



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سیزدهم شماره‌ی ۵۰  
تابستان ۱۴۰۱، صفحات ۶۰-۳۹

## مقاله مروری

# مروری بر تکنیک‌های مختلف تصفیه پساب فلزات سنگین

سمانه خدادادی

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: Samaneh.Khodadadi@yahoo.com

محراب فلاحی سامبران\*

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: Mehrab.Fallahi@iau.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۴۰۱/۰۸/۳۰ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۹/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۷

## چکیده

امروزه آلودگی فلزات سنگین به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی تبدیل شده است. با توسعه سریع صنایعی مانند تاسیسات آبکاری فلزات، عملیات معدنی، صنایع کود، دباغ‌سازی، باتری‌سازی، صنایع کاغذسازی و آفت‌کش‌ها و غیره، پساب فلزات سنگین به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه به‌طور فزاینده‌ای در محیط‌زیست تخلیه می‌شود. بسیاری از فلزات سنگین سمی یا سرطان‌زا هستند. این فلزات سنگین سمی باید از پساب حذف شوند تا از مردم و محیط زیست محافظت شود. تصفیه فلزات سنگین به دلیل مقاومت و ماندگاری آنها در محیط از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فلزات سنگین سمی مورد توجه ویژه در تصفیه پساب صنعتی عبارتند از: روی، مس، نیکل، جیوه، کادمیوم، سرب و کروم. در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از پساب به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این مقاله به بررسی روش‌های فعلی که برای تصفیه پساب فلزات سنگین استفاده شده‌اند، می‌پردازد و این تکنیک‌ها را ارزیابی می‌کند. این فناوری‌ها عبارت‌اند از: رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی، انعقاد - لخته‌سازی، شناورسازی و روش‌های الکتروشیمیایی. از مقالات بررسی شده مشهود است که تبادل یون، جذب سطحی و فیلتراسیون غشایی مورد توجه بیشتری برای تصفیه پساب فلزات سنگین هستند.

**کلید واژه:** تصفیه پساب، فلزات سنگین، آلودگی، محیط زیست.

## مقدمه

فلزات سنگین عناصری هستند که دارای وزن اتمی بین ۶۳/۵ و ۲۰۰/۶ و وزن مخصوص بیش‌تر از ۵ هستند [۱]. با توسعه سریع صناعی مانند تاسیسات آبکاری فلزات، عملیات معدنی، صنایع کود، دباغ‌سازی، باتری‌سازی، صنایع کاغذسازی و آفت‌کش‌ها و غیره، پساب فلزات سنگین به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه به‌طور فزاینده‌ای در محیط‌زیست تخلیه می‌شود. برخلاف آلاینده‌های آلی، فلزات سنگین زیست تخریب پذیر نیستند و تمایل به تجمع در بدن موجودات زنده دارند و بسیاری از فلزات سنگین سمی یا سرطان‌زا هستند. فلزات سنگین سمی مورد توجه ویژه در تصفیه پساب صنعتی عبارتند از: روی، مس، نیکل، جیوه، کادمیوم، سرب و کروم.

روی یک عنصری است که مقدار خیلی کمی از آن برای سلامت انسان ضروری است. برای عملکردهای فیزیولوژیکی بافت زنده مهم است و بسیاری از فرآیندهای بیوشیمیایی را تنظیم می‌کند.

با این حال، مصرف بیش از حد روی باعث مشکلات جدی سلامتی مانند گرفتگی عضلات معده، تحریکات پوستی، استفراغ، تهوع و کم خونی می‌شود [۲]. مس در متابولیسم حیوانات نقش اساسی دارد.

اما مصرف بیش از حد مس باعث ایجاد نگرانی‌های سمیتی جدی مانند استفراغ، گرفتگی عضلات، تشنج، حتی مرگ می‌شود [۳].

نیکل بیش از حد غلظت بحرانی خود، ممکن است مشکلات جدی ریوی و کلیوی جدای از ناراحتی‌های گوارشی، فیبروز ریوی و درماتیت پوست ایجاد کند [۴] و مشخص شده است که نیکل سرطان‌زا برای انسان است.

جیوه یک سم عصبی است که می‌تواند به سیستم عصبی مرکزی آسیب برساند. غلظت بالای جیوه باعث اختلال در عملکرد ریوی و کلیه، درد قفسه سینه و تنگی نفس می‌شود [۵].

کادمیوم توسط آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده به عنوان یک سرطان‌زای احتمالی برای انسان طبقه‌بندی شده است. کادمیوم سلامت انسان را در معرض خطرات جدی قرار می‌دهد.

قرار گرفتن در معرض مزمن کادمیوم منجر به اختلال عملکرد کلیه و سطوح بالای مواجهه منجر به مرگ می‌شود. سرب می‌تواند باعث آسیب به سیستم عصبی مرکزی شود. سرب همچنین می‌تواند به کلیه، کبد و سیستم تولید مثل، فرآیندهای سلولی اساسی و عملکرد مغز آسیب برساند. علائم مسومیت عبارت‌اند از: کم خونی، بی‌خوابی، سردرد، سرگیجه، تحریک پذیری، ضعف عضلات، توهم و آسیب های کلیوی [۶]. کروم در محیط آبی عمدتاً در دو حالت Cr(III) و Cr(VI) وجود دارد.

به طور کلی، کروم (VI) سمی‌تر از کروم (III) است. کروم (VI) بر فیزیولوژی انسان تأثیر می‌گذارد، در زنجیره غذایی تجمع می‌یابد و باعث مشکلات شدید سلامتی از تحریک ساده پوست تا سرطان ریه می‌شود [۷].

در مواجهه با مقررات سخت‌گیرانه‌تر، امروزه فلزات سنگین آلاینده‌های اولویت‌دار زیست‌محیطی هستند و به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی تبدیل شده‌اند.

این فلزات سنگین سمی باید از پساب حذف شوند تا از مردم و محیط زیست محافظت شود. برخی از روش‌هایی که برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: رسوب شیمیایی، تبادل یون، جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی، فناوری‌های تصفیه الکتروشیمیایی و غیره. در این مقاله روش‌های موجود برای حذف یون‌های فلزات سنگین و همچنین مزیت‌ها و محدودیت‌های آن‌ها مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرند.

## تکنیک‌های تصفیه پساب فلزات سنگین

- رسوب دهی شیمیایی

رسوب دهی شیمیایی موثرترین و پرکاربردترین فرآیند در صنعت است [۸]. زیرا عملیات آن نسبتاً ساده و ارزان است. در فرآیندهای رسوب دهی، مواد شیمیایی با یون‌های فلزات

هیدروکسید است [۹]. حلالیت هیدروکسیدهای فلزی مختلف در محدوده pH ۸ الی ۱۱ به حداقل می‌رسد. هیدروکسیدهای فلزی را می‌توان با لخته‌سازی و ته نشینی حذف کرد. انواع هیدروکسیدها برای رسوب دهی فلزات از پساب استفاده شده است.

بر اساس هزینه کم و سهولت در حمل و نقل، آهک یک انتخاب ارجح برای رسوب دهی از نوع هیدروکسید در صنعت است [۱۰] (جدول ۱).

سنگین واکنش داده و رسوبات نامحلول تشکیل می‌دهند. رسوبات تشکیل شده را می‌توان با ته نشینی یا فیلتراسیون از آب جدا و در نهایت آب تصفیه شده تهیه کرد. فرآیندهای رسوب دهی شیمیایی مرسوم شامل رسوب هیدروکسید و رسوب سولفیدی است.

- رسوب دهی شیمیایی از نوع هیدروکسید  
پرکاربردترین روش رسوب دهی شیمیایی به دلیل سادگی نسبی، هزینه کم و سهولت کنترل pH، رسوب‌دهی از نوع

جدول ۱ - حذف فلزات سنگین با استفاده از رسوب دهی شیمیایی.

Species	Initial metal conc.	Precipitant	Optimum pH	Removal efficiency (%)
Zn <sup>2+</sup>	32 mg/L	CaO	9-10	99-99.3
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	100 mg/L	CaO	7-11	99.37-99.6
Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	0.018, 1.34, 2.3 mM	H <sub>2</sub> S	3.0	100, >94, >92
Cr <sup>3+</sup>	5363 mg/L	CaO and MgO	8.0	>99
Hg <sup>2+</sup>	65.6, 188 µg/L	1,3-benzenediamidoethanethiolate	4.7 and 6.4	>99.9
CuEDTA	25, 50, 100 mg/L	1,3,5-hexahydrotriazinedithiocarbamate	3.0	99.0, 99.3, 99.6

غلظت کروم، مس، سرب و روی در پساب‌ها را می‌توان از غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۰/۰۸، ۰/۰۳/۱۴، ۰/۰۴۵ میلی گرم در لیتر کاهش داد. در فرآیند رسوب دهی از نوع هیدروکسید، افزودن مواد منعقد کننده مانند آلوم (سولفات آلومینیوم یا زاج سفید)، نمک‌های آهن و پلیمرهای آلی می‌توانند حذف فلزات سنگین از پساب را افزایش دهند.

از انعقاد شیمیایی و رسوب توسط آهک برای تصفیه پساب- های مصنوعی متشکل از روی، کادمیوم، منگنز و منیزیم به ترتیب با غلظت‌های ۴۵۰، ۱۵۰، ۱۰۸۵ و ۳۱۵۴ میلی گرم در لیتر استفاده شده [۱۳] و مشخص شده است که pH بهینه بیش از ۹/۵ بوده و پساب تصفیه شده هم توانسته است استاندارد پساب وزارت صنعت را برآورده کند. علاوه بر این، اگر منعقد کننده اضافه شود، غلظت باقیمانده فلزات سنگین می‌تواند بیش تر کاهش یابد.

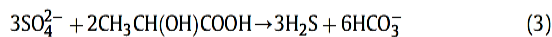
بر خلاف استفاده گسترده، رسوب دهی از نوع هیدروکسید برخی محدودیت‌هایی نیز دارد. اولاً، این روش حجم زیادی

فرآیند رسوب دهی از نوع هیدروکسید با استفاده از Ca(OH)<sub>2</sub> و NaOH در حذف یون‌های Cu(II) و Cr(VI) از پساب مورد ارزیابی قرار گرفته [۱۱] و کروم (VI) با استفاده از سولفات آهن به کروم (III) تبدیل شده است. حداکثر رسوب دهی کروم (III) در pH برابر با ۸/۷ با افزودن Ca(OH)<sub>2</sub> رخ داده و غلظت کرومات از ۳۰ میلی گرم در لیتر به ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است.

کوپر آمونیوم با هوادهی کاهش یافته و pH بهینه رسوب مس هم برای Ca(OH)<sub>2</sub> و هم برای NaOH حدود ۱۲ بوده است و همچنین غلظت مس از ۴۸/۵۱ به ۰/۶۹۴ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است.

برای افزایش رسوبدهی آهک، خاکستر بادی به عنوان ماده بذر و هسته زا استفاده شده است [۱۲]. تصفیه خاکستر بادی- آهک- کربناسیون، اندازه ذرات رسوب را افزایش داده و راندمان حذف فلزات سنگین را به طور قابل توجهی بهبود بخشیده است.

شرایط بی‌هوازی اکسید می‌کنند و سولفات‌ها را به سولفید هیدروژن تبدیل می‌کنند.



که در آن  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  نماد ترکیبات آلی ساده است. سولفید هیدروژن با فلزات محلول دو ظرفیتی واکنش می‌دهد و به سولفیدهای فلزی نامحلول تبدیل می‌شود (معادله ۲).

در پژوهشی [۱۵] یافته‌های جالبی گزارش شده است که در آن یک باکتری احیاکننده سولفات با بستر ثابت برای تنظیم تصفیه پساب حاوی روی استفاده شده و مشخص شده است که راکتور ظرفیت قابل توجهی در کاهش کامل سولفات‌ها برای غلظت‌های اولیه تا ۶۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر دارد و می‌تواند روی قابل حل را برای غلظت‌های اولیه تا ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر و کل کربن آلی تا غلظت‌های اولیه تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر حذف کند. امکان استفاده از باکتری‌های احیاکننده سولفات برای تصفیه زهکشی اسیدی معدن نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۶].

