

A Review on Chemical Coagulation Process for Removal of Heavy Metals from Water

Farhad Salimi

Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

* Corresponding Author, Email: f.salimi@iauksh.ac.ir

Received: 2/8/2017

Revised: 23/2/2018

Accepted: 24/2/2018

Abstract

Heavy metal pollution has become one of the most urgent environmental issues, which also poses a potential threat to the human health. This article is suggested to review the advance on the performance of chemical coagulation process in removing heavy metal from water. Chemical coagulation process is considered to be a valid method which is determined by the hydrolyzed species of the inorganic coagulants under different raw water and coagulation conditions. The main mechanisms of the removal of heavy metals are adsorption, complexation and co-precipitation. Compared with the aluminum-based coagulants, the iron based coagulants have better performance due to the use of wide pH range and large surface area of the resulting flocs. During the chemical coagulation process, the valence state of arsenic and antimony could affect the removal efficiency. Thus, the oxidants and reductants are often combined with inorganic coagulants used in this process. It is found that pH is an important factor greatly influencing the performance directly or indirectly. The complex resulting from the interaction between the inorganic/organic pollutant and inorganic coagulant may contribute to the removal of heavy metals. Overall, chemical coagulation is an effective way to control heavy metal pollution with/without other water treatment technologies.

Keywords: Adsorption, Coagulation, Heavy metal, Inorganic coagulant, Organic substance, Water treatment technology.

مروری بر فرآیند انعقاد شیمیایی برای حذف فلزات سنگین از آب

فرهاد سلیمی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

* نویسنده مسئول، ایمیل: f.salimi@iauksh.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۱۱

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۶/۱۲/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵

چکیده

آلودگی فلزات سنگین به یکی از ضروری ترین مسائل زیست محیطی تبدیل شده است که یک تهدید بالقوه برای سلامت انسان نیز محسوب می شود. این مقاله به بررسی عملکرد فرآیند انعقاد شیمیایی در از بین بردن فلزات سنگین از آب می پردازد. فرآیند انعقاد شیمیایی، یک روش معتبر است که به وسیله هیدرولیز گونه های انعقاد کننده غیر معدنی تحت شرایط مختلف آب خام و فرآیند انعقاد تعیین می شود و مکانیسم های اصلی در حذف فلزات سنگین از آب، تشکیل کمپلکس با مواد آلاینده و در نهایت ته نشینی کردن آنها می باشد. در مقایسه با انعقاد کننده های پایه آلومینیومی، مواد انعقاد کننده پایه آهنی عملکرد بهتری در دامنه وسیع تری از pH و سطح ویژه بزرگ تر در طی فرآیند تشکیل لخته دارند. وضعیت والانس^۱ آرسنیک و آنتیمون می تواند بر کارآمدی فرآیند تأثیر گذار باشد. بنابراین، اکسید کننده ها و کاهش دهنده ها اغلب با مواد انعقاد کننده غیر معدنی استفاده شده در این فرآیند ترکیب می شوند. مشخص شده است که pH فاکتور مهمی است که مستقیم یا غیرمستقیم بر عملکرد فرآیند انعقاد اثر گذار است. کمپلکس تشکیل شده از برهم کنش بین آلاینده های غیر آلی / آلی و مواد منعقد کننده غیر آلی ممکن است در حذف فلزات سنگین سهمیم باشد. به طور کلی، فرآیند انعقاد شیمیایی یک روش موثر برای کنترل آلاینده های فلزات سنگین است که می تواند به تنهایی یا همراه با دیگر روش های تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: فلزات سنگین، انعقاد، جذب، مواد منعقد کننده غیر آلی، مواد آلی، فناوری تصفیه آب

لخته شدن برای حذف فلزات سنگین از آب به منظور کنترل آلودگی بسیار جالب است. در فرآیند انعقاد، مواد شیمیایی که مواد منعقدکننده نامیده شده و به آب اضافه می‌شوند، نقش مهمی در حذف فلزات سنگین ایفا می‌کنند. از جمله معایب کنونی این روش هزینه‌های بالای سرمایه‌گذاری اولیه سیستم است که در صورت فراهم آوردن شرایط لازم برای ساخت و تولید قسمتی از تجهیزات سیستم مذکور در داخل کشور، از هزینه‌های سرمایه‌گذاری مربوطه تا حدود زیادی کاسته خواهد شد. کاهش چشم‌گیر غلظت انواع آلاینده‌های شیمیایی، سنتزی و سمی از قبیل فلزات سنگین که دارای اثر بازدارندگی بر فعالیت بیولوژیکی میکروارگانیسم‌ها هستند، کاربرد این سیستم را بسیار بالا برده و عملاً کاربرد فرآیندهای تصفیه بیولوژیکی به لحاظ وجود این‌گونه مواد آلاینده با محدودیت‌های زیادی روبرو است، به همین خاطر کاربرد رهیافت‌های مناسب برای حذف این‌گونه مواد آلاینده از درجه اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. مواد منعقدکننده شیمیایی براساس ترکیبات شیمیایی، به سه گروه تقسیم می‌شوند: مواد منعقدکننده غیرآلی، مواد منعقدکننده آلی و مواد هیبریدی (Lee et al., 2012). در میان آن‌ها مواد منعقدکننده غیرآلی به دلیل مقرون به صرفه بودن کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند (Wang et al., 2014).

این مقاله یک شرح کلی از اطلاعات مربوط به تحقیقات انجام شده در مورد حذف فلزات سنگین توسط فرآیند انعقاد را ارائه می‌دهد. قبل از هر چیز ویژگی‌های مختلف فلزات سنگین و مواد منعقدکننده غیرآلی در نظر گرفته شده و تأکید ویژه‌ای بر مکانیسم حذف این فرآیند در شرایط متفاوت شده است. همچنین تأثیر فاکتورهای مهم بر بازده حذف مانند اختلاف مواد منعقدکننده غیرآلی با سایر گونه‌های مختلف هیدرولیز شده، شرایط لخته‌شدن و آلاینده‌های آلی/ غیرآلی توضیح داده شده است. به علاوه، فناوری تصفیه آب توسط فرآیندهای هیبریدی و کنترل نمک باقی‌مانده نیز ارائه شده است.

۲- منابع و ویژگی فلزات سنگین در آب

فلزات سنگین اغلب در کشاورزی به عنوان بخشی از آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و در تولیدات صنعتی به عنوان مواد خام یا مواد کمکی یافت می‌شوند (Vila et al., 2012). فلزات سنگین در سیستم آب طبیعی از طریق معدن‌کاری، مصرف سوخت فسیلی و فلزکاری و سایر فعالیت‌های صنعتی وارد شده است (Wang et al., 2013). سطح آلودگی با ظرفیت بارندگی، میزان

صنعتی و شهری شدن و حتی رشد جمعیت و سایر فعالیت‌های انسانی باعث شده که مشکل آلودگی در سطح جهان به ویژه در کشورهای در حال توسعه به یک موضوع جدی تبدیل شود (Naser, 2013; Li et al., 2014). تماس با فلزات سنگین می‌تواند سبب اختلالات عصبی، پیری سلولی، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطان‌زایی شود (Lefebvre and Edwards, 2010). مقادیر جزئی از فلزات سنگین نظیر کادمیوم، سرب، مس و کروم که به‌طور معمول در خاک‌های آلوده وجود دارند، می‌توانند در میکروکروب‌ها و گیاهان نیز مضر باشند، به طوری که می‌توانند علائم کمبود آهن را تشدید و در نتیجه باعث افت رشد آن‌ها شوند (Yoshihara et al., 2006; Christian et al., 2008).

