

بررسی لخته‌سازی فلزات سنگین در خودپالایی مصب رودخانه شفارود

عبدالرضا کرباسی، شیما شمخالی چنار و سپهر پارسا

دوره ۵، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۸، صفحات ۱۷۴-۱۸۵

Vol. 5(3), Autumn 2019, 174 – 185

DOI: 10.22034/JEWE.2019.191062.1323

Assessing Heavy Metal Coagulation in
Autopurification at the Estuary of Shafarood River

Zare Bidaki R., Gharahi N. and Mahdianfard M.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

ارجاع به این مقاله: کرباسی ع.، شمخالی چنار ش. و پارسا س. (۱۳۹۸). بررسی لخته‌سازی فلزات سنگین در خودپالایی مصب رودخانه شفارود. مجله محیط‌زیست و مهندسی آب، دوره ۵، شماره ۳، صفحات: ۱۷۴-۱۸۵.

Citing this paper: Karbassi A., Shamkhali Chenar S. and Parsa S. (2019). Assessing heavy metal coagulation in autopurification at the estuary of Shafarood River. J. Environ. Water Eng., 5(3), 174-185. DOI: 10.22034/JEWE.2019.191062.1323.

بررسی لخته‌سازی فلزات سنگین در خودپالایی مصب رودخانه سفارود

عبدالرضا کرباسی^۱، شیما شمخالی چنار^۲ و سپهر پارسا^{۳*}

^۱دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
^۲دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط‌زیست دانشکده محیط‌زیست پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
^۳دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

*نویسنده مسئول: sepehrparsa@ut.ac.ir

مقاله اصلی

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۸/۰۷/۰۹]

تاریخ بازنگری: [۱۳۹۸/۰۶/۲۳]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۸/۰۳/۳۱]

چکیده

مصب یک رودخانه به دلیل شرایط خاص فیزیکی و شیمیایی، می‌تواند در زمان مخلوط شدن آب شیرین رودخانه و آب شور دریا، ساختار و غلظت فلزات سنگین موجود در آب رودخانه را تحت تأثیر قرار دهد. اختلاط آب شور و شیرین، در خودپالایی و ترسیب فلزات سنگین نقش اساسی دارد. در پژوهش حاضر، خود پالایی عناصر سنگین Pb و Cd, Co, Ni, Cr در زمان مخلوط شدن آب شیرین رودخانه سفارود و آب شور دریای خزر در مصب آن رودخانه، در شرایط آزمایشگاهی و با کنترل پتانسیل کاهش، pH، DO و شوری، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. میزان لخته‌سازی فلزات در مصب رودخانه بدین شرح بود: کبالت (۹۳٪/۶) < نیکل (۷۳٪/۴) < کروم = سرب (۶۶٪/۶) < کادمیم (۶۳٪/۲). همچنین الکترو لخته‌سازی با استفاده از دو الکتروود قائم با آرایش تک‌قطبی تحت ولتاژ ۶ و ۱۲ V بررسی شد. بر اساس نتایج حاصله، الگوی الکترو لخته‌سازی فلزات تحت جریان ۶ V به صورت کروم (۲۲٪/۲) > کبالت (۲۷٪/۷) > کادمیم (۶۲٪) > سرب (۹۴٪/۴) > نیکل (۹۵٪/۵) و تحت جریان ۱۲ V به صورت کروم (۰٪/۰) > کبالت (۳۵٪/۶) > کادمیم (۶۴٪/۴) > نیکل (۹۲٪/۸) > سرب (۹۴٪/۴) است. همچنین pH و Eh از عوامل کنترل‌کننده لخته‌سازی Ni و Pb بودند و DO از پارامترهای مؤثر بر حذف Cd طی اختلاط مصبی بود. این در حالی است که شوری و EC اثر معکوس بر این فرآیند داشتند طوری که با افزایش شوری و EC، لخته‌سازی تمامی عناصر مورد مطالعه کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: الکترو لخته‌سازی؛ خودپالایی؛ سفارود؛ فلزات سنگین؛ مصب.

۱- مقدمه

تعریف برای یک مصب توسط (Pritchard 1967) ارائه شده است که می‌گوید مصب یک پیکره آبی نیمه محاط است که دارای ارتباط مستقیم با دریای آزاد بوده و با رودخانه تا حد مرزی جزر و مد مرتبط است و در داخل این پیکره آبی، آب دریا به‌طور قابل توجهی با آب شیرین مخلوط شده است. پیش‌تر به مهم‌ترین فرآیندهایی که در مصب رودخانه بر سرنوشت فلزات در فاز محلول و غیرمحلول مؤثر هستند اشاره شد. به‌طور کلی کلمه جذب، به فرآیندی اطلاق می‌شود که در طی آن بخشی از فاز محلول (یون‌ها، مولکول‌ها یا ترکیبات مختلف) به فاز غیر محلول (ذرات معلق، رسوبات) ملحق می‌شوند (Langmuir 1977). پدیده‌های مختلفی در فرآیند جذب نقش دارند که مهم‌ترین آن‌ها اندرکنش‌های شیمیایی اجزا محلول با فاز محلول و جزء جذب‌شونده و جذب سطحی فیزیکی حداکثر نیروهای به وجود آمده جهت اشباع بارهای الکتریکی سطح ذرات جاذب است. به‌طور کلی فرآیند جذب بیشتر متأثر از خصوصیات سطحی ذرات جاذب و شیمی و شیمی-فیزیکی اجزاء جذب‌شونده و برخی شرایط محیطی است (Young 2001).

