Elektrokemisk vandrensning for arsen

Millioner af mennesker verden over eksponeres for koncentrationer af arsen (As) på over 10 μg/L, der er grænseværdien for As fastsat af WHO. Dog kan livslang eksponering for selv lave niveauer af As (dvs. 1-10 μg/L) også føre til uacceptable sundhedsrisici. Denne artikel præsenterer en metode til at opnå et niveau af As i drikkevand på <1 μg/L As ved strukturel inkorporering af As i magnetit dannet af Fe(0) metalelektrolyse.

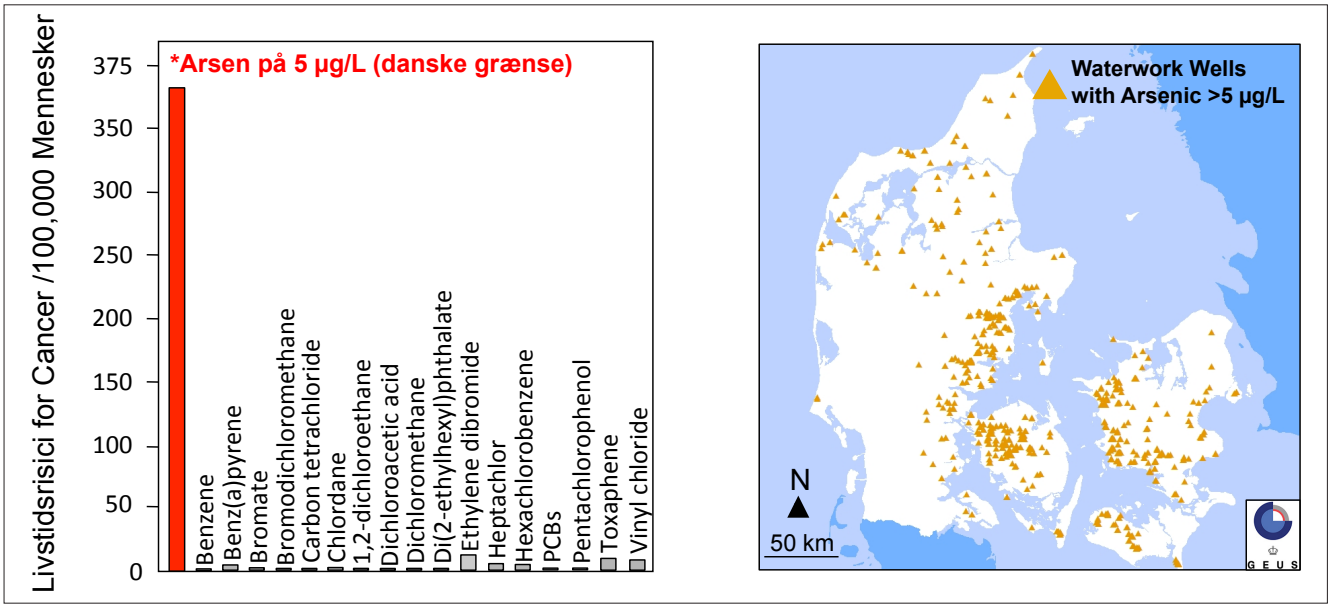
Case van Genuchten

Arsen i drikkevand: En global sundhedskatastrofe

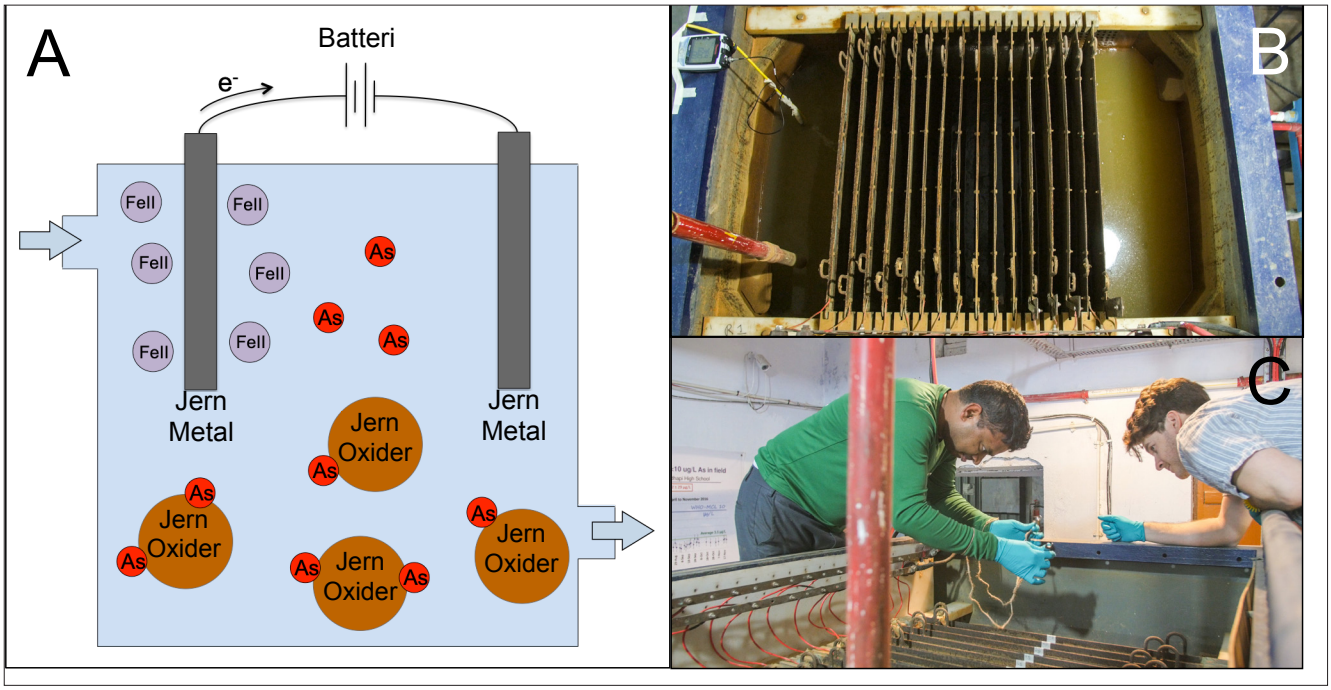
Indtag af giftstoffet arsen (As) via drikkevand har store helbredsmæssige konsekvenser og kan medføre dødelige lidelser såsom cancer samt lede til enorme tab af indkomst for millioner af mennesker verden over. Nye estimater baseret på globale geokemiske modeller anslår, at 94-220 millioner mennesker globalt bliver udsat for As-koncentrationer i drikkevandet, der overstiger grænseværdien på 10 μg/L fastsat af World Health Organization (WHO) /1/. Størstedelen af dem befinder sig i fattige landområder i Sydasien.