با این حال خطرات بالقوه در استفاده از فرآیند رسوب دهی از نوع سولفید وجود دارد. همانطور که می‌دانیم یون‌های فلزات سنگین و رسوب کننده‌های سولفیدی در شرایط اسیدی می‌توانند منجر به تکامل بخارات سمی  $\text{H}_2\text{S}$  شوند. لذا ضروری است که این فرآیند رسوب دهی در یک محیط خنثی یا بازی انجام شود.

علاوه بر این رسوب سولفید فلزی تمایل به تشکیل رسوبات کلوئیدی دارد که باعث ایجاد مشکلات جداسازی در فرآیندهای ته‌نشینی یا فیلتراسیون می‌شود.

- رسوب دهی شیمیایی همراه با روش‌های دیگر نشان داده شده است که رسوب دهی شیمیایی در ترکیب با روش‌های دیگر موفق‌تر است [۱۷]. رسوب دهی شیمیایی از نوع سولفید برای استفاده مجدد و بازیابی فلزات سنگین و سپس از نانو فیلتراسیون به عنوان مرحله دوم به کار گرفته شده

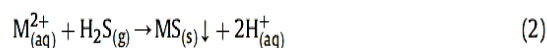
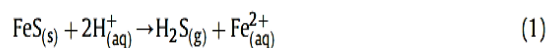
از لجن با چگالی نسبتاً کم تولید می‌کند که نیاز به آبگیری و دفع دارد [۱۴].

ثانیاً برخی از هیدروکسیدهای فلزی آمفوتریک هستند و فلزات مخلوط با استفاده از رسوب هیدروکسید مشکل ایجاد می‌کنند زیرا pH ایده آل برای یک فلز ممکن است فلز دیگری را دوباره به محلول تبدیل کند. ثالثاً، هنگامی که عوامل کمپلکس کننده که در پساب هستند از رسوب هیدروکسید فلز جلوگیری می‌کنند.

- رسوب دهی شیمیایی از نوع سولفید

رسوب دهی شیمیایی از نوع سولفید نیز یک فرآیند موثر برای تصفیه یون‌های فلزات سنگین سمی است. یکی از مزایای اصلی استفاده از سولفیدها این است که حلالیت رسوبات سولفید فلزی به طور چشمگیری کم‌تر از رسوبات هیدروکسیدی است و رسوبات سولفیدی آمفوتریک نیستند و از این رو فرآیند رسوب دهی سولفیدی می‌تواند به درجه بالایی از حذف فلز در محدوده pH وسیع در مقایسه با هیدروکسید دست یابد.

لجن‌های سولفید فلزی همچنین ویژگی‌های ضخیم شدن و آبگیری بهتری نسبت به لجن‌های هیدروکسید فلزی مربوطه نشان می‌دهند. پیریت و سولفید آهن سنتزی برای حذف یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  بررسی شده‌اند. مکانیسم حاکم بر فرآیندهای حذف فلز به عنوان رسوب دهی شیمیایی در pH پایین (کم‌تر از ۳) به دلیل تولید  $\text{H}_2\text{S}$  (معادله (۱) و (۲)) و جذب در pH بالا در محدوده ۳ الی ۶ تعیین شده است.



اخیراً فرآیند جدید رسوب‌دهی از نوع سولفید بر اساس باکتری‌های احیاکننده سولفات توسعه یافته است. باکتری‌های احیاکننده سولفات ترکیبات آلی ساده را تحت

اثر بخشی سه رسوب دهنده فلز سنگین که به طور گسترده و تجاری استفاده می‌شوند یعنی تری مرکاپتو تری آزین، پتاسیم/سدیم تیو کربنات و سدیم دی متیل دی تیو کاربامات مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۱]. از آنجایی که امروزه رسوب‌دهنده‌های تجاری فلزات سنگین یا فاقد محل‌های اتصال لازم هستند و یا خطرات زیست‌محیطی بسیار زیادی برای استفاده ایمن دارند، نیاز قطعی به سنتز و تهیه رسوب‌دهنده‌های جدید و موثرتر وجود دارد که نیازها را برآورده کنند.

یک ترکیب جدیدی بر پایه تیول، ۱،۳-بزن دی آمیدو اتان تیول دی آنیون طراحی و سنتز شده است [۲۲].

این دی آنیون می‌تواند به طور موثر جیوه را در محلول شیرابه و فلزات سنگین را از زهکشی اسیدی معدن رسوب دهد. رسوب‌دهنده‌های فلزات سنگین سوپرامولکولی از نوع دی تیو کاربامات در تصفیه فلزات سنگین پساب استفاده شده است [۲۳].

نتایج نشان داده که به طور موثر غلظت یون‌های فلزات سنگین در پساب کاهش یافته و به مقدار کم‌تر از ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر رسیده است. فرآیند زانتات نیز به عنوان روشی موثر برای حذف فلزات سنگین از آب آلوده نشان داده شده است [۲۴].

پتاسیم اتیل زانتات برای حذف مس از پساب استفاده شده و نتایج نشان داده که اتیل زانتات برای تصفیه پساب حاوی مس در محدوده وسیع غلظت مس (۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بسیار مناسب است.

یک کلاتور آلی فلز سنگین جدید- دی پروپیل دی تیوفسفات توسعه داده شده است [۲۵]. این کلاتور توانسته غلظت سرب، کادمیوم، مس و جیوه را در پساب به طور موثری حذف کند.

است. نتایج نشان داده که که رسوب دهی سولفیدی در کاهش محتوای فلزی موفقیت آمیز بوده و با نانوفیلتراسیون محلول‌هایی به دست آمده است که به طور مستقیم قابل استفاده مجدد در کارخانه هستند. از فرآیند الکتروفتون و رسوب شیمیایی برای تصفیه پساب صنعت رایون برای کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی (۲۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و  $Zn^{2+}$  (۳۲ میلی‌گرم در لیتر) استفاده شده است [۱۸].

نتایج نشان داده که تقریباً ۸۸ درصد اکسیژن خواهی شیمیایی آن با استفاده از روش الکتروفتون کاهش یافته و حذف روی (۹۹ الی ۹۹/۳ درصد) در محدوده pH ۹ الی ۱۰ با استفاده از رسوب آهک به دست آمده است.

برخی گزارش‌هایی نیز در مورد رسوب دهی شیمیایی در ترکیب با تصفیه‌های تبادل یونی وجود دارد. در پژوهشی [۱۹] گزارش شده است که از فرآیندهای تبادل یونی به صورت جداگانه و سپس ترکیب با رسوب دهی شیمیایی در حذف نیکل از جریان‌های پساب از حمام شستشو قطعات آلومینیومی استفاده و معلوم شده است که کاربرد انفرادی تبادل یونی منجر به حذف نیکل تا ۷۴/۸ درصد شده، در حالی که با استفاده از ترکیب فرآیندهای تبادل یونی و رسوب دهی ۹۴/۲ تا ۹۸/۳ درصد نیکل حذف شده است.

علاوه بر این، تصفیه آب اسیدی معدن با رسوب دهی فلزات سنگین با آهک و سولفیدها و به دنبال آن تبادل یون نیز گزارش شده است [۲۰].

- رسوب دهی از طریق عامل کلاته کننده<sup>۱</sup>

همانطور که مشخص است، فرآیند رسوب دهی شیمیایی معمولی دارای محدودیت‌های زیادی است و رعایت مقررات زیست محیطی سختگیرانه با استفاده از فرآیندهای رسوب دهی مرسوم برای تصفیه پساب‌های فلزی سنگین به ویژه حاوی عوامل کئوردیناسیونی بسیار دشوار است.

به عنوان یک جایگزین، بسیاری از شرکت‌ها از رسوب دهنده‌های کلاته کننده برای رسوب دهی فلزات سنگین از سیستم‌های آبی استفاده می‌کنند.

<sup>۱</sup> Precipitation chelating agent

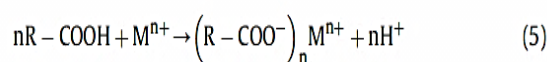
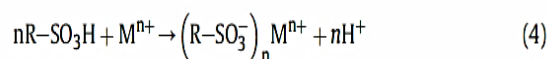
## تبادل یونی

فرآیندهای تبادل یونی به دلیل مزایای فراوانی که دارند، مانند ظرفیت تصفیه بالا، راندمان حذف بالا و سینتیک سریع، به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از پساب استفاده شده است [۲۶].

رزین تبادل یونی اعم از رزین مصنوعی یا طبیعی، توانایی ویژه‌ای برای تبادل کاتیون‌های خود با فلزات در پساب دارد. در میان مواد مورد استفاده در فرآیندهای تبادل یونی، رزین‌های مصنوعی معمولاً ترجیح داده می‌شوند زیرا برای حذف فلزات سنگین از محلول مؤثرتر هستند [۲۷].

رایج‌ترین مبدل‌های کاتیونی رزین‌های اسیدی قوی با گروه‌های اسید سولفونیک ( $-SO_3H$ ) و رزین‌های ضعیف اسیدی با گروه‌های اسید کربوکسیلیک ( $-COOH$ ) هستند. یون‌های هیدروژن در گروه سولفونیک یا گروه کربوکسیلیک رزین می‌توانند به عنوان یون‌های قابل تعویض با کاتیون‌های فلزی عمل کنند.

زمانی که محلول حاوی فلزات سنگین از ستون کاتیون‌ها عبور می‌کند، یون‌های فلزی با یون‌های هیدروژن روی رزین با فرآیند تبادل یونی زیر مبادله می‌شوند:



جذب یون‌های فلزات سنگین توسط رزین‌های تبادل یونی بیش‌تر تحت تأثیر متغیرهای خاصی مانند pH، دما، غلظت اولیه فلز و زمان تماس قرار می‌گیرد [۲۸]. بار یونی همچنین نقش مهمی در فرآیند تبادل یون ایفا می‌کند. تأثیر بار یونی بر حذف  $Ce^{4+}$ ،  $Fe^{3+}$  و  $Pb^{2+}$  از سیستم‌های آبی توسط رزین تبادل کاتیونی بررسی [۲۹] و مشخص شده است که توالی جذب یون‌های فلزی را می‌توان به صورت  $Ce^{4+} > Fe^{3+} > Pb^{2+}$  ارائه کرد.

نتایج مشابهی نیز برای یون‌های  $Co^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$  و  $Cr^{3+}$  بر روی یک رزین تبادل کاتیونی به دست آمده است [۲۶]. علاوه بر رزین‌های سنتزی، زئولیت‌های طبیعی نیز به عنوان مواد معدنی سیلیکاتی به دلیل قیمت پایین و فراوانی برای حذف فلزات از محلول‌های آبی به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پژوهشگران زیادی نشان داده‌اند که زئولیت‌ها از ظرفیت تبادل کاتیونی خوبی برای فلزات سنگین در شرایط آزمایشی مختلف برخوردار هستند [۳۰-۳۲]. کلینوپتیلولیت<sup>۲</sup> یکی از متداول‌ترین زئولیت‌های طبیعی است که به دلیل انتخاب پذیری برای فلزات سنگین مورد توجه ویژه و گسترده قرار گرفته است. جدول ۲ کارایی کلینوپتیلولیت در حذف یون‌های فلزات سنگین را نشان می‌دهد.

اخیراً، برخی از محققان گزارش کرده‌اند که سطح کلینوپتیلولیت بارگیری شده با گونه‌های اکسید آهن آمورف، ظرفیت تبادل کلینوپتیلولیت را به میزان قابل توجهی بهبود می‌بخشد. در گزارش مذکور از سیستم کلینوپتیلولیت - آهن برای حذف همزمان مس، منگنز و روی از آب آشامیدنی استفاده شده [۳۳-۳۴] و مشخص شده است که این سیستم ظرفیت جذب فلز بسیار بالایی دارد و در اکثر موارد نمونه‌های آب تصفیه‌شده برای مصارف انسانی یا کشاورزی مناسب گزارش شده‌اند.

اگرچه گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از زئولیت‌ها و مونت موریلونیت‌ها به عنوان رزین تبادل یونی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد، در حال حاضر در مقایسه با رزین‌های مصنوعی دارای محدودیتی هم هستند. کاربرد زئولیت‌ها در بیش‌تر موارد محدود به مقیاس آزمایشگاهی است و برای کاربرد زئولیت‌ها در مقیاس صنعتی به کار پژوهشی و تحقیق بیش‌تری نیاز است.

### - جذب

جذب سطحی در حال حاضر به عنوان یک روش موثر و اقتصادی برای تصفیه پساب فلزات سنگین شناخته شده است. فرآیند جذب از انعطاف پذیری بالا در طراحی و بهره‌برداری

<sup>2</sup> Clinoptilolite

برخوردار است و در بسیاری از موارد پساب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند. علاوه بر این، از آنجا که جذب گاهی اوقات برگشت پذیر است، جاذب‌ها را می‌توان با فرآیند دفع مناسب بازسازی کرد.

جدول ۲- جذب انتخابی فلزات سنگین با استفاده از رزین تبادل یونی کلینوپتیلولیت

Species	Operation styles	Initial metal conc. (mg/L)	Optimum pH	Adsorption capacity (meq/g)	Removal efficiency (%)	Clinoptilolite (g/L)
Pb <sup>2+</sup>	Fixed-bed and batch operation	2072	4.0	0.21-1	NA	20-40
Pb <sup>2+</sup>	Batch experiments	1036	4.0	NA	55	20
Ni <sup>2+</sup>	Fluidized bed process	2900	NA	0.5-1.77	NA	50
Ni <sup>2+</sup>	Batch experiments	25	7.0	0.11	93.6	15
Zn <sup>2+</sup>	Batch experiments	65.4-654	5.0	2.237 ± 0.15	100	25
Pb <sup>2+</sup>	Batch experiments	162.65-400	4.0	1.361, 1.372	NA	0.52-4.17

NA: not available.

[۴۱]. از کربن فعال بدست آمده از پوست درخت اکالیپتوس برای جذب اجزای دوتایی Cu<sup>2+</sup> و Pb<sup>2+</sup> استفاده شده است. حداکثر ظرفیت جذب برای Cu<sup>2+</sup> و Pb<sup>2+</sup> به ترتیب ۰/۴۵ و ۵۳ میلی مول بر گرم گزارش شده است. همچنین ثابت شده است که مکانیسم اصلی جذب هر دو فلز سنگین جذب بوده است [۴۲].

بستر طیور برای تولید کربن فعال برای تصفیه آب آلوده به فلزات سنگین نیز امتحان و آزمایش شده [۴۳] و نشان داده شده است که کربن فعال تهیه شده بر پایه بستر طیور میل جذبی و ظرفیتش برای جذب فلزات سنگین به میزان قابل توجهی بیش تر از کربن فعال تجاری به دست آمده از پوسته نارگیل و زغال سنگ قیری است.

- جاذب‌های نانولوله‌های کربنی<sup>۴</sup> (CNTs)  
نانولوله‌های کربنی که در سال ۱۹۹۱ کشف شدند [۴۹]، به دلیل خواص و کاربردهای عالی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. نانولوله‌های کربنی به عنوان جاذب‌های نسبتاً جدید پتانسیل بزرگ خود را در جذب یون‌های فلزات سنگین از جمله سرب [۴۴-۴۵]، کادمیوم [۴۶]، کروم [۴۷]، مس [۴۸] و نیکل [۴۹] از پساب نشان داده‌اند.

- جاذب‌های کربن فعال<sup>۳</sup> (AC)

جاذب‌های کربن فعال به طور گسترده در حذف آلاینده‌های فلزات سنگین استفاده می‌شود. سودمندی آن عمدتاً از حجم-های زیاد منافذ کوچک و بزرگ آن و مساحت بالای سطحی ناشی می‌شود.

تعداد زیادی از محققان در حال مطالعه استفاده از کربن فعال برای حذف فلزات سنگین هستند [۳۶-۳۵]. امروزه کاهش منابع کربن فعال تجاری بر پایه زغال سنگ منجر به افزایش قیمت این نوع جاذب‌ها شده است. برای پیشرفت در جذب فلزات سنگین به کربن فعال بدون هزینه کاهش در جذب آلاینده‌ها، افزودنی‌ها و کامپوزیت کربن فعال می‌توانند یک گزینه باشند.

افزودنی‌های آلژینات [۳۷]، اسید تانیک [۳۸]، منیزیم [۳۹]، سورفکتانت‌ها [۴۰] و کامپوزیت کربن فعال می‌توانند جاذب‌های موثری برای فلزات سنگین باشند.

جستجوی جایگزین برای کربن فعال از منابع فراوان و ارزان به عنوان یک نگرانی مطرح است. تبدیل مواد کربن دار به کربن فعال برای پاکسازی فلزات سنگین گزارش شده است. در پژوهشی مواد زائد برای تهیه کربن فعال بررسی شده است

<sup>4</sup> Carbon nanotubes (CNTs)

<sup>3</sup> Activated carbon

نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی کاندیدهای امیدوارکننده‌ای برای جذب فلزات سنگین هستند (جدول ۳).

جدول ۳- حداکثر ظرفیت جذب یون‌های فلزی در نانولوله‌های کربن

CNTs	Heavy metal	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Conditions
Acidified MWCNTs	Pb <sup>2+</sup>	85	[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>initial</sub> = 50 mg/L with 6 h acidified MWCNTs
MWCNTs/iron oxide	Ni <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> : 9.18 Sr <sup>2+</sup> : NA	[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>initial</sub> = 6.0 mg/L, m/V = 0.75 g/L
CNTs	Pb <sup>2+</sup>	102.04	pH 5, 40 mg/L of CNTs, contact time 80 min, agitation speed 50 r/min
Oxidized MWCNTs	Cd <sup>2+</sup>	25.7	Ultrasonically 45 min at 45 °C
Oxidized MWCNTs	Cr(VI)	4.262	m/V = 1.0 g/L, T = 20 ± 2 °C, pH = 2.05, contact time = 165 h
CNTs immobilized by calcium alginate	Cu <sup>2+</sup>	67.9	Dose of adsorbents 0.05 g, pH = 5.0, T = 25 °C
MWCNTs/oxidized CNTs	Ni <sup>2+</sup>	MWCNTs: 18.08, Oxidized CNTs: 49.26	m/V = 0.2 g/L, pH 6

NA: not available.

نانولوله‌های کربنی چند جداره غیر عامل دار بالاترین قابلیت جذب را تا ۹۸ درصد از محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰۰ قسمت در میلیارد از خود نشان داده است.

هر دو نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل دار و غیر عامل دار عملکرد و قابلیت جذب برتری نسبت به کربن فعال نشان داده‌اند.

استفاده گسترده از نانولوله‌های کربنی که در نهایت به محیط آبی تخلیه می‌شوند، خطراتی را برای انسان به همراه خواهد داشت. برای حل این مشکل، یک جاذب سازگار با محیط زیست، نانولوله‌های کربنی چند جداره تثبیت شده توسط آلژینات کلسیم تهیه و برای حذف مس مورد آزمایش قرار گرفته است [۴۸].

#### - جاذب‌های ارزان قیمت

تاکنون کربن فعال پر مصرف ترین جاذب بوده است، با این وجود نسبتاً گران است. جستجو برای جاذب‌های ارزان قیمت و در دسترس برای حذف یون‌های فلزات سنگین تبدیل به یک موضوع مهم تحقیقاتی شده است.

تا به امروز هزاران مطالعه در مورد استفاده از جاذب‌های کم هزینه منتشر شده است.

پسماندهای کشاورزی، محصولات جانبی صنعتی و ضایعات و مواد طبیعی به عنوان جاذب برای تصفیه فلزات سنگین از پساب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

نانولوله‌های کربنی به دو نوع تقسیم می‌شوند: نانولوله‌های کربنی تک جداره و نانولوله‌های کربنی چند جداره [۵۰]. مکانیسم‌هایی که توسط آن یون‌های فلزی بر روی نانولوله‌های کربنی جذب می‌شوند بسیار پیچیده هستند و به نظر می‌رسد که به جذب الکترواستاتیکی، جذب - رسوب و برهمکنش شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی سطحی نانولوله‌های کربنی نسبت داده می‌شوند [۵۱].

ظرفیت جذب نانولوله‌های کربنی بسیار کم هستند اما پس از اکسید شدن توسط محلول‌های HNO<sub>3</sub> و NaClO و KMnO<sub>4</sub> به طور قابل توجهی افزایش می‌یابند.

جذب سرب (II) با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره اسیدی شده بررسی و گزارش شده [۴۵] که گروه‌های عاملی اکسیژن دار روی نانولوله‌های کربنی چند جداره نقش مهمی در جذب سرب (II) برای تشکیل جذب کمپلکس شیمیایی دارند که ۷۵/۳ درصد از کل ظرفیت جذب سرب (II) را تشکیل می‌دهند.

قابلیت‌های جذب سه جاذب، یعنی کربن فعال، نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل دار شده و نانولوله‌های کربنی چند جداره غیر عامل دار برای حذف کروم در غلظت‌های بسیار کم (قسمت در میلیارد) بررسی شده است [۴۷].



حذف آلاینده‌های فلزات سنگین مورد تأیید قرار گرفته است. مهمترین مزیت‌های جذب زیستی اثربخشی بالای آن در کاهش یون‌های فلزات سنگین و استفاده از جاذب‌های زیستی ارزان قیمت است.

فرآیندهای جذب زیستی به ویژه برای تصفیه پساب رقیق فلزات سنگین مناسب هستند. جاذب‌های زیستی معمولی را می‌توان از سه منبع استخراج کرد [۵۸]: (۱) زیست توده غیر زنده مانند پوست، لیگنین، میگو، کریل، ماهی مرکب، پوسته خرچنگ و غیره، (۲) زیست توده جلبکی و (۳) زیست توده میکروبی، مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و مخمرها.

اشکال مختلف مواد گیاهی ارزان قیمت و غیر زنده مانند پوست سیب زمینی [۵۹]، خاک اره [۶۰]، پوسته نخود سیاه [۶۱]، پوسته تخم مرغ [۶۲]، پوسته قهوه [۶۳]، ژل‌های پکتین چغندر قند [۶۴]، پوست مرکبات [۶۵] و غیره، به طور گسترده به عنوان جاذب زیستی بالقوه برای فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

جلبک‌ها، یک زیست توده طبیعی تجدیدپذیر که در همه جای مناطق ساحلی جهان به وفور یافت می‌شوند، توجه بسیاری از محققان را به عنوان موجوداتی که باید آزمایش و به عنوان جاذب‌های جدید برای جذب یون‌های فلزی استفاده شوند، به خود جلب کرده است.

چندین مزیت استفاده از جلبک به عنوان جاذب زیستی شامل در دسترس بودن، هزینه کم، ظرفیت جذب فلز بالا و کیفیت نسبتاً منظم آن است [۶۶]. تعداد زیادی کار تحقیقاتی در مورد جذب بیولوژیکی فلزات با استفاده از زیست توده جلبکی وجود دارد.

نمونه‌هایی از گزارش‌های اخیر شامل جذب زیستی  $Cu^{2+}$  و  $Zn^{2+}$  با استفاده از جلبک سبز دریایی خشک شده *Chaetomorpha linum* [۶۷]، جذب زیستی  $Cu^{2+}$ ،  $PZ^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  با استفاده از جلبک سبز دریایی خشک شده *Caulerpa lentillifera* [۶۸]، جذب بیولوژیکی کروم از پساب با استفاده از جلبک سبز *Ulva lactuca* [۶۹] و

بررسی‌های متعددی در دسترس است که در مورد استفاده از جاذب‌های کم هزینه برای تصفیه پساب فلزات سنگین بحث می‌کنند. در پژوهشی جذب چند فلز سنگین روی کائولینیت و مونت‌موریلونیت طبیعی و اصلاح شده بررسی شده است [۵۲]. مواد ضایعات کشاورزی نیز به عنوان جاذب بالقوه برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی در پژوهش دیگری بررسی شده است [۵۳].

دانشمندان دیگری حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب را توسط جاذب‌های ضایعات گیاهی اصلاح شده شیمیایی بررسی کرده‌اند [۵۴]. استفاده از جاذب‌های کم هزینه برای جذب فلزات سنگین از آب آلوده نیز در این پژوهش [۵۵] بررسی شده است.