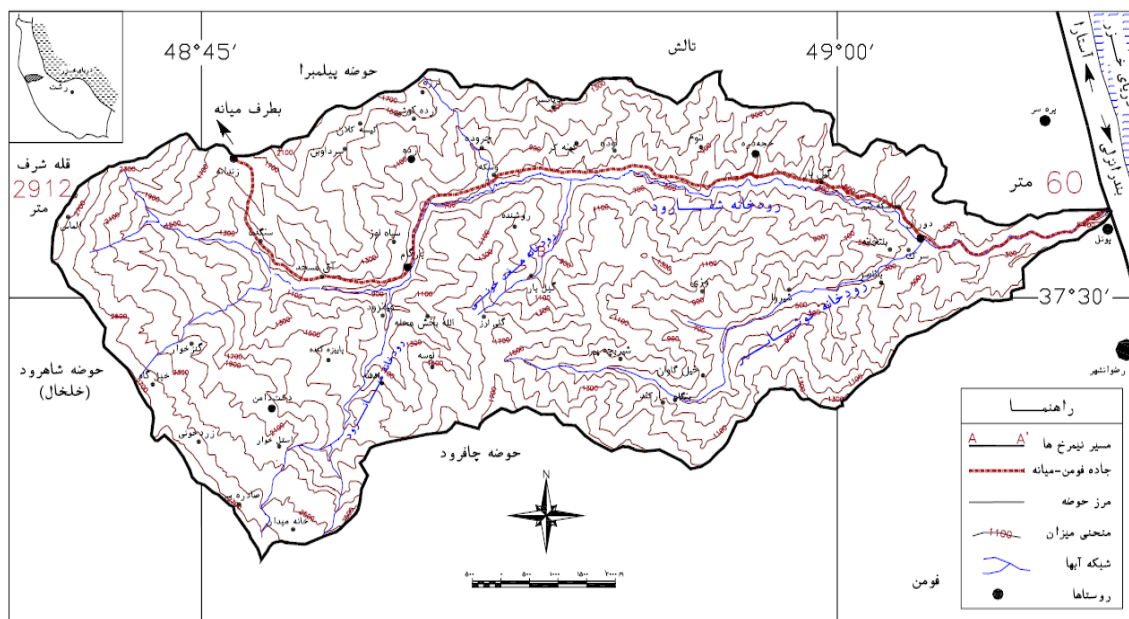
در مصب‌ها با افزایش ناگهانی شوری، موادی که در آب شیرین بر اثر دافعه بار منفی معلق مانده بودند، ممکن است به‌صورت کلوئیدی تغییر حالت دهند و در نتیجه این فرآیند برخی از فلزات سنگین از ذرات جذب یا به آن‌ها دفع شوند (Sholkovitz and Copland 1981). به‌طور کلی با ورود آب شیرین به مصب و افزایش شوری، برخی نیروهای دافعه میان ذرات ناشی از بارهای همنام منفی، تحت تأثیر انواع نیروهای بار مثبت قرار می‌گیرند. بنابراین پس از این‌که ذرات به‌صورت کلوئیدی شکسته می‌شوند تشکیل لخته‌ها را داده و ته‌نشین خواهند شد (Bayati and Karbassi 2012). در این بین بسیاری از فلزات سنگین به‌صورت لخته از فاز محلول خارج شده و ممکن است جذب ذرات کلوئیدی شده و در مصب ته‌نشین شوند (Day et al. 1989). واکنش‌های اصلی لخته سازی عبارت‌اند از واکنش‌های ترسیب هیدروکسیدی و کربناتی و واکنش‌های تشکیل کمپلکس با لیگاندی‌های CT , SO_4 , CO_3 , OH , HCO_3 .

مصب رودخانه به سبب شرایط اکولوژیکی ویژه‌ای چون وجود آبزیان و کفزیان متعدد و همچنین به سبب گذر پیوسته مواد رودخانه در مسیر ریختن به دریا و وقوع واکنش‌های فیزیکی و شیمیایی پرشماری که به‌تبع آن رخ می‌دهد، مکانی ویژه است. فرآیندهای اصلی که در مصب یک رودخانه رخ می‌دهد به‌طور کلی شامل جذب عناصر سنگین و سمی بر روی ذرات معلق حاوی اکسیدهای آهن و منگنز، دفع عناصر سنگین از ذرات به آب رودخانه و در نهایت، لخته سازی و استخراج عناصر سنگین از آب رودخانه به‌صورت رشته‌های جامد از طریق خروج فلزات از فاز محلول و ورود به فاز نامحلول یا جامد است. بر این اساس، بررسی وضعیت واکنش‌های شیمیایی مصبی و توجه به شرایط آلاینده‌ها (بخصوص فلزات سنگین) در این محیط، بسیار حائز اهمیت است و از این طریق می‌توان میزان نهایی آلاینده‌های حمل شده به‌وسیله رودخانه و میزان ورود این آلاینده‌ها به محیط دریایی را پایش نمود. همچنین بررسی روش لخته سازی الکتریکی به‌عنوان یک روش مؤثر در حذف فلزات سنگین در روند تصفیه آب، بسیار مهم است. مطالعات ژئوشیمیایی رسوبات پیکره‌های آبی مانند رودخانه‌ها، مصب‌ها و بستر دریاها، می‌تواند گام مؤثری برای یافتن منشأ رسوبات، الگوی پراکنش عناصر و ارزیابی زیست‌محیطی وضعیت آلاینده‌ها برای مدت موجود در یک منطقه باشد. رسوبات، محل نهایی تجمع فلزات سنگین در محیط آبی‌اند، اما تحت شرایطی می‌توانند خود به‌عنوان منبع آلودگی در آب عمل کنند. (Bagheri et al. 2011)

فرآیند لخته سازی از جمله فرآیندهای فیزیکوشیمیایی است که به‌واسطه برخورد و اختلاط آب شیرین رودخانه و آب شور دریا در ناحیه مصب رودخانه‌ها به وقوع می‌پیوندد و در اثر آن مقدار زیادی از فلزات سنگین به‌صورت رشته‌هایی پنبه مانند از فاز محلول خارج می‌شوند (Sholkovitz 1976). از جمله آلاینده‌های مهم به لحاظ اکولوژیکی، می‌توان به فلزات سنگینی مثل Co , Pb , Sn , V , Zn , Hg , Fe , Mn , Ni , Cu , Cr , Cd , As اشاره کرد که هم دارای منشأ طبیعی و هم منشأ انسانی هستند (Young, 2001). بهترین

پژوهش حاضر به بررسی نقش فرایند لخته‌سازی در خودپالایی آلاینده‌های فلزی در مصب رودخانه شفارود و همچنین نقش الکترولخته‌سازی در اختلاط مصبی از طریق اختلاط آب رودخانه و آب دریا می‌پردازد. از اهداف این پژوهش، می‌توان به شناسایی مکانیسم مؤثر در فرایند لخته‌سازی در مصب رودخانه شفارود، بررسی نقش الکترولخته‌سازی در پالایش فلزات سنگین از آب، برآورد تناژ واقعی عناصر سنگین ورودی به دریای خزر از رودخانه شفارود و بررسی پارامترهای مؤثر بر این فرایند در این رودخانه اشاره کرد. در این تحقیق فرض بر آن است که عوامل طبیعی نظیر اکسیدکننده، شوری، pH و هدایت الکتریکی در فرایند لخته‌سازی نقش اساسی دارند. به‌طور کلی در مصب و با اختلاط آب شور و شیرین، به دلیل تغییرات شرایط محیطی، شوری، املاح، pH و غیره، رفتار فلزات سنگین در فاز محلول و غیر محلول دچار تغییراتی می‌شود.

