

حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با استفاده از فن آوری اسمز معکوس

دکتر میترا غلامی، حامد محمدی، سید احمد مختاری

- 1- دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، استادیار دانشگاه علوم پزشکی ایران
- 2- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مربی دانشگاه علوم پزشکی زنجان
- 3- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی تبریز

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آرسنیک در آب آشامیدنی باعث اثرات زیان آور در سلامت انسان می گردد. هدف از این پژوهش، ارزیابی کارایی فرآیند اسمز معکوس برای حذف آرسنیک در آب آشامیدنی می باشد.

روش بررسی: روش انجام این پژوهش بر اساس داده های آزمایشگاهی و از نوع مطالعات تجربی بوده است. پژوهش در یک پایلوت غشایی اسمز معکوس از جنس پلی آمید با مدول مارپیچی مدل TE 2521 ساخت شرکت CSM کره انجام گرفت. پس از آماده سازی محلول آرسنات سدیم در آزمایشگاه، عملکرد سیستم اسمز معکوس در حذف آرسنیک، بررسی شد. تاثیر تغییرات فشار، pH و دماهای مختلف با غلظت ورودی 0/2 میلی گرم در لیتر، و سپس در غلظت های مختلف بر روی کارایی حذف آرسنیک مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر حالت میزان فلاکس عبوری (جریان عبوری در واحد سطح) از غشا اندازه گرفته شد. اندازه گیری مقدار آرسنیک به روش نقره دی اتیل دی تیو کاربامات انجام شد و درصد حذف آن تعیین گردید.

یافته ها: نتایج حاصل نمایانگر شرایط بهینه ی عملکرد سیستم در فشار حدود 190 پوند بر اینچ مربع، غلظت در محدوده ی 0/2 تا 0/5 میلی گرم در لیتر، دما در محدوده 25 تا 35 درجه ی سانتیگراد و pH در محدوده ی 6 تا 8 می باشد. غلظت آرسنیک در آب ورودی به غشا، تاثیر چندانی در عملکرد سیستم و راندمان آن نداشت. افزایش دما موجب بهبود عملکرد سیستم و افزایش نسبی در راندمان آن شد. pH محلول ورودی تاثیر چندانی در فلاکس و عملکرد هیدرلیکی سیستم نداشت، لیکن راندمان حذف در pH های پایین به علت شکل یونهای آرسنات موجود، نسبتاً کم بود.

نتیجه گیری: راندمان حذف آرسنیک در شرایط بهینه ی عملکرد سیستم، تا بیش از 99 درصد می باشد.

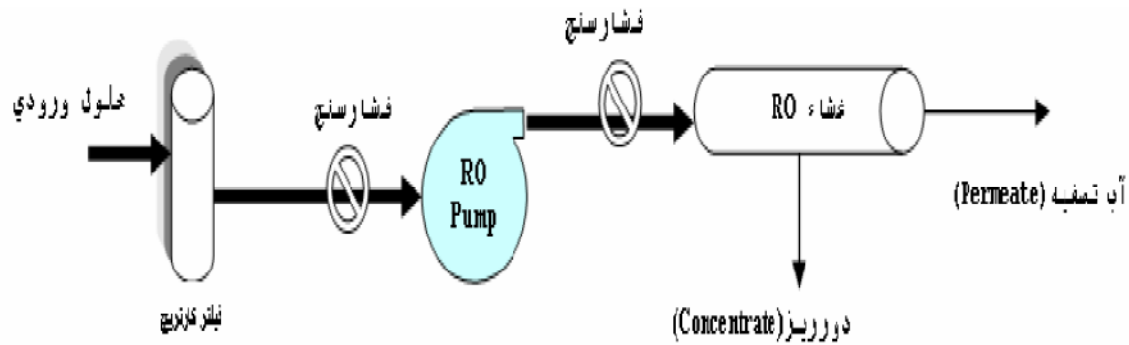
واژگان کلیدی: حذف آرسنیک، تصفیه آب آشامیدنی، غشای صاف سازی اسمز معکوس (RO)