طبق استاندارد آب آشامیدنی و رهنمودهای بهداشتی سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده^۲، برای برخی فلزات سنگین شامل کادمیوم، مس، جیوه، سرب، نیکل و روی حد مجاز به ترتیب برابر با ۰/۰۰۵، ۱/۳، ۰/۰۰۲، ۰/۰۱۵، ۰/۲، ۵ میلی‌گرم بر لیتر است (USEPA, 2012). فناوری‌های زیادی برای تصفیه آب‌های حاوی فلزات سنگین وجود دارد که می‌توان به انعقاد/لخته شدن^۳ (Pang et al., 2011)، تبادل یونی (Shaidan et al., 2012)، تصفیه غشایی (Zhu et al., 2014)، تصفیه شنی (Ding et al., 2014)، اکسیداسیون پیشرفته (Kowalski, 2014)، روش الکتروشیمیایی (رحمانی و سمرقندی، ۱۳۸۶؛ شادفر و همکاران، ۱۳۹۶؛ درایت و همکاران ۱۳۹۴؛ رضایی و همکاران، ۱۳۹۲، Bazrafshan et al., 2012؛ اسدی و همکاران، 2013) و جذب سطحی کربن فعال (Mondal et al., 2013) اشاره کرد.

در فرآیند زیست‌پالایی، از میکروکروب‌ها برای سمیت‌زدایی و تجزیه آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده می‌شود. علی‌رغم مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی این روش، به نظر می‌رسد با توجه به محدودیت‌های کنونی، در حال حاضر استفاده از این فن‌آوری در مقیاس‌های بزرگ، قابلیت عملیاتی شدن ندارد. به عبارت دیگر به دست آوردن میکروکروب‌های ارزشمند برای زیست‌پالایی فلزات سنگین از بین سایر انواع میکروکروب‌ها مشکل است (Lefebvre and Edwards, 2010; Feng et al., 2013). هرکدام از این فناوری‌های تصفیه آب مزایا و معایب خاص خود را دارند و دامنه کاربرد آن‌ها باید قبل از استفاده در انواع متفاوت روش‌ها کاملاً بررسی شود (Fu and Wang, 2011). انعقاد، یک فناوری سنتی تصفیه آب است که به‌طور گسترده‌ای در تصفیه آب آشامیدنی به کار می‌رود (Matilainen et al., 2010). مطالعه عملی بودن فناوری انعقاد/

هدایت توده پلاسما ۴، اسپکترومتری مرئی-فرابنفش ۵ که برای تشخیص یون‌های فلزات سنگین در مایعات به کار برده می‌شوند (Li et al., 2009; Qin et al., 2013).

۳- حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقاد

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

آب‌های جاری شده بر روی زمین، نفوذپذیری، سطح صنعتی شدن و توانایی تصفیه آب در ارتباط است (Kabir et al., 2014). یون‌های فلزات سنگین اغلب در محلول آبی باردار می‌شوند و با هیدروکسیدها، سولفیدها و سایر آنیون‌ها واکنش می‌دهند که در فرآیند از بین بردن فلزات سنگین در آب مؤثر هستند (Fu and Wang, 2011). از آنجایی که وجود فلزات سنگین با سایر آلاینده‌ها بر روی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی محلول آبی اثر می‌گذارد و تعیین‌کننده مقدار و نوع ماده انعقادکننده شیمیایی در شرایط انعقاد است. بنابراین بسیار مهم است که ویژگی‌های آب خالص قبل از انجام فرآیند انعقاد بررسی شود. روش‌های زیادی از جمله تیتراسیون، جذب اتمی، اسپکترومتری قابل

جدول ۱- حذف فلزات سنگین توسط فرآیند انعقاد

| نوع | منبع | غلظت اولیه (mg/l) | نوع انعقادکننده | مقدار (mg/l) | pH | راندمان حذف | مرجع |
|-----------|-------------------------|-------------------|---------------------------|--------------|-------|-------------------|--------------------------|
| آرسنیک | آب زیرزمین سنتزی | ۰/۲۸ | آلومینیوم کلراید | ۶ | ۴-۹ | کمتر از ۰/۰۱ mg/l | Hu et al. (2012b) |
| آرسنیک | -- | ۰/۳ | آلوم | ۳۰ | ۶/۵ > | ٪۲۰ | Choong et al. (2007) |
| آرسنیک | آب لوله با افزودن As(V) | ۰/۱ | آلوم | ۳۰ | ۶-۸ | ٪۶۵ | Baskan and Pala (2010) |
| آرسنیک | آب لوله با افزودن As(V) | ۱۰ (۰/۵) | سولفات آهن | ۶۰ | ۹ | ٪۶۳ (٪۹۱) | Baskan and Pala (2009a) |
| آرسنیک | آب شبیه‌سازی شده | ۰/۱۲۵-۶/۲۵ mmol/l | Fe-based WTR | ۱۰۰ | ۶ | ۱۲۲/۶ mmol/kg | Caporale et al. (2013) |
| متیل جیوه | آب کانال زهکشی | ۱/۲ pmol/l | کلراید آهن | ۱/۰۵ mmol/l | ۳/۵ | ٪۷۵ | Henneberry et al. (2011) |
| متیل جیوه | آب کانال زهکشی | ۱/۲ pmol/l | پلی آلومینیوم کلراید | ۱/۶۱ mmol/l | ۷/۲ | ٪۷۰/۸۳ | Henneberry et al. (2011) |
| منیزیم | آب سنتزی | ۱ | Al(OH) ₃ آمورف | ۰/۲ ml 240 g | ۶/۵ | تا ۰/۰۸ mg/l | Wang et al. (2012a) |
| سرب | آب سنتزی | ۱-۱۰۰ | اکسیدهای (هیدرو) آهن | ۴۰۰۰ | ۵/۵ | ۰/۵۷۹ mmol/g | Chiang et al. (2012) |
| سرب | آب لوله‌کشی | ۱۷ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | تا ۱/۳ mg/l | Nilsson (1971) |

| نوع | منبع | غلظت اولیه (mg/l) | نوع انعقادکننده | مقدار (mg/l) | pH | راندمان حذف | مرجع |
|----------|------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------|--------|-------------------|---------------------------|
| سرب | فاضلاب سنتزی | ۰/۰۰۲ M | سولفات آهن | ۰/۲، ۰/۱۴، ۰/۱ | ۹-۱۰ | تا ۰/۲۵ mg/l | Tu et al. (2012) |
| کادمیوم | آب سنتزی | ۵-۱۰۰ | اکسیدهای (هیدرو) آهن | ۴۰۰۰ | ۵/۵ | ۰/۱۸۷ mmol/g | Chiang et al. (2012) |
| کادمیوم | آب رودخانه | ۰/۰۳ | سولفات آهن | - | ۷/۲(۸) | (٪۹۰) ٪۲۰ | Purkayastha et al. (2014) |
| کادمیوم | فاضلاب سنتزی | ۰/۰۰۲ M | سولفات آهن | ۰/۱ mol/l ۰/۲، ۰/۱۴ | ۹-۱۰ | کمتر از ۰/۰۳ mg/l | Tu et al. (2012) |
| کروم | آب سنتزی | ۱۰ | کلراید آهن | ۷۰۰ | ۷ | ٪۹۰ | Golbaz et al. (2014) |
| کروم | آب لوله کشی | ۱۵ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | تا ۰/۲ mg/l | Nilsson (1971) |
| کروم | فاضلاب سنتزی | ۰/۰۰۲ M | سولفات آهن | ۰/۱ mol/l ۰/۲، ۰/۱۴ | ۹-۱۰ | تا ۰/۵۶۹ mg/l | Tu et al. (2012) |
| مس | آب لوله کشی | ۱۵ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | تا ۱/۷ mg/l | Nilsson (1971) |
| روی | آب سنتزی | ۵-۱۰۰ | اکسیدهای (هیدرو) آهن | ۴۰۰۰ | ۵/۵ | ۰/۶۱۲ mmol/g | Chiang et al. (2012) |
| روی | آب لوله کشی | ۱۷ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | تا ۱۱ mg/l | Nilsson (1971) |
| آنتیموان | آب رودخانه با افزودن Sb(III) | ۰/۰۰۶ | پلی آلومینیوم کلراید | ۵/۴ | ۵-۱۰ | حدود ٪۱۰ | Kang et al. (2003) |
| آنتیموان | آب رودخانه با افزودن Sb(III) | ۰/۰۰۶ | کلراید آهن | ۲۰ | ۵ | حدود ٪۹۰ | Kang et al. (2003) |
| نیکل | آب لوله کشی | ۱۶ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | Null | Nilsson (1971) |
| نیکل | فاضلاب سنتزی | ۰/۰۰۲ M | سولفات آهن | ۰/۱ mol/l ۰/۲، ۰/۱۴ | ۹-۱۰ | تا ۰/۳۸۹ mg/l | Tu et al. (2012) |
| کبالت | آب لوله کشی | ۱۲ | آلوم | ۱۰۰ | ۶/۵-۷ | Null | Nilsson (1971) |