جدا شدن فلزات سنگین معمولاً در شوری ۱۸٪ رخ می‌دهد و به‌طور معناداری با لخته شدن اسیدهای هیومیک و اکسیدهای آهن آب پوشیده شده ارتباط دارد. گرچه اثر شوری به‌عنوان مهم‌ترین عامل در فرایند لخته‌سازی عنوان شده است (Day 1989; Sholkovitz 1976). لخته‌سازی الکتریکی (EF) یک روش جایگزین به‌منظور حذف آلودگی‌ها از آب و فاضلاب به‌شمار می‌آید. این فرایند شامل انتقال جریان الکتریکی به داخل آب از طریق الکتروود (معمولاً آلومینیم) است، به‌عبارت‌دیگر EF ترکیبی از اکسایش، لخته‌سازی و غوطه‌وری است (Koren and Syversen 1995). هنگامی که الکتروودها به منبع تغذیه متصل می‌شوند، تجزیه الکترولیتی، کاتیون‌های فعال Al و Fe تولید می‌کند. به دلیل بازدهی انعقادی بالای یون آلومینیم، معمولاً از این فلز در لخته‌سازی استفاده می‌شود (Chen 2004).



شکل ۱ - موقعیت حوضه آبریز رودخانه شفارود
Fig.1 Location of Shafarood River basin

منطقه از شمال به دریای خزر و رودخانه دیناچال، از جنوب به رودخانه شاندرمن، از شرق به کانال منشعب از شبکه سفیدرود (کانال فومنت) و از غرب به ارتفاعات جنگلی محدود است. این منطقه از نظر تقسیمات کشوری در شهرستان تالش واقع است. فاصله مرکز

۳- مواد و روش‌ها

۳-۱- منطقه مورد مطالعه

محدوده مطالعاتی در این تحقیق، بخشی از اراضی دشت گیلان بین عرض شمالی ۳۷° و ۲۰' تا ۳۷° و ۴۰' و طول شرقی ۴۸° و ۲۰' تا ۴۹° و ۱۵' قرار دارد. این

لخته‌ها نگهداری شد. لخته‌های فلزی حاصله به‌وسیله صافی‌های غشایی Millipore Membrane Filters با قطر ۲/۵ cm (از نوع HA و $0.45 \mu\text{m}$) جمع‌آوری شد. صافی‌های غشایی حاوی لخته‌های فلزی با استفاده از ۵ mg نیتریک اسید غلیظ هضم شد. برای اطمینان از هضم کامل نمونه‌ها کلریدریک اسید نیز اضافه شد.

غلظت کادمیم، کبالت، نیکل، کروم و سرب با استفاده از دستگاه ICP اندازه‌گیری گردید. ۱۱ آب شیرین فیلتر شده که قبلاً به‌منظور آنالیز فلزات محلول در آب شیرین نگهداری شده به بالن ژوژه منتقل و به حجم ۵۰ ml رسانیده و با ICP اندازه‌گیری شد. پس از جمع‌آوری نمونه با استفاده از محلول تیترازول، غلظت پایه کلیه عناصر در نمونه‌ها به بیش از $100 \mu\text{l}$ افزایش یافت تا در حد تشخیص ICP قرار گیرند. پس از انجام آنالیز با ICP کلیه ارقام به‌دست‌آمده از عدد ۱۰۰ کسر شدند. در این مرحله پارامترهای مورداندازه‌گیری pH, DO, EC, Eh شوری، دمای آب بوده است.

اختلاط آب شور و شیرین همانند فاز اول و با همان حجم صورت می‌گیرد. در هر آکواریوم دو الکتروود قائم به ابعاد $12 \times 6 \text{ cm}$ به فاصله ۵ cm از یکدیگر با آرایش تک‌قطبی قرار گرفتند. مساحت مجموع دو الکتروود که در تماس با محلول بودند، 20 cm^2 بود. آلومینیم به‌عنوان الکتروود انتخاب گردید، زیرا مقرون‌به‌صرفه و قابل‌دسترس است. همچنین مشخص شده است که پاک‌سازی آب آلوده با الکتروود آلومینیم پایدارتر و شفاف‌تر خواهد بود (Chen et al. 2000).

الکتروودها به‌صورت سری به یکدیگر متصل شده و سپس به منبع تغذیه متصل شدند. منبع تغذیه توانایی برقراری جریان $0-4 \text{ A}$ ($0-12 \text{ V}$) را دارا بود. لخته‌سازی الکتریکی به‌مدت ۱۰ min و در دو ولتاژ ۶ و ۱۲ V صورت گرفت. پس از اختلاط، محتوای آکواریوم‌ها به مدت ۲۴ h به‌منظور حصول اطمینان از انجام فرآیند کامل لخته‌سازی نگهداری شدند. لخته‌های حاصل با استفاده از ممبران فیلتر با قطر $0.45 \mu\text{m}$ (از نوع HA) جمع‌آوری شدند. ممبران فیلترها با استفاده از 5 ml HNO_3 غلیظ طی ۲۴ h (یک

محدوده تا شهرهای هشتر، انزلی و رشت به ترتیب ۲۷، ۴۶ و ۸۰ km است. ارتفاع محدوده مطالعاتی از ۲۵ m- در حاشیه دریای خزر تا ارتفاع ۱۰۵۰ m در بلندترین نقطه متغیر است. بلندترین ارتفاعات منطقه کوه شیراکلی داغ است. منطقه بالادست از ارتفاعات شیب‌های تند و دره‌ها تشکیل شده است. تغییرات ارتفاع بسیار شدید بین ۱۰۰ تا ۱۰۵۰ m است. منطقه پایین‌دست که در حاشیه دریای خزر است. دشتی است و فاقد شیب یا دارای شیب بسیار ملایم به‌طرف دریای خزر است. ارتفاع این منطقه بین ۲۵ تا ۱۰۰ m است. شکل (۱)، شمای کلی منطقه مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