آرسنیک سومین عنصر گروه پنجم جدول تناوبی است. عدد اتمی آن 33 و جرم اتمی آن 74/92 می باشد. این عنصر با ظرفیت های مختلف و نیز به صورت معدنی و آلی در طبیعت یافت می شود. میزان آرسنیک در پوسته ی زمین 1/8 میلی گرم در کیلوگرم بوده، معمولاً به صورت ترکیب با گوگرد و یا فلزاتی نظیر مس، کبالت، سرب، روی و غیره یافت می شود. از این عنصر در کشاورزی، دامداری، پزشکی، الکترونیک، صنعت و متالوژی استفاده می گردد (1). آرسنیک از طریق حل شدن کانی ها و مواد معدنی، تخلیه ی پساب های صنعتی وارد منابع آب می گردد. آرسنیک یک ماده ی سمی، تجمعی و بازدارنده ی آنزیم های گروه SH است. نوع آلی آن از شکل معدنی آن بسیار سمی تر است. همچنین آرسنیک سه ظرفیتی [(آرسنیت) Arsenite] در اکثر اوقات سمی تر از نوع پنج ظرفیتی [(آرسنات) Arsenate] آن می باشد (2و19). آلودگی آرسنیک در آب، به خصوص آب های زیر زمینی، به دلیل سمیت و مخاطره آمیز بودن آن، به عنوان یک مشکل اساسی در جوامع مختلف مطرح است. در آب های طبیعی مقدار آن در حد 1 تا 2 میلی گرم در لیتر گزارش شده است (3). مصرف طولانی مدت این عنصر سبب ایجاد سرطان می شود (4). بر اساس تقسیم بندی سازمان بین المللی تحقیقات سرطان [International Association on Research Cancer (IARC)] ترکیبات غیر آلی آرسنیک در گروه 1 (سرطان زا برای انسان) قرار دارند (5). این عنصر به عنوان آلاینده ی مهم آب آشامیدنی به ویژه در نواحی آسیای جنوبی شناخته شده است. در این نواحی میلیون ها نفر در خطر ابتلا به بیماریهای مرتبط با آرسنیک می باشند (6). USEPA حد مجاز آرسنیک را حدود 5 تا 10 میکرو گرم در لیتر ذکر کرده است (7 و 5). رهنمود WHO برای آرسنیک 0/01 میلی گرم در لیتر می باشد (8 و 1). در حالی که حداکثر مجاز تعیین شده در استاندارد ایران 5 میکروگرم در لیتر است (9). به دلیل اینکه در آبهای طبیعی حذف آرسنیت از آرسنات سخت تر است، بنابراین برای دستیابی به میزان بالای حذف از آب آشامیدنی، طی یک مرحله ی پیش تصفیه قبل از فرآیند اصلی حذف، آرسنیت به آرسنات اکسید شده و سپس نسبت به حذف آرسنات اقدام می شود (10). روش های مختلفی برای حذف آرسنیک و دستیابی به حدود تعیین شده در آب آشامیدنی وجود دارد که از بین آنها می توان به انعقاد، صاف سازی، سبک سازی با آهک، آلومینای فعال، تبادل یون، فرآیندهای غشایی اشاره نمود که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند (11). هدف از این پژوهش، استفاده از فرآیند غشایی اسمز معکوس برای حذف آرسنیک از آب آشامیدنی می باشد. به این منظور تاثیر پارامتر های مختلف، نظیر غلظت آرسنیک، فشار، pH و دمای آب ورودی بررسی شده است.

روش بررسی

روش انجام این پژوهش با توجه به ماهیت آن بر اساس داده های آزمایشگاهی و یک سیستم عملی و اجرایی از نوع مطالعات تجربی بوده است. روش آماری مورد استفاده به منظور تعیین تعداد نمونه ها، روش *irregular fraction design* از طریق نرم افزار *Design Expert Ver 7.0.1* بوده است. بر اساس متغیرهای وابسته و مستقل برای آنالیز آماری چند متغیره (فشار، دما، pH و غلظت) برابر با 24 نمونه بوده است، آزمایشات در هر دوره (Run) به صورت سه تایی (Triple) انجام شده است. (در مجموع 72 نمونه بررسی شده است). تست های آماری انجام شده، رگرسیون و همبستگی می باشد.