محققان محصولات جانبی صنعتی مانند لیگنین، دیاتومه، کلینو - پروتیت، لیگنیت، پوسته‌های آراگونیت، زئولیت - های طبیعی، خاک رس، کائولینیت و ذغال سنگ نارس و غیره را بررسی کرده‌اند.

خاک رس کائولینیت تهیه شده از شهری در چین برای حذف یون‌های فلزات سنگین  $Pb(II)$ ،  $Cd(II)$ ،  $Ni(II)$  و  $Cu(II)$  از پساب بررسی [۵۶] و نشان داده شده است که جذب سریع انجام می‌شود و حداکثر جذب در ۳۰ دقیقه مشاهده می‌شود.

خاک رس کائولینیت نیز برای حذف یون‌های فلزی از پساب واقعی حاوی سرب (II) استفاده شده که غلظت آن از ۱۶۰ میلی گرم در لیتر به ۸ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است. حذف روی و مس از محلول‌های آبی با استفاده از رسوبات آب نمک، خاک اره و مخلوط هر دو ماده گزارش شده است [۵۷].

حداکثر ظرفیت جذب به ترتیب ۴/۸۵، ۲/۵۸ و ۵/۵۹ برای روی و ۴/۶۹، ۲/۳۱، ۴/۳۳ میلی گرم بر برای مس با استفاده از نسبت ۱ به ۴۰ جاذب به محلول بدست آمده است.

- جاذب‌های زیستی

جذب زیستی فلزات سنگین از محلول‌های آبی یک فرآیند نسبتاً جدیدی است که فرآیندی بسیار امیدوارکننده در

### - فیلتراسیون غشایی

فن آوری‌های فیلتراسیون غشایی با انواع مختلف غشاها به دلیل راندمان بالا، کارکرد آسان و صرفه‌جویی در فضا، نوید بخش حذف فلزات سنگین هستند. فرآیندهای غشایی مورد استفاده برای حذف فلزات از پساب عبارتند از: اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و الکترودیالیز.

### اولترافیلتراسیون<sup>۵</sup> (UF)

اولترافیلتراسیون یک تکنیک غشایی است که در فشارهای غشایی پایین برای حذف مواد محلول و کلونیدی کار می‌کند. از آنجایی که اندازه منافذ غشاها UF بزرگ‌تر از یون‌های فلزی محلول به شکل یون‌های هیدراته یا کمپلکس‌هایی با وزن مولکولی کم است، این یون‌ها به راحتی از غشاها عبور می‌کنند.

برای به دست آوردن راندمان حذف بالای یون‌های فلزی، اولترافیلتراسیون تقویت شده مایسلی (MEUF) و فیلتراسیون ارتقاء یافته پلیمری (PEUF)<sup>۷</sup> پیشنهاد شده است. MEUF برای اولین بار در دهه ۱۹۸۰ برای حذف ترکیبات آلی محلول و فلزات چند ظرفیتی از جریان‌های آبی معرفی شد [۸۴].

ثابت شده است که MEUF یک تکنیک جداسازی موثر برای حذف یون‌های فلزی از پساب است (جدول ۴). این روش جداسازی بر اساس افزودن سورفکتانت‌ها به پساب است.

هنگامی که غلظت سورفکتانت‌ها در محلول‌های آبی فراتر از غلظت مایسل بحرانی<sup>۸</sup> (CMC) باشد، مولکول‌های سورفکتانت در مایسل‌هایی تجمع می‌یابند که می‌توانند یون‌های فلزی را برای تشکیل ساختارهای بزرگ سورفکتانت - فلز متصل کنند.

جذب بیولوژیکی سرب (II) از پساب توسط جلبک سبز *Cladophora fascicularis* [۷۰] می‌باشد.

در تحقیقی جذب بیولوژیکی  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  توسط جلبک سبز دریایی خشک شده *C. linum* مورد بررسی قرار گرفته است [۶۷]. در اندازه ذرات بهینه (۱۰۰ الی ۳۱۵ میلی‌متر)، دوز جذب زیستی (۲۰ گرم در لیتر) و pH محلول اولیه ۵، جلبک خشک حداکثر مقادیر جذب  $Zn^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  را به ترتیب ۱/۴۶ و ۱/۹۷ میلی مول بر گرم تولید کرده است.

نشان داده شد است که حذف میکروبی یون‌های فلزی از پساب روشی بسیار مؤثر است. جذب بیولوژیکی محلول‌های آبی فلزات سنگین توسط باکتری‌ها شامل *Bacillus cereus* [۷۱]، *Escherichia coli* [۷۲-۷۳]، *Pseudomonas aeruginosa* [۷۴-۷۵] و غیره گزارش شده‌اند.

قارچ‌ها و مخمرها به راحتی رشد و به طور پربازده زیست توده تولید می‌کنند و در عین حال می‌توانند از نظر ژنتیکی و مورفولوژیکی دستکاری شوند.

جاذب‌های زیستی قارچی عبارتند از:

*Rhizopus arrhizus* [۷۶-۷۷]، *Aspergillus niger* [۷۸-۷۹]، *Saccharomyces cerevisiae* [۸۰-۸۱]، *Lentinus edodes* [۸۲] و غیره. تعدادی گزارش در مورد حذف فلزات سنگین با استفاده از زیست توده *Rhizopus* وجود دارد [۸۳]. حذف یون مس با استفاده از زیست توده *Rhizopus oryzae* اصلاح شده با NaOH در یک راکتور بیچ انجام شده است.

حداکثر ظرفیت بارگذاری مس زیست توده زنده و اصلاح شده به ترتیب ۱۹/۴ و ۴۳/۷ میلی‌گرم بر گرم بوده است. جاذب‌های زیستی از ویژگی‌های منابع وسیع، کم هزینه و جذب سریع برخوردارند. متأسفانه، این تحقیقات هنوز در مرحله نظری و تجربی هستند. علاوه بر این، جداسازی جاذب‌های زیستی پس از جذب مشکل خواهد بود.

<sup>5</sup> Ultrafiltration (UF)

<sup>6</sup> Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF)

<sup>7</sup> Polymer enhanced ultrafiltration (PEUF)

<sup>8</sup> Critical micelle concentration (CMC)

از MEUF برای حذف  $Zn^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$  و SDS از پساب مصنوعی با استفاده از دو سورفکتانت آنیونی SDS و آلکیل بنزن سولفونات خطی (LAS) در یک سیستم غشایی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است [۸۵].

نسبت غلظت مولار سورفکتانت به فلز در تمام آزمایش‌ها بالاتر از ۵ بوده است. هنگامی که غلظت اولیه SDS کم‌تر از CMC بوده، به جز برای  $Ni^{2+}$ ، احتباس فلز به طور غیر منتظره بالاتر از ۹۰٪ به دست آمده است.

علاوه بر این، نشان داده شده که حذف کامل یون‌های فلزی، به جز  $Ni^{2+}$ ، در غلظت زیر CMC نیز قابل دستیابی است.

مایسل‌های حاوی یون‌های فلزی را می‌توان توسط یک غشای UF با اندازه منافذ کوچک‌تر از اندازه‌های مایسل حفظ کرد، در حالی که گونه‌های به دام نیافتاده به آسانی از غشاء UF عبور می‌کنند.

برای به دست آوردن بالاترین جداسازی، سورفکتانت‌های با بار الکتریکی مخالف با یون‌هایی که باید حذف شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرند. سدیم دودسیل سولفات<sup>۹</sup> (SDS)، یک سورفکتانت آنیونی، اغلب برای حذف موثر یون‌های فلزات سنگین در MEUF انتخاب می‌شود. راندمان حذف فلز توسط MEUF به ویژگی‌ها و غلظت فلزات و سورفکتانت‌ها، pH محلول، قدرت یونی و پارامترهای مربوط به عملکرد غشاء بستگی دارد.

حذف روی از پساب مصنوعی توسط MEUF با استفاده از SDS بررسی و مشخص شده است که وقتی نسبت مولی سورفکتانت به فلز بالاتر از ۵ باشد، ضرایب دفع تا ۹۹ درصد به دست می‌آید [۸۴].

جدول ۴ - حذف فلزات سنگین توسط MEUF و PEUF

UF type	Membrane	Surfactant/complexing agent	Heavy metal	Initial conc.	Optimum pH	Removal efficiency (%)
MEUF	Ceramic	Dodecylbenzenesulfonic acid, dodecylamine	$Pb^{2+}$ , $AsO_4$	4.4–7.6 mg/L	7.47	Pb: >99%, As: 19%
MEUF	Polysulfone	SDS	$Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$	50 mg/L	NA	92–98
MEUF	Amicon regenerated cellulose	SDS	$Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$	0.5 mM	NA	99
MEUF	Polycarbonate	Sodium lauryl ether sulfate	$Ni^{2+}$	0.2 mM	7	98.6
PEUF	Polyethersulfone	PEI	$Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$	50 mg/L	pH > 6.0, pH > 8.0	94, 100
PEUF	Polyethersulfone	Carboxy methyl cellulose	$Cu^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Ni^{2+}$	10 mg/L	7.0	97.6, 99.5, 99.1
PEUF	AMICON 8400	Sodium polyacrylate, PEI	Cr(III), Cr(VI)	5, 50 mg/L	6–7, 5–6	82–100
PEUF	Ceramic	Poly(acrylic acid) sodium	$Cu^{2+}$	160 mg/L	5.5	99.5
PEUF	Polysulfone	Poly(ammonium acrylate)	Cd(II)	112.4 mg/L	6.32	99

NA: not available.

کیلاسیون و سپس UF و اسیدی شدن و سپس UF برای جداسازی  $Cd^{2+}$  یا  $Zn^{2+}$  از مایسل‌های SDS در محلول شیبه سازی شده MEUF و استفاده مجدد از SDS آزمایش شده است [۸۶].

مواد عبور داده نشده شامل محلول غلیظ سورفکتانت‌ها و فلزات سنگین است که توسط غشاء جدا می‌شود.

از آنجایی که سورفکتانت ممکن است بخش بزرگی از هزینه‌های عملیاتی را به خود اختصاص دهد، بازیابی و استفاده مجدد از سورفکتانت تا حد امکان به لحاظ اقتصادی ضروری است و اگر سورفکتانت و فلزات سنگین دفع نشوند باعث آلودگی ثانویه می‌شوند.

<sup>1</sup> Linear alkylbenzene sulfonate (LAS)

<sup>9</sup> Sodium dodecyl sulfate (SDS)

آزمایشات اولیه نشان داد که شرایط شیمیایی بهینه برای کمپلکس مس (II) و نیکل (II) توسط پلی اتیلن ایمین به ترتیب pH بزرگ‌تر از ۶ و نسبت وزن پلیمر به فلز به ترتیب ۳ و ۶ بوده است. گونه‌های کروم از محلول‌های رقیق آبی با استفاده از فرآیند PEUF توسط سه پلیمر محلول در آب، یعنی کیتوزان، پلی اتیلن ایمین و پکتین بررسی شده است [۸۸].

درصدهای بالا نزدیک به ۱۰۰ درصد برای کروم (III) در pH بالاتر از ۷ برای سه پلیمر آزمایش شده به دست آمده است.

مزایای PEUF شامل بازده حذف بالا، انتخاب پذیری اتصال و کنساتره‌های فلزی بسیار غلیظ برای استفاده مجدد و غیره می‌باشد. انتشارات زیادی در این موضوع وجود دارد، اما هنوز در صنعت خیلی گسترده نشده است.

#### اسمز معکوس (RO)

فرآیند اسمز معکوس از یک غشای نیمه تراوا استفاده می‌کند که به مایعی که در حال تصفیه است اجازه می‌دهد از آن عبور کند و در عین حال آلاینده‌ها را دفع کند. RO یکی از تکنیک‌های است که قادر به حذف طیف وسیعی از گونه‌های محلول از آب است. این تکنیک بیش از ۲۰ درصد از ظرفیت نمک‌زدایی جهان را به خود اختصاص می‌دهد [۹۱].

RO به عنوان یک گزینه برای تصفیه پساب در مهندسی شیمی و محیط زیست از محبوبیت فزاینده‌ای برخوردار است. استفاده از سیستم‌های مناسب RO برای حذف فلزات سنگین در جدول ۵ آورده شده است اما این فناوری هم هنوز به طور گسترده در این زمینه مورد استفاده قرار نگرفته است.