۲-۲- روش کار و آزمایش‌ها

به‌منظور بررسی فرآیند لخته‌سازی طی اختلاط آب رودخانه شفارود و دریای خزر ۱۸ آکواریوم شیشه‌ای به ظرفیت ۱ I ساخته شد. انتخاب ایستگاه‌های نمونه‌برداری در نقاطی از طول مسیر رودخانه شفارود و آب دریای خزر که در آنجا امکان تهیه نمونه‌های خالص از آب رودخانه و دریا وجود داشته باشد بسیار حائز اهمیت بوده است. نمونه‌برداری از آب شیرین در تاریخ ۲۳ فروردین ۱۳۹۰ در منطقه‌ای انجام شد که امکان نفوذ آب شور وجود نداشته باشد. بدین منظور نمونه آب رودخانه از بالادست مصب در فاصله ۱۰ km برداشته شد. نمونه آب شور نیز در تاریخ ۲۳ فروردین ۱۳۹۰ از محلی که احتمال نفوذ آب شیرین وجود نداشته باشد، با استفاده از ظروف ۱ I (فاصله ۶ km) برداشته شد. نمونه‌های جمع‌آوری شده از آب شور و شیرین پس از برداشت به آزمایشگاه انتقال داده شدند. با استفاده از ممبران فیلترهای ۱۴۵ میکرونی، نمونه‌ها فیلتر گردیده و حدود ۱ I از آب فیلتر شده با استفاده از اسید نیتریک به pH حدود ۱/۸ رسانیده شده و در یک بطری پلی-اتیلن تمیز (به‌منظور آنالیزهای فلزات محلول) در یخچال نگهداری گردید.

آب صاف‌شده رودخانه و دریا در دمای داخل اتاق به نسبت‌های مختلف مخلوط شده و مخلوط‌هایی با شوری‌های بین ۴۰ تا ۲۶ ‰ به‌دست آمد. این مخلوط‌ها به مدت ۲۴ h به‌منظور حصول اطمینان از تشکیل

همبستگی به روش پیرسون (مقادیر بین ۰/۵ - تا +۱) محاسبه می‌شود. همچنین نرم‌افزار HSC chemistry که یک نرم‌افزار قوی ترمودینامیکی است و برای انواع مختلف واکنش‌های شیمیایی و محاسبات تعادل طراحی شده است، برای شناسایی گونه‌های فلزی در آب رودخانه سفارود و همچنین طی اختلاط مصبی در محدوده‌های مشخص Eh/pH استفاده شد.

۳- یافته‌ها و بحث

مقادیر پارامترهای فیزیکی-شیمیایی و غلظت عناصر سنگین در لخته‌ها، طی فرآیند اختلاط آب شیرین شور در مصب رودخانه سفارود در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول ۱ - میزان غلظت عناصر در لخته‌سازی آزمایشگاهی به همراه پارامترهای کیفی آب شور و شیرین

Table 1 Concentration of elements and quality parameters of fresh and saline water in lab flocculation analysis

Eh (mV)	S (ppt)	T (°c)	EC (µs/cm)	pH	DO (mg/L)	Pb (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Co (µg/L)	Cd (µg/L)	پارامتر نمونه
94.7	0.32	19	403	8.4	7.2	18	9	377	149	45	آب رودخانه
94	10.5	17	17680	8.4	6.3	-	-	-	-	-	آب شور
97.6	0.4	20	1241	8.4	5.7	9	-	277	58	10	1
95.3	0.8	20	1923	8.4	5.1	6	-	142	105	13	2
93.3	1.2	20	2510	8.4	6.2	12	6	81	138	15	3
94.5	1.6	20	3050	8.4	3.35	12	1	100	84	11	4
94.5	1.9	20	3540	8.4	6.08	12	-	87	102	22	5
92.3	2.6	20	4520	8.3	5.53	9	-	78	130	28	66

میزان لخته سازی کاسته می‌شود. بسیاری از مطالعات نیز میزان بالای لخته سازی را در مراحل اولیه اختلاط (شوری حدود ۰/۲٪) نشان می‌دهند (Duinker and Nolting, 1977) که با نتایج این تحقیق در تطابق است. میزان لخته سازی کل فلزات مورد مطالعه در مصب رودخانه سفارود به شرح ذیل است:

کبالت (۰/۹۲/۶٪) < نیکل (۰/۷۳/۴٪) < کروم = سرب (۰/۶۶/۱۶٪) < کادمیم (۰/۶۲/۱۲٪).

شبانروز) هضم شدند. غلظت Cr, Pb, Ni, Co, Ca استفاده از ICP مشخص شد.

قبلاً اشاره شد که Eh/pH, EC و DO با استفاده از دستگاه‌های پرتابل اندازه‌گیری شدند. همچنین دستگاه ICP (روش پلاسمای جفت شونده القایی) جهت اندازه‌گیری غلظت عناصر سنگین برحسب µl استفاده شد. همچنین از نرم‌افزارهای MVSP و HSC chemistry به این ترتیب استفاده شده است که نرم‌افزار MVSP ماتریس ضرایب تشابه و دندروگرام آنالیز خوشه‌ای را در یک مرحله محاسبه و رسم می‌کند. بدین صورت که نخست باید تعداد پارامترها و ایستگاه‌ها را در نرم‌افزار وارد نموده و سپس ضرایب تشابه بر اساس این اطلاعات محاسبه و رسم خواهد شد. در نرم‌افزار ضرایب

در طبیعت آب رودخانه پس از برخورد با اولین آب شور، غلظت عناصر خود را کاهش داده و آب با غلظت کمتر به مرحله بعدی مصب انتقال می‌یابد؛ بنابراین جدول نتایج باید به حالت طبیعی بازسازی شود. نتایج به دست آمده از جدول (۲) نشان می‌دهد که کبالت و کادمیم به ترتیب بیشترین و کمترین میزان لخته سازی را دارند. همچنین لخته سازی همه فلزات به جز کادمیم، در شوری ۱/۲٪ - ۰/۴ اتفاق می‌افتد. به عبارت دیگر با افزایش شوری، از

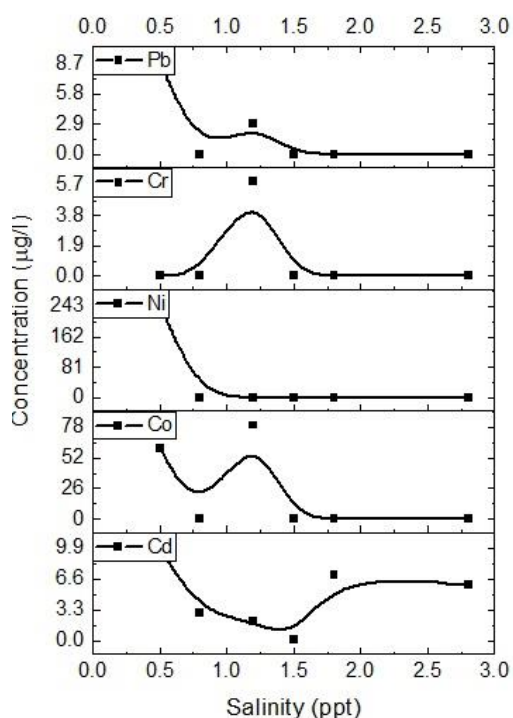
جدول ۲ - میزان غلظت عناصر طی فرآیند لخته سازی طبیعی نصب رودخانه شفارود

