



University of Tehran Press

Journal of Environmental Studies
Vol. 50, No. 1, Spring 2024

Journal Homepage: www.Jes.ut.ac.ir
Print ISSN: 1025-8620 Online ISSN 2345-6922

Comparative Study on Cu and Zn Removal from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation Using Lime, Caustic Soda and Soda Ash

Morteza Haji Ahmadi¹, Nasser Mehrdadi², Gholamreza Nabi Bidhendi³

1. Department of Environmental Engineering, Aras International Campos, Jolfa, Iran, Email: mortezahajiahmadi@yahoo.com
2. Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran, Email: mehrdadi@ut.ac.ir
3. Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran, Email: ghhendi@ut.ac.ir

Article Info

ABSTRACT

**Research Article:
Research Paper**

Article history:
Received 3 December 2023
Received in revised form
21 January 2024
Accepted 4 February 2024
Publish online 21 May 2024

Keywords:

Chemical precipitation,
Heavy metal, Industrial
wastewater, Sludge

The chemical precipitation using lime, caustic soda and soda ash was investigated for the simultaneous removal of Cu and Zn from copper mine industrial wastewater by conducting jar tests in the present study. Jar experiments were performed with a set of polyethylene beakers (500 ml) in order to investigate the effect of two reaction parameters (precipitant doses and initial pH) on the removal of heavy metals. X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with X-Ray Energy Diffraction Spectroscopy (EDX) were used to identify the important chemical compounds and to study the surface morphology, chemical composition and particle size of the sludge samples. An increase in the removal of Cu and Zn was observed by increasing the precipitant dose (10-400 mg/L) for each reagent used. Removal efficiency of 90% were obtained for both heavy metal ions. The chemical precipitation efficiency was affected by pH. At high final pH levels ($8 < \text{pH} < 10$), Cu had higher removal efficiency than Zn by all precipitating agents. In the sludge produced, Zn and Cu were precipitated as amorphous hydroxides including $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2$. SEM images showed that the produced sludges have small size and compact structure. EDX analysis determined that in all sludge samples, the content of Cu was higher than Zn. Effluent treatment with soda ash resulted in the sludge production with lower volume and larger particle size. As a result, the use of this precipitating agent can be less expensive for sludge drying steps.

Cite this article: Haji Ahmadi, M., Mehrdadi, N., Nabi Bidhendi, Gh. R. (2024). Comparative Study on Cu and Zn Removal from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation Using Lime, Caustic Soda and Soda Ash. *Journal of Environmental Studies*, 50 (1), 63- 79.

DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2024.368775.1008459>

© The Author(s). **Publisher:** University of Tehran Press.



DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2024.368775.1008459>

Extended Abstract

Introduction

Chemical precipitation is the precipitation of metals in the form of insoluble hydroxides or carbonates. Due to the simplicity of process control, chemical precipitation is widely used in industrial wastewater treatment (Wu, 2019). The purpose of this research is to investigate the effect of using different precipitating agents to treat industrial wastewater containing high levels of copper and zinc using lime, caustic soda and soda ash. Also, some factors affecting the treatment efficiency, including the dose of precipitant and the initial pH of the wastewater, were tested. Finally, the characteristics of sludge resulting from the sedimentation process were evaluated and compared based on volume and mass measurements, XRD investigation and particle size distribution analysis.

Materials and Methods

The industrial wastewater of Songun copper mine, located 30 km from Varzghan city, East Azarbaijan province, was used before purification and without the addition of metal reagents. Jar experiments were performed on a laboratory flocculator (11198-fisher Bioblock scientific flocculator). A set of polyethylene flasks (500 ml) was used to investigate the effect of two reaction parameters (precipitant doses and initial pH) on the removal of heavy metals at an ambient temperature of $24\pm 1^\circ\text{C}$. After measuring the final pH, the solutions were acidified using nitric acid to measure the remaining metal. Also, the volume of sludge deposited in the purification process was investigated by volumetric method.

Discussion

The studied wastewater has a slightly acidic pH (6.11) and its turbidity is in the NTU range of 91.33. Considering that the electrical conductivity is more than 1000 microsiemens/cm (Table 1), so this wastewater is included in the category of very mineral wastewater. The concentration of copper and zinc was 241.04 and 11.53 mg/liter, respectively, which is much higher than the national standard for industrial wastewater discharge (Zand & Abyaneh, 2019).

In the application of three precipitating agents, at a dose of less than 100 mg/L for a slightly alkaline pH (final pH > 7), the appropriate precipitating agent was soda ash; Because at low doses, the final pH range of soda ash was higher than the final pH of lime and caustic soda. At the dose of 100 mg/liter of soda ash, the removal efficiency of copper and zinc was equal to 99.15 and 87.92%, respectively (Table 2). However, at high pH level ($10 > \text{final pH} > 8$), caustic soda was the suitable precipitant (with maximum removal efficiency of 99.99% for copper and 99.73% for zinc). As shown in Table 2, at the dose of 400 mg/L, the removal efficiency of zinc heavy metal decreases for the precipitation of lime hydroxide and caustic soda (final pH < 10) and soda ash (pH equal to 9.63).

It can be seen in Figure 3 that the volume of sludge produced for caustic soda has the highest amount and the volume of sludge produced using lime is also significant. However, the volume of sludge produced for soda ash was small compared to hydroxide precipitation.

The SEM images in Figure 4 show that the products resulting from the sedimentation reaction are not large in size and have a compact structure. Analysis of particle size distribution using ImageJ program showed that the mean size of sediment particles was approximately 1.89 μm in the application of lime and 2.05 μm in the application of caustic soda, while the particle size as a result of treatment with soda ash was It was 4.88 micrometers. Lime produced less mass of sludge with smaller particle size than other precipitating agents.

Conclusions

The results of the present study showed that lime, caustic soda and soda ash are effective for absorbing copper and zinc from industrial wastewater. The removal of these metals can be effectively achieved by increasing the pH value of the treatment system. By reducing the final pH of the wastewater approximately between 8-10, the solubility of hydroxide metals increases. According to the findings, the removal efficiency of copper was slightly higher than that of zinc. In the production sludge, zinc and copper were deposited as amorphous hydroxides including zinc hydroxide and spartinite. The most crystalline compounds resulting from precipitation in all systems were brocathite, botgenbashite and longite. Treatment of wastewater with soda ash resulted in the production of a smaller volume of sludge with a larger particle size; As a result, the resulting sludge drying steps can be less expensive. This agent will be a significant advantage compared to the use of other precipitating agents.



بررسی و مقایسه عملکرد آهک، سود سوز آور و خاکستر سودا در حذف فلزات سنگین مس و روی از پساب صنعتی با استفاده از فرآیند ترسیب شیمیایی

مرتضی حاجی احمدی^۱✉، ناصر مهرداد^۲، غلامرضا نبی بیدهندی^۳

۱. گروه مهندسی محیط زیست، پردیس بین المللی ارس، دانشگاه تهران، جلفا، ایران، رایانامه: mortezahajiahmadi@yahoo.com
۲. دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران، رایانامه: mehrdadi@ut.ac.ir
۳. دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران، رایانامه: gghendi@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>نوع مقاله: مقاله پژوهشی</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۱۲</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۱۱/۰۱</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵</p> <p>تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۳/۰۱</p> <p>کلیدواژه‌ها: ترسیب شیمیایی، فاضلاب صنعتی، فلزات سنگین، لجن</p>	<p>در پژوهش حاضر روش ترسیب شیمیایی با استفاده از آهک، سود سوز آور و خاکستر سودا برای حذف فلزات سنگین مس و روی از پساب صنعتی معدن مس مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جار توسط مجموعه‌ای از بشرهای پلی اتیلن (۵۰۰ میلی لیتر) به منظور بررسی اثر دو پارامتر واکنش (دوزهای رسوب دهنده و pH اولیه) بر حذف فلزات سنگین انجام شد. آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به ترتیب برای شناسایی ترکیبات شیمیایی مهم در رسوبات و مطالعه مورفولوژی سطح و اندازه ذرات نمونه‌های لجن استفاده شدند. برای هر معرف، افزایش راندمان حذف مس و روی با افزایش دوز رسوب دهنده (۱۰-۴۰۰ میلی گرم در لیتر) مشاهده شد. نرخ حذف بالای ۹۰ درصد برای هر دو فلز سنگین به دست آمد. راندمان ترسیب شیمیایی با pH تصفیه مرتبط بود. در سطوح pH نهایی بالا ($10 < pH < 8$)، مس راندمان حذف بالاتری توسط تمام عوامل رسوب دهنده نسبت به روی داشت. در لجن تولیدی، روی و مس به صورت هیدروکسیدهای آمورف شامل $Zn(OH)_2$ و $Cu(OH)_2$ رسوب داده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که لجن‌های تولید شده دارای اندازه کوچک و ساختار فشرده هستند. آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مشخص کرد که در تمام لجن‌های بازیافتی، مقدار مس بیشتر از مقدار روی بوده است. تصفیه پساب با خاکستر سودا منجر به تولید لجن با حجم کمتر و اندازه ذرات بزرگ تر شد. در نتیجه، استفاده از این عامل رسوب دهنده می‌تواند برای مراحل خشک کردن لجن هزینه کمتری داشته باشد.</p>

استناد: حاجی احمدی، مرتضی؛ مهرداد، ناصر؛ نبی بیدهندی، غلامرضا. (۱۴۰۳). بررسی و مقایسه عملکرد آهک، سود سوز آور و خاکستر سودا در حذف فلزات سنگین مس و روی از پساب صنعتی با استفاده از فرآیند ترسیب شیمیایی. نشریه محیط شناسی، ۵۰(۱)، ۶۳-۷۹.

DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2024.368775.1008459>

DOR: 20.1001.1.10258620.1403.50.1.5.2

ناشر: انتشارات دانشگاه تهران. © نویسندگان.



DOI: <http://doi.org/10.22059/JES.2024.368775.1008459>

۱. مقدمه

فاضلاب ناشی از صنایع معدن‌کاری، کشاورزی، باتری‌سازی، پالایش نفت، ساخت پلاستیک، کاغذ و نساجی معمولاً حاوی آلاینده‌های سمی بوده که فاقد تکنیک‌های سازگار با محیط‌زیست هستند (Liu et al., 2023; Moazeni et al., 2023). این آلاینده‌ها به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند: آلی، معدنی و بیولوژیکی. فعالیت‌های صنعتی و شهری که فلزات سنگین سمی مانند کادمیوم، مس، روی، نیکل، آرسنیک، کروم و جیوه را تولید می‌کنند در گروه خطرناک و زیست تخریب‌ناپذیر طبقه‌بندی می‌شوند (Daryabeigi Zand et al., 2019). در میان این عناصر، مس و روی دو مورد از رایج‌ترین فلزاتی هستند که در پساب‌های طیف وسیعی از صنایع یافت می‌شوند (Ayalew et al., 2020; Kong et al., 2023).

مس یک عنصر کمیاب و ضروری برای همه موجودات زنده است، زیرا بخش مهمی از مجموعه آنزیم‌های تنفسی و سیتوکروم اکسیداز سی است و نقش اساسی در متابولیسم حیوانات ایفا می‌کند؛ اما وجود بیش از حد آن باعث بروز مشکلات جدی مانند استفراغ، گرفتگی عضلات، تشنج یا حتی مرگ می‌شود (Dai et al. 2017). علاوه بر این، روی یک عنصر کمیاب است که برای سلامت انسان ضروری است و برای عملکرد سیستم‌های آنزیمی مختلف که بر رشد انسان و حیوانات تاثیر می‌گذارد، ضروری است. روی همچنین برای عملکردهای فیزیولوژیکی بافت زنده مهم است و بسیاری از فرآیندهای بیوشیمیایی را تنظیم می‌کند (Patel et al., 2023). با این حال، وجود بیش از حد آن ممکن است باعث مشکلات سلامتی چشمگیر از جمله فشار خون بالا، کم خونی، کندی رشد جسمانی و عقلانی، اختلال در ترمیم زخم، گرفتگی معده، تحریکات پوستی، استفراغ، حالت تهوع و آسیب کلیوی شود (Bagdat et al., 2023; Wang et al., 2016).

حلالیت بالای فلزات سنگین در محیط‌های آبی منجر به تجمع زیستی در آبزیان و بدن انسان می‌شود. یون‌های فلزی در صورت تخلیه نامناسب به محیط، خطرات جدی برای سلامت عمومی و محیط آبی ایجاد می‌کنند. به همین منظور، حذف آنها از پساب‌های آلوده برای محافظت از انسان‌ها و محیط‌زیست مهم است (Hoseinian et al., 2023). روش‌های تصفیه مختلفی مانند ترسیب شیمیایی (Chen et al., 2018)، انعقاد/لخته‌سازی (Sun et al., 2020)، شناورسازی یونی (Taseidifar et al., 2017)، جذب (Zand & Abyaneh, 2019)، تبادل یونی (Bashir et al., 2019) و فیلتراسیون غشایی (Efome et al., 2019) برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر کدام از آنها مزایا و معایب مربوط به خود را دارند.

ترسیب شیمیایی عبارت است از رسوب فلزات به شکل هیدروکسیدها یا کربنات‌های نامحلول. با توجه به سادگی کنترل فرآیند، ترسیب شیمیایی به طور گسترده در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Wu, 2019). این روش در طیف گسترده‌ای از دما اثربخشی دارد، عملیات آن کم هزینه است و به عنوان یک روش مقرون به صرفه در نظر گرفته می‌شود (Bai, 2023). ترسیب شیمیایی از تنظیم pH برای تبدیل یون‌های فلزات سنگین به ترکیبات با حلالیت کمتر (مانند هیدروکسید، سولفید و کربنات) استفاده می‌کند که در ادامه می‌توان آنها را با روش‌های فیزیکی مانند ته‌نشینی، شناورسازی یا فیلتراسیون حذف کرد. بهره‌وری این فرآیند به اندازه، چگالی و بار سطحی ذراتی که باید حذف شوند، بستگی دارد (Pohl, 2020; Zhang & Duan, 2020).

در حال حاضر تحقیقات گسترده‌ای در خصوص واکنش‌های مدل ترسیب و حلالیت، به منظور دستیابی به شرایط بهینه برای رسوب یک فلز در شرایط ترکیبی و تا حد امکان نزدیک به شرایط واقعی صنایع، در حال انجام است. نمونه‌هایی از مطالعات صورت گرفته در خصوص حذف یون‌های فلزی مس و روی با استفاده از روش ترسیب شیمیایی در جدول (۱) نشان داده شده است. رسوب‌دهنده‌های معدنی معمول که برای ترسیب فلزات سنگین استفاده می‌شوند عبارتند از: آهک $(Ca(OH)_2)$ ، سود سوزآور (NaOH)، خاکستر سودا (Na_2CO_3) ، بی‌کربنات سدیم $(Na(HCO_3)_2)$ ، سولفید سدیم (Na_2S) و هیدروسولفید سدیم (NaHS) (Byambaa et al., 2018; Yadav et al., 2021). هر کدام از این مواد شیمیایی که به منظور تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید بتوانند حداکثر استاندارد سطوح آلاینده را برآورده کنند و یا به غلظت نهایی مورد نیاز برای بازیابی برسانند (Onutai et al., 2019).

فلزات سنگین رفتار ترسیبی متفاوتی را در محدوده‌های pH مختلف نشان می‌دهند، زیرا pH بر حلالیت فلزات تاثیر می‌گذارد (Huang et al., 2017). اکثر فاضلاب‌های صنعتی حاوی ترکیبی از فلزات هستند که مشکلات خاصی را ایجاد می‌کند، زیرا مقدار pH برای حذف بهینه تمام فلزات با شرایط حذف تنها یک فلز از محیط، متفاوت است (Shrestha et al., 2021). درک دقیق ترکیبات شیمیایی تشکیل

شده در فرآیند ترسیب و همچنین تبدیل احتمالی ترکیبات فلزات سنگین در طول فرآوری لجن، برای دفع و استفاده از لجن تولیدی بسیار ارزشمند است (Li et al., 2023).

جدول (۱): مطالعات صورت گرفته قبلی در خصوص حذف یون‌های فلزی مس و روی با استفاده از روش ترسیب شیمیایی

فلز سنگین هدف	عامل رسوب دهنده	میزان حذف (درصد)	شرایط آزمایش	مأخذ
مس و روی	آپاتیت	>۹۰	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}/\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})=1/6$	Meng et al. (2022)
مس	CaO	>۹۹	pH=۱۲/۵	Hu et al. (2017)
روی	CaO	>۹۹	pH=۱۰-۹	Zapién Serrano et al. (2021)
مس و روی	CaO	>۹۹	pH=۱۱-۷	Rybarczyk & Kawalec-Pietrenko (2021)
روی	H ₂ S	>۹۰	pH=۳	Prokcola et al. (2020)

پژوهش حاضر با هدف ارزیابی مقایسه‌ای عوامل رسوب‌دهنده مختلف شامل آهک ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)، سود سوزآور (NaOH) و خاکستر سودا (Na_2CO_3) برای تصفیه فاضلاب صنعتی معدن مس، حاوی سطوح بالای مس و روی، انجام گرفت. برخی از فاکتورهای عملیاتی آزمایش که به نظر می‌رسید بر فرآیند تصفیه تاثیر دارند، مورد بررسی قرار گرفتند. این عوامل شامل کنترل دوز معرف، تاثیر نوع عامل رسوب‌دهنده بر راندمان حذف فلزات سنگین و تاثیر pH اولیه فاضلاب مورد تصفیه بودند. هدف دیگر از انجام پژوهش حاضر، سنجش ویژگی‌های لجن حاصل از فرآیند ترسیب بر اساس اندازه‌گیری حجم و جرم، بررسی XRD و تجزیه و تحلیل توزیع اندازه ذرات بود.

۲. پیشینه پژوهش

۲-۱. پیشینه نظری

در بخش‌هایی از جهان به خصوص خاورمیانه، عواملی همچون تغییر اقلیم، مهاجرت گسترده، فرسایش محیط‌زیستی، معدن‌کاری و خشکسالی، استفاده و مدیریت منابع آبی را به یک چالش بزرگ تبدیل کرده است. این چالش در ایران به سبب قرار گرفتن در کمربند خشک و نیمه‌خشک جهان و به تبع آن بهره‌مندی از میزان کم بارندگی به اندازه یک سوم متوسط جهانی، پررنگ‌تر می‌باشد (Azimi et al., 2017). از طرفی گسترش شهرنشینی، افزایش جمعیت و توسعه صنعتی موجب شده تا مصرف سرانه آب در ایران از روندی رو به رشد برخوردار باشد. با توجه به این رخدادها و ویژگی‌ها، حفظ منابع آبی و استفاده بهینه از آنها ضروری می‌نماید (Zand & Abyaneh, 2016). مدیریت منابع و مصرف آب در ایران جزء موضوعات راهبردی و اولویت‌دار به ویژه در اسناد بالادستی و قوانین و مصوبات لازم‌الاجرا محسوب می‌شود. معادن و صنایع معدنی نیز به عنوان یکی از بخش‌های مصرف‌کننده منابع آب، نیازمند سیاست‌گذاری و انجام اقدامات نظارتی و اجرایی به منظور رفع چالش‌ها و آسیب‌های ایجاد شده در اثر الگوهای نامناسب مصرف آب و مدیریت پساب هستند (Hoseinian et al., 2023).

مشکلات ماهوی مدیریت پساب فعالیت‌های معدنی، گریبان‌گیر اکثریت قریب به اتفاق معادن است. در فرآیند فرآوری مواد معدنی نظیر صنایع مس، مقادیر متنابهی مواد شیمیایی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. تخلیه مستقیم و کنترل نشده پساب‌های این واحدها به محیط‌زیست و یا حتی سد باطله، ممکن است عواقب محیط‌زیستی ناگواری به دنبال داشته باشد و موجب آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی شود (Daryabeigi Zand et al., 2019). در صورت تصفیه نشدن این پساب‌ها، آسیب‌های جدی به محیط‌زیست منطقه وارد می‌شود. پساب معدن مس حاوی غلظت‌های بالایی از فلزات سنگین به ویژه یون فلزی مس است. فلزات سنگین از جمله آلوده‌کننده‌های منابع آب و خاک و عامل مهم در برهم خوردن تعادل اکوسیستم می‌باشند (Junuzović et al., 2019). هر چند وجود آنها در حد مطلوب ضروری است، اما افزایش یا کاهش شدید آنها ضمن بر هم زدن تعادل محیط‌زیست، حیات موجودات زنده را در معرض خطر قرار می‌دهد. فلزات سنگین از جمله آلاینده‌هایی هستند که در کالبد چرخه حیات تثبیت شده و وارد بدن آبزیان مختلف شده و یا از طریق گیاهان و حیوانات به مصرف انسان رسیده و ناراحتی‌های مختلفی را ایجاد می‌کنند. لذا حذف فلزات سنگین از محیط آب و فاضلاب بسیار ضروری می‌باشد (Liu et al., 2023).

رسوب دادن فلزات با یک عامل خنثی‌کننده از قبیل هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم، متداول‌ترین و ساده‌ترین روش بوده و نسبتاً کم هزینه می‌باشد و برای تصفیه حجم‌های زیاد از پساب معدنی با درصد بالای آلودگی به کار برده می‌شود. در این روش مکانیسم تصفیه بر فرآیندهای خنثی کردن و رسوب دادن استوار می‌باشد (Fan et al., 2017). در فرآیند رسوب‌گذاری از فرضیه کنترل pH و عوامل قلیاییت برای افزایش pH محلول و کاهش انحلال‌پذیری ترکیبات فلزی استفاده می‌شود. به منظور ترسیب فلزات، مواد قلیایی کافی باید اضافه شود تا pH محیط آبی و منابع هیدروکسید OH بالا رود. بنابراین فلزات محلول در آب به صورت هیدروکسید فلزی غیرمحلول در آمده، سپس رسوب می‌کنند و از محیط خارج می‌شوند. pH لازم برای رسوب دادن فلزات معمولاً بین ۶ تا ۹ می‌باشد. البته این pH برای عناصر مختلف، متفاوت است (Wu, 2019).

۲-۲. پیشینه تجربی

(Pohl (2020) در مطالعه‌ای تحت عنوان حذف یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب توسط عوامل رسوب‌دهنده حاوی گوگرد بیان داشت که الزامات محدودکننده برای حداکثر غلظت فلزات وارد شده به محیط‌زیست منجر به جستجوی روش‌های موثر حذف آنها می‌شود. رسوب شیمیایی با استفاده از هیدروکسیدها یا سولفیدها یکی از متداول‌ترین روش‌های مورد استفاده برای حذف فلزات از آب و فاضلاب است. این فرآیند ساده و کم هزینه است. با این حال، در طی رسوب هیدروکسید فلز، مقادیر زیادی مواد جامد تشکیل می‌شود. در نتیجه هیدروکسید فلز، آفوتر می‌شود و می‌تواند به محلول برگردد. از سوی دیگر، استفاده از سولفیدها با حلالیت کمتر در مقایسه با هیدروکسیدهای فلزی مشخص می‌شود، بنابراین درجه بالاتری از احیای فلز را می‌توان در زمان کوتاه‌تری به دست آورد. معایب این فرآیند، حلالیت بسیار کم سولفیدهای فلزی، بسیار حساس به دوز عامل رسوب‌دهنده و خطرات انتشار سولفید هیدروژن سمی است. همه این محدودیت‌ها مجبور به جستجوی عوامل جدید و موثر می‌شوند. ترکیبات دی‌تیوکاربامات (DTC) به این منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال ۱،۳-بنزنندی آمیدواتانتیول (BDETH2)، ۲،۶-پیریدین دی‌آمیدواتانتیول (DTPY) یا لیگاندی‌های با زنجیره‌های باز حاوی اتم‌های گوگرد فراوان با استفاده از آرایش پیوند چهار وجهی در اطراف اتم فلز مرکزی برای اتصال دائمی فلزات کاربرد دارند. امکان بهبود راندمان رسوب فلز با استفاده از دوز بالاتر از عامل رسوب‌دهنده به دست می‌آید. با این حال، اغلب محصولات جانبی سمی تولید می‌شوند. لازم است که عوامل ته‌نشین‌کننده نه تنها به طور موثر یون‌های فلزی را از محلول حذف کنند، بلکه با رنگ‌ها یا کمپلکس‌های فلزی نیز متصل شوند.

(Wu (2019) در تحقیقی به حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی بر اساس روش ترسیب شیمیایی پرداخت و عنوان کرد که با شتاب شهرنشینی و توسعه سریع صنعت و کشاورزی، مقدار زیادی پساب صنعتی حاوی فلزات سنگین تولید می‌شود. یون‌های فلزات سنگین به راحتی تجزیه نمی‌شوند و بسیار مضر هستند. حذف یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب‌های صنعتی راه اصلی استفاده مجدد از فاضلاب است. روش ترسیب شیمیایی با استفاده از هیدروکسید کلسیم در محلول فاضلاب صنعتی افزوده می‌شود تا واکنش شیمیایی مستقیم با یون‌های فلزات سنگین موجود در آن ایجاد کند. از طریق یک سری فرآیندها مانند واکنش کمپلکس‌زدایی، رسوب‌گذاری و تشخیص غلظت یون فلزات سنگین، در نهایت رسوبی که به سختی در آب حل می‌شود، تشکیل شده و توسط جاذب بیوفیلیم جذب می‌شود. نتایج تجربی نشان می‌دهد که مقدار pH، زمان واکنش، دوز جاذب و غلظت اولیه یون‌های فلزی تاثیر زیادی بر روش پیشنهادی دارد. توانایی حذف یون‌های فلزات سنگین را می‌توان با تنظیم عوامل تاثیرگذار بهبود بخشید که مبنای نظری را برای کاربرد عملی فاضلاب صنعتی فلزات سنگین فراهم می‌کند.

(Zhang & Duan (2020) پژوهشی را با هدف کاهش غلظت VO^{2+} ، Cr^{3+} و Fe^{3+} در فاضلاب به انجام رساندند. منیزیم هیدروکسی کربنات از منیزیت کم عیار و رسوب شیمیایی فاضلاب فلزات سنگین با منیزیم هیدروکسی کربنات به عنوان عامل رسوب‌دهنده تهیه شد. راندمان حذف فلزات سنگین با افزایش دوز هیدروکسی کربنات منیزیم بهبود یافت و دوز قابل استفاده منیزیم هیدروکسی کربنات ۰/۳۰ گرم برای ۵۰ میلی‌لیتر از فاضلاب (۶۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بود. واکنش‌های ترسیب به طور کامل در ۲۰ دقیقه ادامه یافت. در این زمان، راندمان حذف فلزات سنگین بالای ۹۹/۹ درصد بود. مقدار pH نهایی ۷/۱، غلظت باقیمانده VO^{2+} ، Cr^{3+} و Fe^{3+} به ترتیب ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۰۵ بود.

و ۱/۱۲ میلی گرم در لیتر بود که با حد تخلیه مجاز (۰/۵-۲/۰ میلی گرم در لیتر) مطابقت داشت. رسوبات عمدتاً از Cr_2O_3 و V_2O_5 ، Fe_2O_3 تشکیل شده بود که می تواند به عنوان ماده خام ثانویه برای صنعت متالورژی بازیافت شود.

Chen et al. (2018) به مقایسه روش های رسوب شیمیایی معمول با استفاده از آهک، خاکستر سودا و سولفید سدیم برای حذف فلزات سنگین روی، مس و سرب از محلول های آبی با آزمون های جارتست پرداختند و تمرکز آنها به ویژه بر روی تفاوت اندازه ذرات و تبدیل فاز شیمیایی رسوبات بود. حذف ۹۹/۹۹ درصدی از محلول های آبی با سه رسوب دهنده برای مس و روی در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر به دست آمد و سرب به طور موثر (۹۹/۷۵ درصد) توسط سولفید سدیم حذف شد. در مقابل، حداکثر حذف سرب با رسوب آهک یا خاکستر سودا تنها ۷۶/۱۴ و ۹۷/۷۸ درصد بود. میانگین اندازه ذرات رسوبات بسته به خواص رسوب کننده ها و نسبت فلزات سنگین به رسوب دهنده در محدوده ۵۵ نانومتر تا ۴۵ میکرومتر بود. عملکرد ته نشینی لجن حاصل از ترسیب تحت تاثیر اندازه ذرات و پتانسیل زتای رسوبات بود. مشاهده شد که ذرات بسیار ریز سولفید مس حاصل از ترسیب در حدود ۵۵ نانومتر بودند و به دلیل نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات در ۱۲ ساعت ته نشین نشدند. ترکیبات اصلی در لجن حاصل از ترسیب، هیدروکسیدهای فلزی و سولفیدهای فلزی بودند. با این حال، دهیدراتاسیون خود به خودی هیدروکسید فلز، اکسیداسیون سولفید و کربناته اتمسفر با استفاده از XRD و تجزیه و تحلیل حرارتی شناسایی شد که برای دفع و استفاده از لجن بسیار ارزشمند است.

Byambaa et al. (2018) بازیافت فلزات سنگین از پساب مصنوعی حاوی کروم، مس، کادمیوم، سرب و مولیبدن (غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر) با روش ترسیب و جداسازی فوم با استفاده از آهک و کازئین شیر را مورد بررسی قرار دادند. آهک به عنوان یک عامل قلیایی برای رسوب فلزات سنگین و کازئین شیر نیز برای عمل جداسازی فوم استفاده شد. پس از فرآیند ترسیب، کازئین به فاضلاب رسوب داده شده اضافه شد و جداسازی فوم انجام شد. راندمان حذف فلزات سنگین با استفاده از طیف سنجی پلاسما القایی تعیین شد. در شرایط قلیایی بهینه در pH برابر با ۹ (با افزودن آهک و دوز ۱۵ میلی گرم در لیتر کازئین تنظیم شد) ۹۶ درصد کروم، مس، کادمیوم و سرب از پساب حذف و در فوم بازیابی شدند. با این حال، مولیبدن در آب باقی ماند. هنگامی که pH آب تصفیه شده مجدداً در ۵/۳ تنظیم شد و آب با جداسازی فوم مجدداً پردازش شد، ۷۶ درصد مولیبدن از آب تصفیه شده حذف شد. برای نشان دادن اثربخشی روش پیشنهادی ترسیب و جداسازی فوم در شرایط واقعی، از آن برای استخراج باطله آب جمع آوری شده از تاسیسات معدنی استفاده شد. راندمان حذف فلزات سنگین مانند منگنز، آهن و مس موجود در پساب معدن بیش از ۸۵ درصد بود. علاوه بر این، بیش از ۹۰ درصد از مواد جامد معلق نیز از پساب خارج شدند. کازئین امکان جمع آوری و بازیابی اجزای رسوبی فلزات سنگین را در مدت زمان کل پردازش ۱۰ دقیقه فراهم کرد.

۳. روش شناسی پژوهش

۳-۱. مواد و واکنشگرها

پساب صنعتی معدن مس سونگون واقع در ۳۰ کیلومتری شهرستان ورزقان از توابع استان آذربایجان شرقی، قبل از تصفیه و بدون افزودن معرف فلزی مورد استفاده قرار گرفت. واکنشگرهای رسوب دهنده شامل آهک $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ ، سود سوزآور (NaOH) و خاکستر سودا هیدراته $(10\text{H}_2\text{O})\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3$ مورد استفاده برای تصفیه پساب صنعتی معدن مس سونگون از درجه کیفی تحلیلی برخوردار بودند. این واکنشگرهای رسوب دهنده در محلول های غلیظ با حل کردن آنها در آب مقطر به شرح زیر تهیه شدند: سود سوزآور (۱۰ گرم در لیتر)، آهک (۱۰ گرم در لیتر) و خاکستر سودا هیدراته (۴۰ گرم در لیتر). حلالیت معرف ها در آب در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به این ترتیب بود: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (۷۳ گرم در لیتر) $>$ Na_2CO_3 (۳۰ گرم در لیتر) $>$ NaOH (۱۰۹۰ گرم در لیتر). پارامترهای فیزیکوشیمیایی پساب با روش های استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب (۲۶) تعیین شدند.

۳-۲. آزمایش های جار تست و روش های تحلیلی

آزمایش های جار بر روی یک لخته ساز آزمایشگاهی (11198-fisher Bioblock scientific flocculator) انجام شد. مجموعه ای از بشرهای پلی اتیلن (۵۰۰ میلی لیتر) برای بررسی اثر دو پارامتر واکنش (دوزهای رسوب دهنده و pH اولیه) بر حذف فلزات سنگین در دمای محیط

±۲۴ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. در هر بشر، دوزهای اندازه‌گیری شده از آهک، سود سوزآور و خاکستر سودا هیدراته به محلول‌های پساب اضافه شدند. بشرها در مرحله اختلاط سریع با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳ دقیقه هم زده شدند و سپس در مرحله انعقاد با اختلاط ملایم با سرعت ۶۰ دور در دقیقه به مدت ۱۷ دقیقه هم زده شدند. پس از مرحله ته‌نشینی به مدت ۳۰ دقیقه، ۵۰ میلی‌لیتر از مایع رویی هر بشر از طریق غشاهای ۰/۴۵ میکرومتر فیلتر شد.

پس از اندازه‌گیری pH نهایی، محلول‌ها با استفاده از اسید نیتریک، اسیدی شدند تا فلز باقی‌مانده اندازه‌گیری شود. pH توسط pH متر آزمایشگاهی دیجیتال (INOLAB instruments مدل pH 7310P) سنجش شد. برای اندازه‌گیری مس و روی از اسپکتروفتومتر جذب اتمی (PerkinElmer PinAAcle 900 T) استفاده شد. تمام اندازه‌گیری‌ها با تکنیک شعله استیلن / هوا انجام گرفت. راندمان حذف فلزات به صورت معادله (۱) محاسبه شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

در معادله (۱) پارامتر C_0 غلظت اولیه فلز قبل از افزودن عامل رسوب‌دهنده و C_e غلظت نهایی فلز پس از افزودن عامل رسوب‌دهنده است (۲۷).

۳-۳. لجن تولیدی

حجم لجن ته‌نشین شده در فرآیند تصفیه با روش حجمی مورد بررسی قرار گرفت. برای این آزمایش از بشرهای حاوی دوز ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از واکنشگرهای آهک، سود سوزآور و خاکستر سودا استفاده شد. حجم لجن با استفاده از لوله آزمایش مدرج (۵۰۰ میلی‌لیتر) پس از ۱ ساعت ته‌نشین شدن مستقیماً در واحد میلی‌لیتر در هر ۵۰۰ میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. رسوبات به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شده و به منظور سنجش جرم نهایی لجن، توزین شدند.

آزمایش پراش اشعه ایکس (XRD) برای شناسایی ترکیبات شیمیایی مهم در رسوبات استفاده شد و توسط دستگاه Rigaku MiniFlex 600 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی XRD به شرح زیر بود: طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۲۰۰ میلی‌آمپر و محدوده اسکن ۸۰-۱۰ درجه.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از نمونه‌های لجن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan VGA3 به دست آمد. این آنالیز امکان مطالعه مورفولوژی سطح، ترکیب شیمیایی و اندازه ذرات نمونه‌های لجن را فراهم می‌کند. نرم‌افزار ImageJ به منظور انجام تجزیه و تحلیل توزیع اندازه و تعیین میانگین اندازه ذرات لجن تولید شده پس از فرآیند ته‌نشینی با استفاده از تصاویر SEM، مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۱. یافته‌های پژوهش

۴-۱. خصوصیات پساب صنعتی مورد مطالعه

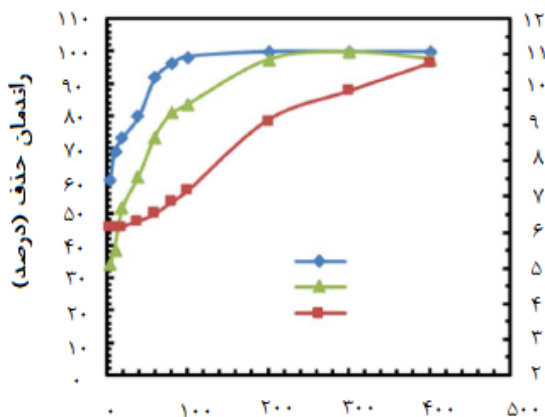
مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب صنعتی مورد مطالعه در جدول (۲) آورده شده است.

۴-۲. اثر دوز عامل رسوب‌دهنده

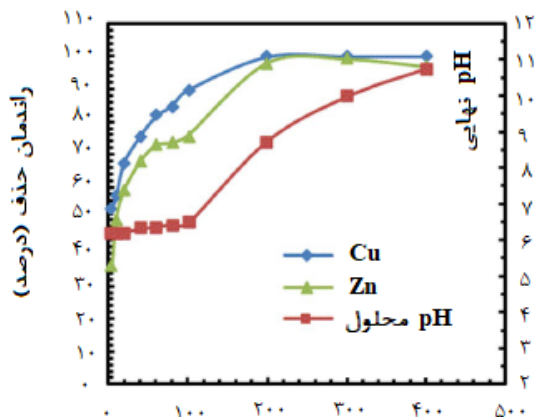
آزمایش‌های جار با استفاده از مقادیر متغیر هر عامل رسوب‌دهنده (آهک، سود سوزآور و خاکستر سودا) در دمای ۲۴ درجه سانتی‌گراد انجام شد. از دوزهای ۱۰-۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر عامل رسوب‌دهنده برای تعیین دوز بهینه تصفیه فاضلاب صنعتی و مشخص کردن رسوب‌دهنده مناسب برای حذف ۲۴۱/۰۴ میلی‌گرم در لیتر مس و ۱۱/۵۳ میلی‌گرم بر لیتر روی استفاده شد. نتایج مربوط به pH نهایی و راندمان حذف فلز برای دوزهای رسوب‌دهنده (۸۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در شکل (۱) ارائه شده است. همچنین آنالیزهای XRD و EDX برای لجن تولید شده با استفاده از عوامل رسوب‌دهنده در جدول (۳) و آنالیز XRD لجن‌های تولیدی با استفاده از عوامل رسوب‌دهنده گوناگون در شکل (۲) نمایش داده است.

جدول (۲): مشخصات فیزیکی و شیمیایی پساب صنعتی معدن مس سونگون (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

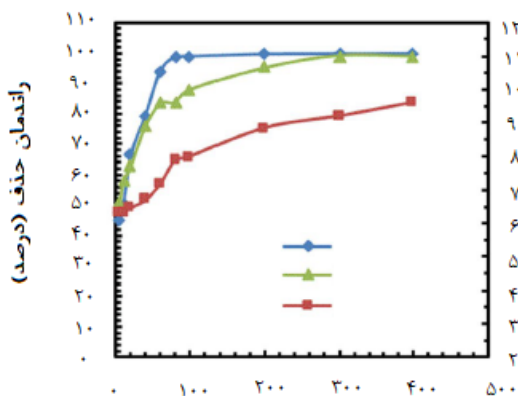
پارامتر	واحد	مقدار
دما	درجه سانتی‌گراد	۲۴
pH	-	۶/۱۱
هدایت الکتریکی	میکروزیمنس بر سانتی‌متر	۴۳۸۵/۲۴
کدورت	NTU	۹۱/۳۳
سختی کل	میلی‌اکی‌والان بر لیتر	۵۴/۲۹
کلسیم	میلی‌گرم بر لیتر	۱۳۲/۷۴
منیزیم	میلی‌گرم بر لیتر	۵۱۶/۷۵
کلرید	میلی‌گرم بر لیتر	۷۴۸/۵۲
سولفات	میلی‌گرم بر لیتر	۷۷۳/۱۴
قلیابیت کل	میلی‌اکی‌والان بر لیتر	۳/۷۲
آمونیاک	میلی‌گرم بر لیتر	۱/۶۲
مس	میلی‌گرم بر لیتر	۲۴۱/۰۴
روی	میلی‌گرم بر لیتر	۱۱/۵۳



دوز سود سوزآور (میلی‌گرم بر لیتر)



دوز آهک (میلی‌گرم بر لیتر)

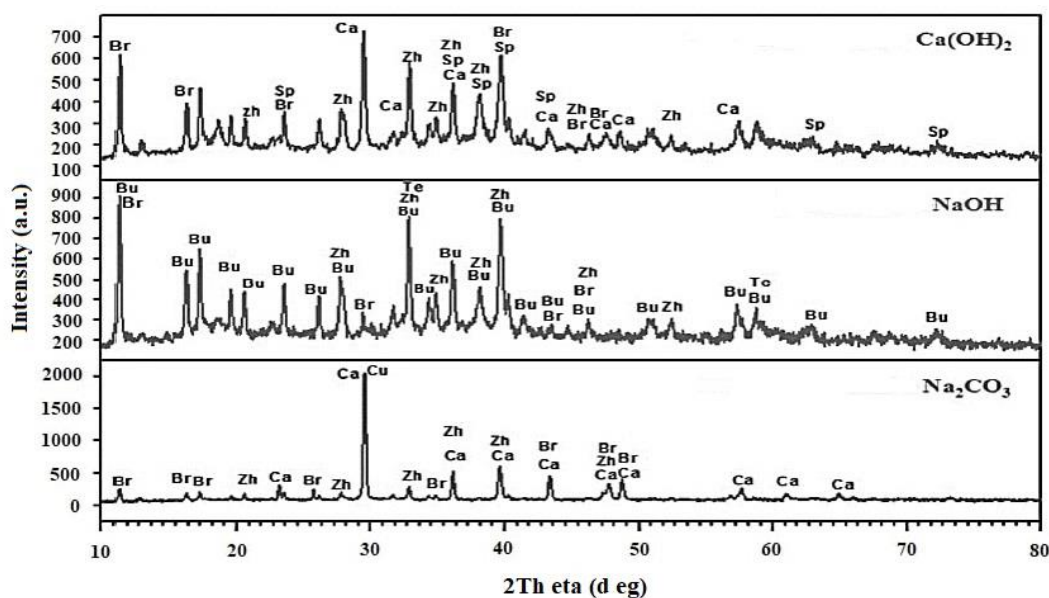


دوز سود سوزآور (میلی‌گرم بر لیتر)

شکل (۱): تاثیر دوز رسوب‌دهنده‌های مختلف بر حذف مس و روی در محدوده‌های pH گوناگون (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

جدول (۳): آنالیزهای XRD و EDX برای لجن تولید شده با استفاده از عوامل رسوب‌دهنده (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

EDX- تجزیه و تحلیل عنصری (درصد)				تحلیل عنصری الگوها- HighScore Plus (درصد)			
خاکستر سودا	سود سوزآور	آهک	عنصر	خاکستر سودا	سود سوزآور	آهک	الگو
۲۳/۳۰	۴/۰۶	۳۷/۶۸	C	۱۷/۲	۳۳	۳۸/۴	بروکانتیت $Cu_4SO_4(OH)_6$
۴۴/۲۶	۳۴/۳۳	۳۳/۶۲	O	۷/۱	۱۶	۱۷/۲	هیدروکسید روی $Zn(OH)_2$
۰/۶۳	۱۲/۲۷	۷/۷۶	Mg	۱۴/۱	۲	۱۲/۱	کلسیت $CaCO_3$
۱۵/۱۰	۲/۵۵	۴/۸۹	Ca	۳	۹	۱۱/۱	اسپرتینیت $Cu(OH)_2$
۲/۲۶	۵/۰۷	۲/۲۷	Cl	۴	۱۵	۱۰/۱	یوتگنیشیت $((SO_4)Cu_36Cl_{7.8}(NO_3)_{1.3}(SO_4)_{0.35}(OH)_{62.2.5.2H_2O})$
۱/۵۷	۱/۵۴	۰/۴۹	S	۷/۱	۱۱	۹/۱	لانزیت $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$
۱۲/۷۵	۴۰/۰۳	۱۳/۰۷	Cu	۱	۲	۲	زینسیت ZnO
۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۲۵	Zn	۱	۱۲	-	تنوریت CuO
				۴۵/۵	-	-	کوپریت Cu_2O



شکل (۲): آنالیز XRD لجن‌های تولیدی با استفاده از عوامل رسوب‌دهنده گوناگون (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

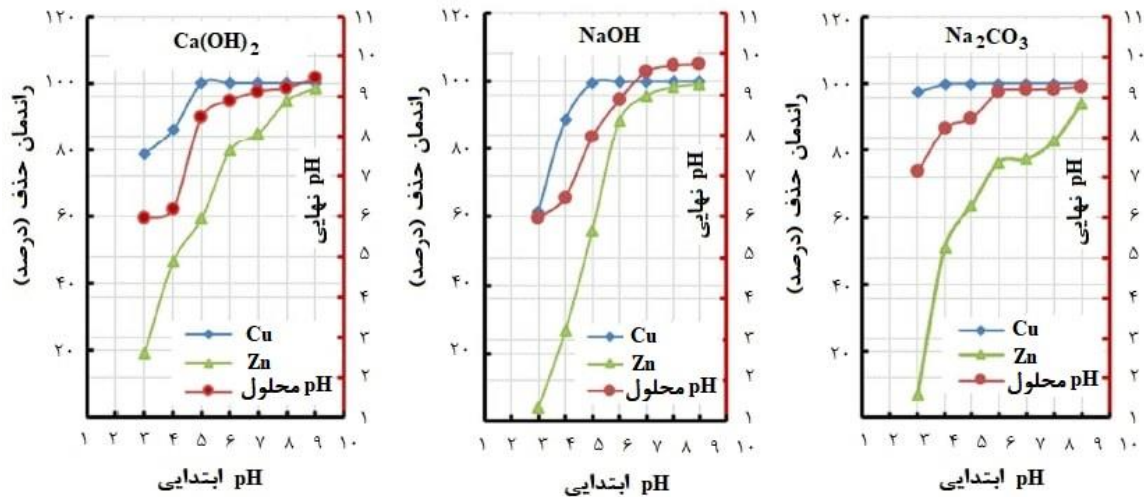
۳-۴. اثر pH اولیه فاضلاب

اثر pH اولیه فاضلاب بر راندمان حذف مس و روی با تغییر pH اولیه از ۳-۹ با استفاده از ۸۰ میلی‌گرم در لیتر از رسوب‌دهنده‌ها مورد آزمایش قرار گرفت (شکل ۳). برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و N HCl استفاده شد.

۴-۴. بررسی جرم، حجم و اندازه ذرات لجن تولیدی

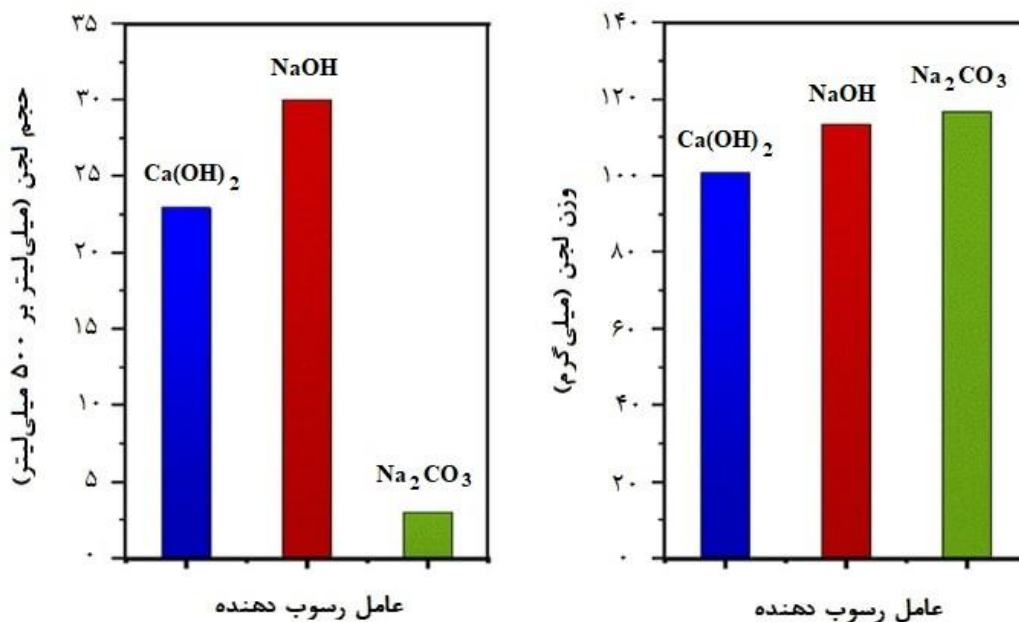
پس از تصفیه فاضلاب توسط شامل آهک، سود سوزآور و خاکستر سودا، لجن‌های تولیدی بازیابی و خشک شده و از نظر حجم، جرم و اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از مقدار حجم و جرم لجن تولیدی در هنگام استفاده از ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از عامل رسوب‌دهنده پس از ۱ ساعت ته‌نشینی در شکل (۴) و تصاویر SEM لجن‌های تولید شده توسط رسوب‌سپاب و توزیع اندازه ذرات آنها در شکل (۵) آورده شده است. دوز ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به این دلیل انتخاب شد که در کاربرد این مقدار از دوز عوامل رسوب‌دهنده،

میزان باقیمانده مس و روی در محدوده مجاز استاندارد ملی برای تخلیه پساب‌های صنعتی قرار داشت (به ترتیب < 1 و < 3 میلی‌گرم در لیتر) (Zand & Abyaneh, 2019).

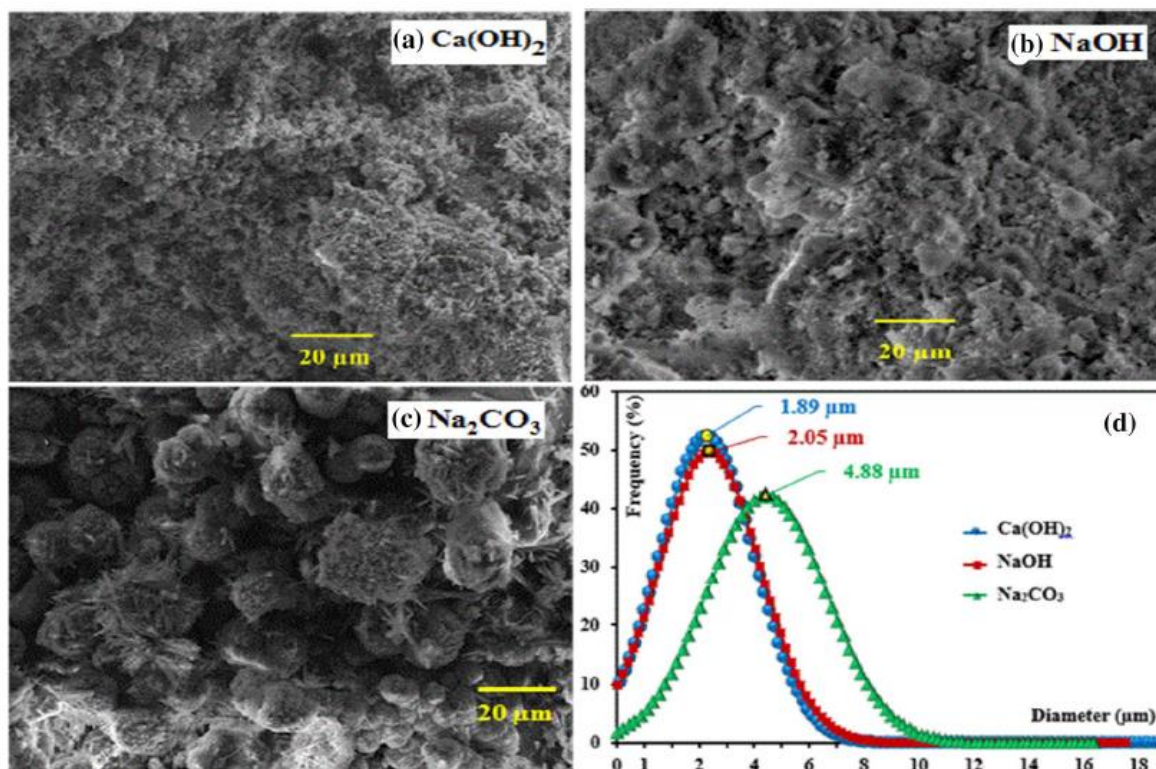


شکل (۳): تاثیر pH اولیه پساب بر حذف مس و روی با استفاده از عوامل رسوب‌دهنده مختلف (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

علاوه بر این، pH محلول‌ها با استفاده از هر سه عامل رسوب‌دهنده برای رسیدن به حداقل انحلال‌پذیری کربنات‌ها و رسوب هیدروکسیدها کافی بود (۸/۷۳ برای آهک، ۹/۱۵ برای سود سوزآور و ۸/۸۵ برای خاکستر سودا). با توجه به این که زمان ته‌نشینی مورد نیاز یکی از عوامل کلیدی در فرآیندهای تصفیه است و از آن جایی که سینتیک ته‌نشینی، کارایی و عملکرد تصفیه را کنترل می‌کند (Stec et al., 2020)، لجن‌های تولید شده در طول آزمایش‌ها پس از ۱ ساعت ته‌نشینی بازیابی شدند. براساس مطالعه (Quiton et al., 2022)، در محلول‌های آبی حاوی روی یا مس، رسوب آهک و خاکستر سودا زمان ته‌نشینی سریع برابر با ۶۰ دقیقه داشتند.



شکل (۴): حجم و جرم لجن تولیدی در نتیجه استفاده از عوامل رسوب‌دهنده مختلف (مأخذ: یافته‌های پژوهش)



شکل (۵): تصاویر SEM لجن‌های تولید شده توسط رسوب پساب با استفاده از (الف) آهک، (ب) سود سوزآور و (ج) خاکستر سودا و (د) توزیع اندازه ذرات (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

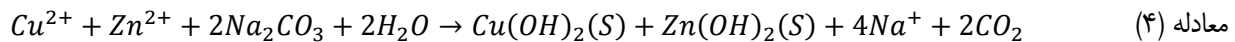
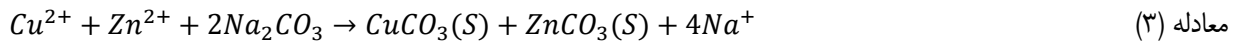
۵. بحث

پساب مورد مطالعه دارای pH اسیدی خفیف (۶/۱۱) است و کدورت آن در محدوده ۹۱/۳۳ NTU قرار دارد. با توجه به این که هدایت الکتریکی بیش از ۱۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر است (جدول ۲)، بنابراین این پساب در دسته فاضلاب‌های بسیار معدنی قرار می‌گیرد. همچنین سطوح بالای کلسیم، منیزیم، کلرید و سولفات در این پساب مشاهده می‌شود. میانگین غلظت مس و روی به ترتیب ۲۴۱/۰۴ و ۱۱/۵۳ میلی‌گرم در لیتر بوده که بسیار بالاتر از استاندارد ملی برای تخلیه پساب‌های صنعتی است (Zand & Abyaneh, 2019).

در کاربرد سه عامل رسوب‌دهنده، در دوز کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای pH کمی قلیایی ($8 < \text{pH} < 7$)، رسوب‌دهنده مناسب خاکستر سودا بود؛ زیرا در دوزهای پایین، محدوده pH نهایی خاکستر سودا بالاتر از pH نهایی آهک و سود سوزآور بوده است. در دوز ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر خاکستر سودا، راندمان حذف مس و روی به ترتیب برابر با ۹۹/۱۵ و ۸۷/۹۲ درصد بود (شکل ۱). با این حال در سطح بالای pH ($10 < \text{pH} < 8$) رسوب‌دهنده مناسب، سود سوزآور بود (با حداکثر راندمان حذف ۹۹/۹۹ درصد برای مس و ۹۹/۷۳ درصد برای روی). همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده، در دوز ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، برای رسوب هیدروکسید آهک و سود سوزآور ($10 < \text{pH} < 8$) و خاکستر سودا (pH برابر با ۹/۶۳)، راندمان حذف فلز سنگین روی کاهش می‌یابد. این کاهش راندمان به دلیل انحلال هیدروکسید آمفوتر روی می‌باشد (Patel et al., 2023; Wu, 2019). هر فلز محدوده خاصی از pH برای رسوب دارد و فراتر از این محدوده، فلز مجدداً حل می‌شود (Azimi et al., 2017). همچنین می‌توان مشاهده کرد که راندمان حذف مس برای هر عامل رسوب‌دهنده، بیشتر از روی است. این مساله توسط تجزیه و تحلیل عنصری با EDX نیز تایید شده است (جدول ۳). مطابق جدول (۳)، میزان مس در تمام لجن‌های بازیافتی بیشتر از روی است.

مکانیسم حذف فلزات سنگین با روش ترسیب شیمیایی به وسیله هیدروکسید، (مانند آهک و سود سوزآور)، در معادله (۲) ارایه شده

است (Zhu et al., 2019). تنظیم pH مطابق شرایط اولیه (pH برابر با ۹-۱۱)، عامل اصلی است که به طور قابل توجهی حذف فلزات سنگین را با ترسیب شیمیایی بهبود می‌بخشد. واکنش رسوب یون‌های فلزی دو ظرفیتی با استفاده از خاکستر سودا در معادلات (۳ و ۴) نشان داده شده است (Benalia et al., 2022).



بر اساس نتایج آنالیز XRD لجن ته‌نشین شده (جدول ۳ و شکل ۲)، ترکیبات کربنات روی ($ZnCO_3$) و کربنات مس ($CuCO_3$) شناسایی نشدند. این نتیجه توسط Song et al. (2023) پشتیبانی شده است. این محققان عنوان کردند که ممکن است معادله (۳) رخ ندهد و در این صورت، مکانیسم رسوب را می‌توان با معادله (۴) توصیف کرد. Li et al. (2020) نیز نتایج مشابهی داشتند. این محققان تأیید کردند که در حضور خاکستر سودا، حذف مس از طریق جذب بر کلسیت ($CaCO_3$) امکان‌پذیر است؛ اما واکنش بین مس، هیدروکسید (OH^{-}) و یون کربنات (CO_3^{2-}) غالب‌تر بوده و تشکیل اسپرتینیت ($Cu(OH)_2$) (۹۴/۵ درصد) نسبت به کربنات مس (۵ درصد) قابل توجه‌تر خواهد بود. در مورد رسوب فلز سنگین مس با آهک، ترکیبات اصلی کریستالی مس در رسوبات شامل ۳۸/۴ درصد بروکانتیت ($Cu_4SO_4(OH)_6$)، ۱۱/۱ درصد اسپرتینیت ($Cu(OH)_2$)، ۱۰/۱ درصد بوتگنباشیت ($(SO_4)(Cu_{36}Cl_{7.8}(NO_3)_{1.3}(SO_4)_{0.35}(OH)_{62.2.5.2H_2O}$) و ۹/۱ درصد لانژیت $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$ بود. وجود مقدار ۳۸ درصد بروکانتیت زیاد به نظر می‌رسد، زیرا استفاده از آهک به عنوان یک عامل رسوب‌دهنده مناسب برای حذف سولفات شناخته شده است (Balladares et al., 2018). همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده، پساب صنعتی در ابتدا حاوی ۷۷۳/۱۴ میلی‌گرم در لیتر سولفات بوده است. در حضور مس و سولفات‌ها و هنگام استفاده از آهک، تشکیل بروکانتیت (پایدار در محدوده pH بین ۹-۸) با چنین درصدی امکان‌پذیر است. در ترسب با سود سوزآور، ۳۳ درصد بروکانتیت، ۱۵ درصد بوتگنباشیت و ۱۲ درصد تنوریت (CuO) شناسایی شد. همچنین ۱۱ درصد لانژیت و ۹ درصد اسپرتینیت در ترکیبات موجود بود. در کاربرد خاکستر سودا، ۴۵/۵ درصد کوپریت (Cu_2O)، ۱۷/۲ درصد بروکانتیت، ۷/۱ درصد لانژیت و مقادیر کمی بوتگنباشیت، اسپرتینیت و تنوریت شناسایی شدند (کمتر از ۴ درصد). به نظر می‌رسد که وجود ۴۵/۵ کوپریت زیاد باشد. در حضور خاکستر سودا، ترکیب کربنات مس که بر اساس واکنش نشان داده شده در معادله (۳) تشکیل می‌شود، می‌تواند در طول فرآیند خشک کردن لجن تولیدی به یک ترکیب پایدار (کوپریت) تبدیل شود (شرایط خشک کردن ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت) که این مساله را توجیه می‌کند.

مطابق نتایج حاصل از مطالعه (Quiton et al., 2022)، کربنات مس پس از عملیات حرارتی ناپایدار است و همان‌طور که در معادله (۵) نشان داده شده است به کوپریت تبدیل می‌شود. یون‌های مس می‌توانند با گونه‌های موجود در محیط ارتباط برقرار کنند. ماهیت ترکیبات تشکیل شده پس از کوپریت اساساً به محتوای کلرید، سولفات، کربنات و نیترات محیط بستگی دارد (Quiton et al., 2022). لذا تشکیل بوتگنباشیت را می‌توان با حضور یون‌های آمونیوم، کلریدها و سولفات‌ها در فاضلاب توضیح داد. تشکیل بروکانتیت نیز به دلیل ترکیب کاتیون‌های مس با یون‌های سولفات در محلول است. بنابراین، ترکیب تشکیل شده مطابق معادله (۶) در سطح مشترک اکسید/الکترولیت رسوب می‌کند (Junuzović et al., 2019). بروکانتیت در محدوده pH بین ۳/۶ و ۶/۲ برای محلولی حاوی 10^{-2} مول در لیتر سولفات پایدار است. هنگامی که pH افزایش می‌یابد، بروکانتیت می‌تواند از طریق پدیده انحلال/واکنش به تنوریت تبدیل شود (معادله ۷) (Liu et al., 2023). همچنین تشکیل تنوریت می‌تواند به دلیل دهیدراتاسیون خود به خودی اسپرتینیت باشد. محتوای کم سولفات (SO_4^{2-}) نیز که به تشکیل لانژیت کمک می‌کند، به عنوان پیش‌ساز بروکانتیت عمل می‌کند (Shah et al., 2017; Zhang et al., 2022).





در خصوص حذف فلز روی، بررسی کمی لجن تولیدی با استفاده از هر عامل رسوب‌دهنده، حضور ۱۷/۲ درصد هیدروکسید روی $(Zn(OH)_2)$ با آهک، ۱۶ درصد با سود سوزآور و ۷/۱ درصد با خاکستر سودا را نشان می‌دهد. همچنین وجود زینسیت (ZnO) با مقدار کمتر از ۲ درصد در هنگام استفاده از هر سه عامل رسوب‌دهنده مشاهده می‌شود. مطابق مطالعه انجام گرفته توسط Wang et al. (2016)، زینسیت در نتیجه دهیدراتاسیون هیدروکسید روی در طی فرآیند ترسیب تولید می‌شود.

همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در محدوده pH مورد مطالعه (۹-۳)، راندمان حذف مس و روی با افزایش pH اولیه فاضلاب بهبود می‌یابد. به نظر می‌رسد که pH عامل مهمی در ترسیب شیمیایی باشد. حلالیت فلز معمولاً با افزایش pH، کاهش می‌یابد (غلظت هیدروکسید افزایش می‌یابد)، تا زمانی که تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید محلول به مقدار قابل توجهی برسد و سپس حلالیت کل شروع به افزایش با pH می‌کند (Huang et al., 2017). به طور کلی، برای حداقل حلالیت هیدروکسید مس (۰/۰۳ میلی‌گرم در لیتر) و هیدروکسید روی (۰/۱۳ میلی‌گرم در لیتر)، محدوده خاص pH به ترتیب برابر با ۱۱/۵-۷/۵ و ۹ وجود دارد (Wang & Chen, 2019).

مطابق شکل (۳)، بسته به مقدار pH نهایی، بهترین راندمان حذف مس در pH برابر با ۸/۹ با استفاده از سود سوزآور و در pH برابر با ۸/۵ با استفاده از آهک رخ داده است. برای روی، راندمان بیشینه حذف در pH نهایی بالاتر، معادل ۹/۴۵ برای آهک و ۹/۷۵ برای سود سوزآور اتفاق افتاده است. در پژوهش مشابه Chen et al. (2018)، حذف مس و روی به صورت جداگانه از محلول سنتتیک با استفاده از آهک و سود سوزآور مورد بررسی قرار گرفت که محدوده pH رسوب فلزات با نتایج تحقیق حاضر یکسان نبوده و حداکثر حذف مس و روی به ترتیب در pH برابر با ۹/۹۸ و ۱۱ به دست آمد. به نظر می‌رسد که حضور همزمان فلزات سنگین مختلف منجر به تغییر در محدوده ترسیب هر فلز به مقادیر کمتر می‌شود (Handley-Sidhu et al., 2016). برای خاکستر سودا، تنظیم pH اولیه در مقدار ۴ برای دستیابی به حذف بهینه مس (۹۹/۷۱ درصد) در pH نهایی ۸/۲۳ کافی بود، در حالی که تنظیم pH در مقدار ۹ برای رسیدن به حداکثر حذف روی کافی نبود (۹۴ درصد). همان‌طور که در بخش اثر دوز رسوب‌دهنده نشان داده شد، زمانی که pH نهایی کمتر از ۹/۶ باشد، هنوز تا محدوده باریک حداکثر ترسیب فاصله وجود دارد، زیرا هر فلز محدوده ترسیب فراتر از این مقدار دارد و نمی‌تواند به حداکثر حذف برسد. علاوه بر این، حضور همزمان یون‌های فلزی مختلف، نیازمند ترسیب انتخابی خواهد بود.

در شکل (۴) مشاهده می‌شود که حجم لجن تولیدی برای سود سوزآور دارای بیشترین مقدار بوده و حجم لجن تولیدی با استفاده از آهک نیز قابل توجه می‌باشد. با این حال، حجم لجن تولیدی برای خاکستر سودا در مقایسه با ترسیب هیدروکسید کم بود. این نتیجه می‌تواند به این دلیل باشد که لجن‌های تشکیل شده ناشی از استفاده از سود سوزآور و آهک بافت ژلاتینی دارند و رسوبات کربناته تشکیل شده دارای تبلور بهتری نسبت به هیدروکسیدها هستند؛ به طوری که بازایی آنها از طریق جداسازی، آسان‌تر و سریع‌تر است. در نتیجه، حجم لجن کمتر خواهد بود. این نتیجه همچنین توسط پژوهشگران دیگر نیز به دست آمده است (Benalia et al., 2022; Byambaa et al., 2016; Wu, 2019). همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، بیشترین و کمترین جرم لجن تولیدی به ترتیب در نتیجه استفاده از خاکستر سودا و آهک حاصل شده است.

سختی کل پساب مورد مطالعه (۵۴/۲۹ میلی‌اکی‌والان بر لیتر) با توجه به میزان منیزیم (۵۱۶/۷۵ میلی‌گرم در لیتر)، کلسیم (۱۳۲/۷۴ میلی‌گرم در لیتر)، کلریدها (۷۴۸/۵۲ میلی‌گرم در لیتر) و سولفات‌ها (۷۷۳/۱۴ میلی‌گرم در لیتر) بالا است (جدول ۲). این پارامترها نشان می‌دهد که سختی دائمی پساب، زیاد است. علاوه بر سناریوی ترسیب مس و روی، حذف سختی با رسوب کلسیت و کربنات منیزیم $(MgCO_3)$ نیز وجود دارد. جرم لجن تولید شده در نتیجه تصفیه با آهک کم است. دلیل آن این است که رسوب تشکیل شده به اندازه کافی منسجم نیست، زیرا آهک قادر به حذف سختی موقت است (Wu, 2019). علاوه بر این، اگر سختی دائمی بالا باشد (مانند پساب مورد مطالعه)، کربنات سدیم و سودا نسبت به آهک کارآمدتر خواهند بود.

تصاویر SEM در شکل (۵) نشان می‌دهد که محصولات حاصل از واکنش ته‌نشینی اندازه بزرگی نداشته و دارای ساختار فشرده هستند. تجزیه و تحلیل توزیع اندازه ذرات با استفاده از برنامه ImageJ نشان داد که میانگین اندازه ذرات رسوب تقریباً ۱/۸۹ میکرومتر در استفاده

از آهک و ۲/۰۵ میکرومتر در کاربرد سود سوزآور بود، در حالی که اندازه ذرات در نتیجه تصفیه با خاکستر سودا برابر با ۴/۸۸ میکرومتر بود. این نتیجه، یافته‌های حاصل در خصوص تفاوت در جرم لجن تشکیل شده توسط عوامل رسوب‌دهنده مختلف را تایید می‌کند. آهک منجر به تولید جرم کمتری از لجن با اندازه ذرات کوچک‌تر نسبت به سایر عوامل رسوب‌دهنده شد. براساس مطالعه (Zendelska et al. (2022)، غلظت بالای هیدروکسید در سوسپانسیون آهک و سود سوزآور، تشکیل ذرات هیدروکسید جدید و کوچک را موجب می‌شود. رسوبات کربنات فلزی تشکیل شده دارای تبلور بهتری نسبت به هیدروکسیدها هستند، به طوری که بازبایی آنها با فیلتراسیون یا جداسازی، آسان‌تر است. لازم به ذکر است که ترسیب شیمیایی رسوباتی ایجاد می‌کند که باید در مرحله تصفیه بعدی حذف شوند. لجن تولیدی نیاز به بازیافت و استفاده مجدد دارد. نتایج نشان می‌دهد که آبشویی اسیدی می‌تواند به راحتی فلزات سنگین را در لجن حاصله بازیافت کند (Monea, (2020).

۶. نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که آهک $(Ca(OH)_2)$ ، سود سوزآور $(NaOH)$ و خاکستر سودا (Na_2CO_3) کارایی خوبی برای جذب مس و روی از پساب صنعتی معدن مس دارند. حذف این فلزات را می‌توان به طور موثر با افزایش مقدار pH سیستم تصفیه به دست آورد. با کاهش pH نهایی فاضلاب تقریباً بین ۸-۱۰، حلالیت فلزات هیدروکسید افزایش می‌یابد. در pH بالا و حلالیت کم، فلزات ممکن است رسوب کنند یا در فرآیند رسوب همزمان با تشکیل کلسیت به ذرات جامد متصل شوند. مطابق یافته‌ها، راندمان حذف مس کمی بیشتر از روی بود. در لجن تولیدی، روی و مس به صورت هیدروکسیدهای آمورف شامل $Zn(OH)_2$ و $Cu(OH)_2$ رسوب داده شدند. بیشترین ترکیبات کریستالی حاصل از ترسیب در مورد همه سیستم‌ها عبارتند بودند از بروکانتیت، بوتگنباشیت و لانتزیت. تصفیه فاضلاب با خاکستر سودا منجر به تولید حجم کمتر لجن با اندازه ذرات بزرگ‌تر شد؛ در نتیجه، مراحل خشک کردن لجن حاصل می‌تواند کم هزینه‌تر باشد. این عامل یک مزیت قابل توجه در مقایسه با استفاده از سایر عوامل رسوب‌دهنده خواهد بود. نتایج پژوهش حاضر مشخص کرد که خاکستر سودا (Na_2CO_3) می‌تواند به عنوان یک عامل رسوب‌دهنده مقرون به صرفه برای حذف مس و روی از فاضلاب صنعتی معدن، که اغلب شامل غلظت‌های بالایی از سولفات‌ها و کلریدها است، در نظر گرفته شود.

۷. منابع

- APHA (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Water Works Association (AWWA) and Water Pollution Control Federation (WPCF), 18th ed. Washington DC: American Public Health Association (APHA).
- Ayalew, Z. M., Zhang, X., Guo, X., Ullah, S., Leng, S., Luo, X., & Ma, N. (2020). Removal of Cu, Ni and Zn directly from acidic electroplating wastewater by Oligo-Ethyleneamine dithiocarbamate (OEDTC). *Separation and Purification Technology*, 248, 117114.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37-59.
- Bagdat, S., Tokay, F., Demirci, S., Yilmaz, S., & Sahiner, N. (2023). Removal of Cd (II), Co (II), Cr (III), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions from wastewater using polyethyleneimine (PEI) cryogels. *Journal of Environmental Management*, 329, 117002.
- Bai, W., Tang, R., Wu, G., Wang, W., Yuan, S., Xiao, L., & Hu, Z. H. (2023). Co-precipitation of heavy metals with struvite from digested swine wastewater: Role of suspended solids. *Journal of Hazardous Materials*, 455, 131633.
- Balladares, E., Jerez, O., Parada, F., Baltierra, L., Hernández, C., Araneda, E., & Parra, V. (2018). Neutralization and co-precipitation of heavy metals by lime addition to effluent from acid plant in a copper smelter. *Minerals Engineering*, 122, 122-129.
- Bashir, A., Malik, L. A., Ahad, S., Manzoor, T., Bhat, M. A., Dar, G. N., & Pandith, A. H. (2019). Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 729-754.
- Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., & Menasra, H. (2022). Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 5587-5599.

- Byambaa, M., Dolgor, E., Shiomori, K., & Suzuki, Y. (2018). Removal and recovery of heavy metals from industrial wastewater by precipitation and foam separation using lime and casein. *Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1), 1-9.
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., & Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 289-300.
- Dai, Y., Zhang, K., Li, J., Jiang, Y., Chen, Y., & Tanaka, S. (2017). Adsorption of copper and zinc onto carbon material in an aqueous solution oxidized by ammonium peroxydisulphate. *Separation and Purification Technology*, 186, 255-263.
- Daryabeigi Zand, A., Rabiee Abyaneh, M., & Hoveidi, H. (2019). Capability of Reused Waste from Aluminum Industry (Red Mud) in Iran to Improve Compressive Strength of Loose Soil. *Pollution*, 5(2), 411-418.
- Efome, J. E., Rana, D., Matsuura, T., & Lan, C. Q. (2019). Effects of operating parameters and coexisting ions on the efficiency of heavy metal ions removal by nano-fibrous metal-organic framework membrane filtration process. *Science of The Total Environment*, 674, 355-362.
- Fan, H. L., Zhou, S. F., Jiao, W. Z., Qi, G. S., & Liu, Y. Z. (2017). Removal of heavy metal ions by magnetic chitosan nanoparticles prepared continuously via high-gravity reactive precipitation method. *Carbohydrate Polymers*, 174, 1192-1200.
- Handley-Sidhu, S., Mullan, T. K., Grail, Q., Albadarneh, M., Ohnuki, T., & Macaskie, L. E. (2016). Influence of pH, competing ions and salinity on the sorption of strontium and cobalt onto biogenic hydroxyapatite. *Scientific Reports*, 6(1), 23361.
- Hoseinian, F. S., Ramshini, S., Rezai, B., Kowsari, E., & Safari, M. (2023). Toxic heavy metal ions removal from wastewater by ion flotation using a nano collector. *Minerals Engineering*, 204, 108380.
- Hu, H., Li, X., Huang, P., Zhang, Q., & Yuan, W. (2017). Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *Journal of Environmental Management*, 203, 1-7.
- Huang, J., Yuan, F., Zeng, G., Li, X., Gu, Y., Shi, L., & Shi, Y. (2017). Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Chemosphere*, 173, 199-206.
- Junuzović, H., Begić, S., Selimović, A., Đozić, A., Cvrk, R., & Ahmetović, M. (2019). Efficiency of carbonate precipitation and removal of copper and nickel ions from their monocomponent and two-component aqueous solutions. *International Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology*, 6(6), 11-15.
- Kong, Q., Zhang, X., Ma, K., Gong, Y., Peng, H., & Qi, W. (2023). PEI-modified chitosan/activated carbon composites for Cu (II) removal from simulated pyrophosphate plating rinsing wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 251, 126429.
- Li, X., Zhang, Q., & Yang, B. (2020). Co-precipitation with CaCO₃ to remove heavy metals and significantly reduce the moisture content of filter residue. *Chemosphere*, 239, 124660.
- Li, D., Zhang, X., Liang, X., Liu, W., Guo, K., Zhang, Z., & Wang, H. (2023). Simultaneous removal and conversion of silver ions from wastewater into antibacterial material through selective chemical precipitation. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(7), 104836.
- Liu, Y., Wang, H., Cui, Y., & Chen, N. (2023). Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(5), 3885.
- Meng, S., Wen, S., Han, G., Wang, X., & Feng, Q. (2022). Wastewater treatment in mineral processing of non-ferrous metal resources: A review. *Water*, 14(5), 726.
- Moazeni, K., Mirzaei, M., Baghdadi, M., & Torabian, A. (2023). Sequential Treatment of Textile Industry Wastewater Using Electrocoagulation and Photo electro-Fenton Processes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 413.
- Monea, M. C., Löhr, D. K., Meyer, C., Preyl, V., Xiao, J., Steinmetz, H., & Drenkova-Tuhtan, A. (2020). Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119129.
- Onutai, S., Kobayashi, T., Thavorniti, P., & Jiemsirilars, S. (2019). Porous fly ash-based geopolymer composite fiber as an adsorbent for removal of heavy metal ions from wastewater. *Materials Letters*, 236, 30-33.
- Patel, P. K., Pandey, L. M., & Uppaluri, R. V. (2023). Adsorptive removal of Zn, Fe, and Pb from Zn dominant simulated industrial wastewater solution using polyvinyl alcohol grafted chitosan variant resins. *Chemical Engineering Journal*, 459, 141563.
- Pohl, A. (2020). Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 503.
- Prokkola, H., Nurmesniemi, E. T., & Lassi, U. (2020). Removal of metals by sulphide precipitation using Na₂S and HS⁻ solution. *ChemEngineering*, 4(3), 51.

- Quiton, K. G. N., Huang, Y. H., & Lu, M. C. (2022). Recovery of cobalt and copper from single-and co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation. *Sustainable Environment Research*, 32(1), 1-22.
- Rybarczyk, P., & Kawalec-Pietrenko, B. (2021). Simultaneous removal of Al, Cu and Zn ions from aqueous solutions using ion and precipitate flotation methods. *Processes*, 9(2), 301.
- Serrano, L. Z., Lara, N. O., Vera, R. R., & Cholíco-González, D. (2021). Removal of Fe (III), Cd (II), and Zn (II) as Hydroxides by Precipitation–Flotation System. *Sustainability*, 13(21), 11913.
- Shah, K., Gupta, K., & Sengupta, B. (2017). Selective separation of copper and zinc from spent chloride brass pickle liquors using solvent extraction and metal recovery by precipitation-stripping. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 5260-5269.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688.
- Song, W., Zhang, X., Zhang, L., Yu, Z., Li, X., Li, Y., & Yan, L. (2023). Removal of various aqueous heavy metals by polyethylene glycol modified MgAl-LDH: Adsorption mechanisms and vital role of precipitation. *Journal of Molecular Liquids*, 375, 121386.
- Sun, Y., Zhou, S., Pan, S. Y., Zhu, S., Yu, Y., & Zheng, H. (2020). Performance evaluation and optimization of flocculation process for removing heavy metal. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123911.
- Stec, M., Jagustyn, B., Słowik, K., Ściążko, M., & Iluk, T. (2020). Influence of high chloride concentration on pH control in hydroxide precipitation of heavy metals. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6, 239-249.
- Taseidifar, M., Makavipour, F., Pashley, R. M., & Rahman, A. M. (2017). Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 182-190.
- Wang, W., Hua, Y., Li, S., Yan, W., & Zhang, W. X. (2016). Removal of Pb (II) and Zn (II) using lime and nanoscale zero-valent iron (nZVI): a comparative study. *Chemical Engineering Journal*, 304, 79-88.
- Wang, L. P., & Chen, Y. J. (2019). Sequential precipitation of iron, copper, and zinc from wastewater for metal recovery. *Journal of Environmental Engineering*, 145(1), 04018130.
- Wu, R. (2019). Removal of Heavy Metal Ions from Industrial Wastewater Based on Chemical Precipitation Method. *Ekoloji Dergisi*, 107, 2443-2452.
- Yadav, M., Singh, G., & Jadeja, R. N. (2021). *Physical and chemical methods for heavy metal removal*. Pollutants and Water Management: Resources, Strategies and Scarcity. United States: John Wiley & Sons Ltd.
- Zand, A. D., & Abyaneh, M. R. (2019). Equilibrium and kinetic studies in remediation of heavy metals in landfill leachate using wood-derived biochar. *Desalination and Water Treatment*, 141, 279-300.
- Zendelska, A., Trajanova, A., Golomeova, M., Golomeov, B., Mirakovski, D., Doneva, N., & Hadzi-Nikolova, M. (2022). Comparison of Efficiencies of Neutralizing Agents for Heavy Metal Removal from Acid Mine Drainage. *Journal of Mining and Environment*, 13(3), 679-691.
- Zhang, Y., & Duan, X. (2020). Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate. *Water Science and Technology*, 81(6), 1130-1136.
- Zhang, H., Chen, J., Ni, S., Bie, C., Zhi, H., & Sun, X. (2022). A clean process for selective recovery of copper from industrial wastewater by extraction-precipitation with p-tert-octyl phenoxy acetic acid. *Journal of Environmental Management*, 304, 114164.
- Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., & Li, X. (2019). Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 678, 253-266.