در مرحله ی اول پایلوت غشایی طراحی و ساخته شد. غشای مورد استفاده غشای مارپیچی اسمز معکوس (RO) (مدل 2521 TE)، ساخت شرکت CSM کره می باشد. این غشا اصطلاحاً TFC نامیده می شود و از جنس پلی آمید (PA) با شارژ منفی است. طول غشا 21 اینچ، قطر آن 2/5 اینچ، قطر لوله ی تغذیه 0/75 اینچ، و سطح فعال و موثر آن 1/1 متر مربع است. میزان فلاکس عبوری اسمی غشا، معادل 1/1 متر مکعب در روز می باشد. دیگر اجزای اصلی پایلوت عبارت از غشای اسمز معکوس، پمپ، الکترو موتور، بارومتر، مخزن آب ورودی و خروجی و فیلتر کاتریج می باشد. در شکل شماره ی 1 دیاگرام جریان در پایلوت نشان داده شده است.



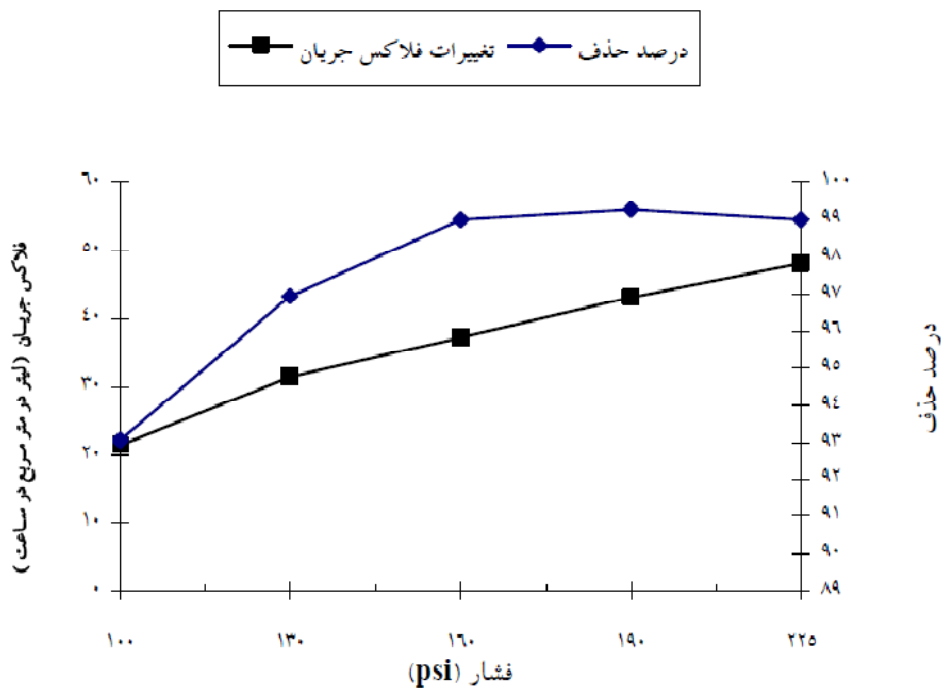
شکل 1- دیاگرام جریان در پایلوت

پس از نصب و راه اندازی پایلوت، ابتدا فلاکس آب مقطر در فشارهای مختلف تعیین گردید. سپس با توجه به غلظت آرسنیک در آب آشامیدنی مناطق آلوده ی کشور، غلظت 0/2 میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد (12) و از آب شهر، تهیه گردید. با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، میزان فلاکس عبوری از غشا و درصد حذف آرسنیک در فشارهای عملیاتی مختلف 100، 130، 160، 190 و 210 پوند بر اینچ مربع (Psi) اندازه گیری شد. در مرحله سوم، با تعیین فشار بهینه (190 Psi)، تاثیر غلظت، دما و pH در کارایی حذف غشای بررسی شده و pH، غلظت و دمای بهینه تعیین گردید. مقادیر pH محلول های تهیه شده، با استفاده از سود و اسید کلریدریک در pH های 4، 5/5، 7، 8/5 و 10 تنظیم و تثبیت گردید. سایر پارامترها ثابت نگهداشته شدند. تغییرات دما با استفاده از هیتر ترموکوپل دار و دماسنج در دماهای 20، 25، 30، 35 و 40 درجه سانتیگراد تنظیم و تثبیت گردید. همچنین با به دست آوردن دبی عبوری و با داشتن سطح فعال غشای ارائه شده توسط کارخانه ی سازنده، میزان فلاکس عبوری (Q/A) از غشا اندازه گیری شد. لازم به ذکر است که برای تعیین دبی ورودی از فلومتر استفاده شد. جهت محاسبه ی دبی خروجی، حجم مشخصی از جریان عبوری از غشا، در یک زمان مشخص توسط کورنومتر و استوانه ی مدرج اندازه گیری شد. راندمان سیستم، پس از تعیین غلظت محلول ورودی به غشا و غلظت خروجی محاسبه شد (13). محلول ورودی با استفاده از آرسنات سدیم ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) در مخزنی از جنس پلی اتیلن به حجم 200 لیتر در غلظت 0/2، 0/5، 1، 1/5 و 2 میلی گرم