Table 2 Concentration of elements during natural flocculation process at the estuarine of Shafaroud River

Eh (mV)	S (ppt)	T (°c)	EC (µs/cm)	pH	DO (mg/L)	Pb (µg/L)	Cr (µg/L)	Ni (µg/L)	Co (µg/L)	Cd (µg/L)	پارامتر نمونه
94.7	0.32	19	403	8.43	7.2	18	9	377	149	45	آب رودخانه
94	10.5	17	17680	8.43	6.3	-	-	-	-	-	آب شور
97.6	0.4	20.1	1241	8.48	5.7	9 (50)	-	277 (73.4)	58 (38.9)	10 (22.2)*	1
95.3	0.8	20.1	1923	8.44	5.1	-	-	-	0	3 (6.6)	2
93.3	1.2	20.1	2510	8.4	6.2	3 (16.6)	6 (67.6)	-	80 (53.7)	2 (4.4)	3
94.5	1.6	20.1	3050	8.42	3.35	-	-	-	-	-	4
94.5	1.9	20.1	3540	8.42	6.08	-	-	-	-	7 (15.5)	5
92.3	2.6	20.1	4520	8.38	5.53	-	-	-	-	6 (13.3)	6
						12	6	277	138	28	جمع لخته سازی
						66.6	66.6	73.4	92.6	62.2	

*اعداد داخل پرانتز درصد حذف طبیعی عناصر را نشان می‌دهند.

۳-۱- اثر شوری بر غلظت عناصر مختلف



شکل ۲ اثر شوری بر غلظت عناصر مختلف

Fig. 2 Effect of salinity on the various elements

با توجه به دبی متوسط رودخانه شفارود $5/78 \text{ m}^3/\text{s}$ و با در نظر گرفتن غلظت فلزات سنگین موجود رودخانه

شکل (۲) بیان‌گر تغییرات غلظت عناصر در شوری‌های مختلف است، بیشینه لخته‌سازی این فلز، $22/2\%$ است که در شوری $0/4\%$ رخ داد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، غلظت عنصر با افزایش شوری تا $1/6\%$ افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. همچنین، غلظت اولیه سرب در رودخانه شفارود $149 \mu\text{g/l}$ بوده است که $6/92\%$ آن حذف می‌شود. بیشینه لخته‌سازی این عنصر در شوری $1/2\%$ رخ داد. کل فرآیند لخته سازی نیکل که میزان نهایی آن $173/4\%$ است، در اولین مرحله اختلاط آب شور و شیرین رخ داد. $277 \mu\text{g/l}$ از کل $377 \mu\text{g/l}$ نیکل موجود در رودخانه شفارود در شوری $0/4\%$ از بین می‌رود. در مورد کروم، غلظت اولیه آن $9 \mu\text{g/l}$ بود که نسبت به سایر عناصر کم‌ترین میزان است. کل لخته سازی عنصر کروم ($6/66\%$) در شوری $1/2\%$ رخ می‌دهد. در مورد سرب، مقدار $12 \mu\text{g/l}$ از کل $18 \mu\text{g/l}$ سرب محلول در آب رودخانه شفارود، در اختلاط آب شور و شیرین طی فرآیند مصبی این رودخانه و در شوری $1/2\%$ حذف شد. بیشینه لخته‌سازی این عنصر (50%) در شوری $0/4\%$ رخ می‌دهد.

رودخانه، مقدار حمل شده به دریا محاسبه می‌شود. جدول (۳) نشان‌گر میزان غلظت‌های این عناصر در رودخانه، در لخته‌ها و در نهایت میزان باز آلودگی ورودی به دریای خزر است.

بدون در نظر گرفتن فرآیند لخته‌سازی در مصب رودخانه، بار محلول ورودی این عناصر به دریای خزر را بررسی نموده و سپس با کم کردن غلظت عناصر سنگین که در لخته‌ها اندازه‌گیری شده از مقادیر متناظر آن‌ها در آب شیرین و ضرب کردن اعداد در دبی متوسط

جدول ۳- میزان غلظت و بار عناصر در آب رودخانه، لخته‌ها و میزان ورود به دریای خزر

Table 3 Concentration and load of elements in the river water, flocs and discharging to Caspian Sea

عنصر	غلظت در آب رودخانه (µg/l)	مقدار در آب رودخانه (ton/yr)	حذف شده از طریق لخته‌سازی (ton/yr)	مقدار حمل شده به دریا (ton/yr)
Cd	45	8.2	5.1	3.1
Co	149	27.16	25.15	2.01
Ni	377	68.72	50.49	18.23
Cr	9	1.64	1.09	0.55
Pb	18	3.28	2.18	1.1
مجموع	-	-	84.01	25

محلول وارد دریای خزر می‌شود. نیکل در میان فلزات سنگین مورد مطالعه، بیش‌ترین غلظت را در رودخانه شفارود داشت و به تبع آن بیش‌ترین میزان بار ورودی به دریای خزر را داراست. همچنین کروم کم‌ترین غلظت و کم‌ترین میزان بار ورودی به دریای خزر را داشت.

برآورد بار آلودگی فلزات سنگین مورد مطالعه نشان داد که مجموع بار آلودگی این عناصر در رودخانه شفارود ۱۰۹ ton/yr است که از این میزان، ۸۴/۰۱ ton/yr از طریق لخته‌سازی، حذف و به صورت مواد مغذی در اختیار آبزیان قرار می‌گیرد و ۲۴/۹۹ ton/yr در فاز

جدول ۴ - میزان غلظت عناصر در الکترو لخته سازی آزمایشگاهی (µg/L)

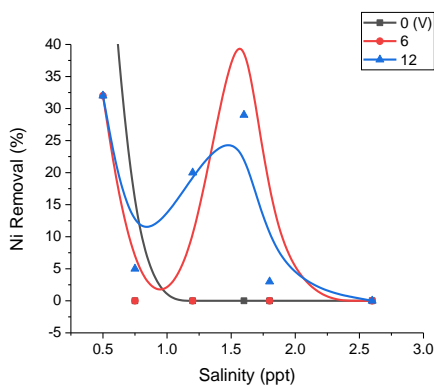
Table 4 Concentration of elements in the lab electrocoagulation