۳-۱- مشخصات مواد منعقدکننده رایج

نمک فلزاتی چون آلومینیوم کلرید، زاج، سولفات آهن و کلرید آهن جزء مواد منعقدکننده رایج هستند. اضافه کردن این نمک‌های فلزی به محلول‌های مایع یک سری واکنش‌های شیمیایی را راه اندازی می‌کند که به‌عنوان حل شدن، هیدرولیز و پلیمریزاسیون شناخته می‌شوند (Fournier et al., 2008). گونه‌های پلیمری شده که به‌طور کلی به‌عنوان مواد فعال، شناخته شده‌اند برای حذف کدورت و آلودگی استفاده می‌شوند که به‌تدریج در طی این فرآیندها تشکیل می‌شوند (روشنی و همکاران، ۱۳۸۴؛ علیرضا و همکاران، ۱۳۸۵؛ بیرجندی و همکاران، ۱۳۹۰؛ Johnson and Amirtharajah 1983؛ بیرجندی و همکاران، ۱۳۹۳). در مسیر پیشرفت این تحقیق، مواد منعقدکننده که از قبل هیدرولیز شده‌اند مثل کلرید پلی‌آلومینیوم و سولفات آهن پلیمری به‌وسیله هیدرولیز تولید می‌شوند و عملکرد مناسبی در تصفیه آب دارند. درجه هیدرولیز آن‌ها به‌صورت نسبت OH/Al یا OH/Fe نشان داده می‌شود و گونه‌های چند هسته‌ای با این گونه‌ها متفاوت هستند. به‌عنوان مثال، گونه‌های اصلی آلومینیوم، و گونه‌های مونومری در محیط بازی وجود دارند و در این فرآیند گونه‌های پلیمری Al ترکیبات پایدار و را تشکیل می‌دهند که بخش کلیدی در رسیدن به عملکرد مناسب است (Feng et al., 2011). اگرچه این گونه‌های چند هسته‌ای در هیدرولیز مواد منعقدکننده سنتی تولید می‌شوند ولی گونه‌های مونومری و میان پلیمری بیشتر تولید می‌شوند. به‌علاوه، وقتی خاصیت اسید و بازی نزدیک ۳/۰ است، ژل بی شکل تشکیل می‌شود (Bi et al., 2004) و ویژگی جذب سطحی گونه‌های پلیمری به حذف فلزات سنگین مرتبط می‌شود.

۳-۲- کارآمدی حذف فلزات سنگین

کارآمدی انعقاد در حذف فلزات سنگین از محلول آب به چندین شکل مختلف از محیط آزمایشگاهی تا میدانی مطالعه شده و عملکرد ماده انعقادکننده غیرآلی در شرایط متفاوت بررسی شده است (Tang et al., 2016). میزان حذف فلزات سنگین، به گونه‌های هیدرولیز شده مواد منعقدکننده غیرآلی در آب خام بستگی دارد (Hu et al., 2012b) و شبیه حذف ذرات کلوئیدی که در آن‌ها خنثی‌سازی بار نقش مهمی در فرآیند دارد، نیست. در حالی که تشکیل کمپلکس، جذب و تقطیر در حذف فلزات سنگین جزء فرآیندهای مهم هستند

(Lakshmanan et al., 2010). به‌عنوان مثال یون‌های کروم با محصولات هیدرولیز شده کلرید آهن واکنش می‌دهند و کرومات آهن تولید می‌شود و براساس تحلیل طیف EXAFS دو اتم O از به دواتم Al از طریق O-Al-As پیوند می‌خورند که به حذف فلزات سنگین کمک می‌کند. به‌علاوه، گونه‌های چند هسته‌ای که سطح بزرگ‌تری دارند در جذب فلزات سنگین مؤثرترند. بنابراین وقتی این گونه‌ها در فرآیند تصفیه به‌کار برده می‌شوند نتایج بهتری به‌دست می‌آید.

توضیح این قسمت تا حدی می‌تواند تناقض مربوط به عملکرد مواد منعقدکننده هیدرولیز شده را نسبت به مواد منعقدکننده منومری Al توضیح دهد و نتایج مطالعات به‌خوبی نشان می‌دهد که عملکرد مواد منعقدکننده هیدرولیز شده بهتر است چون پایدارتری تولید می‌کند (Bi et al., 2013). کلرید آلومینیوم باعث تولید در محیط شده که بسیار پایدار است و برای حذف فلزات سنگین بیشتر هیدرولیز می‌شود. در حالی که کلرید پلی‌آلومینیوم هیدروکسید کریستالی تولید می‌کند که در سرتاسر فرآیند انعقاد پایدار است و سطح ویژه هیدروکسید در کلرید پلی‌آلومینیوم بزرگ‌تر از کریستال هیدروکسید در کلرید پلی‌آلومینیوم است. این سطح بزرگ اغلب به قابلیت جذب بیشتر مرتبط است، بنابراین فاکتورهای ضروری هیدرولیز، آب خام و شرایط انعقاد بر گونه‌های محصول هیدرولیز شده اثر می‌گذارد و قبل از مقایسه، بازده حذف مواد منعقدکننده هیدرولیز شده و مواد منعقدکننده سنتی باید مشخص شود.

مواد منعقدکننده آلومینیومی و آهنی به‌عنوان مواد منعقدکننده غیرآلی در طی فرآیند حذف فلزات سنگین ویژگی‌های مشترک زیادی دارند به‌هرحال، عملکرد آن‌ها همیشه مشابه هم نیست و مواد منعقدکننده آهنی اغلب عملکرد بهتری از مواد منعقدکننده آلومینیومی (با توجه به دامنه بزرگتر pH و سطح بزرگتر لخته‌های تولید شده) دارند (Chiang et al., 2012; Caporale et al., 2013). لخته تشکیل شده با مواد منعقدکننده آهنی معمولاً بزرگ و شل هستند که امکان دسترسی به سطح بزرگ‌تر و اندازه ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی را برای حذف فلزات سنگین به‌وجود می‌آورد (Kang et al., 2003). به‌علاوه، عملکرد آن با فلزات سنگین متفاوت در شرایط مشابه انعقادکننده متفاوت خواهد بود که ممکن است به ظرفیت متفاوت جذب مواد منعقدکننده مرتبط باشد و به‌صورت آنتالپی جذب یون‌های فلزات سنگین برای هیدروکسید فلز نشان داده می‌شود (Bond, 1962). آنتالپی جذب به توصیف انرژی پیوند بین یون جذب شده و هیدروکسید فلز می‌پردازد که در معادله (۱) نشان داده شده است:

فلزات سنگین باعث عملکرد بهتر آن‌ها نمی‌شود.