در لیتر آرسنیک تهیه شد. روش اندازه گیری آرسنیک در نمونه های برداشتی از ورودی و خروجی، روش نقره دی اتیل دی تیو کاربامات می باشد (استاندارد متد 3500-AsB). در تمام مراحل، میزان جذب در طول موج 520 نانومتر توسط اسپکتروفتومتر پیکین- المر دبل بیم UV-VIS مدل 550 S ساخت آمریکا، خوانده شد و راندمان حذف آرسنیک در شرایط مختلف بدست آمد (14). در مرحله ی آخر، نمودارهای مربوط به کارایی و فلاکس جریان نسبت به هر یک از شرایط فوق رسم گردید.

یافته ها

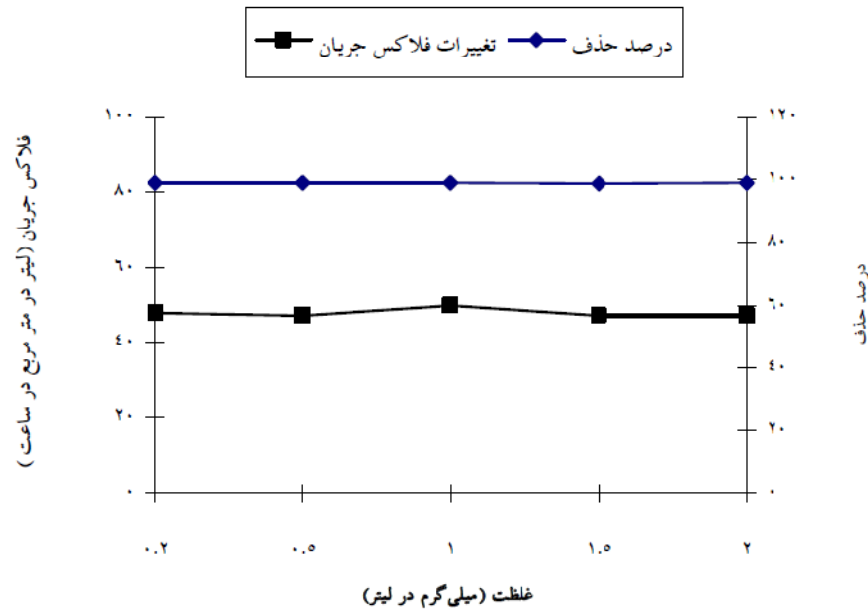
با توجه به آزمایشات انجام شده و نتایج بدست آمده، شرایط بهینه سیستم در محدوده ی فشار 190 psi ($\alpha=0/01$)، غلظت 0/2 میلی گرم در لیتر ($\alpha=0/05$)، دما در محدوده ی 25 تا 30 درجه ی سانتیگراد، ($\alpha=0/05$) و pH در محدوده 6 تا 8 بود. در نمودار 1، تاثیر تغییرات فشار بر کارایی غشا در حذف آرسنیک و همچنین فلاکس عبوری از غشا، با توجه به شرایط عملیاتی، آورده شده است. همانطوری که از نمودار مشخص شده است، با افزایش فشار، فلاکس جریان نیز افزایش می یابد. همچنین در فشار حدود 190 تا 210 پوند بر اینچ مربع، ماکزیمم راندمان حذف وجود دارد.