فلز	Cd	Co	Ni	Cr	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Pb
شماره	جریان ۶ V					جریان ۱۲ V				
۱	6	86	137	-	8	5	53	125	-	4
۲	17	18	76	-	12	17	20	147	-	12
۳	22	38	29	2	17	16	31	222	-	17
۴	15	31	360	1	17	16	34	332	-	17
۵	22	42	232	-	17	21	47	350	-	17
۶	28	40	109	-	17	29	48	350	-	17

الکتریکی اثرات مختلفی بر روی فلزات سنگین داشته است. برقراری جریان الکتریکی، میزان لخته‌سازی کادمیم را تغییر نداد و موجب افزایش لخته‌سازی نیکل و سرب شد. از طرفی میزان حذف فلزات کروم و کبالت را کاهش داد. افزایش ولتاژ نیز تأثیرات مختلفی بر روی حذف فلزات داشت. افزایش ولتاژ از ۶ به ۱۲ V حذف کادمیم را به میزان کمی افزایش داد و اثری بر لخته‌سازی سرب نداشت. از طرفی موجب کاهش آهنگ لخته‌سازی

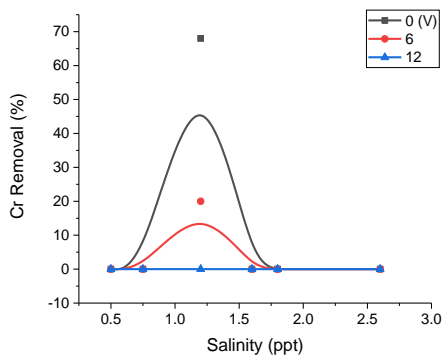
در فاز دوم آزمایش همان‌طور که گفته شد، لخته‌سازی الکتریکی مخلوط آب شیرین و شور دریای خزر صورت گرفت. مقادیر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی و غلظت عناصر سنگین و لخته‌ها، طی فرآیند اختلاط آب شیرین و شور در مصب رودخانه شفارود و در ولتاژ ۶ و ۱۲ V در جدول (۴) ارائه شده است. میزان غلظت عناصر در لخته‌های فرآیند طبیعی مصب همراه با لخته‌سازی الکتریکی را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که لخته‌سازی

شکل (۴) نیز نشان‌گر میزان حذف کبالت طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف و با ولتاژ جریان مختلف است. کبالت در فرآیند لخته‌سازی، بیش‌ترین میزان حذف را داشت درحالی‌که در الکترولخته‌سازی، نرخ حذف این عنصر به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش یافته است. در هر دو ولتاژ، کل لخته‌سازی کبالت در شوری ۰/۴٪ رخ داده است درحالی‌که لخته‌سازی این فلز در فاز اول، در شوری ۱/۲٪ بوده است.



شکل ۵ - درصد حذف نیکل طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف

Fig. 5 Ni removal percentage during electrocoagulation at various salinities



شکل ۶ - درصد حذف کروم طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف

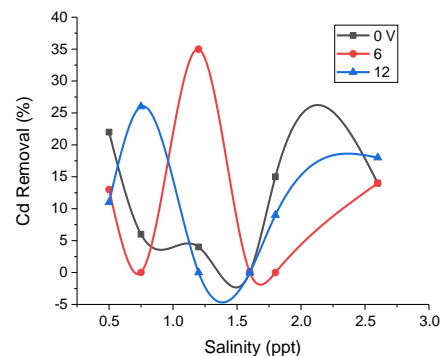
Fig. 6 Cr removal percentage during electrocoagulation at various salinities

برخلاف مرحله اول، لخته‌سازی نیکل در الکترولخته‌سازی تا شوری ۱/۶٪ در ولتاژ ۶ V و تا شوری ۱/۹٪ در ولتاژ ۱۲ V ادامه یافت. بیشینه حذف در ولتاژ ۶ و ۱۲ V به ترتیب در شوریه‌های ۱/۶ ppt و ۰/۴ ppt رخ داد (شکل ۵). اما افزایش ولتاژ، موجب کاهش ناچیز آهنگ

کبالت و نیکل و کروم شد. رفتارهای مختلف فلزات طی لخته‌سازی الکتریکی می‌تواند ناشی از جنس الکتروود، زمان الکترولیز، pH اولیه، غلظت اولیه عناصر و گونه‌سازی آن‌ها در محیط‌های آبی باشد (Akbal and Camci, 2011; Bayati et al. 2010).

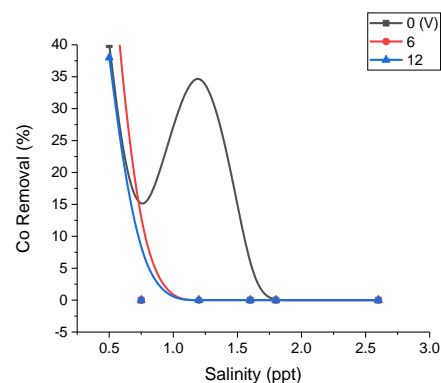
۲-۳- اثر الکترولخته‌سازی بر حذف عناصر مختلف

شکل (۳) میزان حذف کادمیم طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف و با ولتاژ جریان مختلف را نشان می‌دهد. بیشینه لخته‌سازی کادمیم در ولتاژ ۶ V، در شوری ۱/۲٪ و در ولتاژ ۱۲ V، در شوری ۰/۸٪ است. این در حالی است که حداکثر حذف این عنصر در لخته‌سازی فاز بدون اعمال جریان الکتریکی (اول) در شوری ۰/۴٪ بود. مشاهده می‌شود که لخته‌سازی الکتریکی، تأثیر خاصی در حذف این فلز نداشته است.



شکل ۳ - درصد حذف کادمیم طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف

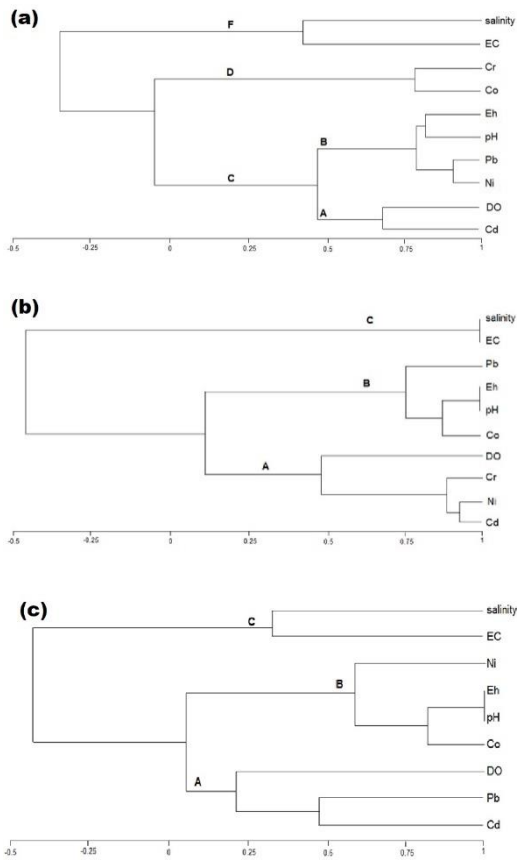
Fig. 3 Cd removal percentage during electrocoagulation at various salinities



شکل ۴ - درصد حذف کبالت طی لخته‌سازی الکتریکی در شوریه‌های مختلف

Fig. 4 Co removal percentage during electrocoagulation at various salinities

(۰) و الکترولخته‌سازی (ولتاژهای ۶ و ۱۲ V) را نشان می‌دهد.

