیم	آب سنتزی	۱	Al(OH ₃) آمورف	ml 240 ۰/۲ g	۶/۵	تا ۰/۰۸ mg/l	Wang et al. (2012a)
سرب	آب سنتزی	۱-۱۰۰	اکسیدهای (هیدرو) آهن	۴۰۰۰	۵/۵	mmol/g۰/۵۷۹	Chiang et al. (2012)

سرب	آب لوله کشی	۱۷	آلوم	۱۰۰	۶/۵-۷	تا ۳/۱۱/۱ mg	Nilsson (1971)
-----	----------------	----	------	-----	-------	--------------	----------------

حذف الکتروشیمیایی آرسنیک ECAR

علاوه بر موارد فوق و با توجه به اهمیت بسیار کاهش آرسنیک، همیشه روش های جدیدی در این زمینه مطرح میشوند. به طوریکه فناوری های نوین در این زمینه مورد استفاده قرار میگیرند. به عنوان مثال، استفاده از روش های الکتروشیمیایی ECAR از جمله روش هایی می باشد که به کمک جریان الکتریکی و زنگ آهن منجر به رسوب آرسنیک می گردد. علاوه براین، از فناوری نانو نیز در این زمینه استفاده میشود که البته بیشتر جنبه آزمایشگاهی داشته و تصفیه خانه های بزرگ در حال حاضر کاربرد ندارند.

در این روش از جریان الکتریکی بسیار ضعیف برای تولید زنگ آهن استفاده می کنند. زنگ آهن تولید شده می تواند با اتصال به آرسنیک موجود در آب، رسوب کرده و طی فرایند فیلتراسیون جدا شود.

این فرایند برای کشورهایی که امکان ساخت تصفیه خانه های استاندارد بر پایه لخته سازی/فیلتراسیون را ندارند بسیار مناسب است. در ضمن این روش در مقایسه با روش های رایج ارزان قیمت تر محسوب می شود.

رسوب دهی الکتروشیمیایی معمولاً برای بازیافت یون فلزات از جریانهای آلوده استفاده می شود. این روش از سالهای بسیار دور به صورت فرایند الکترومالتوژی متداول بوده است. اولین گزارش در ارتباط با استفاده از این روش الکتروشیمیایی به گزارش پلینی در فرایند روکش دادن آهن با سرب برمی گردد و تاریخ اولین کاربرد الکترومالتوژی به اواسط قرن ۱۷ میلادی در اروپا می رسد، که در آن مس از آب معدن حاوی این فلز توسط روش الکتروشیمیایی جدا گردید. طی دو قرن و نیم گذشته تکنولوژی الکتروشیمی در زمینه های ذخیره انرژی، تولید فلزات، بهبود سطح و غیره در این بخش رشد بسیار زیادی نموده است مکانیسم بازیافت فلزات توسط این روش بسیار ساده است که اصولاً بر اساس رسوب کاتدی به صورت زیر می باشد.

- هرگاه از یک محلول رقیق آبی جریان الکتریسیته عبور نماید در آن سیستم واکنشهای آندی و کاتدی ایجاد می گردد به عبارت دیگر آب هیدرولیز شده و در نتیجه گازهای هیدروژن و اکسیژن به ترتیب از کاتد و آند متصاعد می گردند. آلاینده های موجود در آب به این حبابهای کوچک متصل شده و به سطح مایع منتقل می گردند. فرایند ساده فوق یعنی شناور شدن آلاینده ها در اثر تولید حبابهای ریز اکسیژن و هیدروژن در داخل سیستم در اثر عبور جریان الکتریسیته را شناور سازی الکتروشیمیایی نامند. استفاده از این روش برای اولین بار توسط المور در سال ۱۹۰۴ میلادی به منظور جداسازی فلزات گرانبها از سنگ معدن پیشنهاد گردید.

- مطالعه بر روی استفاده از روش اکسیداسیون الکتروشیمیایی به منظور تصفیه پساب به قرن ۱۹ برمی گردد. زمانی که تجزیه شیمیایی سیانید مورد بررسی قرار گرفته بود تحقیقات گسترده ای بر روی این تکنولوژی از اواخر سال ۱۹۷۰ آغاز گردیده است طی این دو دهه اکثر مطالعات بر روی کارایی اکسیداسیون مواد آلاینده مختلف توسط الکترودهای گوناگون، بهبود خواص الکتروکاتالیستی و پایداری الکتروشیمیایی مواد الکترودی، بررسی پارامترهای مؤثر بر کارایی فرایند و شناسایی مکانیسم وسینتیک تجزیه مواد آلاینده متمرکز بوده اند.

فرایند الکتروکواگولاسیون با وجود این که یک فرایند پیچیده است، اما کارکردن با آن ساده می باشد و راندمان حذف بسیار بالایی دارد. این فرایند با کمک گرفتن از چند مکانیسم به صورت همزمان سبب حذف مقادیر بالایی آلاینده، از فاضلاب می شود.

الکتروکواگولاسیون دارای یک اتاقک تصفیه می باشد که در آن جریان برق عبور می دهند و با این جریان برق، سبب تجزیه آب و در نتیجه تصفیه محدوده وسیعی از فاضلاب های مختلف شامل فلزات سنگین، گندزایی، علف کش ها، آرسنیک، MTBE، سیانید، BOD ، TDS و TSS می شود. الکتروکواگولاسیون برای تصفیه فاضلاب های صنعتی با آلودگی بالا کاربردهای فراوانی دارد.



کاربرد فناوری های الکتروشیمیایی مانند انعقاد الکتریکی در صنعت آب و فاضلاب بسیار متنوع می باشد. این تکنیک در موقعیت ها و صنایع مختلف در حذف دامنه وسیعی از آلاینده ها به کار گرفته شده است. از جمله موارد کاربرد این فناوری در صنعت آب و فاضلاب می توان به تصفیه آب، شکستن امولسیون های چربی و نفت در آب، حذف مواد آلی طبیعی از آب، فلوئورزدایی، حذف ترکیبات سولفاته، تصفیه فاضلاب های شهری و رستوران، حذف فلزات سنگین، حذف آرسنیک، حذف ترکیبات فنلی، تصفیه فاضلاب صنایع لبنی و تولید چپیس، تصفیه فاضلاب صنایع تولید مخمر و خمیر ترش، تصفیه فاضلاب آبکاری فلزات، فاضلاب های رخشویخانه ها و صنایع نساجی و همچنین تصفیه فاضلاب های رادیواکتیو اشاره نمود.

انعقاد الکتریکی که به عنوان لخته سازی الکتریکی نیز شناخته می شود، شناورسازی الکتریکی با استفاده از آند قربانی شونده است که به طور گسترده ای برای حذف ذرات معلق، ترکیبات آلی، رنگ، یون های فلزی و آنیون های غیر آلی و انواع ترکیبات مختلف از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.

مکانیسم کلی انعقاد الکتریکی و شناورسازی الکتریکی ترکیبی از عملکرد مکانیسم های مختلف به طور هم زمان است که به طور زنجیر وار باعث تشدید عملکرد همدیگر می شوند. مکانیسم اصلی در فرآیند ممکن است از طریق فرآیندهای دینامیکی به عنوان واکنش های پیش رونده عمل کند و با توجه به نوع آلاینده و پارامترهای محیطی و عملیاتی تغییر نماید.

واکنش های زیادی در فرآیند انعقاد الکتریکی و شناورسازی الکتریکی رخ می دهد که از مهم ترین آنها می توان موارد زیر را بر شمرد:

- حرکت آلاینده ها به سمت الکترود با بار الکتریکی مخالف و تراکم آنها بواسطه ی خنثی سازی بار.
- تشکیل یون های مثبت و یون هیدروکسیل منفی و ترسیب آلاینده ها.
- واکنش یونهای مثبت فلزی با هیدروکسیل منفی و تشکیل هیدروکسیدهایی با خصوصیات جذب بالا در پیوند با آلاینده ها (پل زنی بین ذرات).
- تشکیل هیدروکسیدهایی با شبکه های توری مانند و زدودن آلاینده ها از محلول (انعقاد جاروبی).
- اکسیداسیون آلاینده ها به ترکیباتی با سمیت کمتر.
- حذف آلاینده ها بوسیله ی شناورسازی الکتریکی و چسبیدن حباب های گازهای الکترولیتی به ذرات آلاینده.

لخته های ایجاد شده توسط فرآیند انعقاد الکتریکی و شناورسازی الکتریکی بسیار بزرگتر از لخته های ایجاد شده از مواد منعقد کننده شیمیایی بوده و شامل پیوندهای آبی محدود و همچنین مقاوم به اسید با پایداری بیشتر است. گازهای تولیدی حاصل از فرآیندهای شیمیایی الکترود کاند و آند (بوژه هیدروژن تولیدی در کاتد) از طریق شناورسازی به حذف بهتری از آلاینده ها منجر می گردد.

مزایا و معایب روش انعقادسازی الکتروشیمیایی

مزایای روش EC

این روش اقتصادی است و از لحاظ محیطی انتخابی مناسب می باشد. نیاز به تجهیزات ساده دارد و برای هر اندازه واقعی قابل طراحی است. کار با آن بسیار ساده است و نیاز به تجهیزات پیچیده ندارد. هزینه راه اندازی و نگهداری آن بسیار پایین است. تصفیه پساب با EC سبب تولید آب با کیفیت بالا، زلال، بیرنگ و بی بو می گردد. حجم لجن تولیدی در این روش کمتر از لجن تولید شده در انعقادسازی شیمیایی است. همچنین لجن تولید شده در این روش به آسانی ته نشین شده و بی آب می گردد، زیرا ساختار آن بیشتر حاوی اکسید/هیدروکسید فلزی است. توده های تولیدی با EC بسیار شبیه توده های تولیدی در روش شیمیایی است با این تفاوت که این توده ها تمایل دارند که حجیم تر و حاوی پیوندهای آبی کمتر باشند، مقاوم به اسید و بسیار پایدارند، بنابراین توسط فیلتراسیون به سرعت جدا می گردند. میزان ذرات جامد محلول (TDS) تولیدی در این روش در مقایسه با روش شیمیایی بسیار کمتر است. و در مواردی که آب حاصل از تصفیه مجدداً مورد استفاده قرار می گیرد، هزینه بازیافت آب بسیار کاهش می یابد. در این تکنولوژی ذرات ریز کلوئیدی نیز حذف می شوند، زیرا میدان الکتریکی موجود سبب حرکت سریعتر، و در نتیجه تسهیل انعقاد آنها می گردد. فرآیند EC به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی، مشکلات روشهای شیمیایی، یعنی اولاً خنثی نمودن مازاد ماده شیمیایی به کار رفته و ثانیاً ایجاد آلودگی ثانویه به دلیل استفاده از مقادیر بسیار بالای مواد منعقدکننده در این روشها را ندارد. حبابهای گازی تولید شده در طول الکترولیز سبب انتقال



آلاینده ها به سطح محلول میگردد پس این امر کمک به تغلیظ، جمع آوری و حذف مواد آلاینده می کند. فرآیند الکتروشیمیایی در سلول EC به صورت الکتریکی کنترل می گردد و نیازی به بخشهای متحرک ندارد، پس نیاز به تجهیزات کمتری دارد. این تکنولوژی به سادگی در مناطق روستایی با افزودن صفحات خورشیدی به واحد [در صورتی که میزان کافی انرژی الکتریکی در اختیار آن قرار گیرد] قابل استفاده است. و یا می توان از منابع طبیعی مانند باد، خورشید و سلولهای سوختی برای تأمین انرژی این فرآیند استفاده نمود که در آن صورت به آن فرآیند سبز گویند.

معایب روش EC

پساب الکترودها در این روش در اثر اکسیداسیون در جریان پساب حل می شوند، پس نیاز به جایگزینی مجدد دارند. یک لایه فیلم نفوذ ناپذیر بر سطح کاتد شکل بایستی دارای قابلیت هدایت پذیری حداقلی باشد تا بتوان از این روش استفاده نمود. یک لایه فیلم نفوذ ناپذیر بر سطح کاتد شکل در بعضی می گیرد که این امر سبب کاهش راندمان واحد EC می گردد. البته با تغییر دادن قطبها این مشکل قابل رفع است. موارد در تصفیه مواد آلی در صورت وجود یون کلر، احتمال تشکیل محصولات کلردار میانی وجود دارد که این امر مطلوب نمی باشد که سبب ایجاد طعم و بوی نامطلوب می گردد. در مناطقی که برق گران است استفاده از این روش پر هزینه می باشد.

طراحی سلول الکتروشیمیایی

- طراحی یک سلول الکتریکی مناسب برای دست یابی به فرآیندی با راندمان بیشینه بسیار حائز اهمیت است به این منظور بایستی عوامل زیر مدنظر قرار گیرند.

۱- افت پتانسیل میان الکترودها بایستی کمینه گردد.

۲- میزان تجمع حبابهای اکسیژن و هیدروژن بر روی الکترودها بایستی به میزان کمینه خود برسد.

۳- میزان انتقال جرم مابین الکترودها بایستی به مقدار بیشینه خود افزایش یابد

افت پتانسیل خود به عوامل: ۱- فاصله میان الکترودها ۲- هدایت ویژه محلول الکترولیت و ۳- ابعاد الکترودها بستگی دارد.

که برای کمینه نمودن این عامل سه روش وجود دارد: ۱- کاهش فاصله میان الکترودها، ۲- استفاده از الکترولیت با هدایت بالا و ۳- ساخت وسیله الکتریکی که باعث جبران افت پتانسیل شود.

- با ایجاد جریان آشفته در سل یعنی با افزایش سرعت جریان علاوه بر افزایش انتقال جرم می توان ضخامت لایه غیرفعال شده در سطح الکترودها را کاهش داد.

- حبابهای گازی ایجاد شده در سطوح الکترودها باعث افزایش مقاومت الکتریکی و در نتیجه افزایش مصرف انرژی الکتریکی می شوند که بایستی از سطوح جدا گردند و این عمل می تواند با افزایش سرعت جریان الکترولیت در اطراف الکترودها اتفاق بیفتد. سلهای الکتروشیمیایی از لحاظ هندسی به اشکال مختلف طراحی شده اند برای مثال راکتورهای با الکترودهای صفحه ای یا استوانه ای که هر کدام دارای مزایا و معایبی می باشند.

نتیجه گیری

بررسی های انجام یافته در دو دهه اخیر بر روی روش انعقادسازی الکتروشیمیایی می توان گفت که EC روش با مطالعات و یا چه از لحاظ شیمیایی و پساب می باشد. به دلیل پیچیدگی فرآیندی این روش مناسبی برای به کارگیری در فرآیند تصفیه آب و به همین دلیل است که فرآیند فوق از لحاظ کاربرد در مقیاس فیزیکی تحقیقات بیشتری برای درک مکانیسم آن نیاز است و صنعتی هنوز بهینه نشده است. برای کاربرد صنعتی این روش بایستی مطالعات بیشتری برای دست یابی به طراحی مهندسی مناسب برای تجهیزات آن، از جمله مهمترین بخش آن یعنی راکتور EC انجام پذیرد. بیان شد که برای افزایش راندمان فرآیند EC می توان مکانیسم این فرآیند توضیح داده شد و در این مرور تئوری، واکنشها و ... به صورت از روشهای دیگر مانند روش شناورسازی، فیلتراسیون، استفاده از امواج صوتی، به کارگیری الکترودهایی ترکیبی و همزمان با این روش استفاده نمود.

منابع

۱. روشنی، ب.، منصوری، م.ش.، و صیدمحمدی، ع. ۱۳۸۴ «بررسی تصفیه فاضلاب صنایع شوینده به کمک فرآیند انعقاد در مقیاس آزمایشگاهی» مجله دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
۲. رضایی، ع.، حسینی، ه.، معصومبیگی، ح.، و درویشی چشمه سلطانی، ر. ۱۳۹۲ «امکانسنجی حذف کروم VI از محلول آبی به روش انعقاد الکتریکی به صورت دوقطبی آلومینیوم-آلومینیوم»، دو ماهنامه آب و فاضلاب ۲۴ (۲) ۱۲۳-۱۲۸.
3. <https://ig7.ir>
4. <http://aramnazel.com>
5. <https://wfiltration.com>
6. <https://virgool.io>
7. <https://www.sid.ir/FileServer/SF/133138701286>
8. Mollah, M.Y.A. Schennach, R. Parga, J.R. Cocke, D.L., (2001). Electrocoagulation (EC)- science and applications
9. Strokach, P.P., (1975). Journal of Electrochem. Int. Process. Bio., 55, 375.
10. Elmore, F.E., (1905). A process for separating certain constituents of subdivided ores and like substances, and apparatus therefore, British Patent, 13, 578.
11. Stuart, F.E., (1946). Electronic water purification
12. https://www.jwwse.ir/article_65588.html