Yderligere findes der stigende evidens for, at langvarigt indtag af selv meget lave koncentrationer af As i drikkevand (fra 1 til 10 μg/L) påvirker menneskers helbred og forøger risici for cancer, diabetes og reproduktive lidelser (se figur 1A). Den høje toksicitet for As har inden for de seneste år fået vandsektorer i nogle europæiske lande (for eksempel Holland) til at indføre en målsætning om at reducere As-koncentrationen i drikkevand til kun 1 μg/L /2/.

Lave niveauer af naturligt forekommende As er også almindeligt for dansk grundvand. Kortet over GEUS' boringskontrol i figur 1B viser, at As-koncentrationerne i grundvand i adskillige regioner i Danmark overstiger den danske grænse på 5 μg/L. Det gælder især områder på Fyn, i Vestsjælland og i Østjylland. Derfor er Danmark, på linje med mange andre højindkomstlande, afhængig af konventionel grundvandsbehandling for at sikre, at indhol-



Figur 1: A) Livstidsrisici for cancer associeret med arsen i drikkevand i forhold til andre giftstoffer i drikkevand. Udregningen af risici for As er baseret på en koncentration på 5 µg/L som angivet af FN's Miljøbeskyttelsesagenturs IRIS-program (Integrated Risk Information System) i "Toxicological Review of Inorganic Arsenic".
B) GEUS' boringskontrolskort over grundvandsboringer med As-koncentrationer >5 µg/L fra 2013 til 2017.