۳-۳-۲- تأثیر pH و دما

تأثیر pH بر حذف فلزات سنگین بسیار پیچیده است، تهنشینی فلزات سنگین تحت شرایط قلیایی اتفاق می‌افتد که در افزایش جذب از طریق تشکیل توده مؤثر است (Charemtanyarak, 1999). اما به این معنا نیست که pH بالاتر باعث حذف فلزات سنگین می‌شود زیرا گونه‌های هیدرولیز شده مواد منعقدکننده غیرآلی در pH بالا عملکرد متفاوتی دارند. اما میزان حذف در pH خارج از محدوده بهینه کمتر می‌شود (Kabengi et al., 2006; Henneberry et al., 2011). گونه‌های هیدرولیز شده مواد منعقدکننده غیرآلی در مقادیر بالای pH بار منفی پیدا می‌کنند.

دفع الکترواستاتیک بین گونه‌های منفی فلز سنگین باعث متوقف شدن فرآیند انتشار و جذب می‌شود و رقابت با فلزات سنگین در pH بالا به جذب ضعیف فلزات سنگین توسط مواد منعقدکننده غیر آلی منجر می‌شود (Wang et al., 2014). به علاوه، pH بر واکنش اکسایش-کاهش اثر می‌گذارد. میزان واکنش اکسیدان اغلب با افزایش pH کاهش می‌یابد و باعث افزایش مقدار اکسیدان و زمان واکنش می‌شود به همین دلیل میزان تبدیل فلزات سنگین بسیار کم است که این بر عملکرد مواد منعقدکننده غیرآلی اثر می‌گذارد (Casbeer et al., 2013). تأثیر pH به دامنه فلزات سنگین و مواد منعقدکننده غیر آلی محدود نمی‌شود و بر واکنش سایر مواد غیرآلی و آلی با فلزات سنگین اثر می‌گذارد که در ادامه بیان شده است.

مطالعات انگشت شماری به‌طور ویژه به بررسی تأثیر دما در حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقاد پرداخته‌اند و توجه کمی به دمای پایین معطوف شده است. به‌طور کلی دمای پایین باعث کاهش بازده مواد منعقدکننده می‌شود و هیدرولیز نمک فلزات را متوقف می‌کند، باعث افزایش ویسکوزیته آب شده و حرکت براونی را کاهش داده و احتمال برخورد را کاهش می‌دهد (Yang et al., 2011; Zhou et al., 2012)، بنابراین مطالعات بیشتری باید در این زمینه انجام شود.

$$H = f\left(\frac{Z^2}{R_H}\right) \quad (1)$$

که H : آنتالپی جذب، Z : بار والانس یون جذب شده و R_H : شعاع هیدراته شده است و میزان حذف فلزات سنگین توسط مواد منعقدکننده با آنتالپی جذب تعیین می‌شود.

۳-۳-۳- فاکتورهای تأثیرگذار در حذف فلزات سنگین

این عملیات تا حد زیادی با شرایط انعقاد و آب خام تعیین می‌شود. در این بخش بر تأثیر غلظت اولیه، وضعیت والانس فلزات سنگین، تأثیر PH و دما در محلول تأکید می‌شود. به‌علاوه، تعامل بین فلزات سنگین و سایر مواد غیر آلی / آلی نیز مورد بحث قرار می‌گیرد.

۳-۳-۱- تأثیر شرایط اولیه و وضعیت والانس فلزات سنگین

بارگیری کمتر آلاینده‌ها ۸ به بازده کمتر حذف فلزات سنگین منجر می‌شود زیرا لخته تشکیل شده کم، با اندازه بزرگ و چگالی کم است. به‌عنوان مثال در مقایسه با غلظت بالای اولیه آرسنات (۵۰۰ ppm) مقدار بالایی از مواد منعقدکننده استفاده می‌شود تا در غلظت پایین آرسنات (۱۰ ppm) بازده این فرآیند بالا باشد، چون ایجاد برخورد بین کلوئیدها در این شرایط مشکل است (Baskan and Pala, 2009b). وضعیت والانس فلزات سنگین مانند $As(V)$ و $As(III)$ ، تأثیر قابل توجهی بر حذف آن‌ها دارد. بیان شده است که $As(III)$ در مواد منعقدکننده غیر آلی کمتر از $As(V)$ جذب می‌شود و ماده منعقدکننده به تنهایی باعث کاهش $As(III)$ به کمتر از 10 mg/l نمی‌شود (Bordoloi et al., 2013). بنابراین بهتر است از قبل $As(III)$ به $As(V)$ توسط تبدیل شود (Hu et al., 2012a; Bordoloi et al., 2013). مواد PACC و $Fe(VI)$ که دارای خاصیت اکسیدکنندگی هستند نیز در حذف $As(III)$ به کار برده می‌شوند. $Fe(VI)$ در محیط اسیدی، $As(III)$ را به $As(V)$ اکسید می‌کند و سپس به $Fe(III)$ تبدیل می‌شود. سپس آرسنیک از طریق محلول هیدرولیز نمک آهن حذف می‌شود (Prucek et al., 2013). PACC که حاوی کلروین فعال و پلیمر است در حذف آرسنیک مکانیسم مشابهی دارد. غلظت آرسنیک باقی‌مانده کمتر از بیشینه حد آلودگی بعد از اکسیداسیون و انعقاد است به‌رحال همیشه والانس بالاتر

۳-۳-۳- تأثیر سایر مواد غیر آلی

سایر مواد غیر آلی اغلب به همراه فلزات سنگین در محلول وجود دارند و واکنش بین آن‌ها بر حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقاد اثر می‌گذارد. بعضی از یون‌ها چون می‌توانند با فلزات سنگین واکنش داده و رسوب تولید کنند که باعث عملکرد بهتر می‌شود. یون که اغلب در آب وجود دارد باعث افزایش کارآمدی فرآیند حذف فلزات سنگین می‌شود که دلایل آن عبارتند از: (۱) یون می‌تواند ضخامت لایه دوتایی را از ۹ نانومتر تا حدود ۱/۵ نانومتر فشرده کند که باعث کاهش ممانعت بار^۹ و افزایش امکان دسترسی به منافذ داخلی می‌شود، (۲) باعث کاهش بار منفی روی لخته شود، (۳) باعث افزایش مقدار رسوب می‌شود، (۴) در شرایط قلیایی، تشکیل شده نسبت حذف فلزات سنگین را به دلیل تشکیل هم‌زمان رسوب و جذب فلزات بیشتر می‌کند (Guan et al., 2009). مطالعات نشان می‌دهند که افزایش ظرفیت در جذب بیشتر از است (Wang et al., 2012b). بعضی از مواد غیر آلی می‌توانند ترکیبات درون کره‌ای^{۱۰} ویژه‌ای با مواد منعقدکننده غیر آلی موجود تشکیل دهند که با فلزات سنگین برای دستیابی به محل‌های جذب رقابت کنند. در این شرایط میزان حذف فلزات سنگین اغلب کمتر از حد مورد انتظار است (Wu et al., 2010). تحقیقات تأیید می‌کنند که سیلیکا با آرسنات برای دستیابی به محل‌های جذب رقابت می‌کند و تأثیر سیلیکا در pH=8.5 برای افزایش میزان با بار منفی بیشتر از pH=6.5 است. فسفات نیز نتیجه مشابهی را نشان می‌دهد. رفتار شیمیایی مواد و به و مشابه است. همه آن‌ها با مواد هیدرولیز شده حاصل از مواد منعقدکننده غیر آلی از طریق لیگاند متصل می‌شوند و در نتیجه بین فسفات و آرسنات رقابت صورت می‌گیرد (Lakshmanan et al., 2010). اما سطح رقابت با غلظت فسفات، pH و سایر شرایط تعیین می‌شود. در نتیجه، مطالعات بیشتری باید برای تحلیل تعامل بین فلزات سنگین و مواد غیر آلی در آب خام صورت بگیرد.