در روش استفاده از عوامل کیلات کننده، اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک اسید<sup>۱</sup> (EDTA) در pH برابر با ۴/۴ بهترین گزینه برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین (۹۰/۱) درصد برای  $Cd^{2+}$  و ۸۷/۱ درصد برای  $Zn^{2+}$  و بازیابی SDS (۶۵/۵) درصد برای  $Cd^{2+}$  و ۶۸/۵ درصد برای  $Zn^{2+}$  گزارش شده است.

PEUF نیز به عنوان یک روش عملی برای جداسازی انواع زیادی از یون‌های فلزی از جریان‌های آبی پیشنهاد شده است (جدول ۴).

PEUF از پلیمرهای محلول در آب برای کمپلکس کردن یون‌های فلزی و تشکیل یک ماکرومولکول با وزن مولکولی بالاتری نسبت به وزن مولکولی غشاء استفاده می‌کند.

ماکرومولکول زمانی که از طریق غشای UF پمپ می‌شود، از آن عبور نمی‌کند. پس از آن، مواد عبور داده نشده را می‌توان به منظور بازیابی یون‌های فلزی و استفاده مجدد از عامل پلیمری تصفیه کرد.

نگرانی اصلی مطالعات قبلی PEUF یافتن پلیمرهای مناسب برای دستیابی به کمپلکس شدن با یون‌های فلزی بود. عوامل کمپلکس کننده مانند اسید پلی اکریلیک [۸۷]، پلی اتیلن ایمین [۸۹-۸۸]، دی اتیل آمینو اتیل سلولز [۹۰] و غیره، برای دستیابی به جداسازی و بازیابی انتخابی فلزات سنگین با نیازهای انرژی پایین ثابت شده است.

پارامترهای اصلی موثر بر PEUF فلز و پلیمر، نسبت فلز به پلیمر، pH و وجود فلزات دیگر در محلول است.

از پلی اتیلن ایمین به عنوان یک پلیمر برای مطالعه فرآیند اولترافیلتراسیون - کمپلکس سازی در حذف انتخابی Cu(II) از Ni(II) موجود در محیط‌های آبی استفاده شده است [۸۹].

<sup>1</sup> Reverse osmosis (RO)

<sup>1</sup> Ethylenediaminetetraacetic acid<sup>1</sup>(EDTA)

جدول ۵ - فهرستی از چند نمونه انتخابی از حذف فلزات سنگین توسط RO، NF و RO + NF

Membrane	Heavy metal	Initial metal Conc.	Removal efficiency (%)	Conditions
RO	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	500 mg/L	99.5	Operation pressure 5 atm
RO	Cu <sup>2+</sup>	20–100 mg/L	70–95	Low pressure reverse osmosis combined with electrowinning
RO	As	<500 µg/L	As(V) 91–99, As(III) 20–55	NA
RO	Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> : 44–169 Zn <sup>2+</sup> : 64–170 mg/L	99.3 98.9	Operational pressure 1100 kPa
NF	Cu <sup>2+</sup>	10 mM	47–66	Transmembrane pressure (1–3 bar)
NF	Cr(VI)	NA	99.5	Surfactants enhanced NF
NF	Cu <sup>2+</sup>	0.47 M	96–98	Flat-heet NF membranes at 20 bar
RO + NF	Cu <sup>2+</sup>	2 g/L	>95	Operating pressures 35 bar
RO + NF	Cu <sup>2+</sup>	15 mg/L	95–99	Combination of flotation and membrane filtration, 3.8 bar

NA: not available.

دارد. در سال‌های اخیر، در حذف یون‌های فلزات سنگین با استفاده از غشای NF تلاش زیادی شده است. از غشای NF ساخته شده از کامپوزیت پلی آمید لایه نازک برای جداسازی یون‌های نیکل از پساب آبی استفاده شده است [۹۴].

حداکثر دفع و جداسازی مشاهده شده نیکل برای غلظت اولیه تغذیه ۵ و ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۹۸ و ۹۲ درصد بوده است. همچنین قابلیت جداسازی فلزات سنگین دوتایی (کادمیم و نیکل) توسط غشای NF تجاری از محلول‌های آبی آزمایش و مشاهده شده است که حداکثر دفع و جداسازی یون‌های نیکل و کادمیم به ترتیب ۹۸/۹۴ و ۸۲/۶۹ درصد برای غلظت اولیه خوراک ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمده است [۱۰۱]. گزارش‌های زیادی در مورد حذف فلز سنگین توسط غشاهای RO و NF وجود دارد. در پژوهشی از NF و RO برای بازیابی مس از پساب فرآیند استفاده شده است [۹۷]. عملکرد غشاهای مختلف NF و RO در تصفیه پساب فلزی سمی از صنعت متالورژی مطالعه [۱۰۲] و گزارش شده است که آب حاصل از نمک‌زدایی توسط NF و RO دارای استانداردهای استفاده مجدد را برآورده می‌کند، اما NF برای عملیات صنعتی در مقیاس بزرگ مناسب تر است.

بازیابی نقره از پساب معدن با استفاده از NF یا RO مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰۳]. بازیابی نقره با سیانیداسیون

یون‌های Cu<sup>2+</sup> و Ni<sup>2+</sup> با موفقیت توسط فرآیند RO حذف شده‌اند و راندمان جداسازی (دفع) دو یون با استفاده از Na<sub>2</sub>EDTA تا ۹۹/۵ درصد افزایش یافته است [۹۲]. در پژوهشی یک سیستم بیوراکتور غشایی در مقیاس آزمایشی در ترکیب با RO به کار گرفته و معلوم شده است که راندمان حذف فلزات سنگین بسیار بالا است. از معایب عمده RO مصرف انرژی بالا به دلیل فشارهای پمپاژ و ترمیم غشای است [۹۳].

### نانو فیلتراسیون (NF)

نانوفیلتراسیون فرآیند میانی بین UF و RO است. NF یک فناوری امیدوارکننده برای دفع فلزات سنگین مانند نیکل [۹۴]، کروم [۹۵]، مس [۹۷–۹۶] و آرسنیک [۹۹–۹۸] از پساب است. فرآیند NF از سهولت عملیات، قابلیت اطمینان و مصرف انرژی نسبتاً کم و همچنین راندمان بالای حذف آلاینده‌ها سود می‌برد [۱۰۰].

حذف آرسنیک پنج ظرفیتی از آب مصنوعی توسط دو غشای NF تجاری (NF90 و N30F) مورد مطالعه قرار گرفته [۹۸] و مشخص شده است که افزایش pH و کاهش دمای عملیاتی و غلظت خوراک آرسنیک منجر به حذف بیش تر برای هر دو غشا می‌شود.

در میان پارامترهای موثر بر عدم عبوردهی آرسنیک، غلظت خوراک نقش کلیدی برای تولید جریان نفوذی و تراوشی

### انعقاد و لخته‌سازی<sup>۱۶</sup>

انعقاد و لخته‌سازی و به دنبال آن رسوب و فیلتراسیون نیز برای حذف فلز سنگین از پساب استفاده می‌شود. انعقاد بی ثباتی کلوئیدها با خنثی کردن نیروهایی است که آن‌ها را از هم جدا نگه می‌دارد.

بسیاری از انعقاد دهنده‌ها به طور گسترده‌ای در فرآیندهای تصفیه پساب معمولی مانند آلومینیوم، سولفات آهن و کلرید آهن مورد استفاده قرار می‌گیرند و در نتیجه حذف مؤثر ذرات پساب و ناخالصی‌ها با استفاده از خنثی سازی ذرات و به دام افتادن ناخالصی‌ها در رسوبات هیدروکسید فلزی آمورف انجام می‌شود. حذف فلز سنگین از پساب توسط فرآیند انعقاد و به وسیله دو منعقد کننده یعنی محلول کلرید آهن و پلی آلومینیوم کلرید انجام گرفته است [۱۰۹].

نتایج نشان داده که فلز سنگین خیلی خوب حذف شده و این میزان حذف با غلظت بهینه از منعقد کننده به دست آمده است. انعقاد یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تصفیه پساب است، اما موضوع اصلی انعقاد تنها کلوئیدهای آبگریز و ذرات معلق هستند. به منظور حذف فلزات سنگین محلول و مواد نامحلول به طور مؤثر با انعقاد، گروه زانتوژنات سدیم به پلی اتیلن ایمین پیوند زده شده است.

این نوع جدید از منعقد کننده یک پلی‌الکترولیت آمفوتریک است. هنگامی که pH نمونه آب کم‌تر است، مواد کلوئیدی با بارهای منفی می‌توانند توسط آن دچار انعقاد شوند، اما کاتیون  $Ni^{2+}$  نمی‌تواند به خوبی حذف شود [۱۱۰]. هنگامی که pH نمونه آب بیش‌تر است، از بین بردن کدورت و حذف  $Ni^{2+}$  افزایش می‌یابد. لخته‌سازی عمل پلیمرها برای ایجاد پل‌هایی بین لخته‌ها و اتصال ذرات به کلوخه‌ها یا توده‌های بزرگ‌تر است. هنگامی که ذرات معلق به ذرات بزرگ‌تر تبدیل و لخته می‌شوند، معمولاً می‌توان آن‌ها را به راحتی از جمله از طریق فیلتراسیون یا شناورسازی جدا کرد. امروزه بسیاری از انواع لخته‌سازها، مانند پلی آکریلیک اسید،

هیبریدی و جداسازی غشایی به ترتیب ۵۹-۲۹ درصد و ۶۲-۵۴ برای غشاهای NF و RO بدست آمده است.

### الکترودیالیز<sup>۴</sup> (ED)

الکترودیالیز یکی دیگر از فرآیندهای غشایی برای جداسازی یونهاست که با استفاده از میدان الکتریکی به عنوان نیروی محرکه و غشاها انجام می‌گیرد. در اکثر فرآیندهای ED از غشاهای تبادل یونی یعنی غشاهای تبادل کاتیونی و تبادل آنیون استفاده می‌شود.

این فرآیند به طور گسترده‌ای برای تولید آب آشامیدنی و فرآیندی از آب شور و آب دریا، تصفیه پساب‌های صنعتی، بازیافت مواد مفید از پساب‌ها و تولید نمک استفاده شده است [۱۰۴].

ED همچنین یک روش امیدوارکننده را در تصفیه پساب فلزات سنگین به اثبات رسانده است. یک سیستم عملیاتی جدید برای بررسی حذف یون‌های کروم شش ظرفیتی با استفاده از یک کارخانه آزمایشی شامل مجموعه‌ای از غشاهای تبادل یونی راه اندازی شده و نتایج رضایت‌بخش بوده است [۱۰۵].

اثر بخشی ED برای جداسازی مس و آهن و بازیافت آب از محلول‌های عملیات الکترووینینگ<sup>۵</sup> (استخراج الکتریکی) مس توسط مورد مطالعه قرار گرفته [۱۰۶] و معلوم شده است که ED در حذف مس و آهن از محلول عملیاتی بسیار مؤثر است. جداسازی کروم (III) از یون سدیم توسط ED با استفاده از غشاهای تبادل کاتیونی اصلاح شده مطالعه شده است [۱۰۷]. در پژوهش دیگری تأثیر پارامترهای عملیاتی بر جداسازی  $Pb^{2+}$  از پساب با استفاده از ED بررسی شده و نتایج نشان داده است که افزایش ولتاژ و دما باعث بهبود عملکرد می‌شود [۱۰۸]. با این حال، درصد جداسازی با افزایش نرخ جریان و در غلظت بیش از ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، وابستگی درصد جداسازی به غلظت کاهش یافته‌اند.

<sup>1</sup> Coagulation and flocculation <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Electrodialysis (ED) 4  
<sup>1</sup> Electrowinning 5

با فرآیند انعقاد - لخته سازی حذف می‌کند [۱۱۶]. به طور کلی، لخته‌سازی - انعقاد نمی‌تواند پساب فلزات سنگین را به طور کامل تصفیه کند [۱۱۰] و باید با روش‌های دیگر تصفیه دنبال شود.

از فرآیندهای رسوب دهی، انعقاد و لخته سازی با استفاده از کلرید آهن برای حذف تنگستن از پساب صنعتی استفاده شده [۱۱۷] و نتایج نشان داده است که حذف تنگستن در شرایط اسیدی (pH کم‌تر از ۶) بسیار کارآمد (۹۸-۹۹ درصد) بوده است.

فرآیند کاهش - انعقاد خود به خودی با استفاده از کامپوزیت آلومینیوم میکروآلیاژی در یک سیستم نیمه جاری آزمایشگاهی برای تصفیه پساب فلز سنگین مدل بررسی شده است [۱۱۸]. غلظت باقیمانده فلزات پس از تنها ۲۰ دقیقه تصفیه در سطوح قابل قبول بوده است.

### شناور سازی

امروزه شناورسازی در تصفیه پساب کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. شناورسازی برای جدا کردن فلز سنگین از یک فاز مایع، از اتصال به حباب استفاده می‌کند. شناورسازی با هوای محلول<sup>۱</sup> (DAF)، شناورسازی یونی و شناورسازی رسوبی فرآیندهای اصلی شناورسازی برای از بین بردن یون-های فلزی از محلول است. DAF اجازه می‌دهد تا میکرو حباب‌های هوا به ذرات معلق در آب وصل شوند و آگلومره-های با چگالی کم‌تر از آب ایجاد کنند و باعث شوند که توده‌های ذرات از طریق آب بالا رفته و در سطح آن جمع شوند و در آنجا می‌توانند به عنوان لجن حذف گردند [۱۱۹]. در دهه ۱۹۹۰ شناورسازی با هوای محلول به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته است. نشان داده شده است که شناورسازی یونی یک روش امیدوار کننده برای حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب است. فرآیند شناورسازی یونی بر اساس آبریز کردن گونه‌های فلزی یونی در پساب با استفاده از سورفکتانت‌ها و حذف این گونه‌های آبریز توسط حباب‌های هوا است [۱۲۰-۱۲۱].

پلی‌فریک سولفات و پلی‌آکریل آمید به طور گسترده در تصفیه پساب استفاده می‌شوند.

با این حال، حذف خوب فلزات سنگین از پساب به طور مستقیم توسط این لخته‌سازهای جاری تقریباً غیر عملی است. لخته‌سازهای ماکرومولکولی فلزات سنگین نوع جدیدی از لخته‌سازها هستند.

یک ماکرومولکول لخته ساز فلز سنگین مرکاپتواسیتیل کیتوسان از واکنش کیتوسان با مرکاپتواسیتیک اسید تهیه و گزارش شده است که این لخته ساز جدید نه تنها می‌تواند کدورت را حذف کند، بلکه فلزات سنگین در پساب را نیز حذف می‌کند [۱۱۱].

همچنین برای حذف فلزات سنگین از لخته‌سازهای پلی‌آکریل آمید پیوندی با کونجاک-کو-سدیم زانتات [۱۱۲] و مشتقات کیتوسان پلی‌آمفولیت، کیتوسان‌های ان-کربوکسی اتیله شده استفاده شده است [۱۱۳].

تحقیقات بر روی لخته‌سازی توسط اسید هیومیک<sup>۲</sup> (HA) متصل شونده به فلز سنگین نیز انجام شده است. حذف ارتقاء یافته یون‌های فلزات سنگین مانند  $Zn^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  از محلول، با اتصال یون‌ها به HA و سپس انعقاد - لخته شدن با پلی‌الکترولیت کاتیونی پلی‌دی آلایل دی‌متیل آمونیوم مورد مطالعه قرار گرفته است.

حذف یون‌های فلزی متصل با میزان انعقاد - لخته شدن HA توسط پلی‌دی آلایل دی‌متیل آمونیوم افزایش یافته است [۱۱۴]. به طور کلی، کمپلکس‌های فلز - HA با لخته‌سازی پلی‌الکترولیت و سپس سانتریفیوژ یا فیلتراسیون از محلول خارج می‌شوند.

اخیراً یک روش لخته‌سازی با استفاده از یک پلیمر حساس به حرارت برای حذف فلزات سنگین نامطلوب و مواد هیومیک<sup>۸</sup> (بقایای تجزیه‌شده مواد آلی) پیشنهاد شده است و این تکنیک عاری از سانتریفیوژ و فیلتراسیون است [۱۱۵]. علاوه بر این، یک لخته‌ساز تجاری جدید بر پایه تانین (جوهر مازو) گزارش شده است که یون‌های  $Zn^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  را

<sup>1</sup> Dissolved air flotation (DAF) <sup>9</sup>

<sup>2</sup> Agglomerates <sup>0</sup>

<sup>1</sup> Humic acid (HA) <sup>7</sup>

<sup>1</sup> Humic substances <sup>8</sup>

با این حال، با قوانین سختگیرانه زیست محیطی در مورد تخلیه پساب، فناوری‌های الکتروشیمیایی در دو دهه گذشته اهمیت خود را در سراسر جهان بازیافته‌اند. در این قسمت، فن آوری‌های ایجاد شده، انعقاد الکتریکی، الکتروفلوئاسیون و رسوب‌دهی الکتریکی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲۴]. انعقاد الکتریکی<sup>۱</sup> (EC) شامل تولید منعقدکننده‌ها در محل با حل الکتریکی یون‌های آلومینیوم یا آهن از الکترودهای آلومینیوم یا آهن است.

تولید یون فلزی در آند صورت می‌گیرد و گاز هیدروژن از کاتد آزاد می‌شود. گاز هیدروژن می‌تواند به شناور کردن ذرات لخته شده کمک کند. عملکرد یک سیستم EC با الکترودهای آلومینیومی برای حذف یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  مطالعه شده است [۱۲۵].

غلظت‌های اولیه از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تا ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی، مس، نیکل و نقره بر میزان حذف تأثیری نداشته، در حالی که غلظت‌های اولیه بالاتر باعث نرخ‌های حذف بالاتر و هیدرولیز یون‌های کروم، روی، مس، نیکل و نقره شده و به صورت هیدروکسیدها با هم رسوب داده شده‌اند. پیشنهاد شده است که کروم (VI) ابتدا در کاتد به کروم (III) قبل از رسوب به عنوان هیدروکسید کاهش یابد.

به صورت تجربی قابلیت تصفیه یک پساب آبکاری فلزی حاوی فلزات کمپلکس منشأ گرفته از فرآیند آبکاری نیکل و روی با استفاده از الکترودهای فولادی ضد زنگ مطالعه [۱۲۶] و نشان داده شده است که بالاترین کاهش ۶۰ درصدی کل کربن آلی و همچنین حذف ۱۰۰ درصدی نیکل و روی با چگالی جریان اعمالی ۹ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع در غلظت الکترولیت (کلرید) اولیه و pH اولیه نمونه کامپوزیت استفاده شده به دست می‌آید.

EC همچنین برای ارزیابی تصفیه محلول‌های مصنوعی حاوی  $\text{Hg}^{2+}$  با غلظت  $10^{-5} \times 2$  استفاده شده [۱۲۷] و راندمان حذف ۹۹/۹ درصد گزارش شده است.

پتانسیل شناورسازی یونی برای حذف کادمیوم، سرب و مس از محلول رقیق با یک بیوسورفکتانت مشتق شده از گیاه چای (ساپونین) بررسی شده است.

حذف بیشینه  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{CD}^{2+}$  می‌تواند به ترتیب ۸۹/۹۵، ۸۱/۱۳ و ۷۱/۱۷ درصد برسد هنگامی که نسبت جمع‌کننده به فلز ۳ به ۱ باشد. شناورسازی یونی برای حذف  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Ag}^+$  از پساب‌ها اجرا شده است.

SDS و هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید به عنوان جمع‌کننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اتانول و متیل ایزوبوتیل کاربِنول به عنوان کف‌کننده استفاده شده است.

حذف فلز حدوداً ۷۴ درصد در شرایط بهینه در pH پایین گزارش شده است. در pH بازی این درصد حذف به عدد ۹۰ رسیده است که احتمالاً به دلیل سهم شناورسازی رسوبات فلزی بوده باشد.

فرآیند فلوتاسیون رسوبی گزینه دیگری از روش فلوتاسیون است که بر اساس تشکیل رسوب و حذف متعاقب آن با اتصال به حباب‌های هوا است. بسته به غلظت محلول فلزی، رسوب ممکن است با تشکیل هیدروکسید فلزی و یا به صورت نمک با یک آنیون خاص (سولفید، کربنات و غیره) انجام شود [۱۲۲].

حذف کروم (III) توسط شناورسازی رسوبی از محلول‌های آبی رقیق، با استفاده از SDS به عنوان جمع‌کننده آنیونی و اتانول به عنوان کف‌ساز در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲۳]. نتایج نشان داده است که حداکثر حذف ۹۶/۲ درصد در pH حدود ۸ بدست می‌آید.

### تصفیه الکتروشیمیایی

روش‌های الکتروشیمیایی شامل آبکاری یون‌های فلزی در سطح کاتد است و می‌تواند فلزات را در حالت فلزی عنصری بازیابی کند. از آنجا که فن آوری‌های تصفیه الکتروشیمیایی پساب نیازمند سرمایه‌گذاری نسبتاً بزرگ و تامین برق گران‌قیمت است، بنابراین به طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته‌اند.

<sup>2</sup> Electrocoagulation (EC)



الکترولیت ۳۳/۶ میلی مولار و زمان اعمال ۷۰ دقیقه. علاوه بر این، EC برای حذف  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{As(V)}$ ،  $\text{Mn}^{2+}$  و غیره استفاده شده است (جدول ۶).

عملکرد EC برای حذف کروم شش ظرفیتی با غلظت بالای ۱۴۷۰ میلی گرم در لیتر Cr(VI) مطالعه شده است [۱۲۸]. شرایط بهینه برای حذف ۱۰۰ درصدی کروم Cr(VI) عبارت بوده اند از: جریان الکتریکی اعمال شده ۷/۴ آمپر، غلظت

جدول ۶ - حذف فلزات سنگین با روش های الکتروشیمیایی

Method	Heavy metal	Current density	Initial conc. (mg/L)	Optimum pH	Removal efficiency (%)
EC	$\text{Mn}^{2+}$	6.25 mA/cm <sup>2</sup>	100	7.0	78.2
EC	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	9 mA/cm <sup>2</sup>	248, 270, 282; 217, 232, 236	6.0	100
EC	As(III), As(V)	3.7-4.6 mA/cm <sup>2</sup>	2.24	8.30	>99
EC	Cr(VI)	Current 7.4 A	1470	1.84	100
EF	$\text{Zn}^{2+}$	8 mA/cm <sup>2</sup>	20	7.0	96
EF	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	Current 0.3 A	100	6	98-99

ته نشینی و فیلتراسیون مکانیکی، نیکل و آهن باقیمانده می توانند استانداردهای مورد نیاز را برآورده کنند. رسوبدهی الکتریکی معمولاً برای بازیافت فلزات از پساب به کار گرفته شده‌اند. این یک فناوری "پاک" است به این خاطر که هیچ پسماند دائمی برای جداسازی فلزات سنگین در آن وجود ندارد [۱۳۲-۱۳۱].

مشخص شده است که رسوبدهی الکتریکی یک روش کاربردی برای بازیابی فلزات سنگین تحت شرایط مناسب است. بازیابی فلزات از محلول‌های آبی حاوی عوامل کیلاته کننده‌ای مانند EDTA، اسید نیتریلو تری استیک اسید و سیترات در یک سلول دو محفظه جدا شده با یک غشای تجاری تبادل کاتیونی مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج نشان داده است که حداقل مقدار بازیابی فلز تقریباً ۴۰ درصد بوده و این مقدار به خاطر نوع آزمایشات تا ۹۰ درصد برای مس افزایش یافته است.

رسوبدهی الکتریکی به همراه فراصوت برای احیای پساب مس-EDTA استفاده [۱۳۳] و معلوم شده است که این تکنیک به طور موثری ۹۵/۶ درصد مس را حذف و ۸۴ درصد مواد آلی و EDTA را تجزیه کرده است [۱۳۱]. رسوب الکتریکی یون‌های مس و سرب بر روی الکترودهای

الکتروفلوئاسیون<sup>۲۲</sup> (EF) یک فرآیند جداسازی جامد/ مایع است که آلاینده‌ها را با حباب‌های ریز هیدروژن و گازهای اکسیژن تولید شده از الکترولیز آب به سطح آب منتقل می‌کند. EF کاربردهای گسترده‌ای در حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی دارد.

با استفاده از تکنیک EF با الکترودهای آلومینیوم، شفاف سازی پساب مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲۹].

کاربرد پارامترهای بهینه شده در جداسازی یون‌های فلز سنگین مانند آهن، نیکل، مس، روی، سرب و کادمیوم مورد مطالعه قرار گرفته و نشان داده شده است که میزان حذف فلزی به ۹۹ درصد رسیده است.

EF با الکترودهای آهن هیبرید با فیلتر کاغذ، تست‌های میکرو و اولترا فیلتراسیون برای به دست آوردن راندمان حذف بالای نیکل، با و بدون افزودن اکسیژن خارجی انجام شده [۱۳۰] و نتایج تحقیقات نشان داده است که با هیبریداسیون EF بدون هوادهی و به دنبال آن میکروفیلتراسیون و EF ارتقاء یافته با هوادهی و به دنبال آن

AC پوسته نخل ارائه شده است. علاوه بر این، بازیابی کادمیوم و نیکل توسط رسوب الکتریکی مورد بررسی قرار گرفته است.

### ملاحظات روش‌های تصفیه فلزات سنگین

اگرچه تمام تکنیک‌های تصفیه پساب فلزات سنگین را می‌توان برای حذف فلزات سنگین به کار برد، اما آن‌ها مزایا و محدودیت‌های ذاتی خود را دارند. حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به دلیل سادگی فرآیند و هزینه کم به طور سنتی توسط رسوب شیمیایی انجام می‌شود.

با این حال رسوب شیمیایی معمولاً برای تصفیه پساب با غلظت بالای یون‌های فلزات سنگین سازگار است و زمانی که غلظت یون فلزی کم باشد، بی اثر است. رسوب دهی شیمیایی مقرون به صرفه نیست و می‌تواند مقدار زیادی لجن تولید کند که تصفیه اش با مشکلات زیادی به همراه است. تبادل یونی به طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از پساب استفاده می‌شود.

با این حال، رزین‌های تبادل یونی زمانی که مصرف و تمام می‌شوند باید توسط واکنشگرهای شیمیایی بازسازی شوند و تولید آن‌ها می‌تواند به طور جدی باعث آلودگی ثانویه شود و همچنین این رزین‌ها گران هستند (به ویژه در هنگام تصفیه مقدار زیادی پساب حاوی فلز سنگین در غلظت کم). بنابراین نمی‌توان از آن‌ها در مقیاس بزرگ استفاده کرد. جذب یک روش شناخته شده برای حذف فلزات سنگین از پساب با غلظت کم است.

قیمت بالای AC کاربرد آن را در جذب محدود می‌کند. انواع جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف یون‌های فلزات سنگین تولید و آزمایش شده‌اند.

با این حال، راندمان جذب بستگی به نوع جاذب دارد. جذب زیستی فلزات سنگین از محلول‌های آبی یک فرآیند نسبتاً جدید است که برای حذف فلزات سنگین از پساب بسیار امیدوارکننده است.

فناوری فیلتراسیون غشایی می‌تواند یون‌های فلزی سنگین را با راندمان بالا حذف کند، اما مشکلات آن عبارتند از: هزینه

بالا، پیچیدگی فرآیند، رسوب غشایی و استفاده از فلاسک کم نفوذی در حذف فلزات سنگین. لجن تولید شده با استفاده از روش تصفیه پساب فلزات سنگین با انعقاد - لخته سازی دارای ویژگی‌های ته نشینی و آبگیری خوبی است. اما این روش شامل مصرف مواد شیمیایی و افزایش تولید حجم لجن است. شناورسازی نسبت به روش‌های سنتی چندین مزیت دارد از جمله انتخاب پذیری بالا، راندمان حذف بالا، نرخ سرریز بالا، دوره نگهداری پایین، هزینه کم کار و تولید لجن با غلظت بالا.

اما معایب شامل هزینه اولیه بالا، هزینه‌های عملیاتی و نگهداری بالاتر است. تکنیک‌های الکتروشیمیایی تصفیه پساب فلزی سنگین به عنوان روشی سریع و کنترل شده در نظر گرفته می‌شوند که نیاز به مواد شیمیایی کم‌تری دارند، بازده کاهش خوبی را ارائه می‌دهند و لجن کم‌تری تولید می‌کنند.

به هر حال، توسعه فن آوری‌های الکتروشیمیایی را سرمایه گذاری اولیه بالاتر و تأمین انرژی گران قیمت محدود می‌کند.

اگر چه همه تکنیک‌های بالا می‌توانند برای تصفیه پساب فلزات سنگین استفاده شوند اما انتخاب مناسب‌ترین تکنیک - های تصفیه بستگی به غلظت اولیه فلز، اجزاء پساب، سرمایه مورد نیاز و هزینه عملیاتی، انعطاف پذیری سیستم و قابلیت اطمینان و تأثیر بر محیط زیست و غیره دارد.

### نتیجه گیری

آلودگی خطرناک پساب فلزات سنگین یکی از مشکلات مهم زیست محیطی در سراسر جهان است. افزایش روز افزون الزامات سختگیرانه زیست محیطی، طیف گسترده‌ای از فنآوری‌های تصفیه مانند رسوب دهی شیمیایی، انعقاد - لخته سازی، شناور سازی، فیلتراسیون غشایی و تبادل یونی و غیره برای حذف فلزات سنگین از پساب ایجاد شده است. به استناد مقالات منتشر شده، جذب، تبادل یونی و فیلتراسیون غشایی بیش‌ترین مطالعه را برای تصفیه پساب فلزات سنگین به خود اختصاص داده‌اند.

biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere*, 66(9): p. 1677-1683.

- [17] Gonzalez-Munoz, M.J., 2006, et al., Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. *Desalination*, 200(1-3): p. 742-744.
- [18] Ghosh, P., A.N. Samanta, and Ray, S., 2011, Reduction of COD and removal of  $Zn^{2+}$  from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. *Desalination*, 266(1-3): p. 213-217.
- [19] Papadopoulos, A., 2004, et al., Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion-exchange and precipitation methods. *Separation and Purification Technology*, 39(3): p. 181-188.
- [20] Feng, D., C. Aldrich, and Tan, H., 2000, Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. *Minerals Engineering*, 13(6): p. 623-642.
- [21] Matlock, M.M., K.R. Henke, and Atwood, D.A., 2002, Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of hazardous materials*, 92(2): p. 129-142.
- [22] Matlock, M.M., 2002, et al., Advanced mercury removal from gold leachate solutions prior to gold and silver extraction: a field study from an active gold mine in Peru. *Environmental science & technology*, 36(7): p. 1636-1639.
- [23] Fu, F., 2007, et al., Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant. *Chemosphere*, 69(11): p. 1783-1789.
- [24] Chang, Y.-K., 2002, et al., Integrated copper-containing wastewater treatment using xanthate process. *Journal of hazardous materials*, 94(1): p. 89-99.
- [25] Ying, X. and Fang, Z., 2006, Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *Journal of hazardous materials*, 137(3): p. 1636-1642.
- [26] Kang, S.-Y., 2004, et al., Competitive adsorption characteristics of  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cr^{6+}$  by IRN-99 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, 56(2): p. 141-147.
- [27] Alyüz, B. and S. Veli, S., 2009, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3): p. 482-488.
- [28] Gode, F. and Pehlivan, E., 2006, Removal of chromium (III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: the effect of pH, time, metal concentration and temperature. *Journal of hazardous materials*, 136(2): p. 330-337.
- [29] Abo-Farha, S., 2009, et al., Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purelite C100. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3): p.190-194.
- [30] Motsi, T., N. Rowson, and Simmons, M., 2009, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International journal of mineral processing*, 92(1-2): p. 42-48.
- [31] Ostroski, I.C., 2009, et al., A comparative study for the ion exchange of Fe (III) and Zn (II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3): p. 1404-1412.
- [32] Taffarel, S.R. and Rubio, J., 2009, On the removal of  $Mn^{2+}$  ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*, 22(4): p. 336-343.
- [33] Doula, M. and Dimirkou, A., 2008, Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of  $Cu^{2+}$  ions from heavily contaminated drinking water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3): p. 738-745.
- [34] Doula, M.K., 2009, Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Research*, 43(15): p. 3659-3672.
- [35] Jusoh, A., L.S. Shuing, and Noor, M., 2007, A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination*, 206(1-3): p. 9-16.
- [36] Kang, K.C., 2008, et al., Sorption of  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  onto acid-and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(1): p. 131-135.

فرآیندهای تبادل یونی به طور گسترده‌ای برای حذف فلزات سنگین از پساب استفاده شده‌اند.

جذب توسط جاذب‌های کم هزینه و جاذب‌های زیستی به عنوان یک روش اقتصادی و مؤثر برای تصفیه پساب فلزات سنگین با غلظت کم شناخته می‌شود. فناوری فیلتراسیون غشایی می‌تواند یون‌های فلزی سنگین را با راندمان بالا حذف کند.

## منابع

- [1] Srivastava, N. and Majumder, C., 2008, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*, 151(1): p. 1-8.
- [2] Oyaro, N., 2007, et al., The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya.
- [3] Paulino, A.T., 2006, et al., Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *Journal of colloid and interface science*, 301(2): p. 479-487.
- [4] Borba, C., 2006, et al., Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, 30(2): p. 184-191.
- [5] Namasivayam, C. and Kadirvelu, K., 1999, Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon*, 37(1): p. 79-84.
- [6] Naseem, R. and Tahir, S., 2001, Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water research*, 35(16): p.3982-3986.
- [7] Khezami, L. and Capart, R., 2005, Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 123(1-3): p. 223-231.
- [8] Ku, Y. and Jung, I.-L., 2001, Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water research*, 35(1): p.142-135.
- [9] Huisman, J.L., G. Schouten, and Schultz, C., 2006, Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy*, 83(1-4): p. 106-113.
- [10] Baltpurvins, K., 1997, et al., Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Water Research*, 31(5): p. 973-980.
- [11] Mirbagheri, S.A. and Hosseini, S.N., 2005, Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*, 171(1): p. 85-93.
- [12] Chan, B. and Dudeney, A., 2008, Reverse osmosis removal of arsenic residues from bioleaching of refractory gold concentrates. *Minerals Engineering*, 21(4): p. 272-278.
- [13] Charentanyarak, L., 1999, Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*, 39(11-10): p. 135-138.
- [14] Kongsricharoern, N. and Polprasert, C., 1995, Electrochemical precipitation of chromium ( $Cr^{6+}$ ) from an electroplating wastewater. *Water science and technology*, 31(9): p. 109-117.
- [15] Kousi, P., 2007, et al. A study of the operating parameters of a sulphate-reducing fixed-bed reactor for the treatment of metal-bearing wastewater. in *Advanced materials research*. Trans Tech Publ.
- [16] Alvarez, M.T., C. Crespo, and Mattiasson, B., 2007, Precipitation of Zn (II), Cu (II) and Pb (II) at bench-scale using

- [58] Apiratikul, R. and Pavasant, P., 2008, Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource technology*, 99(8): p. 2766-2777.
- [59] Aman, T., 2008, et al., Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper (II) (from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 63(1): p. 116-121.
- [60] Kaczala, F., M. Marques, and Hogland, W., 2009, Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto *Pinus sylvestris* sawdust. *Bioresource technology*, 100(1): p. 235-243.
- [61] Saeed, A., M. Iqbal, and Akhtar, M.W., 2005, Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *Journal of hazardous materials*, 117(1): p. 65-73.
- [62] Park, H.J., 2007, et al., Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of environmental sciences*, 19(12): p. 1436-1441.
- [63] Amuda, O., F. Adelowo, and Ologunde, M., 2009, Kinetics and equilibrium studies of adsorption of chromium (VI) ion from industrial wastewater using *Chrysophyllum albidum* (Sapotaceae) seed shells. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 68(2): p. 184-192.
- [64] Mata, Y., 2009, et al., Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. *Chemical Engineering Journal*, 150(3-2): p. 289-301.
- [65] Schiewer, S. and Patil, S.B., 2008, Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1): p. 8-17.
- [66] Apiratikul, R. and Pavasant, P., 2008, Sorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , and  $Pb^{2+}$  using modified zeolite from coal fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 144(2): p. 245-258.
- [67] Ajjabi, L.C. and Chouba, L., 2009, Biosorption of  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions by dried marine green macroalga *Chaetomorpha linum*. *Journal of environmental management*, 90(11): p. 3485-3489.
- [68] Pavasant, P., 2006, et al., Biosorption of  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , and  $Zn^{2+}$  using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource technology*, 97(18): p. 2321-2329.
- [69] El-Sikaily, A., 2007, et al., Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 148(1-2): p. 216-228.
- [70] Deng, L., 2007, et al., Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2): p. 220-225.
- [71] Pan, J.-h., R.-x. Liu, and Tang, H.-x., 2007, Surface reaction of *Bacillus cereus* biomass and its biosorption for lead and copper ions. *Journal of Environmental Sciences*, 19(4): p.403-408.
- [72] Quintelas, C., 2009, et al., Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr (VI), Cd (II), Fe (III) and Ni (II). *Chemical Engineering Journal*, 152(1): p. 110-115.
- [73] Souiri, M., 2009, et al., *Escherichia coli*-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals. *Procedia Chemistry*, p. 1027-1030.
- [74] Gabr, R., S. Hassan, and Shoreit, A., 2008, Biosorption of lead and nickel by living and non-living cells of *Pseudomonas aeruginosa* ASU. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62(2): p. 195-203.
- [75] Tuzen, M., 2008, et al., *Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions. *Bioresource Technology*, 99(6): p. 1563-1570.
- [76] Amini, M., H. Younesi, and Bahramifar, N., 2009, Statistical modeling and optimization of the cadmium biosorption process in an aqueous solution using *Aspergillus niger*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 337(1-3): p. 67-73.
- [77] Tsekova, K., 2010, et al., Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresource technology*, 101(6): p. 1727-1731.
- [37] Park, H.G., 2007, et al., Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry*, 42(10): p. 1371-1377.
- [38] Üçer, A., A. Uyanik, and Aygün, Ş., 2006, Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and purification technology*, 47(3): p. 113-118.
- [39] Yanagisawa, H., Y. Matsumoto, and Machida, M., 2010, Adsorption of Zn (II) and Cd (II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution. *Applied Surface Science*, 256(6): p. 1619-1623.
- [40] Ahn, C.K., 2009, et al., Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3): p. 1130-1136.
- [41] Dias, J.M., 2007, et al., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. *Journal of environmental management*, 85(4): p. 833-846.
- [42] Kongsuwan, A., P. Patnukao, and Pavasant, P., 2009, Binary component sorption of Cu (II) and Pb (II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(4): p. 465-470.
- [43] Guo, M., G. Qiu, and Song, W., 2010, Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water. *Waste Management*, 30(2): p. 308-315.
- [44] Kabbashi, N.A., 2009, et al., Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4): p. 539-544.
- [45] Wang, H., 2007, et al., Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2): p. 277-283.
- [46] Kuo, C.-Y. and Lin, H.-Y., 2009, Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination*, 249(2): p. 792-796.
- [47] Pillay, K., E. Cukrowska, and Coville, N., 2009, Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3): p. 1067-1075.
- [48] Li, Y., 2010, et al., Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3): p. 876-880.
- [49] Kandah, M.I. and Meunier, J.-L., 2007, Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2): p. 283-288.
- [50] Odom, T.W., 1998, et al., Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662): p. 62-64.
- [51] Rao, G.P., C. Lu, and Su, F., 2007, Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and purification technology*, 58(1): p. 224-231.
- [52] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S., 2008, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite : a review. *Advances in colloid and interface science*, 140(2): p. 114-131.
- [53] Sud, D., G. Mahajan, and Kaur, M., 2008, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource technology*, 99(14): p. 6017-6027.
- [54] Ngah, W.W. and Hanafiah, M.M., 2008, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, 99(10): p. 3935-3948.
- [55] Babel, S. and Kurniawan, T.A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 97(1-3): p. 219-243.
- [56] Jiang, M.-q., 2010, et al., Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, 252(1-3): p. 33-39.
- [57] Agouborde, L. and Navia, R., 2009, Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3): p. 536-544.

- [97] Cséfalvay, E., V. Pauer, and Mizsey, P., 2009, Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 240(1-3): p. 132-142.
- [98] Figoli, A., 2010, et al., Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration. *Water research*, 44(1) p. 97-140.
- [99] Nguyen, C.M., 2009, et al., Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane. *Desalination*, 245(1-3): p. 82-94.
- [100] Eriksson, P., 1988, Nanofiltration extends the range of membrane filtration. *Environmental Progress*, 7(1): p. 58-62.
- [101] Murthy, Z. and Chaudhari, L.B., 2009, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model. *Chemical Engineering Journal*, 150(1): p181-187.
- [102] Lu, A., 2006, et al., Removal of Cr (VI) and Cr (III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrothite. *Environmental science & technology*, 40(9): p. 3064-3069.
- [103] Koseoglu, H. and Kitis, M., 2009, The recovery of silver from mining wastewaters using hybrid cyanidation and high-pressure membrane process. *Minerals Engineering*, 22(5): p.440-444.
- [104] Sadrzadeh, M., 2009, et al., Neural network modeling of  $Pb^{2+}$  removal from wastewater using electro dialysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(8): p. 1371-1381.
- [105] Nataraj, S., K. Hosamani, and Aminabhavi, T., 2007, Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. *Desalination*, 181-190.
- [106] Cifuentes, L., 2009, et al., The use of electro dialysis for metal separation and water recovery from  $CuSO_4-H_2SO_4-Fe$  solutions. *Separation and Purification Technology*, 68(1): p. 105-108.
- [107] Lambert, J., 2006, et al., Separation of sodium ions from trivalent chromium by electro dialysis using monovalent cation selective membranes. *Journal of membrane science*, 280(1-2): p. 219-225.
- [108] Mohammadi, T., A. Razmi, and Sadrzadeh, M., 2004, Effect of operating parameters on  $Pb^{2+}$  separation from wastewater using electro dialysis. *Desalination*, 167: p. 379-385.
- [109] El Samrani, A., B. Lartiges, and Villiéras, F., 2008, Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. *Water research*, 42(4-5): p. 951-960.
- [110] Chang, Q. and Wang, G., 2007, Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. *Chemical engineering science*, 62(17): p. 4636-4643.
- [111] Chang, Q., M. Zhang, and Wang, J., 2009, Removal of  $Cu^{2+}$  and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3): p.621-625.
- [112] Duan, J., 2010, et al., Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of  $Cu^{2+}$  ion. *Carbohydrate Polymers*, 80(2): p. 436-441.
- [113] Bratskaya, S.Y., 2009, et al., Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-( $\gamma$ -carboxyethyl) chitosans. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 140-144.
- [114] Hankins, N.P., N. Lu, and Hilal, N., 2006, Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*, 51(1): p. 48-56.
- [115] Tokuyama, H., 2010, et al., Removal of heavy metal ions and humic acid from aqueous solutions by co-adsorption onto thermosensitive polymers. *Separation and Purification Technology*, 71(1): p. 83-88.
- [116] Heredia, J.B. and Martín, J.S., 2009, Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3): p. 1215-1218.
- [117] Plattes, M., 2007, et al., Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and
- [78] Aksu, Z. and Balibek, E., 2007, Chromium (VI) biosorption by dried *Rhizopus arrhizus*: effect of salt (NaCl) concentration on equilibrium and kinetic parameters. *Journal of Hazardous materials*, 145(1-2): p. 210-220.
- [79] Bahadir, T., 2007, et al., The investigation of lead removal by biosorption: An application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and microbial technology*, 41(1-2): p. 98-102.
- [80] Chen, C. and Wang, J., 2008, Removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$  from aqueous solution by brewery's waste biomass. *Journal of hazardous materials*, 151(1): p. 65-70.
- [81] Cojocar, C., 2009, et al., Biosorption of copper (II) ions from aqua solutions using dried yeast biomass. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335(1-3): p. 181-188.
- [82] Bayramoğlu, G. and Arica, M.Y., 2008, Removal of heavy mercury (II), cadmium (II) and zinc (II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3): p. 133-140.
- [83] Bhainsa, K.C. and Souza, S. D., 2008, Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 99(9): p. 3829-3835.
- [84] Landaburu-Aguirre, J., 2010, et al., Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3): p.524-534.
- [85] Samper, E., 2009, et al., Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS). *Separation and purification technology*, 65(3): p. 337-342.
- [86] Li, X., 2009, et al., Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing  $Cd^{2+}$  or  $Zn^{2+}$  by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2): p. 92-97.
- [87] Labanda, J., M.S. Khaidar, and Llorens, J., 2009, Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration. *Desalination*, 249(2): p. 577-581.
- [88] Aroua, M.K., F.M. Zuki, and Sulaiman, N.M., 2007, Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of hazardous materials*, 147(3): p. 752-758.
- [89] Molinari, R., T. Poverio, and Argurio, P., 2008, Selective separation of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process. *Chemosphere*, 70(3): p. 341-348.
- [90] Trivunac, K. and Stevanovic, S., 2006, Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration. *Chemosphere*, 64(3): p. 486-491.
- [91] Shahalam, A.M., A. Al-Harthy, and Al-Zawhry, A., 2002, Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. *Desalination*, 150(3): p.235-245.
- [92] Mohsen-Nia, M., P. Montazeri, and Modarress, H., 2007, Removal of  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination*, 217(1-3): p. 276-281.
- [93] Dialynas, E. and Diamadopoulos, E., 2009, Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 238(1-3): p. 302-311.
- [94] Murthy, Z. and Chaudhari, L.B., 2008, Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters. *Journal of hazardous materials*, 160(1): p.70-77.
- [95] Muthukrishnan, M. and Guha, B., 2008, Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration. *Desalination*, 219(1-3): p. 171-178.
- [96] Ahmad, A.L. and B.S. Ooi., 2010, A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane. *Chemical Engineering Journal*, 156(2): p.257-263.

- flocculation processes. *Journal of hazardous materials*, 148(3): p. 613-615.
- [118] Bojic, A.L., D. Bojic, and Andjelkovic, T., 2009, Removal of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from model wastewaters by spontaneous reduction-coagulation process in flow conditions. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3): p. 813-819.
- [119] Lundh, M., L. Jönsson, and Dahlquist, J., 2000, Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation. *Water Research*. 34(1): p. 21-30.
- [120] Polat, H. and Erdogan, D., 2007, Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1-2): p. 267-273.
- [121] Yuan, X., 2008, et al., Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3): p. 256-261.
- [122] Capponi, F., 2006, et al., Modified column flotation of adsorbing iron hydroxide colloidal precipitates. *International Journal of Mineral Processing*, 79(3): p. 167-173.
- [123] Medina, B., M. Torem, and De Mesquita, L., 2005, On the kinetics of precipitate flotation of Cr III using sodium dodecylsulfate and ethanol. *Minerals Engineering*, 18(2): p. 225-231.
- [124] Wang, L.K., Y.-T. Hung, and Shammas, N.K., 2007, *Advanced physicochemical treatment technologies*. Vol. 5 Springer.
- [125] Heidmann, I. and Calmano, W., 2008, Removal of Zn (II), Cu (II), Ni (II), Ag (I) and Cr (VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, 152(3): p. 934-941.
- [126] Kabdaşlı, I., 2009, et al., Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *Journal of hazardous materials*, 165(1-3): p. 838-845.
- [127] Nansen-Njiki, C.P., 2009, et al., Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3): p. 1430-1436.
- [128] Ölmez, T., 2009, The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): p. 1371-1378.
- [129] Belkacem, M., M. Khodir, and Abdelkrim, S., 2008, Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique. *Desalination*, 228(1-3): p. 245-254.
- [130] Sun, L., 2009, et al., Nickel removal from wastewater by electroflocculation-filtration hybridization. *Desalination*, 249(2): p. 832-836.
- [131] Issabayeva, G., M.K. Aroua, and Sulaiman, N.M., 2006, Electrodeposition of copper and lead on palm shell activated carbon in a flow-through electrolytic cell. *Desalination*, 194(1-3): p. 192-201.
- [132] Oztekin, Y. and Yazicigil, Z., 2006, Recovery of metals from complexed solutions by electrodeposition. *Desalination*, 190(1-3): p. 79-88.
- [133] Chang, J.-H., 2009, et al., The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA-copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. *Separation and Purification Technology*, 68(2): p. 216-221.