Figur 2: A) Diagram over Fe(0) elektrokoagulation (Fe EK).
B) Blik fra oven af et elektrolysekammer i et 1000 L/d FE EK-rensningsanlæg implementeret med hjælp fra skribenten i en landsby i Vestbengalen i Indien.
C) Blik fra siden af det samme elektrolysekammer.

det af As i drikkevandet forbliver under den fastsatte grænseværdi. Selvom gængse rensningsmetoder til behandling af grundvand, eksempelvis tilsætning af jernklorid, kan bruges til at opnå de nuværende nationale grænseværdier, er disse metoder ofte ikke tilstrækkelige til at reducere As-koncentrationen til < 1 μg/L, hvilket kan blive nødvendigt, hvis der indføres strengere krav og lavere grænseværdier i fremtiden.

Ydermere er leveringskæderne for konventionelle metoder med kemisk dosering af jernklorid både dyre og komplekse, hvilket udgør en massiv barriere for vedvarende drift i decentraliserede landdistrikter i Sydasien. Derfor er der presserende behov for teknologi i både europæiske højindkomstlande og de fattige og mest udsatte Sydasiatiske områder, der billigt og uden behov for komplekse infrastrukturer sikrer ultralave (< 1 μg/L) As-koncentrationer og afhjælper arsenforurening.

Bekæmpelse af arsenforurening med Fe(0) Elektrolyse

Arsenforurening påvirker en lang række befolkningsgrupper på tværs af socioøkonomiske skel. Fra fattige landsbyer i Vestbengalen i Indien til urbane regioner af højindkomstlande som Danmark. Diversiteten i de befolkningsgrupper, som potentielt er udsat for arsenforurening i drikkevand, gør det udfordrende at udvikle tilpassede behandlingsteknologier. Som minimum bør teknologien kunne forventes at leve op til regionale grænseværdier for As i drikkevand, være i stand til at rense grundvand med forskellige kemiske sammensætninger, være skalerbar og mulig at automatisere, og måske vigtigst af alt: være mulig at operere og vedligeholde udelukkende ved hjælp af lokalt tilgængelige materialer. Denne sidste udfordring er især vigtig at løse for at undgå komplicerede leveringskæder, hvilket er essentielt for vedvarende teknologisk drift i landområder.

Elektrolyse af Fe(0) metal eller stål, også kendt som Fe(0) elektrokoagulation (Fe EK), er en lovende metode til rensning for As, som opfylder de ovenstående kriterier /3/. Diagrammet i figur 2A viser de centrale principper i Fe EK. I denne teknologi tilføres en lille elektrisk strøm til Fe(0)-elektroder, som er i kontakt med As-forurenet grundvand pumpet op fra jorden. Den elektriske strøm oxiderer Fe(0) og producerer dermed Fe(II), som hurtigt oxideres yderligere ved hjælp af opløst ilt i vandet og bliver til rustpartikler. Arsen danner stærke kemiske bindinger til overfladen af rustpartiklerne. Ved at filtrere vandet for rustpartiklerne, hvor As er vedhæftet, separeres vandet fra As.

Denne teknologi kræver kun små input af lettilgængeligt og ugiftigt Fe(0)-metal, hvilket er billigere end 40% jernkloridopløsningen, som bruges i konventionel vandrensning. Ydermere er det nemmere og billigere at transportere Fe(0) til vandværkerne end de store mængder jernkloridopløsning, og det behandlede vand optager ikke unødvendigt klorid. Selvom Fe EK kræver elektricitet, er energiforbruget sammenligneligt eller lavere end andre metoder (f.eks. omvendt osmose), og energien er til rådighed fra bæredygtige kilder som sol- og brændselsceller. Af disse grunde er Fe EK en lovende metode til fjernelse af As, som lever op til den række af udfordringer, der er ved at implementere vandrensningsteknologi i både urbane områder og landsbyer.