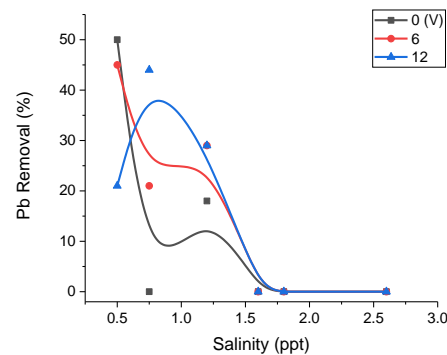


شکل ۸- دندوگرام آنالیز خوشه‌ای ارتباط عناصر سنگین با پارامترهای فیزیکی-شیمیایی طی فرآیند الف) لخته‌سازی طبیعی، و الکترولخته‌سازی ب) جریان ۶V و ج) ۱۲ V
Fig. 8 Dendrogram of cluster analysis of heavy metals correlation with physicochemical parameters during a) natural coagulation at (0V); b) 6V; and 12V electrocoagulation

آنالیز خوشه‌ای پارامترهای فیزیکی- شیمیایی و غلظت عناصر سنگین موجود در لخته‌ها، طی فرآیند اختلاط الکتریکی با جریان ۶ V نشان داد که لخته‌سازی الکتریکی- سرب و کبالت به‌وسیله پتانسیل کاهش و pH کنترل می- شود. همچنین در مطالعات دیگر، مطابق آنالیز خوشه‌ای چهار پارامتر شوری، هدایت الکتریکی، pH و پتانسیل اکسایش-احیا بر لخته‌شدن فلز روی تأثیرگذار هستند (Karbassi et al. 2008, Marefat et al. 2017). همچنین این نتایج، با نتایج پژوهش Sgolkovitze مطابقت دارند (Sholkovitze 1976). بر اساس پژوهش

لخته‌سازی شد. الکترولخته‌سازی اثری معکوس در آهنگ حذف کروم داشت طوری که این آهنگ از $0 \mu\text{g/l}$ در ۶ در لخته‌سازی طبیعی (۰ V)، به ۲ و $0 \mu\text{g/l}$ در لخته‌سازی الکتریکی رسید (شکل ۶).

کل لخته سازی سرب در لخته‌سازی الکتریکی، در هر دو ولتاژ در شوری کم‌تر از $1/2 \text{ ppt}$ رخ می‌دهد. افزایش ولتاژ، تأثیری بر حذف این عنصر نداشت. بیش‌ترین آهنگ حذف در ولتاژ ۱۲ متعلق به عنصر سرب است (۹۴/۴٪) و بیشینه لخته‌سازی این عنصر در شوری $0/4 \text{ ppt}$ رخ داد اما با افزایش ولتاژ، بیشینه حذف در شوری بالاتر ($0/8 \text{ ppt}$) پدید آمد (شکل ۷).



شکل ۷- درصد حذف سرب طی لخته‌سازی الکتریکی در شوری‌های مختلف

Fig. 7 Pb removal percentage during electrocoagulation at various salinities

بنابراین الگوی عمومی الکترولخته‌سازی فلزات با توجه به مقادیر اولیه آن‌ها در آب رودخانه با جریان ۶ و ۱۲ V به ترتیب زیر است:

کروم (۲۲٪/۱۲) > کبالت (۲۷٪/۱۷) > کادمیم (۶۲٪) > سرب (۹۴٪/۴) > نیکل (۹۵٪/۵)
کروم (۰٪) > کبالت (۳۵٪/۱۶) > کادمیم (۶۴٪/۴) > نیکل (۹۲٪/۱۸) > سرب (۹۴٪/۴)

به‌منظور تعیین رابطه عناصر سنگین با پارامترهای فیزیکی- شیمیایی جهت تفسیر آماری رابطه عناصر سنگین با یکدیگر و سایر پارامترهای فیزیکی- شیمیایی اندازه‌گیری شده، آنالیز خوشه‌ای با استفاده از نرم‌افزار Cluster انجام گرفت. شکل (۸) دندوگرام‌های آنالیز خوشه‌ای ارتباط عناصر سنگین با پارامترهای فیزیکی- شیمیایی طی فرآیند لخته‌سازی طبیعی مصب (ولتاژ ۰ V

۲- مجموع بار آلودگی این عناصر در رودخانه شفارود t/y ۱۰۹ است که از این میزان، t/y ۸۴/۰۱ از طریق لخته سازی، حذف و به‌صورت مواد مغذی در اختیار آبزیان قرار می‌گیرد و t/y ۲۴/۹۹ در فاز محلول وارد دریای خزر می‌شود. نیکل در میان فلزات سنگین مورد مطالعه، بیش‌ترین غلظت را در رودخانه شفارود دارد و به‌تبع آن بیش‌ترین میزان بار ورودی به دریای خزر را داراست. همچنین کروم کم‌ترین غلظت و کم‌ترین میزان بار ورودی به دریای خزر را دارد.

۳- به‌منظور افزایش کارایی استفاده از آب‌شور دریا به‌منظور تعمیم آن از الکترو لخته‌سازی در دو ولتاژ ۶ و ۱۲ V استفاده شد. در طی فرآیند الکترو لخته سازی، به‌غیر از Cd، سایر عناصر مورد مطالعه در شوری کم‌تر از ۱۷/۹ به‌طور کامل حذف شدند.

۴- بر اساس آنالیز خوشه‌ای انجام‌گرفته، در میان پارامترهای معمول مؤثر در لخته سازی (DO, pH, Eh و شوری)، pH و Eh از عوامل کنترل‌کننده لخته‌سازی Ni و Pb هستند و DO از پارامترهای مؤثر بر حذف Cd طی اختلاط مصبی است. این در حالی است که شوری و EC اثر معکوس بر این فرآیند دارند طوری که با افزایش شوری و EC، لخته سازی تمامی عناصر مورد مطالعه کاهش می‌یابد.