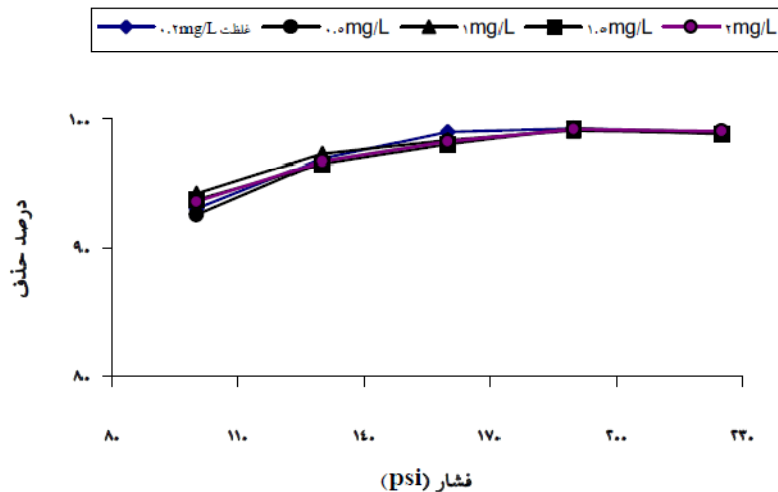
نمودار 1: تغییرات فلاکس عبوری و راندمان حذف آرسنیک از محلول ورودی با تغییر فشار محلول ورودی توسط غشای اسمز معکوس 2521 TE ($C_{As} = 0/2 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6/9$)

تاثیر غلظت بر راندمان حذف و فلاکس جریان در فشار عملیاتی 190 psi، دمای 25 درجه ی سانتیگراد و pH معادل 6/9 بررسی شد. با توجه به نمودار 2، ملاحظه می شود که تغییرات غلظت آرسنیک در محلول ورودی تاثیر قابل

ملاحظه ای در میزان فلاکس و راندمان حذف آرسنیک ندارد، در محدوده ی غلظت های 0/2 تا 0/5 میلی گرم در لیتر بهترین عملکرد سیستم را با توجه به استانداردهای موجود خواهیم داشت. همچنین در نمودار 3 عملکرد غشا با تغییر فشار و غلظت در حذف آرسنیک آورده شده است.

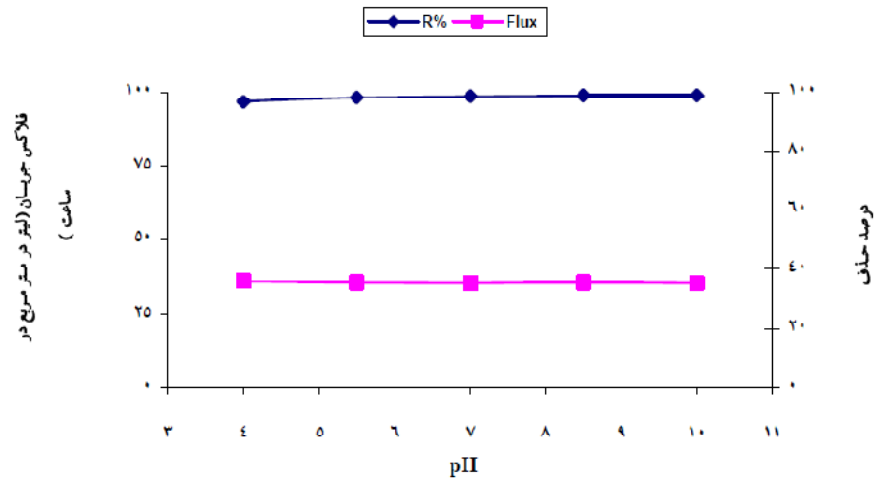


نمودار 2: تغییرات فلاکس عبوری و راندمان حذف آرسنیک از محلول ورودی با تغییر غلظت محلول ورودی توسط غشای اسمز معکوس 2521 TE (pH=6/9, T=25 °C, P = 190 psi)

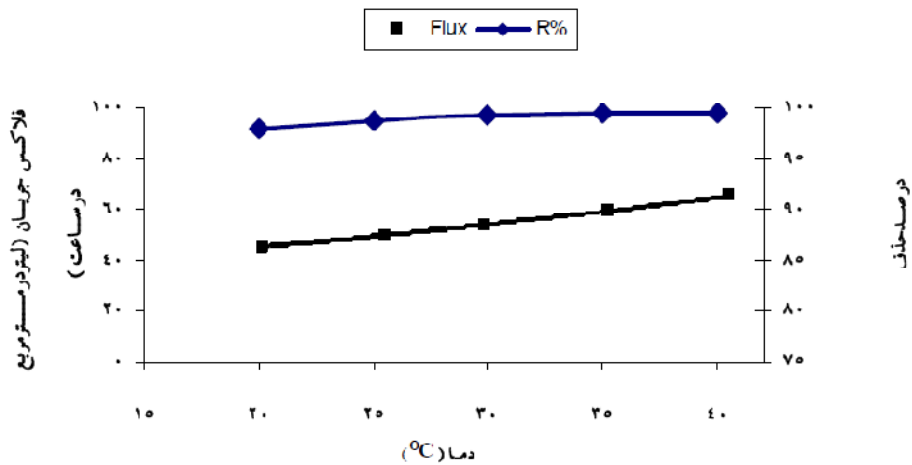


نمودار 3: مقایسه راندمان حذف آرسنیک با تغییر فشار در غلظت های مختلف ورودی توسط غشای اسمز معکوس 2521 TE (pH=6/9, T=25 °C)

نمودار 4 نشان دهنده ی تاثیر pH بر کارایی غشا جهت حذف آرسنیک می باشد. فشار عملکرد در هر حالت 200 psi به کار برده شده با تغییر pH محلول ورودی تغییر چندانی در میزان فلاکس عبوری ایجاد نمی گردد، لیکن در محدوده ی pH بین 4 تا 6/5 افزایش نسبی راندمان حذف را داریم و بعد از pH حدود 6/5 میزان حذف ثابت می ماند و در محدوده ی 6 تا 8 حداکثر راندمان را خواهد داشت. با توجه به اینکه تغییرات pH در محدوده ی بیان شده چندانی قابل ملاحظه نیست، می توان نتیجه گرفت که pH تاثیر چندانی در راندمان حذف ندارد.



نمودار 4: تغییرات راندمان حذف آرسنیک و فلاکس عبوری از غشای اسمز معکوس 2521 TE، با تغییر pH (T=20 °C , P=200 psi, C_{AS}=0/2 mg/L)



نمودار 5: تغییرات راندمان حذف آرسنیک و فلاکس عبوری از غشای اسمز معکوس 2521 TE، با تغییر دمای محلول عبوری (pH = 7 , P=225 psi , C_{AS}=0/2 mg/L)

راندمان حذف آرسنیک با تغییرات دما در نمودار 5 نشان داده شده است. با افزایش میزان دمای محلول ورودی، میزان فلاکس عبوری از غشا افزایش یافته و متعاقب آن راندمان حذف آرسنیک نیز افزایش خواهد یافت؛ به طوریکه در محدوده دمای 25 تا 30 درجه سانتیگراد حداکثر راندمان حذف ملاحظه می شود.

بحث

آرسنیک از سمومی است که از دو راه طبیعی و صنعتی وارد محیط زیست می گردد. در حال حاضر با توجه به استانداردها و رهنمودهای WHO و EPA و پایین آمدن مقادیر استاندارد توصیه شده به میزان 10 میکرو گرم در لیتر، سازمان های تامین کننده ی آب آشامیدنی مجبور به پیروی از رهنمودها و استانداردهای تعیین شده خواهند بود (8 و 5، 7). لذا با تکنولوژی های موجود دستیابی به این استانداردهای جدید تا حد زیادی مشکل خواهد بود. یکی از روش های نوین تصفیه آب که امروزه در اکثر نقاط دنیا رو به گسترش بوده و قادر است حدود استانداردهای جدید تعیین شده را تامین نماید، استفاده از فرآیندهای غشائی می باشد که در این پژوهش مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیق نشان دهنده ی آن است که فرآیندهای غشائی به خصوص اسمز معکوس، در حذف آرسنیک از آب آشامیدنی به طور قابل ملاحظه ای موثر است و راندمان حذف آن، در حدود 95 تا 99 درصد می باشد. مطالعات مختلفی روی این نوع غشا و انواع دیگر غشاهای صاف سازی انجام شده است. برای حذف آرسنیک از آب آشامیدنی از غشای اولترافیلتر نیز استفاده شده است، که این نوع غشا، تحت شرایط آزمایشگاهی، تنها قادر به حذف حدود 10 درصد آرسنیک بوده است که برای افزایش کارایی آن، از کیتوسان و ترکیبات اسیدهیومیک برای چیلته شدن این فلز و در نتیجه بالا رفتن وزن مولکولی آن استفاده شده است، به این ترتیب، راندمان اولترافیلتر تا حدود 65 درصد افزایش یافته است (4). کارایی حذف آرسنات با استفاده از سیستم اولترافیلتراسیون که به آن سورفکتانت های CPC (hexadecyltrimethylammonium bromide) CTAB، (hexadecylpyridinium chloride) و ODA (octadecylamine acetate) اضافه شده است، نیز بررسی شده است، که نتایج نشان دهنده ی درصد حذفی به ترتیب برابر 96، 94 و 80 درصد بوده است (15). روش های الکترواولترافیلتراسیون نیز به کار برده شده است که کارایی حذف برای آرسنات، بسیار بالا بوده و آرسنیت نیز بعد از تنظیم pH، حذف شده است (16). از سایر فرآیندهای پایه ی غشائی نیز برای این منظور استفاده شده است (17). به عنوان مثال از سیستم نانوفیلتراسیون با فشار پایین استفاده شده است که درصد حذف آرسنیک توسط آن 94 درصد به دست آمده است (18). برای آب آشامیدنی شهرها و صنایع و همچنین آبهای سطحی و زیرزمینی هم از نانوفیلتراسیون استفاده شده، که راندمان قابل قبولی جهت حذف آرسنیک داشته است (19).

عملکرد فرآیند نانوفیلتراسیون با صافی های ماسه ای تند نیز برای حذف آرسنیک به کار رفته است که نتایج نشان دهنده ی آن است که در غلظت زیر 50 میکرو گرم آرسنیک، بدون توجه به کدورت، این فرآیند قادر به کاهش آن تا حد رسیدن به رهنمود WHO است. از طرف دیگر، نانوفیلتر می تواند تا 95 درصد آرسنات و 75 درصد آرسنیت را حذف کند، در حالیکه صافی ماسه ای تند قادر به حذف آرسنیت نمی باشد (8). از انواع دیگر نانوفیلتراسیون با قطر منافذ مختلف نیز استفاده شده است و در آن تغییرات pH، غلظت آرسنیک ورودی و حضور الکترولیت بررسی شده است.

نتیجه بدست آمده نشان دهنده ی راندمان حذف بالای 80 درصد است (20). به منظور حذف آرسنیک، از غشاهای رسی (مونتموریلونیتو کائولینیت) استفاده شده، در آن توانایی این نوع غشا، برای حذف آرسنیک در غلظت های مختلف و قدرت یونی کنترل شده با کلرید سدیم مورد ارزیابی قرار گرفته، راندمان به دست آمده، بیش از 90 درصد بوده است (21). غشای مورد استفاده دیگر جهت این منظور، مدول غشائی ZW-1000 همراه با پیش تصفیه ی اکسیداسیون با پرمنگنات و انعقاد بوده است که برای تصفیه آب چاه با میزان آرسنیک 200 تا 300 میکروگرم در لیتر استفاده شده است. با کمک این روش، میزان حذف به حد استانداردهای موجود رسیده است. با کمک این روش، میزان حذف به حد استانداردهای موجود رسیده است (22). از روش های دیگر حذف آرسنیک، استفاده از روش انعقاد اصلاح شده با یون های آهن و کلسیت درشت دانه، و متعاقب آن حذف لخته توسط غشای میکروفیلتراسیون بود. با این روش سرعت ته نشینی افزایش یافته، و راندمان حذف تا بیش از 99 درصد افزایش می یابد (24 و 23). با توجه به نتایج به دست آمده در نمودار 1، با افزایش فشار نمونه ی ورودی به غشا، میزان فلاکس جریان عبوری از سطح غشا، و همچنین درصد حذف آرسنیک افزایش می یابد ($r = 0/878$, $\alpha = 0/01$). دلیل افزایش فلاکس با افزایش فشار، غلبه ی فشار اعمال شده بر فشار اسمزی محلول ورودی می باشد. همچنین دلیل افزایش میزان حذف با افزایش فشار، کاهش قطر منافذ سطح غشا به واسطه ی تجمع آرسنیک نسبت به زمان است.