Grundige og langsigtede felteksperimenter har vist, at Fe EK er en velegnet metode i en række områder påvirket af As /4, 5/, men metodens fulde potentiale har indtil for nyligt ikke være påvist. Dette skyldes, at metoden traditionelt har været brugt til at generere orange eller brunt rust, som består af fuldstændig iltet Fe(III). Brugen af Fe EK til at generere unikke, blandede valente Fe (II, III) (hydr)oxider, såsom grøn rust og magnetit, kan lede til gennembrud i effektiviteten af As-fjernelse i denne rensningsmetode.

Dannelsen af forskellige rustpartikler fra Fe EK

Én af de vigtigste tekniske aspekter af Fe EK, der adskiller det fra andre behandlingsmetoder, er, at raten af Fe(II)-tilsætning til det As-forurenede vand let kan kontrolleres ved blot at ændre på strømstyrken, der påføres elektroderne med en lav-effekt strømforsyning.

Denne kontrol over Fe(II)-tilsætningsraten giver Fe EK-systemet egenskaber lignende en 'designet redox grænse', hvor vigtige reaktio-

ner involverende Fe EK kan manipuleres uden dyr og kompleks infrastruktur. Eksempelvis kan evnen til at kontrollere raten af Fe(II)-tilsætning ved blot at ændre strømstyrken udnyttes til at danne forskellige typer af rustpartikler /6/. Figur 3 illustrerer diversiteten af Fe(hydr)oxide-rustpartiklerne, der kan genereres ved Fe EK, hvilket inkluderer grøn rust (mineralnavn fougerit), orange eller brun rust (mineralnavne lepidocrocit, ferrihydrit, goethit) og sort rust (mineralnavn magnetit).

De forskellige partikler vist i Figur 3 blev alle genereret med det samme Fe EK-system, hvor deres dannelse blev styret af raten for Fe(II)tilsætningen og sammensætningen af vandet

De tydelige farver i hver af de faste former er relateret til det strukturelle Fe(II)-indhold af partiklerne.

Grøn rust har det højeste forhold af Fe(II)/Fe(III) på omtrent 2.0, orange eller brun rust består fuldkommen af oxideret Fe(III) og magnetit har et mellemliggende Fe(II)/Fe(III)-forhold på 0.5. Dog varierer disse tre typer af EK-genererede Fe-rustpartikler ikke kun i farve og Fe(II)/Fe(III)-forhold, men også i struktur på molekylærskala. For eksempel har grønne rustpartikler en tendens til at have sekskantet morfologi og bestå af relativt krystalline lag af Fe og OH-atomer. Til kontrast er fuldt oxiderede Fe(III)-udfældninger (orange rust) mindre krystalline end grøn rust og har et højere reaktivt overfladeareal per masse, hvilket er gavnligt for As-adsorption. Magnetit er en magnetisk Fe-rustpartikel, der består af Fe i både tetra- og oktahedral koordinering. Disse forskellige strukturelle egenskaber kan give hver EK-genereret partikel forskellig reaktivitet med As, hvilket motiverer flere detaljerede sammenligninger af As-fjernelseseffektiviteten i hver af disse faste faser.