دیگری نیز مشاهده می‌شود که برای یک‌زمان واکنش معین، با افزایش ولتاژ برق اعمال شده در فرآیند، راندمان حذف به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (Bazrafshan and Mahvi, 2006). با افزایش ولتاژ، پتانسیل کاهش و pH، لخته‌سازی کبالت و نیکل را کنترل می‌کنند. از طرفی اکسیژن محلول می‌تواند بر لخته‌سازی کادمیم و سرب مؤثر باشد. شوری و هدایت الکتریکی همانند لخته‌سازی طبیعی، اثر منفی بر لخته‌سازی الکتریکی فلزات مورد مطالعه دارند. پژوهش‌های دیگر هم این اثر میزان شوری بر میزان لخته‌سازی را نشان می‌دهند که بالاترین میزان لخته‌سازی در شوری ppt ۱/۵ گزارش شده است (Bayati and Karbassi, 2012). pH را از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده در لخته سازی فلزات سنگین در طی اختلاط مصبی می‌دانند.

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعات حاضر میزان لخته سازی فلزات Cr, Ni, Co, Cd, Pb طی اختلاط مصبی آب رودخانه شفارود و دریای خزر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که:

۱- غیر از Cd سایر عناصر مورد مطالعه در شوری کم‌تر از ۲٪ به‌طور کامل حذف می‌شوند. بیشتر نرخ لخته سازی مربوط به Co و کمترین نرخ لخته سازی مربوط به Cd بوده است. میزان حذف فلزات مورد مطالعه از ۶۲ تا ۹۲٪ متغیر است.

References

- Akbal F. and Camci S. (2011). Copper, chromium and nickel Removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desal.*, 269, 214-222.
- Bagheri H., Sharmad T., Kheirabadi V., Darvish Bastami K. and Bagheri, Z. (2001), Measurement and evaluation of heavy metal contamination in Gorganroud river sediments. *Oceanograph.*, 2, 5 [In Persian].
- Bayati A. and Karbassi A. (2012) Investigating the flocculation of Heavy elements during estuaries blending in the south of Iran. *Sci. Technol. Environ.*, 14, 3 [In Persian].
- Bayati A., Karbassi A., Hassani A., Monavari S. M. and Moattar, F. (2010a); Role metal species in flocculation rate during estuarine mixing. *Int. J. Environ Sci*, 7(2), 327-336
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11- 41.
- Chen X. Chen G. and Yue P. (2000). Separation of pollutants from restaurant

- wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 19, 65-76.
- Day J., Hall C., Kemp W. and Yenz-Arancibia A. (1989), *Estuarine ecology*. New York U.S.A.: John Wiley.
- Duinker J. and Nolting, R. (1977) Dissolved and particulate trace metals in the operating cost of electrocoagulation. *Can J. Chem Eng.*, 72, 1007-1012.
- Karbassi A., Heidari, M. and Ayaz Gh. (2015). Investigation of self-purification of heavy metals during mixing of river water with seawater. *Nat. Environ.*, 69, 1, 171-181 [In Persian].
- Karbassi A. R. Nouri J. Nabi Bidhend, G. R. and Ayaz G. O. (2008b). Behavior of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of freshwater with Caspian seawater. *Desalination*, 229 (1-3), 118-124.
- Koren J. P. F. and Syversen U. (1995). State-of-the-art electroflocculation. *Filtr. Sep.*, 32(2), 153-146.
- Langmuir D. (1977). *Aqueous environmental geochemistry*. Prentic-Hall.
- Marefat A., Karbassi A. and Sereshti H. (2016) Investigating the behavior of heavy metals during the sediment mixing of the Sefidrud River with the Caspian Sea. *Environ. Sci.*, 15, 51-62 [In Persian].
- Pritchard D. W. (1967). *What is estuary: Physical viewpoints, estuaries*, G.H. lauff (Ed). American association for advanced of science, Washington, D. C. Publication No. 83.
- Sholkovitze E. R. (1976). Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing river water and seawater. *Geochim. Cosmochim.*, 40 (7), 831-845.
- Sholkovitze E. R. and Copland D. (1981). The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids on river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 181-189.
- Young R. (2001). *Geo-environmental engineering – contaminated soils, Pollutant fate and Yliteration*, CRC Press
- Bazrafshan E. and Mahvi A. (2006). Application of electrocoagulation process using aluminum electrodes for removal of heavy metal cadmium from aqueous environments, *Tabib Shargh*, 9, 1 [In Persian].

Assessing Heavy Metal Coagulation in Autopurification at the Estuary of Shafarood River

Abdoreza Karbassi¹, Shima Shamkhali Chenar² and Sepehr Parsa^{3*}

¹Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, Campus Faculties of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

²Alumni, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, Campus Faculties of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

³M.Sc. Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment, Campus Faculties of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding author: sepehrparsa@ut.ac.ir

Original Paper

Received: June 21, 2019

Revised: September 14, 2019

Accepted: October 01, 2019

Abstract

Due to its particular physical and chemical conditions, river estuary can affect the structure and concentration of heavy metals present in river water at the time of mixing freshwater and seawater. The mixing of saline and fresh water plays an essential role in autopurification and sedimentation of heavy metals. In the present study, the autopurification of Cd, Co, Ni, Cr and Pb elements was assessed during mixing of Caspian Sea and Shafarood River freshwater in its estuary under laboratory conditions and through controlled potential reduction, pH, DO, and salinity. The rate of heavy metal flocculation at the estuary was Cd (62.2%) < Pb (66.6%) = Cr < Ni (73.4%) < Co (92.6%). Moreover, the effect of electrocoagulation was investigated using two vertical electrodes with 6 and 12 V voltage. Based on the results, the general pattern of heavy metals electrocoagulation under 6V current was: Cr (22.2%) < Co (27.7%) < Cd (62%) < Pb (94.4%) < Ni (95.5%) and under 12V current was: Cr (0%) < Co (35.6%) < Cd (64.4%) < Ni (92.8%) < Pb (94.4%). In addition, pH and Eh were the controlling factors for Ni and Pb coagulation and DO was one of the parameters affecting Cd removal during estuarine mixing. However, salinity and EC had an adverse effect on this process, so that by increasing salinity and EC, the coagulation of all the studied elements reduced.

Key word: Autopurification; Electrocoagulation; Estuary; Heavy Metals; Shafarood.