۳-۳-۴- تأثیر مواد آلی

فلزات سنگین و مواد آلی می‌توانند با هم واکنش دهند و ترکیبات حلال، غیرحلال و یا کلوئیدی را در محلول تولید کنند. شکل غالب آن‌ها از طریق ویژگی مواد آلی یا غیر آلی مشخص می‌شود. شکل غالب آن‌ها می‌تواند بر حذف فلزات سنگین اثر بگذارد (Alvarez-Puebla et al., 2004). همچنین

نشان داده شده که می‌توان از اسید هیومیک^{۱۱} (HA) برای رسیدن به حداکثر مقدار حذف فلزات سنگین استفاده کرد و افزایش pH موجب افزایش این کارایی در حضور اسید هیومیک می‌شود (Alpatova et al., 2004).

نتیجه مشابهی به دست آمده که نشان می‌دهد که پیوند فلزات سنگین با اسید هیومیک در غلظت‌های بالا به افزایش میزان حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقاد منجر می‌شود (Hankins et al., 2006). همچنین حذف آنتیمونی با حضور اسید هیومیک کاهش می‌یابد به دلیل اینکه سوپرمولکول‌های اسید هیومیک و گروه‌های عاملی اسید هیومیک^{۱۲} محل‌های جذب را در سطح اکسی‌هیدروکسید اشغال می‌کنند و بخشی از یون‌های آنتیمونی در HA حل می‌شوند و باعث افزایش قابلیت حل شدن ترکیب در آب می‌شوند (Wu et al., 2010). به‌ویژه رقابت در میان آلاینده‌ها برای یافتن مکان‌های جذب در غلظت پایین باعث کاهش میزان حذف فلزات سنگین می‌شود. اما در غلظت‌های بالا در حذف هم‌زمان آلاینده‌های آلی و غیر آلی تفاوت آن‌چنانی وجود ندارد (Hu et al., 2012a).

مکانیسم حذف فلزات سنگین با مواد آلی در فرآیند انعقاد بسیار پیچیده است. ذرات کلوئیدی در آب، فلزات سنگین را از طریق جذب بار و تبادل یون جذب می‌کنند (Escoda et al., 2013). خنثی شدن بار ترکیبات هیدروکسید آهن / آلومینیوم نقش موثری در تجمع ذرات کلوئیدی در طی فرآیند تشکیل رسوب بازی می‌کند. در طول فرآیند رسوب، لخته ایجاد شده مقداری از یون‌های فلزات سنگین را در خود گیر می‌اندازد و منجر به افزایش جذب در این فرآیند می‌شود (Fu and Wang, 2011). وقتی یون‌های فلزات سنگین با کلوئیدها ادغام می‌شوند، ترکیبات محلول را تشکیل داده و باعث افزایش زمان ماند فلزات سنگین در آب می‌شوند. به‌علاوه، ظرفیت خنثی شدن بار مواد منعقدکننده غیر آلی را می‌توان با مقدار پتانسیل زتا نشان داد که برای تعیین مقدار مطلوب مواد منعقدکننده در فرآیند لخته‌سازی به‌کار می‌رود (Gao et al., 2007). البته این مطلب زمانی صحیح است که خنثی شدن بار، مکانیزم غالب فرآیند لخته شدن باشد و در مواردی که اندازه لخته‌ها و ابعاد فرکتال پارامترهایی اساسی هستند برای محاسبه مقدار بهینه انعقادکننده استفاده می‌شوند (Yang et al., 2012).

لخته‌ها تأثیر به‌سزایی بر روی حذف فلزات سنگین در فرآیند انعقادسازی دارند. مشخصات لخته‌ها از جمله اندازه، استحکام

و سطح ویژه بر روی جذب سطحی فلزات سنگین بر روی هیدروکسیدهای آهن/آلومینیوم تاثیرگذار هستند (Chiang et al., 2012). همچنین نشان داده شده است که افزایش مشهودی در استحکام لخته با تنظیم pH بین ۵/۲ تا ۶/۰ دیده می‌شود در نتیجه کارآمدی حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد و تجمع توده‌ها نه تنها به نوع و مقدار مواد منعقدکننده بستگی دارد بلکه به مشخصات محلول و شرایط هیدرلیک نیز وابسته است (Hu et al., 2006). نیروهای برشی بیشتر باعث شکستن توده می‌شوند و رشد مجدد توده بعد از فاز کاهش نیرو اتفاق می‌افتد و در مقایسه با فرآیند اولیه انعقاد ۵۰٪ توده تشکیل می‌شود. بنابراین تأثیر ویژگی توده بر خلاف فلزات سنگین باید بیشتر مورد مطالعه قرار بگیرد (Slavik et al., 2012).

۴- فرآیندهای هیبرید/ ترکیبی انعقاد

انعقاد به همراه سایر فناوری‌های تصفیه آب مثل اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه غشایی، جذب و تشکیل توده یک راه مؤثر برای کنترل آلودگی بر اثر فلزات سنگین است (یزدان بخش و همکاران، ۱۳۹۱؛ یزدی و همکاران، ۱۳۹۲؛ Tang et al., 2016). در آب یون‌های فلزات سنگین به راحتی با EDTA و IDA^{۱۳} و سایر مواد آلی پیوند برقرار کرده و باعث کاهش حذف فلزات سنگین می‌شوند. بنابراین، اکسیدانت‌هایی چون واکنش‌گر فنتون به اکسیداسیون و معدنی شدن آلاینده‌های آلی منجر می‌شوند. با این واکنش‌های شیمیایی، یون‌های فلزات سنگین از ترکیبات آبی-غیرآلی آزاد شده و به رسوب یا کلوئید تبدیل می‌شوند و حذف هم‌زمان فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی را ساده می‌کنند (Pachua et al., 2013).

فناوری غشاء در تصفیه فلزات سنگین به همراه فرآیند انعقاد به کار برده می‌شود (Fu and Wang, 2011). اگرچه عملکرد مناسبی از طریق تصفیه غشاء صورت می‌گیرد و عملکرد آن‌ها در آب خام بیشتر است، ولی دارای معایبی چون کاهش نفوذپذیری، کوتاه کردن طول عمر غشاء و افزایش هزینه‌های عملکردی می‌باشد (Dong et al., 2014). فناوری ترکیبی تصفیه غشاء و انعقاد مواد منعقدکننده غیر آلی لخته را بزرگ می‌کنند و فشار غشایی اولیه را کاهش می‌دهند که نه تنها تشکیل رسوب بر روی غشاء را به تعویق می‌اندازد، بلکه باعث بهبود حذف فلزات سنگین از طریق تشکیل ذرات کلوئیدی و تشکیل رسوب می‌شود (Du et al., 2014).