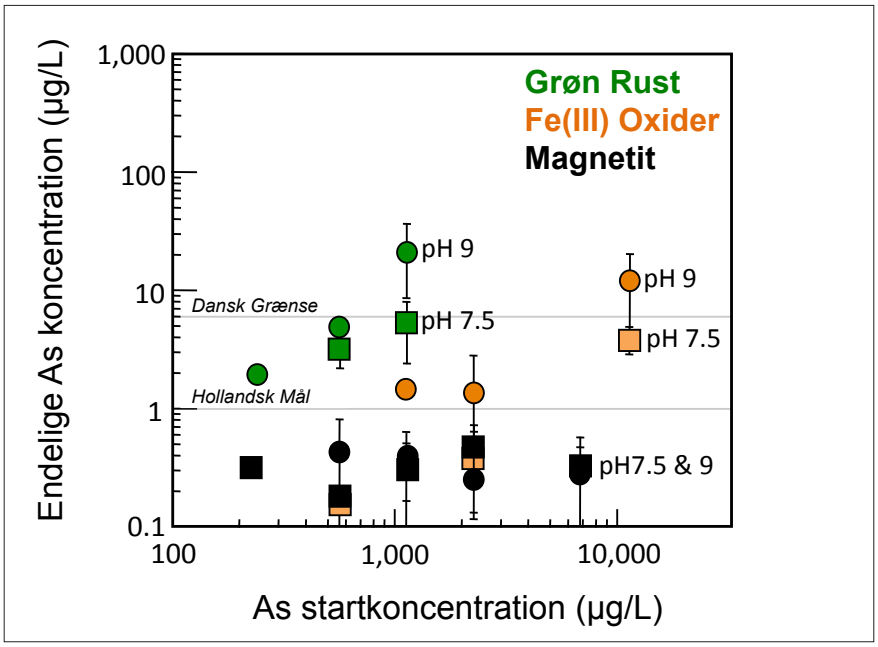
Magnetits exceptionelle effektivitet i fjernelse af Arsen (As)

Figur 4 sammenligner evnen til at fjerne As for grøn rust (fougerite), orange rust (Fe(III)-udfældninger) og sort rust (magnetit) ved hjælp af Fe EK. I Figur 4 er startkoncentration af As (tilføjet som As(V)) i vandet før partikelformation præsenteret på x-aksen (logaritmisk skala) og den endelige (rest) As-koncentration efter adskillelse af partiklerne præsenteret på y-aksen (logaritmisk skala). Figuren angiver, at den mest effektive fjernelse af As sker med magnetit genereret ved Fe EK. Mens grøn rust kan opfylde den danske grænseværdi på <5 μg/L for nogle startkoncentrationer af As, var det ikke muligt at reducere As til <1 μg/L under forsøgsbetingelserne. Fe(III)-udfældninger var mere effektiv til at fjerne As