لازم به ذکر است که TDS آب ورودی هر چه بالاتر باشد، نیروی مولکولی بالایی را خواهد داشت و پیش از آنکه مولکولهای آن شروع به جدا شدن از آب نموده و از مقطع غشا عبور کنند، این نیروهای مولکولی باید توسط فشار محلول ورودی شکسته شوند. هر 100 میلی گرم در لیتر از TDS نیازمند 1 psi فشار برای غلبه بر فشار اسمزی می باشد (25). با توجه به نمودار 2 و 3، افزایش غلظت تاثیر چندانی در افزایش فلاکس جریان و درصد حذف ندارد ($r = 0/05$, $\alpha = 0/307$). از طرف دیگر، غلظت ورودی به طور معمول باعث کاهش فلاکس نفوذی در فرآیند صاف سازی غشا می گردد و در برخی موارد رفتار تغییرات فلاکس با غلظت همانند پیش بینی های اغلب مدل های پلاریزاسیون غلظتی به صورت لگاریتمی می باشد. به عبارت دیگر، بین فلاکس و لگاریتم غلظت ورودی رابطه ی خطی مشاهده می شود. چنین رابطه ای عمدتاً در شرایطی حاصل می گردد که سرعت جریان ورودی از روی سطح غشا نسبتاً کم باشد. در سرعت های زیاد افزایش غلظت، تاثیر زیادی بر میزان فلاکس نفوذی و راندمان حذف نداشته و ثابت باقی می ماند (13). همانطوری که در نمودار 4 مشاهده می شود، pH تاثیر چندانی در راندمان حذف ندارد. تغییرات مختصر ملاحظه شده، مربوط به تغییر شکل آنیون های آرسنیک موجود در محلول و بار آنهاست. در محدوده ی pH 4 تا 10، یون های 5 ظرفیتی آرسنات به اشکال $H_2AsO_4^-$ و $HAsO_4^{2-}$ می باشند. به طوری که تا pH 6/7 به شکل $H_2AsO_4^-$ و بعد از آن به صورت $HAsO_4^{2-}$ می باشد (26). از طرفی با توجه به اینکه غشای RO مورد استفاده دارای شارژ منفی می باشد، لذا طبیعی است که در محدوده ی pH پایین تر از 6/7، نسبت به pH های بالاتر به مقدار کمتری حذف گردد. در ضمن باید به این مسئله توجه داشت که میزان بار سطحی غشا، تابع جنس غشا و نیز pH و قدرت یونی محلول مجاور با غشا است. بیشترین میزان فلاکس نفوذی و نیز بیشترین میزان قدرت نگهدارندگی غشا را زمانی می توان انتظار داشت که بار الکتریکی سطح غشا با بار الکتریکی مولکول های حل شده همنام باشد (13). در رابطه با تاثیر دما، با توجه به نمودار 5، با افزایش دمای محلول ورودی به غشا در ابتدا میزان فلاکس عبوری افزایش می یابد. البته تغییرات فلاکس جریان تا

محدوده ای ادامه می یابد، سپس منحنی به صورت خط افقی در می آید. به عبارتی جنس غشا، عامل محدود کننده ی تاثیر دما روی افزایش فلاکس می باشد. از طرف دیگر، افزایش دما به طور معمول باعث کاهش ویسکوزیته ی سیال و افزایش نفوذپذیری می گردد و این امر به افزایش فلاکس نفوذی کمک می کند (25 و 13).

نتیجه گیری

با توجه به مطالعه ی حاضر می توان نتیجه گیری نمود که از بین غشاهای مختلف، اسمز معکوس بهترین راندمان را برای حذف آرسنیک دارا می باشد و راندمان حذف آرسنیک در شرایط بهینه ی عملکرد سیستم (فشار 190 psi، دمای 25 درجه سانتیگراد و 6/9 pH) تا بیش از 99 درصد می باشد.