نقش فرآیند جذب در حذف فلزات سنگین از آب چیزی فراتر از حدس و گمان است و این عملکرد راضی‌کننده همیشه در زمان افزودن مواد جاذب به فرآیند انعقاد دیده می‌شود (Wu et al., 2011)، به‌رحال هزینه آن در کاربردهای عملی باید در نظر گرفته شود. مکانیسم ترکیبی سولفات آهن و کلسیت نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. سطوح کلسیت توسط ذرات منعقدکننده کوچک پوشیده شده است که عملکرد شبیه با کلسیت در رسوبات گرانژی و فیلتراسیون دارد، بنابراین فلزات سنگین به راحتی از آب جدا می‌شوند. این‌که آیا می‌توان از این روش برای سایر مواد جذب‌کننده متفاوت استفاده شود یا خیر باید مورد بررسی قرار بگیرد. ظرفیت جذب مواد منعقدکننده غیرآلی موجود از طریق ترکیب آن‌ها با مواد منعقدکننده غیرآلی یا آلی افزایش می‌یابد (Lee et al., 2012). مواد منعقدکننده هیبریدی جدید غیرآلی/ غیرآلی و غیرآلی/ آلی همیشه در تصفیه آب عملکرد بهتری دارند و نسبت به مواد منعقدکننده غیرآلی سنتی در طی ذخیره‌سازی، پایداری بیشتری دارند (Zhu et al., 2012). به‌دلیل وزن مولکولی بالا مواد آلی که دارای گروه‌های عاملی فعال هستند، لخته‌ای توسط مواد منعقدکننده هیبرید آلی/غیرآلی تشکیل می‌شود، که لخته تشکیل شده دارای ویژگی‌های خاصی است از جمله این‌که رشد و یا رشد مجدد لخته از سرعت ترکیب، نیروی برشی و زمان شکستن تأثیر نمی‌پذیرد (Zhao et al., 2013).

۵- کنترل نمک فلزات باقی مانده

باقیمانده فلزات سنگین همیشه در آب‌های تصفیه شده که در آن‌ها از مواد منعقدکننده غیرآلی معمولی استفاده شده، وجود دارد. مشکل نمک‌های آهن/ آلومینیوم باقی مانده به سلامتی انسان مربوط می‌شود. گزارش شده است که آلومینیوم باقی‌مانده در آب نوشیدنی یک فاکتور خطرناک برای بیماری آلزایمر محسوب می‌شود و حداکثر سطح غلظت آلومینیوم باقی‌مانده در آب شرب توسط WHO برابر ۰/۲mg/l اعلام شده است (Bondy, 2014). نشان داده شده که pH محلول، عامل کلیدی برای به حداقل رساندن آلومینیوم باقی‌مانده است به‌علاوه افزودن مواد منعقدکننده مناسبی چون PDMDAAC^{۱۴} باعث کاهش غلظت آلومینیوم باقی‌مانده در آب می‌شود (Bérubé and Dorea, 2013).

۶- نکات پایانی و پیشنهادات آتی

فرآیند انعقاد شیمیایی یک فناوری مهم در تصفیه آب است و به طور گسترده در تصفیه و پاک‌سازی آب به کار برده می‌شود. فلزات سنگین خطرناک در آب سلامت انسان را تهدید می‌کنند و چالش‌هایی را در زمینه استفاده از مواد منعقدکننده مطرح می‌کنند. این مطالعه به بررسی گونه‌های پلیمری تشکیل شده در آب خام می‌پردازد که در مسیر حذف فلزات سنگین تشکیل می‌شوند و باید به فاکتورهایی که بر عملکرد آن اثر می‌گذارند مانند pH، دما، وضعیت والانس فلزات فعال کاملاً توجه کرد. تأثیر مواد غیرآلی و آلی در شرایط مختلف متفاوت است وقتی ظرفیت ته‌نشینی و جذب و تشکیل کمپلکس برای وجود مواد آلی و غیرآلی و فلزات سنگین بالا باشد، بازده حذف فلزات سنگین بهتر است. به‌هرحال اگر این مواد برای محل‌های جذب با هم رقابت کنند عملکرد خوبی مشاهده نخواهد شد و مقدار باقی‌مانده نمک فلزات در آب تصفیه شده برای جلوگیری از آسیب به سلامت انسان‌ها باید مورد توجه قرار بگیرند.

۷- پی‌نوشت‌ها

- 1- Valence state
- 2- US EPA: United States Environmental Protection Agency
- 3- Coagulation/Flocculation
- 4- Inductively coupled plasma mass spectrometry
- 5- Ultraviolet-visible spectrophotometry
- 6- Basicity
- 7- Open and loose
- 8- Lower pollutant loading
- 9- Charge exclusion
- 10- Inner-sphere
- 11- Humic acid
- 12- HA-originated
- 13- Iminodiacetic acid
- 14- Polydiallyl dimethylammonium chloride

۸- مراجع

اسدی، ح.م.، علوی مقدم، س.ع.، و آرامی، م.، (۱۳۹۰).

«بهینه‌سازی فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف کروم (VI)

با روش تاگوچی»، فصل‌نامه آب و فاضلاب، (۴)۲۲، ۸-۲.
بیرجندی، ن.، یونسی، ح.ا.، بهرامی، فر.، ن.، و هادوی، فر.، م.، (۱۳۹۰)، «کاربرد روش انعقاد شیمیایی در تصفیه پساب کارخانه بازیافت کاغذ»، فصل‌نامه آب و فاضلاب، (۴)۲۲، ۶۲-۵۶.

بیرجندی، ن.، یونسی، ح.ا.، بهرامی، فر.، ن.، و هادوی، فر.، م.، (۱۳۹۳)، «بررسی فرایند انعقاد و لخته‌سازی در پالایش آلاینده‌های زیست‌محیطی پساب کارخانه کاغذسازی»، فصل‌نامه علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، (۴)۱۶، ۶۰-۵۳.
درایت، ج.، پیرصاحب، م.، جعفری مطلق، ز.، و زینتی‌زاده، ع.ا.، (۱۳۹۴)، «بررسی کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در حذف مجموع کلیفرم‌ها و باکتری‌های هتروتروف از آب سطحی»، دو ماهنامه آب و فاضلاب، (۱)۲۶، ۴۵-۳۷.

رحمانی، ع.، و سمرقندی، م.، (۱۳۸۶)، «بررسی کارایی روش الکتروشیمیایی در حذف COD از پساب»، دو ماهنامه آب و فاضلاب، (۴)۱۸، ۱۵-۹.

رضایی، ع.، حسینی، ه.، معصوم‌بیگی، ح.، و درویشی چشمه سلطانی، ر.، (۱۳۹۲)، «امکان‌سنجی حذف کروم (VI) از محلول آبی به روش انعقاد الکتریکی به‌صورت دوقطبی آلومینیوم-آلومینیوم»، دو ماهنامه آب و فاضلاب، (۲)۲۴، ۱۲۳-۱۲۸.

روشنی، ب.، منصوری، م.ش.، و صیدمحمدی، ع.، (۱۳۸۴)، «بررسی تصفیه فاضلاب صنایع شوینده به کمک فرایند انعقاد در مقیاس آزمایشگاهی»، مجله دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، (۱)۱۳، ۵۷-۶۷.

شادفر، م.، محمدعلی تهرانی، ر.، و هوشیار، ف.، (۱۳۹۶)، «اندازه‌گیری نیترات در محیط‌های آبی به‌وسیله نانو حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده بر پایه کامپوزیت گرافن اکساید/نانوسولولز-نانوذرات نقره»، دو ماهنامه آب و فاضلاب، (۵)۲۸، ۱۱-۱.

مصدقی‌نیا، ع.ر.، طایفه رفیعی، م.، محوی، ا.ح.، و واعظی، ف.، (۱۳۸۵)، «استفاده از فرایند انعقاد در بهینه‌سازی حذف مواد آلی طبیعی در آب‌های با کدورت پایین»، آب و فاضلاب، (۱)۱۷، ۷-۲.

یزدان‌بخش، ا.ر.، منشوری، م.، شیخ‌محمدی، ا.، و سردار، م.، (۱۳۹۱)، «فرایند ترکیبی انعقاد و اکسیداسیون پیشرفته با فنتون در حذف COD آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین»، آب و فاضلاب، (۲)۲۳، ۲۲-۹.

یزدی، م.، امین‌زاده، ب.، و ترابیان، ع.، (۱۳۹۲)، «تصفیه فاضلاب خشک‌شویی با استفاده از فرایندهای انعقاد و شناورسازی الکتریکی و الکتروفنتون»، محیط‌شناسی، (۳)۳۹، ۱۲-۱.

Alpatova, A., Verbych, S., Bryk, M., Nigmatullin, R., and Hilal, N., (2004), "Ultrafiltration of water containing

- Caporale, A.G., Punamiya, P., Pigna, M., Violante, A., and Sarkar, D., (2013), "Effect of particle size of drinking-water treatment residuals on the sorption of Arsenic in the presence of competing ions", *Journal of Hazardous Materials*, 260(15 September), 644-651.
- Casbeer, E.M., Sharma, V.K., Zajickova, Z., and Dionysiou, D.D., (2013), "Kinetics and mechanism of oxidation of tryptophan by ferrate (VI)", *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4572-4580.
- Charerntanyarak, L., (1999), "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation", *Water Science and Technology*, 39(10-11), 135-138.
- Chiang, Y.W., Ghyselbrecht, K., Santos, R.M., Martens, J.A., Swennen, R., Cappuyns, V., and Meesschaert, B., (2012), "Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications", *Chemical Engineering Journal*, 200(15 August), 405-415.
- Choong, T.S., Chuah, T., Robiah, Y., Koay, F.G., and Azni, I., (2007), "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview", *Desalination*, 217(1-3), 139-166.
- Christian, O.D., Aleš, S., Paulina, D., Andre, S., Wilhelm, B., and Erika, K., (2008), "Involvement of siderophores in the reduction of metal-induced inhibition of auxin synthesis in *Streptomyces* spp", *Chemosphere*, 74(1), 19-25.
- Ding, Z., Hu, X., Morales, V.L., and Gao, B., (2014), "Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns", *Chemical Engineering Journal*, 257(1 December), 248-252.
- Dong, H., Gao, B., Yue, Q., Sun, S., Wang, Y., and Li, Q., (2014), "Floc properties and membrane fouling of different monomer and polymer Fe coagulants in coagulation-ultrafiltration process: The role of Fe (III) species", *Chemical Engineering Journal*, 258(15 December), 442-449.
- Du, X., Qu, F., Liang, H., Li, K., Yu, H., Bai, L., and Li, G., (2014), "Removal of antimony (III) from polluted surface water using a hybrid coagulation-flocculation-ultrafiltration (CF-UF) process", *Chemical Engineering Journal*, 254(15 October), 293-301.
- Escoda, A., Euvrard, M., Lakard, S., Husson, J., Mohamed, A. S., and Knorr, M., (2013), "Ultrafiltration-assisted retention of Cu (II) ions by adsorption on chitosan-functionalized colloidal silica particles", *Separation and Purification Technology*, 118(30 October), 25-32.
- Feng, B., Fang, Z., Hou, J., Ma, X., Huang, Y., and Huang, natural organic matter: Heavy metal removing in the hybrid complexation-ultrafiltration process", *Separation and Purification Technology*, 40(2), 155-162.
- Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C., and Garrido, J.J., (2004), "Retention of Co (II), Ni (II), and Cu (II) on a purified brown humic acid: Modeling and characterization of the sorption process", *Langmuir*, 20(9), 3657-3664.
- Baskan, M.B., and Pala, A., (2009a), "Determination of Arsenic removal efficiency by Ferric ions using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 796-801.
- Baskan, M.B., and Pala, A., (2010), "A statistical experiment design approach for arsenic removal by coagulation process using aluminum sulfate", *Desalination*, 254(1-3), 42-48.
- Bazrafshan, E., Kord Mostafapour, F., Farzadkia, M., Ownagh, K., and Jaafari Mansurian, H., (2012), "Application of combined chemical coagulation-electro coagulation process for treatment of the Zahedan cattle slaughterhouse wastewater", *Iranian Journal of Health and Environment*, 5(3), 283-294.
- Bérubé, D., and Dorea, C., (2013), "pH-dependent retention changes during membrane filtration of aluminum-coagulated solutions and the effect of precentrifugation", *Environmental Science and Technology*, 47(6), 2713-2720.
- Bi, S., Wang, C., Cao, Q., and Zhang, C., (2004), "Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of Aluminum salts in aqueous solution: Correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin-Al 13 model", *Coordination Chemistry Reviews*, 248(5), 441-455.
- Bi, Z., Feng, C., Wang, D., Ge, X., and Tang, H., (2013), "Transformation of planar Mögel Al 13 coagulant during the dilution and aging process", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 416, 73-79.
- Bond, G.C., (1962), *Catalysis by metals*, Academic Press.
- Bondy, S.C., (2014), "Prolonged exposure to low levels of Aluminum leads to changes associated with brain aging and neurodegeneration", *Toxicology*, 315(6 January), 1-7.
- Bordoloi, S., Nath, S.K., Gogoi, S., and Dutta, R.K., (2013), "Arsenic and Iron removal from groundwater by oxidation-coagulation at optimized pH: Laboratory and field studies", *Journal of Hazardous Materials*, 260(15 September), 618-626.

- 6776-6782.
- Hu, C., Liu, H., Chen, G., and Qu, J., (2012b), "Effect of Aluminum speciation on arsenic removal during coagulation process", *Separation and Purification Technology*, 86(15 February), 35-40.
- Hu, C., Liu, H., Qu, J., Wang, D., and Ru, J., (2006), "Coagulation behavior of aluminum salts in eutrophic water: significance of Al¹³ species and pH control", *Environmental Science and Technology*, 40(1), 325-331.
- Johnson, P.N., and Amirtharajah, A., (1983), "Ferric chloride and alum as single and dual coagulants", *Journal of American Water Works Association (AWWA)*, 75(5), 232-239.
- Kabengi, N.J., Daroub, S.H., and Rhue, R.D., (2006), "Energetics of Arsenate sorption on amorphous aluminum hydroxides studied using flow adsorption calorimetry", *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1), 86-94.
- Kabir, M.I., Daly, E., and Maggi, F., (2014), "A review of ion and metal pollutants in urban green water infrastructures", *Science of the Total Environment*, 470(1 February), 695-706.
- Kang, M., Kamei, T., and Magara, Y., (2003), "Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal", *Water Research*, 37(17), 4171-4179.
- Kowalski, K., (2014), "Advanced Arsenic removal technologies review", In: *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*, Elsevier Science, 285-337.
- Lakshmanan, D., Clifford, D.A., and Samanta, G., (2010), "Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation", *Water Research*, 44(19), 5641-5652.
- Lee, K.E., Morad, N., Teng, T.T., and Poh, B.T., (2012), "Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review", *Chemical Engineering Journal*, 203(1 September), 370-386.
- Lefebvre, D.D., and Edwards, C., (2010), "Decontaminating heavy metals from water using photosynthetic microbes", In: *Emerging Environmental Technologies*, Volume II, Springer, 57-73.
- Li, J., He, M., Han, W., and Gu, Y., (2009), "Analysis and assessment on heavy metal sources in the coastal soils developed from alluvial deposits using multivariate statistical methods", *Journal of Hazardous Materials*, L., (2013), "Effects of heavy metal wastewater on the anoxic/aerobic-membrane bioreactor bioprocess and membrane fouling", *Bioresource Technology*, 142, 32-38.
- Feng, C., Zhao, S., Bi, Z., Wang, D., and Tang, H., (2011), "Speciation of prehydrolyzed Al salt coagulants with electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and ²⁷Al NMR spectroscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 392(1), 95-102.
- Fournier, A.C., Shafran, K.L., and Perry, C.C., (2008), "Potentiometric determination of the 'formal' hydrolysis ratio of aluminium species in aqueous solutions", *Analytica Chimica Acta*, 607(1), 61-73.
- Fu, F., and Wang, Q., (2011), "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Gao, B.-Y., Wang, Y., Yue, Q.-Y., Wei, J.-C., and Li, Q., (2007), "Color removal from simulated dye water and actual textile wastewater using a composite coagulant prepared by polyferric chloride and polydimethyldiallylammonium chloride", *Separation and Purification Technology*, 54(2), 157-163.
- Golbaz, S., Jafari, A.J., Rafiee, M., and Kalantary, R.R., (2014), "Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory", *Chemical Engineering Journal*, 253(1 October), 251-257.
- Guan, X., Ma, J., Dong, H., and Jiang, L., (2009), "Removal of Arsenic from water: Effect of Calcium ions on As(III) removal in the KMnO₄-Fe(II) process", *Water Research*, 43(20), 5119-5128.
- Hankins, N.P., Lu, N., and Hilal, N., (2006), "Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation", *Separation and Purification Technology*, 51(1), 48-56.
- Henneberry, Y.K., Kraus, T.E., Fleck, J.A., Krabbenhoft, D.P., Bachand, P.M., and Horwath, W.R., (2011), "Removal of inorganic Mercury and methylmercury from surface waters following coagulation of dissolved organic matter with metal-based salts", *Science of the Total Environment*, 409(3), 631-637.
- Hu, C., Liu, H., Chen, G., Jefferson, W.A., and Qu, J., (2012a), "As(III) oxidation by active chlorine and subsequent removal of As(V) by Al¹³ polymer coagulation using a novel dual function reagent", *Environmental Science and Technology*, 46(12),

- fixed-bed ion exchange column technique”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 40-45.
- Slavik, I., Müller, S., Mocosch, R., Azongbilla, J.A., and Uhl, W., (2012), “Impact of shear stress and pH changes on floc size and removal of dissolved organic matter (DOM)”, *Water Research*, 46(19), 6543-6553.
- Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., Yang, Q., and Chen, W., (2016), “Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: A review”, *Desalination and Water Treatment*, 57(4), 1733-1748.
- Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., and Wang, S.-L., (2012), “Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process”, *Journal of Hazardous Materials*, 209, 379-384.
- USEPA (2012). *Edition of the drinking water standards and health advisories*, EP Agency.
- Vila, M., Sánchez-Salcedo, S., and Vallet-Regí, M., (2012), “Hydroxyapatite foams for the immobilization of heavy metals: From waters to the human body”, *Inorganica Chimica Acta*, 393, 24-35.
- Wang, S.-L., Xu, X.-R., Sun, Y.-X., Liu, J.-L., and Li, H.-B., (2013), “Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review”, *Marine Pollution Bulletin*, 76(1), 7-15.
- Wang, W., Zhang, X., Wang, H., Wang, X., Zhou, L., Liu, R., and Liang, Y., (2012), “Laboratory study on the adsorption of Mn^{2+} on suspended and deposited amorphous $Al(OH)_3$ in drinking water distribution systems”, *Water Research*, 46(13), 4063-4070.
- Wang, Y., Duan, J., Liu, S., Li, W., van Leeuwen, J., and Mulcahy, D., (2014), “Removal of As(III) and As(V) by ferric salts coagulation—Implications of particle size and zeta potential of precipitates”, *Separation and Purification Technology*, 135(15 October), 64-71.
- Wu, C.-D., Xu, X.-J., Liang, J.-L., Wang, Q., Dong, Q., and Liang, W.-L., (2011), “Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing surface water combining polyaluminum chloride (PAC) with diatomite”, *Desalination*, 279(1), 140-145.
- Wu, Z., He, M., Guo, X., and Zhou, R., (2010), “Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis”, *Separation and Purification Technology*, 76(2), 184-190.
- Yang, Z., Gao, B., Cao, B., Xu, W., and Yue, Q., (2011), “Effect of OH^-/Al^{3+} ratio on the coagulation behavior and residual aluminum speciation of polyaluminum 164(2), 976-981.
- Li, Z., Ma, Z., van der Kuijp, T.J., Yuan, Z., and Huang, L., (2014), “A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment”, *Science of the Total Environment*, 468(15 January), 843-853.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., and Sillanpää, M., (2010), “Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 189-197.
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., and Van der Bruggen, B., (2013), “Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions”, *Chemosphere* 92(2), 157-170.
- Naser, H.A., (2013), Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review”, *Marine Pollution Bulletin*, 72(1), 6-13.
- Nilsson, R., (1971), “Removal of metals by chemical treatment of municipal waste water”, *Water Research*, 5(2), 51-60.
- Pachua, L., Lee, S.M., and Tiwari, D., (2013), “Ferrate (VI) in wastewater treatment contaminated with metal (II)-iminodiacetic acid complexed species”, *Chemical Engineering Journal*, 230(15 August), 141-148.
- Pang, F.M., Kumar, P., Teng, T.T., Omar, A.M., and Wasewar, K.L., (2011), “Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5), 809-815.
- Prucek, R., Tuček, J., Kolařík, J., Filip, J., Marušák, Z.K., Sharma, V.K., and Zbořil, R., (2013), “Ferrate (VI) induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron (III) oxide nanoparticles”, *Environmental Science and Technology*, 47(7), 3283-3292.
- Purkayastha, D., Mishra, U., and Biswas, S., (2014), “A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution”, *Journal of Water Process Engineering*, 2(June), 105-128.
- Qin, Y., Zhang, Z., Li, L., Chen, C., Shun, S., and Huang, Y., (2013), “Inductively coupled plasma orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOF-MS) analysis of heavy metal content in *Indocalamus tessellatus* samples”, *Food Chemistry*, 141(3), 2154-2157.
- Shaidan, N.H., Eldemerdash, U., and Awad, S., (2012), “Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using

- chloride (PAC) in surface water treatment”, *Separation and Purification Technology*, 80(1), 59-66.
- Yang, Z., Yuan, B., Huang, X., Zhou, J., Cai, J., Yang, H., Li, A., and Cheng, R., (2012), “Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant”, *Water Research*, 46(1), 107-114.
- Yoshihara, T., Hodoshima, H., Miyano, Y., Shoji, K., Shimada, H., and Goto, F., (2006), “Cadmium inducible Fe deficiency responses observed from macro and molecular views in tobacco plants”, *Plant Cell Reports*, 25(4), 365-373.
- Zhao, S., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y., Li, Q., and Zhang, F., (2013). “Effect of Enteromorpha extract on characteristics of flocs formed by aluminum sulfate in Yellow River water treatment under different hydraulic conditions”, *Chemical Engineering Journal*, 215(15 January), 358-365.
- Zhou, Z., Yang, Y., Li, X., Gao, W., Liang, H., and Li, G., (2012), “Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water”, *Journal of Environmental Sciences*, 24(6), 1014-1020.
- Zhu, G., Zheng, H., Chen, W., Fan, W., Zhang, P., and Tshukudu, T., (2012), “Preparation of a composite coagulant: Polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) for wastewater treatment”, *Desalination*, 285(31 January), 315-323.
- Zhu, W.-P., Sun, S.-P., Gao, J., Fu, F.-J., and Chung, T.-S., (2014), “Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater”, *Journal of Membrane Science*, 456(15 April), 117-127.