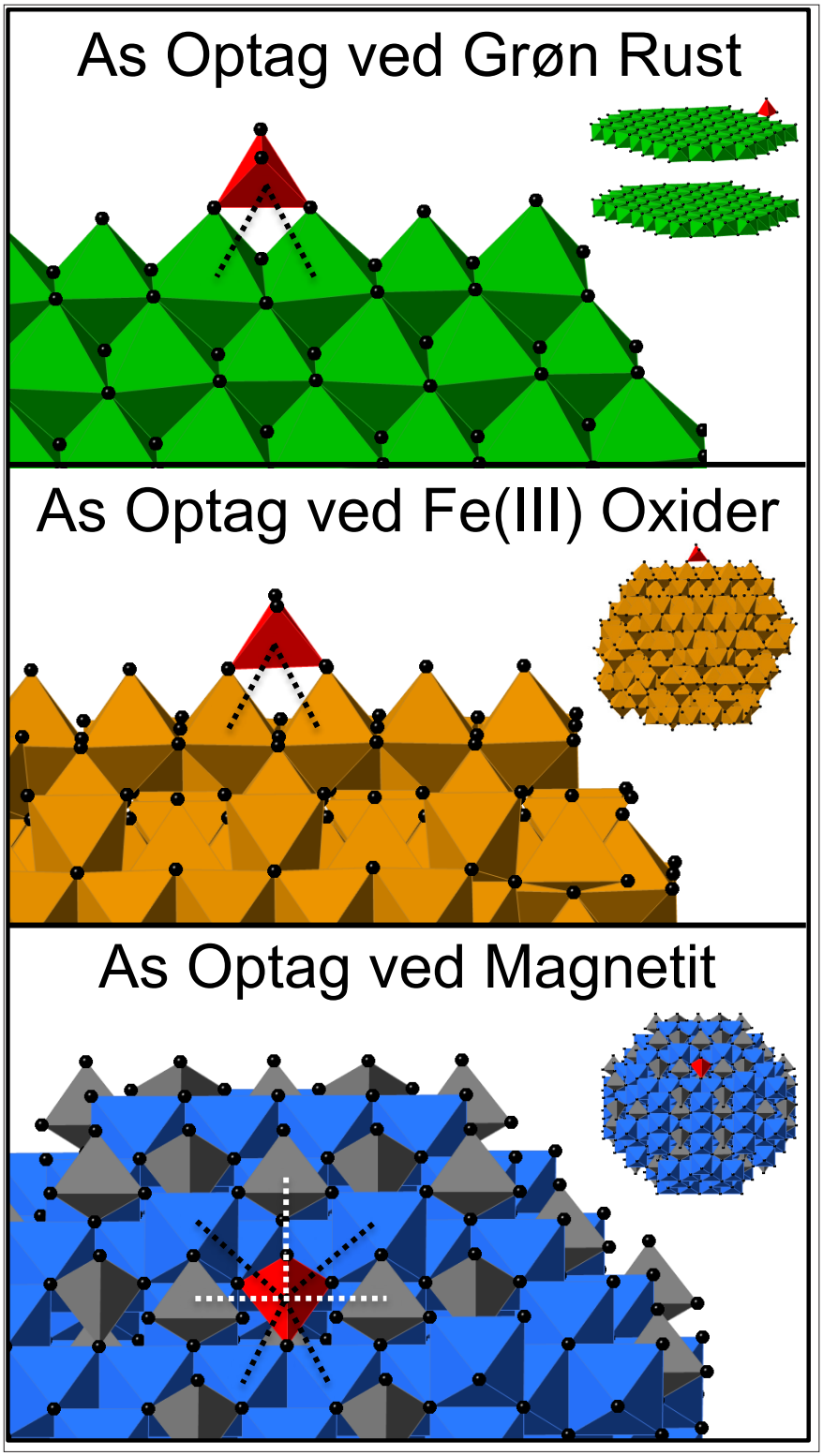
Figur 3: Grøn rust, Fe(III) oxider og magnetit formet af Fe(0) elektrokoagulation (Fe EK) med forskellig strømstyrke.

fra vand end grøn rust, men koncentrationen af As forblev efter behandlingen på >1-5 μg/L under mange af forsøgsbetingelserne – især ved svagt basisk pH på 9. Til kontrast nedbragte magnetit, dannet af Fe EK, As-koncentrationen i op til < 1 ug/L ved alle testede forsøgsbetingelser – uanset den indledende As-koncentration (250 til 7000 μg/L) og pH (7,5 til 9)". Med magnetit var det også muligt regelmæssigt at fjerne As tilsat som As(III) til under 1 ug/L (data ikke vist).

For at forstå hvorfor magnetit var den mest effektive Fe-rust til fjernelse af As og hvorfor det konsekvent fjernede As(V) og As(III) til <1 μg/L, anvendtes røntgenabsorptionsspektroskopi. Røntgenabsorptionsspektroskopi er en sofistikeret synkrotron-baseret karakteriseringsteknik, der giver information om det kemiske bindingsmiljø for specifikke elementer. Ved at bruge denne teknik blev det observeret, at As dannede unikke kemiske bindinger med magnetit, der ikke var til stede, når hverken grøn rust eller orange rust blev genereret. Disse forskellige kemiske bindingsmiljøer er vist i Figur 5. Da magnetit blev dannet, blev As strukturelt integreret i magnetitpartiklen, mens As kun blev fastgjort til overfladen af grøn rust og orange rust /7/. Inkorporeringen af As i magnetitpartiklen er en langt stærkere og mere stabil tilknytningstilstand end en fastgørelse til overfladen, hvilket forklarer, hvorfor magnetit pålideligt reducerede As-koncentrationen til <1 μg/L. Inkorporeringen af As i rustpartiklen som en brik i et puslespil var kun muligt for magnetit, i hvis struktur en tredjedel af Fe atomerne be-



Figur 4: Fjernelse af As ved tilføjelse af grøn rust (de grønne symboler), Fe(III) oxider (orange symboler) og magnetit (sorte symboler) ved Fe(0) elektrokoagulation (Fe EK). Firkanterne symboliserer eksperimenter ved pH 7,5, hvorimod cirklerne repræsenterer eksperimenter ved pH 9.. Reference nr. 7.



Figur 5: Visuel præsentation af As-optag ved grøn rust, Fe(III) oxider og magnetit afledt ved hjælp af røntgenabsorptionsspektroskopi.

sidder samme tetrahedrale bindingsgeometri som As.

Konklusion og kommende arbejde

Fe EK er et lovende alternativ til traditionelle metoder til rensning af vand for As, fordi metoden kun kræver små input af Fe-metal eller stål og elektricitet. Derudover rummer denne teknologi flere potentialer for at optimere vandrensning for giftstoffer, fordi den giver mulighed for at generere forskellige rustpartikler såsom grøn rust, orange rust og sort rust (magnetit). For meget giftigt As, hvilket i fremtiden muligvis vil blive reguleret til lavere koncentrationer i drikkevand i Europa, er dannelsen af magnetit via Fe EK den mest effektive partikel. Ved at generere magnetit blev As-koncentrationerne reduceret til <1 μg/L svarende til den nye grænseværdi for drikkevand i Holland, uanset hvad den indledende As-koncentration og pH var. Dette arbejde demonstrerer metodens potentiale til at opnå meget lave As-niveauer, mens omkostninger og ressourceforbrug holdes nede. Dog er der brug for mere forskning for at forstå, hvordan denne metode klarer sig i grundvand med forskellige kemiske sammensætninger, før Fe EK kan implementeres i vandværker. I øvrigt er det nødvendigt at undersøge nye metoder til at håndtere det arsenholdige okkerslam, der genereres som biprodukt af vandrensningen, for at undgå uholdbare og ikke-bæredygtige praksisser for bortskaffelse af slam såsom deponering.

Referencer

1. Podgorski, J.; Berg, M., Global threat of arsenic in groundwater. Science 2020, 368, (6493), 845-850.
2. Ahmad, A.; van der Wens, P.; Baken, K.; de Waal, L.; Bhattacharya, P.; Stuyfzand, P., Arsenic reduction to <1microg/L in Dutch drinking water. Environ Int 2020, 134, 105253.
3. van Genuchten, C. M.; Addy, S. E. A.; Pena, J.; Gadgil, A. J., Removing arsenic from synthetic groundwater with iron electrocoagulation: An Fe and As K-edge EXAFS study. Environ Sci Technol 2012, 46, (2), 986-994.
4. Amrose, S. E.; Bandaru, S. R. S.; Delaire, C.; van Genuchten, C. M.; Dutta, A.; DebSarkar, A.; Orr, C.; Roy, J.; Das, A.; Gadgil, A. J., Electro-chemical arsenic remediation: Field trials in West Bengal. Science of the Total Environment 2014, 488-489, 539-546.
5. Bandaru, S. R. S.; Roy, A.; Gadgil, A. J.; van Genuchten, C. M., Long-term electrode behavior during treatment of arsenic contaminated groundwater by a pilot-scale iron electrocoagulation system. Water Res 2020, 175, 115668.
6. van Genuchten, C. M.; Behrends, T.; Kraal, P.; Stipp, S. L. S.; Dideriksen, K., Controls on the formation of Fe(II,III) (hydr)oxides by Fe(0) electrolysis. Electrochim Acta 2018, 286, 324-338.
7. van Genuchten, C. M.; Behrends, T.; Stipp, S. L. S.; Dideriksen, K., Achieving arsenic concentrations of <1mug/L by Fe(0) electrolysis: The exceptional performance of magnetite. Water Res 2020, 168, 115170.

Case van Genuchten (cvg@geus.dk) er forsker ved Afdeling for Geokemi ved De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS).