

Original article

Investigating the amount of Soluble COD Removal from Wastewater Containing Olive Oil Using Electrocoagulation: A Study of Kinetic Models

Mina Ghahrchi^{1,2}Amir Adibzadeh³Abbas Rezaee^{1*}

- 1- Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
- 2- Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran
- 3- Health Research Center, Lifestyle Institute, Baqiyatallah University of medical sciences, Tehran, Iran

*Corresponding author: Abbas Rezaee, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Email: rezaee@modares.ac.ir

Received: 09 October 2019

Accepted: 09 November 2019

ABSTRACT

Introduction and purpose: The olive oil industry wastewater contains significant amounts of oil and this can cause serious problems if it is discharged into the wastewater treatment system, so the oil in the wastewater must be removed and separated prior to any action. Therefore, the oil in the sewage should be removed and separated prior to taking any measure. There are several ways to remove oil. According to the above, in the present study, the efficiency of the electro coagulation process in reducing soluble COD synthetic wastewater containing olive oil was investigated.

Methods: In this study, iron and galvanized electrodes were used. Firstly, the optimum values of current density, initial pH, and electrolyte concentration were determined. Thereafter, the effect of time variations on electrode corrosion, voltage, decreased COD concentration, and energy consumption was investigated. The kinetics of Grade 1, Grade 2, and WeberMorris were also investigated for two electrodes.

Results: The maximum removal efficiency of soluble COD was obtained at 99% for iron and galvanized electrodes at a current density of 12.5 mA/cm², electrolyte concentration of 400 mg / l, initial pH 7, and reaction time. The electrical energy consumption in these conditions for these two electrodes was measured at 28.5 and 46.25 KWhr/m³, respectively. Finally, kinetics models, including pseudo-first-order, pseudo-second-order, and Weber Morris, were investigated for these two electrodes. The results revealed that the highest correlation coefficient for both electrodes was related to the pseudo-second-order model.

Conclusion: Although galvanized electrode is more efficient in the reduction of soluble COD concentration, as compared to iron electrode, it consumes more electrical energy. Therefore, the type of electrode must be selected according to the purpose.

Keywords: Electrocoagulation, Kinetics, Oil, Treatment, Wastewater

► **Citation:** Ghahrchi M, Adibzadeh A, Rezaee A. Investigating the amount of Soluble COD Removal from Wastewater Containing Olive Oil Using Electrocoagulation: A Study of Kinetic Models. Journal of Health Research in Community. Autumn 2019;5(3): 1-14.

مقاله پژوهشی

بررسی میزان حذف COD محلول از فاضلاب حاوی روغن زیتون به روش انعقاد الکتریکی: مطالعه مدل‌های سینتیک

چکیده

مینا قهرچی^{۱،۲}
امیر ادیب‌زاده^۳
عباس رضایی^{۱*}

مقدمه و هدف: فاضلاب صنایع تولید روغن زیتون حاوی مقادیر قابل توجه روغن می‌باشد که در صورت تخلیه در سیستم تصفیه فاضلاب، مشکلات جدی را برای آن ایجاد می‌نماید؛ بنابراین قبل از هر اقدامی می‌بایست روغن موجود در فاضلاب، حذف و جداسازی شود. روش‌های متعددی برای حذف روغن وجود دارد. با توجه به موارد بیان‌شده، در مطالعه حاضر کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در کاهش COD (Chemical Oxygen Demand) محلول در فاضلاب مصنوعی حاوی روغن زیتون بررسی گردید.

روش کار: در این مطالعه از الکترودهای آهن و گالوانیزه استفاده شد. در مرحله اول، مقادیر بهینه از چگالی جریان، pH اولیه و غلظت الکترولیت تعیین شد. پس از آن، اثر زمان تغییرات در خوردگی الکترو، ولتاژ، کاهش غلظت COD و مصرف انرژی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مدل‌های سینتیکی درجه ۱، درجه ۲ و وبر موریس (WeberMorris) برای دو الکترو بررسی گردید.

یافته‌ها: حداکثر راندمان حذف COD محلول برای الکترودهای آهن و گالوانیزه در دانسیته جریان ۱۲/۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، غلظت الکترولیت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH اولیه ۷ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه، بیش از ۹۹ درصد به دست آمد. انرژی الکتریکی مصرفی در این شرایط برای این دو الکترو به ترتیب معادل ۲۸/۵ و ۴۶/۲۵ کیلووات ساعت بر متر مکعب ارزیابی شد. نتایج مطالعه سینتیکی نشان دادند بیشترین ضریب همبستگی برای هر دو الکترو مربوط به مدل شبه درجه دو می‌باشد.

نتیجه‌گیری: الکترو گالوانیزه با وجود کارایی بهتر نسبت به الکترو آهن در کاهش غلظت COD محلول، انرژی الکتریکی بیشتری را مصرف می‌نماید؛ بنابراین می‌بایست با توجه به هدف، نوع الکترو را انتخاب نمود.

کلمات کلیدی: انعقاد الکتریکی، کینتیک، روغن، تصفیه، فاضلاب

۱. گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. مرکز علوم تحقیقات، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
۳. مرکز تحقیقات بهداشت و تغذیه، پژوهشکده سبک زندگی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج)، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: عباس رضایی، گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

Email: rezaee@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۱۸

◀ **استناد:** قهرچی، مینا؛ ادیب‌زاده، امیر؛ رضایی، عباس. بررسی میزان حذف COD محلول از فاضلاب حاوی روغن زیتون به روش انعقاد الکتریکی: مطالعه مدل‌های سینتیک. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۳۹۸، دوره ۵، شماره ۳، ۱۴-۱.

مقدمه

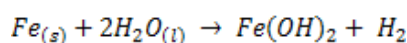
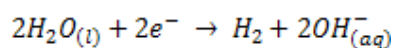
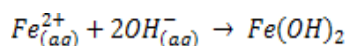
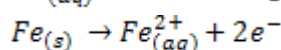
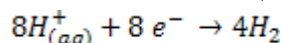
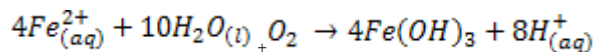
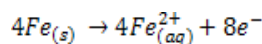
طی فرایند تولید روغن زیتون، فاضلابی ایجاد می‌شود که حاوی مقادیر قابل توجهی روغن می‌باشد. فاضلاب‌های

محلول بدون تأثیر می‌باشند [۵،۷].

مطالعات مختلفی فرایندهای هوازی و بی‌هوازی را در حذف چربی و روغن محللول و امولسیون‌شده مورد بررسی قرار داده‌اند؛ اما این آلاینده با ایجاد پوشش روی بخش خارج سلول میکروارگانیسم‌ها، مانع تبادل مواد مورد نیاز آن‌ها شده و موجب مرگ سلولی می‌گردد. برای تصفیه این گونه فاضلاب‌ها معمولاً از یک فرایند پیش‌تصفیه برای کاهش میزان چربی و روغن استفاده می‌شود تا حداکثر میزان حذف چربی و روغن آزاد و امولسیون‌شده صورت پذیرد تا بدین طریق بتوان مواد محللول را در اختیار میکروارگانیسم‌ها قرار داد. نکته دیگر، در دسترس قرار گرفتن چربی و روغن محللول است تا میکروارگانیسم‌ها بتوانند توسط آنزیم‌های خود، آن‌ها را قابل استفاده نمایند. تمام موارد بیان‌شده موجب شده‌اند که روش‌های بیولوژیکی در حذف چربی و روغن با مشکلات بسیاری همراه باشند [۵].

الکتروکواگولاسیون (Electrocoagulation) یک روش ساده و کارآمد برای تصفیه بسیاری از فاضلاب‌های حاوی روغن، جامدات، رنگ و یا مواد آلی می‌باشد. در حقیقت انعقاد الکتریکی، فرایند تولید مواد منعقدکننده در محل با استفاده از تجزیه الکتریکی الکترودهای آلومینیوم یا آهن و تولید یون‌های فلزی در آند و گاز هیدروژن در کاتد براساس معادلات (۷-۱) می‌باشد [۸]:

آلاینده‌های موجود در محللول توسط هر کدام از واکنش‌های



روغنی دارای مواد آلی بسیاری بوده و COD این فاضلاب‌ها بین ۱۰-۱۰۰ گرم بر لیتر گزارش شده است [۱،۲]. تخلیه این فاضلاب‌ها در محیط زیست و آب‌های سطحی باعث کاهش شدید اکسیژن و آسیب به محیط‌های زیست آبی خواهد شد. علاوه بر این، مقدار چربی و روغن در این پساب‌ها حدود ۱۵-۱/۵ گرم بر لیتر می‌باشد که می‌تواند منجر به ایجاد مشکلات جدی از جمله خروج یک‌باره لجن از سیستم تصفیه، کاهش اکسیژن‌رسانی به میکروارگانیسم‌ها و ایجاد بوی شدید در سیستم‌های تصفیه فاضلاب شود [۳-۵].

روغن و گریس ترکیبات آلی پایدار هستند؛ از این رو نمی‌توانند به راحتی توسط روش‌های بیولوژیک تجزیه شوند. همچنین با توجه به ثبات آن‌ها، با استفاده از روش‌های معمول دیگر به سادگی تصفیه نخواهند شد [۶]. به طور کلی، چربی و روغن در فاضلاب و آب‌های پذیرنده به سه صورت مشاهده می‌شوند: آزاد، امولسیون‌شده و محللول. چربی و روغن آزاد معمولاً با روش‌های فیزیکی به راحتی جدا می‌شوند [۵]. در طول سال‌های متمادی، سیستم‌های تصفیه فاضلاب چربی و روغن تغییرات اساسی نموده‌اند؛ به عنوان نمونه سیستم‌هایی همچون تله‌های چربی گیر، API (American Petroleum Institute)، (Corrugated Plate Interceptor) CPI و (Dissolved Air Flotation) DAF که بیشتر بر چربی‌های آزاد تأثیرگذار هستند، بر چربی‌های امولسیون‌شده اثر کمی دارند و بر چربی و روغن‌های

معادله ۱ مکانیسم (۱) آند

محللول

کاتد

معادله ۲ مکانیسم (۲) آند

محللول

کاتد

به طور کلی

شیمیایی و رسوب و یا واکنش‌های فیزیکی و پیوند شیمیایی مواد کلوئیدی تولیدشده از طریق خوردگی الکتروود تصفیه می‌شوند [۹]. ذرات تجمع‌یافته می‌توانند از طریق رسوب یا اتصال به حباب هیدروژن تولیدشده در کاتد که الکتروفلوتاسیون نامیده می‌شود، از فاز مایع جدا شده و به سطح آن انتقال یابند [۹،۱۰]. باید توجه داشت که چندین متغیر می‌توانند راندمان تصفیه را در این فرایند تحت تأثیر قرار دهند؛ از جمله طراحی راکتور، جنس الکتروود، دانسیته جریان، pH و هدایت الکتریکی. هدف اصلی در طراحی یک سلول انعقاد الکتریکی، رسیدن به حداکثر راندمان حذف می‌باشد. راکتور انعقاد الکتریکی می‌تواند با آرایش مختلف الکتروودها در داخل سلول الکتروشیمیایی ارائه گردد؛ بدین معنا که الکتروود تک قطبی در اتصال موازی و الکتروودهای تک قطبی و دو قطبی در اتصالات سری به کار برده شوند [۸،۱۱]. در مطالعات انجام‌شده، مزایای متعددی برای الکتروکواگولاسیون گزارش شده است که مهم‌ترین این مزایا، راهبری و نگهداری آسان، بهره‌برداری کاملاً خودکار و پیوسته، بازیافت و استفاده دوباره از فاضلاب، حجم کم لجن (به‌جز برای مقادیر اضافی)، عدم نیاز به کنترل در افزودن مواد شیمیایی، مؤثر و سریع بودن در تجزیه مواد آلی با راندمان رایج (حدود ۹۰ درصد)، کاهش تعداد واحدهای فرایندی تصفیه‌خانه و در نتیجه کاهش شدید سطح زمین مورد نیاز تصفیه‌خانه می‌باشند. فاضلاب تصفیه‌شده با استفاده از این روش در اکثر موارد بی‌رنگ، شفاف و بدون بو است. بدون شک هر فرایندی محدودیت‌هایی دارد. در ارتباط با محدودیت‌های این فرایند می‌توان به تولید گاز هیدروژن (که ممکن است از نظر ایمنی خطرناک باشد)، خوردگی آند و رسوب لجن روی الکتروودها و محدودشدن فرایند، افزایش غلظت یون‌های آهن و آلومینیوم در خروجی، هزینه‌های سرمایه‌گذاری اولیه نسبتاً بالا و گران بودن استفاده از برق در برخی از مناطق اشاره نمود [۱۲،۱۳]. تاکنون مطالعات متعددی در زمینه تصفیه فاضلاب کارخانه زیتون و حذف روغن

از فاضلاب روغنی انجام شده‌اند؛ به‌عنوان مثال یزدانبخش و همکاران (۱۳۹۲) در مطالعه‌ای اثربخشی فرایند انعقاد و شناورسازی الکتریکی را بر کاهش سمیت از فاضلاب صنعت روغن‌کشی زیتون مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش به‌منظور ارزیابی سمیت فاضلاب و پساب حاصل از فرایند از آزمون جوانه‌زنی استفاده گردید. نتایج حاکی از آن بودند که پساب حاصل از این فرایند حتی بدون رقیق‌سازی، رشد بذره‌های گونه‌های گیاهی را به دنبال دارد [۱۱]. Shamrani و همکاران نیز با بررسی نقش سیستم DAF در حذف امولسیون روغنی که توسط یک سورفاکتانت غیر یونی ناپایدار شده بود، نتیجه گرفتند که در صورت استفاده از سولفات فریک و آلومینیوم، راندمان حذف COD تا ۹۹/۳ درصد برای سولفات آلومینیوم (در pH=۸) و تا ۹۹/۹۴ درصد برای سولفات فریک (در pH=۷) ارزیابی می‌شود؛ اما علاوه بر مصرف مواد شیمیایی و تولید لجن بسیار که از محدودیت‌های انعقاد با مواد شیمیایی می‌باشد، در این روش ابتدا لازم است روغن ناپایدار گردد [۱۴]. در پژوهشی دیگر، راندمان حذف COD روغن از فاضلاب کارخانه روغن نباتی با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون با الکتروود آلومینیوم توسط Tezcan و همکاران بررسی شد. این پژوهشگران با جریان ۳۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، به راندمان حذف ۹۸/۹ درصد در ۹۰ دقیقه دست یافتند [۱۵]. همچنین در پژوهشی که توسط Xinhua و همکاران در سال ۲۰۰۴ در ارتباط با کاربرد این روش با استفاده از الکتروود آهن انجام شد، راندمان حذف COD از فاضلاب حاوی روغن و گریس در دانسیته جریان ۱۲ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع پس از ۳۰ دقیقه زمان واکنش، ۷۵ درصد گزارش گردید [۶].

پدیده جذب را می‌توان به‌عنوان عملیاتی که طی آن انتقال جرم صورت می‌گیرد، تعریف نمود. به این صورت که موادی که در یک فاز مایع وجود دارند، روی جاذبی که به‌صورت جامد در محلول قرار دارد، جذب شده و در سطح یا منافذ درون آن انباشته می‌شوند. از جمله جاذب‌های پرکاربرد، کربن فعال پودری

جدول ۱: ویژگی‌های فاضلاب مصنوعی مورد استفاده در این تحقیق

پارامتر	واحد	میزان
COD کل	میلی گرم بر لیتر	۱۷۵۵۳
COD روغن زیتون	میلی گرم بر لیتر	۱۵۳۵۸/۸۷۵
COD سدیم دو دسیل سولفات	میلی گرم بر لیتر	۲۱۹۴/۱۲۵
EC	میکروزمینس بر سانتی متر	۵۳۰
pH	-	۷±۰/۰۵
دما	درجه سانتی گراد	۲۰

تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه حل گردید. بدین ترتیب، بهترین نتیجه در ارتباط با حل چربی و روغن در آب حاصل شد و COD نهایی فاضلاب مصنوعی تهیه شده معادل ۱۷۵۵۳ میلی گرم بر لیتر گردید. ویژگی‌های این فاضلاب در جدول ۱ نشان داده شده است.

ویژگی‌های راکتور و بهره‌برداری

در این مطالعه از راکتوری با ظرفیت ۲۵۰ میلی لیتر برای انجام فرایند تصفیه استفاده گردید. در هر راکتور، دو تیغه الکتروود به ابعاد ۰/۱، ۱۰ و ۴ سانتی متر (ضخامت، طول و عرض) با آرایش Fe/Fe یا Ga/Ga به عنوان آند/کاتد به صورت مونوپلار در فاصله ۱ سانتی متر از یکدیگر قرار داده شدند و به منبع جریان برق مستقیم (مدل DAZHENG 30V 5A/ PS-305D، ساخت کشور چین) متصل گردیدند. سطح مؤثر فراهم شده برای هر الکتروود ۴۰ سانتی متر مربع بود. از نمک کلرید سدیم جهت ایجاد هدایت الکتریکی استفاده شد [۸]. در ادامه، راکتور روی همزن مغناطیسی (مدل AIFa-HS860، ساخت ایران) قرار گرفت نقطه برای عمل اختلاط و جلوگیری از رسوب کواگولانت بر سطح الکتروودها، مگنتی داخل محلول قرار داده شد. شماتیک راکتور الکتروشیمیایی مورد استفاده در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

و کربن گرانوله می‌باشند؛ اما فرایندهای دیگری وجود دارند که طی آن‌ها لخته‌های هیدروکسیدی تشکیل می‌شوند. این لخته‌ها می‌توانند به عنوان جاذب عمل کنند و آلاینده موجود در فاز آبی را جذب نمایند. به طور کلی، جذب یک آلاینده توسط لخته به دو صورت امکان پذیر می‌باشد: الف. فرایند فیزیکوشیمیایی که با اضافه کردن منعقدکننده به سیستم لخته‌های هیدروکسید، تولید شده و آلاینده جذب آن می‌گردد و ب. فرایند انعقاد الکتریکی که در آن پی برقراری جریان برق و خوردگی الکتروود طی واکنش، لخته‌های فلزی تشکیل می‌شوند که آلاینده جذب آن‌ها شده و حذف می‌گردد. بررسی نتایج کینتیک جذب می‌تواند اطلاعات سودمندی را در ارتباط با عوامل اثرگذار بر سرعت جذب آلاینده، درجه سرعت و کارایی فرایند جذب در اختیار قرار دهد [۲۸].

در فرایند انعقاد الکتریکی، امکان وقوع جذب وجود دارد لذا بررسی سینتیک‌های جذب ضروری است با توجه به موارد بیان شده، هدف مطالعه حاضر امکان‌سنجی حذف چربی و روغن محلول براساس COD محلول به روش انعقاد الکتریکی توسط الکتروودهای آهن و گالوانیزه (یکی از آلیاژهای آهن) و همچنین بررسی کینتیک واکنش براساس مدل‌های شبه درجه یک، شبه درجه دو و وبرموریس می‌باشد.

روش کار

آماده‌سازی فاضلاب روغن زیتون

برای امولسیون نمودن روغن زیتون در آب مقطر از سدیم دودسیل سولفات (SDS: Sodium Dodecyl Sulfate) به عنوان امولسیفایر استفاده شد [۵]. این ماده دارای یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی بوده و موجب امولسیون و حل شدن چربی و روغن در آب می‌گردد. برای این منظور پس از آزمایشات متعدد، ۵ میلی لیتر روغن زیتون با ۲ گرم SDS در یک لیتر آب مقطر

ساخت کشور چین) در طول موج ۶۰۰ نانومتر آنالیز گردید. لازم به ذکر است که تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در خلوص آزمایشگاهی قرار داشتند.

در این مطالعه میزان خوردگی الکترود به دو روش تجربی و تئوریکی (معادله ۸) اندازه‌گیری شد. بدین منظور با اندازه‌گیری وزن الکترود آند قبل و بعد از انجام فرایند، میزان خوردگی الکترود به صورت تجربی اندازه‌گیری گردید.

در این رابطه $C =$ میزان خوردگی تئوریکی الکترود (گرم)، $M =$ وزن مولکولی آند (گرم بر مول)، $I =$ شدت جریان (آمپر)، $t =$ زمان (ثانیه)، $n =$ اکی‌والان شیمیایی و $F =$ ثابت فارادی (Faraday) (96400 C/mol) می‌باشد [۱۷].

$$C_{theoretical} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{معادله ۸}$$

انرژی الکتریکی مصرفی برحسب کیلو وات ساعت بر مترمکعب نیز براساس معادله ۹ محاسبه گردید [۱۸]. در معادله ۹، $V =$ ولتاژ مصرفی (ولت)، $I =$ میزان جریان (آمپر)، $T =$ زمان واکنش (hr) و $W =$ حجم فاضلاب (متر مکعب) می‌باشد. در انتها، نتایج به دست آمده وارد نرم افزار Excel 2013 شدند و نمودارهای مورد نظر رسم گشته و تحلیل شدند.

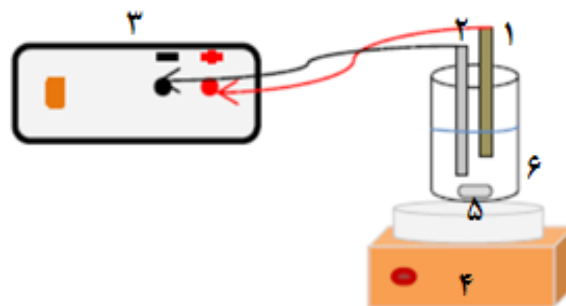
$$EC = \frac{V \cdot I \cdot t}{W \cdot 1000} \quad \text{معادله ۹}$$

انرژی الکتریکی مصرفی (کیلووات ساعت بر متر مکعب)

روش تعیین سینتیک‌های واکنش

در این مطالعه سینتیک‌های واکنش شبه درجه ۱، شبه درجه ۲ و بر موریس بررسی شد. معادلات سینتیک جذب در فرایند انعقاد الکتریکی براساس روابط زیر می‌باشند [۲۸]:

$$q_t = \frac{V(COD_0 - COD_t)}{m} \quad \text{معادله ۱۰}$$



شکل ۱. شماتیک راکتور الکتروشیمیایی مورد استفاده (۱- الکترود آند، ۲- الکترود کاتد، ۳- منبع جریان برق مستقیم، ۴- همزن مغناطیسی، ۵- مگنت، ۶- راکتور استوانه ای

روش آزمایش

طراحی آزمایشات در مطالعه تجربی حاضر به روش one factor (یک فاکتور در یک زمان) انجام شد. پارامترهای مورد مطالعه و گستره هر کدام در جدول ۲ نشان داده شده است.

تمامی آزمایشات در دمای آزمایشگاه انجام شدند. حجم فاضلاب ورودی به راکتور در هر نوبت از آزمایش، ۲۰۰ میلی‌لیتر بود. پس از انجام فرایند تصفیه، سوسپانسیون فیلترشده و میزان COD محلول پساب به روش رفلکس بسته براساس دستورالعمل ذکرشده در استاندارد روش (A ۵۲۲۰) مورد سنجش قرار گرفت [۱۶]. این پارامتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Rayleigh spectrometry UV 9200،

جدول ۲: پارامترهای مورد مطالعه و گستره ی آنها برای هر دو الکترود آهن و گالوانیزه

پارامتر	واحد	گستره مطالعه شده
دانسیته جریان	میلی آمپر بر سانتی مترمربع	۲/۵-۱۲/۵
غلظت الکترولیت (mg/L)	میلی گرم بر لیتر	۱۰۰-۴۰۰
pH اولیه	-	۳-۱۱
زمان واکنش (دقیقه)	دقیقه	۸-۶۰

وبرمورس

$$q_t = k_p t^{0.5} + C$$

معادله ۱۳

در این معادله K_p = ثابت سرعت ($\text{mg/g h}^{0.5}$) انتشار درون ذره‌ای می‌باشد.

لازم به ذکر است که مدل‌های کینتیک شبه درجه یک، شبه درجه دو و وبرمورس برای هر کدام از الکترودها رسم گردید و مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها

پارامترهای مورد بررسی در پژوهش حاضر عبارت بودند از: دانسیته جریان، pH اولیه، غلظت الکترولیت و زمان واکنش که مقادیر بهینه به دست آمده از سه پارامتر اول برای هر کدام از الکترودها به ترتیب ۱۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و ۷ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. در انتها نیز پارامتر زمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در نمودارهای ۱ و ۲ قابل مشاهده

در این معادله q_t = میزان آلاینده جذب شده در زمان t ، V = حجم فاضلاب ورودی (متر مکعب)، COD_0 و COD_t به ترتیب اکسیژن مورد نیاز شیمیایی در لحظه صفر اولیه و بعد از زمان t (میلی گرم بر لیتر) و m = میزان خوردگی الکتروود (گرم) می‌باشد.

شبه درجه یک

$$\ln(q_\infty - q_t) = \ln(q_\infty) - \frac{K_1}{2.303} t$$

معادله ۱۱

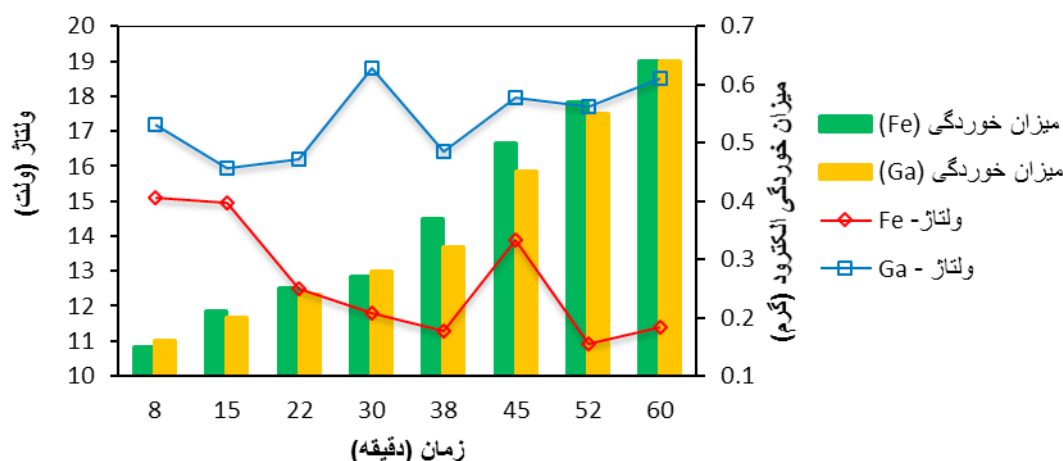
در این معادله q_∞ = میزان آلاینده جذب شده در حالت تعادل و در زمان t (میلی گرم بر گرم) و K_1 = ثابت سرعت تعادل (min^{-1}) می‌باشد.

شبه درجه دو

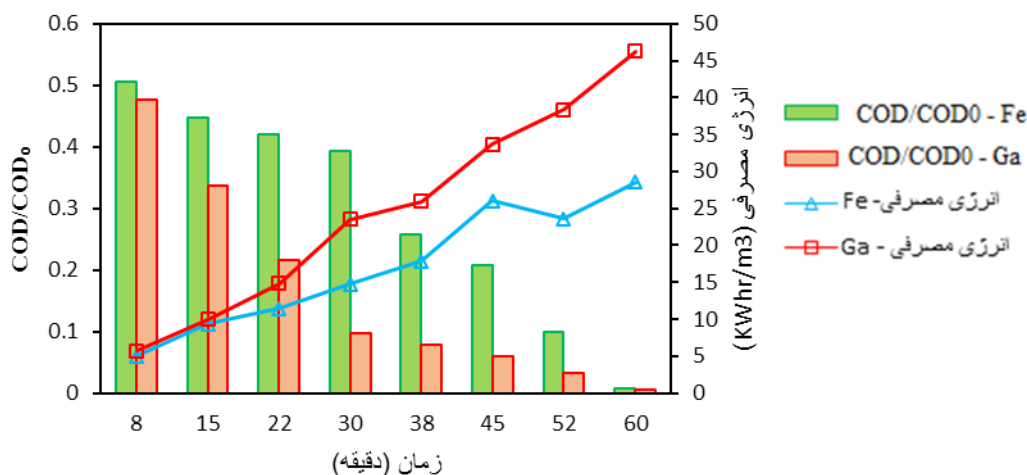
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_\infty^2} + \frac{1}{q_\infty} t$$

معادله ۱۲

در معادله فوق K_2 = ثابت سرعت تعادل ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) در سنتیک شبه درجه دو می‌باشد.



نمودار ۱: میزان خوردگی الکتروود و ولتاژ مصرفی در زمان‌های مختلف (دانسیته جریان: ۱۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع؛ غلظت NaCl: ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH اولیه: ۷)



نمودار ۲: میزان خوردگی الکترودها و نسبت COD باقیمانده به COD اولیه در زمان‌های مختلف (دانشیه جریان: ۱۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع؛ غلظت NaCl: ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر؛ pH اولیه: ۷)

جدول ۳: مقادیر بهینه به دست آمده از پارامترهای مورد مطالعه

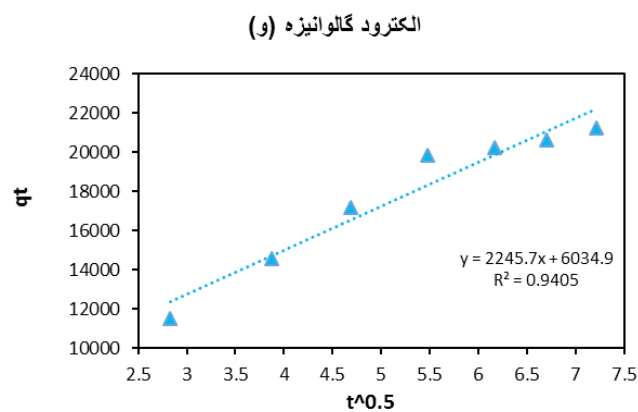
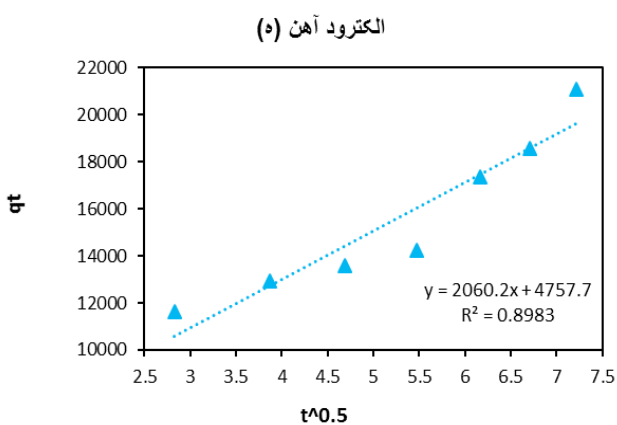
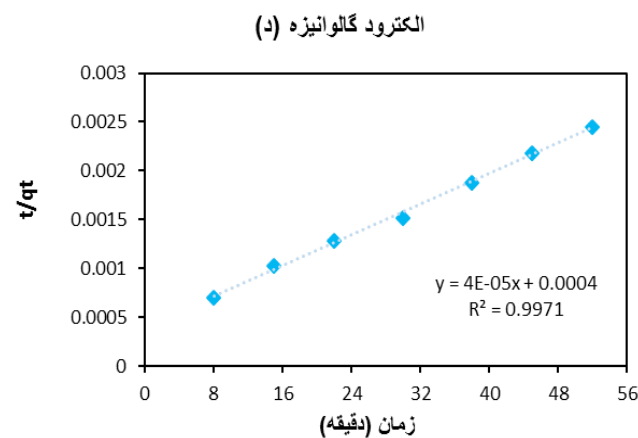
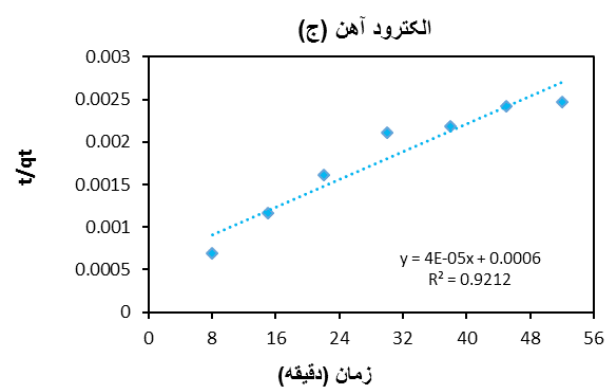
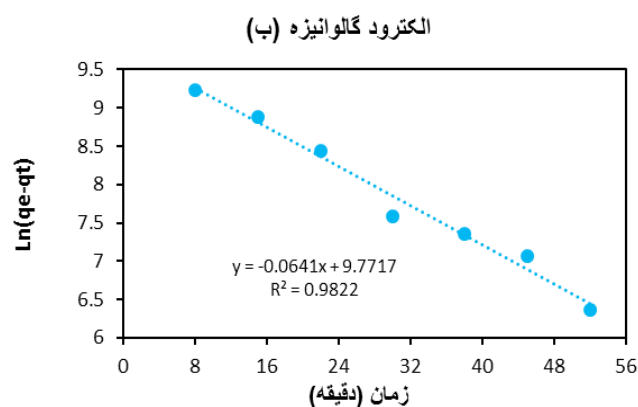
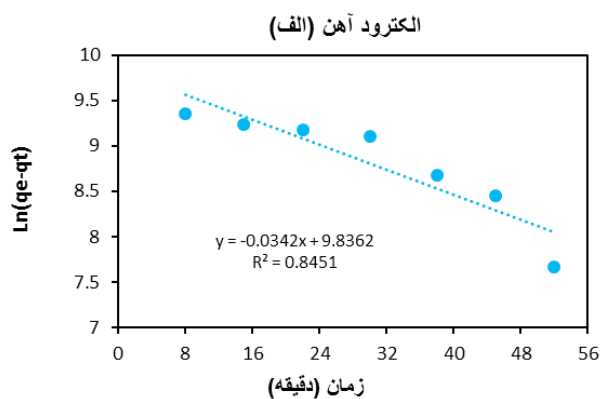
پارامتر	محدوده مورد آزمایش	مقدار بهینه
دانشیه جریان	۲/۵-۱۷/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع	۱۲/۵
pH اولیه	۳.۵-۷.۹	۷
غلظت الکترولیت	۱۰۰-۴۰۰ میلی گرم در لیتر	۴۰۰

می باشند.

در نمودار ۱ میزان خوردگی و ولتاژ مصرفی هریک از الکترودها در زمان‌های مختلف نشان داده شده است. با مشاهده نمودار می توان دریافت که خوردگی برای هر دو الکترود طی زمان افزایش یافته است؛ اما نکته قابل توجه این است که با وجود اینکه اختلاف فاحشی در میزان خوردگی دو الکترود وجود ندارد؛ اما ولتاژ مصرفی در الکترود گالوانیزه بسیار بیشتر از الکترود آهن می باشد؛ به عنوان مثال، میزان خوردگی برای هر دو الکترود در دقیقه ۶۰ معادل ۰/۶۴ گرم بود؛ اما ولتاژ مصرفی برای الکترود آهن معادل ۱۱/۴ ولت و برای الکترود گالوانیزه برابر با ۱۸/۵ ولت ثبت گردید.

با توجه به نمودار ۲ که نسبت COD باقیمانده به COD اولیه و انرژی الکتریکی مصرفی را در زمان‌های مختلف نشان می دهد، می توان گفت که الکترود گالوانیزه عملکرد بهتری را در کاهش غلظت COD از خود نشان داده است. این تفاوت در زمان‌های ابتدایی تا دقیقه ۵۲ بیشتر بوده و در زمان ۶۰ دقیقه کمتر شده است. غلظت COD پساب برای الکترود آهن و گالوانیزه در این شرایط به ترتیب معادل ۱۳۶/۴ و ۱۰۳/۹۶ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. با این وجود، با مشاهده نمودار درمی یابیم که انرژی مصرفی در الکترود گالوانیزه بیشتر از الکترود آهن می باشد. به طور کلی در هر دو الکترود، انرژی مصرفی در طول زمان افزایش یافته است. در پژوهش حاضر مدل‌های کینتیک شبه درجه یک، شبه درجه دو و جذب درون ذره‌ای یا وبرموریس برای الکترودهای آهن و گالوانیزه به دست آمده در شرایط بهینه رسم گردیدند (نمودار ۳). مقادیر R^2 و K برای هریک از مدل‌ها در جدول ۴ ارائه گردیده اند.

همان طور که مشاهده می شود، بیشترین R^2 برای هریک از الکترودهای آهن و گالوانیزه مربوط به کینتیک شبه درجه دو بوده است؛ هر چند که ثابت سرعت در این مدل در مقادیر بسیار



نمودار ۳: سینتیک جذب به دست آمده در شرایط بهینه برای هریک از الکتروودهای آهن و گالوانیزه: (I) و (II) مدل سینتیک شبه درجه یک؛ (III) و (IV) مدل سینتیک شبه درجه دو؛ (V) و (VI): مدل سینتیک وبرمورس

جدول ۴: مقادیر ضریب همبستگی و ثابت سرعت مدل‌های سینتیک برای هریک از الکترودها

ضریب همبستگی/ ثابت سرعت	الکتروده آهن	الکتروده گالوانیزه
R^2	۰/۸۴	۰/۹۸
k_1	۰/۰۷۸۷	۰/۱۴۷
R^2	۰/۹۲	۰/۹۹
k_2	۰/۰۰۰۰۲۶	۰/۰۰۰۰۰۴
R^2	۰/۸۹	۰/۹۴
k_p	۲۰۶۰/۲	۲۲۴۵/۷

شبه درجه یک

شبه درجه دو

وبرمورس

پایینی قرار دارد. به طور کلی در الکتروده گالوانیزه، R^2 هر سه مدل کینتیک بالا بوده است و در کینتیک شبه درجه یک، بسیار نزدیک به ضریب همبستگی شبه درجه ۲ می باشد.

بحث و نتیجه گیری

یکی از پارامترهای اساسی در فرایند انعقاد الکتریکی، دانسیته جریان می باشد که از تقسیم شدت جریان بر سطح مؤثر الکترودها به دست می آید. نتایج حاصل از این مطالعه نشان دادند که با افزایش دانسیته جریان، راندمان حذف COD افزایش یافته و ۱۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، حداکثر این راندمان می باشد. براساس قانون فارادی (رابطه ۸)، شدت جریان رابطه مستقیمی با تولید منعقدکننده دارد و با افزایش آن، تولید لخته های هیدروکسیدی که منجر به حذف آلاینده می گردند و نیز راندمان حذف COD افزایش می یابد [۱۹]. سایر مطالعات نیز گزارش نموده اند که دانسیته جریان، اثر مستقیمی بر راندمان حذف COD از فاضلاب حاوی روغن دارد [۱۳، ۲۰].

فناوری های الکتروشیمیایی بر پایه انتقال الکترون بین الکترودها و محلول الکترولیتی استوار می باشند؛ از این رو هدایت الکتریکی محلول، یکی دیگر از پارامترهای مورد توجه است که

در صورت پایین بودن میزان آن، راندمان حذف کاهش یافته و برای جلوگیری از غیرفعال شدن الکترودها، انرژی بیشتری مورد نیاز می باشد [۸]. یکی از رایج ترین الکترولیت های مورد استفاده به منظور افزایش هدایت الکتریکی، سدیم کلراید است که علاوه بر دسترسی آسان و فراوانی، انحلال پذیری آن نیز بالا می باشد. همچنین با توجه به تشکیل کلر فعال می تواند بر گندزدایی فاضلاب نیز اثرگذار باشد [۸، ۲۱]. در مطالعه حاضر از این نمک به عنوان حمایت کننده الکترولیت استفاده شد و مشاهده گردید که با افزایش غلظت الکترولیت، راندمان حذف COD افزایش یافته و در غلظت ۱۲/۵ میلی گرم بر لیتر به حداکثر مقدار خود رسیده است.

یکی از پارامترهای کلیدی در واکنش های الکتروشیمیایی، pH محلول می باشد. همان طور که ذکر شد، در این مطالعه pH بهینه به دست آمده برای هر دو الکتروده آهن و گالوانیزه معادل ۷ بود. به طور کلی، در فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروده آهن و آلایزهای آن، راندمان حذف COD در شرایط خنثی بیشتر از شرایط اسیدی و قلیایی می باشد. دلیل این امر آن است که در شرایط خنثی، اکثر یون های آهن سه ظرفیتی که به صورت الکتروشیمیایی تولید شده اند، فلاک های هیدروکسید فریک را تشکیل می دهند که می توانند به سرعت مولکول های آلاینده را با ایجاد کمپلکس و جذب الکترواستاتیک و سپس انعقاد، حذف نمایند [۲۰، ۲۲].

زمان عامل دیگری است که در دستیابی به راندمان حذف مورد نظر بسیار مؤثر می باشد. بدیهی است که با افزایش زمان تصفیه می توان راندمان حذف COD را بهبود بخشید. اما با توجه به جوانب اقتصادی و راهبری سیستم بایستی بهترین زمان را انتخاب نمود. با توجه به نمودار ۱ و ۲ می توان دریافت که با افزایش زمان، خوردگی الکتروده، میزان کاهش COD و انرژی مصرفی نیز افزایش یافته است. براساس قانون فارادی (رابطه ۸)، زمان اثر مستقیمی بر تولید منعقدکننده دارد؛ بنابراین در

Lin و همکاران در پژوهشی به بررسی مکانیسم انعقاد الکتریکی پرفلوروآلکیل اسید (PFAAs: Perfluoroalkyl Acids) با استفاده از الکترودهای آند آلومینیوم، آهن، روی و منیزیم پرداختند و گزارش نمودند که بهترین راندمان متعلق به الکترودهای روی بوده است؛ بنابراین با توجه به اهداف طرح که راندمان حذف COD یا انرژی مصرفی مورد توجه می‌باشد، می‌بایست نوع الکترودها را انتخاب نمود [۲۷].

کینتیک شبه درجه یک نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد که بر مبنای ظرفیت جاذب می‌باشد. در فرایند انعقاد الکتریکی، لخته‌های هیدروکسید ایجاد شده در اثر خوردگی آند، نقش جاذب را دارند و تغییرات مقدار جذب در برابر زمان را متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب دانسته‌اند [۳۱-۲۹]. سرعت جذب آلاینده در جاذب‌های معمولی در آغاز فرایند جذب سریع می‌باشد؛ زیرا ابتدا تعداد مکان‌های جذب زیاد بوده و آلاینده با سرعت بیشتری جذب می‌گردد؛ اما با گذشت زمان سرعت جذب آلاینده کاهش می‌یابد [۳۲]. در فرایند انعقاد الکتریکی با توجه به تولید کواگولانت طی فرایند که به عنوان جاذب عمل می‌نماید، این محدودیت برطرف شده و نسبت به برخی از مطالعات که از جاذب معمولی استفاده نموده‌اند، ثابت سرعت بالاتری دارد [۳۳]. با توجه به اینکه گالوانیزه آلایند، آهن بوده و ممکن است لخته‌هایی از فلزات دیگر از جمله فلز روی را ایجاد نماید، ممکن است ظرفیت جذب بیشتری نسبت به فلاک‌های آهن داشته و از ضریب همبستگی بالاتری برخوردار باشد.

در کینتیک شبه درجه دو، جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است. این مدل فرایندهای وابسته به جذب سطحی را کنترل نموده و براساس جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. به طور معمول، بیشتر فرایندهای جذب از این مدل پیروی

زمان‌های بالاتر، تولید لخته‌های هیدروکسیدی بیشتر بوده و این امر منجر به بهبود راندمان حذف COD می‌گردد [۲۳]. با این وجود، زمان رابطه مستقیمی با انرژی الکتریکی مصرفی (رابطه ۹) دارد و افزایش آن منجر به افزایش انرژی الکتریکی مصرفی می‌گردد؛ از این رو زمان بهینه باید به گونه‌ای باشد که علاوه بر تأمین راندمان حذف مورد نظر، از نظر اقتصادی نیز توجیه‌پذیر باشد. باید توجه نمود که در مطالعه حاضر زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

در این مطالعه از دو الکتروده آهن و آلایند آن (الکتروده گالوانیزه) در فرایند انعقاد الکتریکی استفاده شد. نتایج ارائه شده در نمودار ۱ نشان می‌دهند که با وجود میزان خوردگی یکسان در هر دو الکتروده، ولتاژ مصرفی الکتروده گالوانیزه به میزان قابل توجهی بیشتر از الکتروده آهن می‌باشد. گالوانیزه به ورق آهنی پوشیده شده با فلز روی اطلاق می‌گردد. معمولاً به منظور جلوگیری از خوردگی فلز آهن، از فلز روی به عنوان یک لایه محافظ روی سطح آهن استفاده می‌شود؛ بنابراین دلیل اختلاف ولتاژ مصرفی الکترودهای آهن و گالوانیزه، ناشی از پوشش محافظتی روی می‌باشد. الکتروده گالوانیزه مقاومت بیشتری را در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد؛ در نتیجه ولتاژ بیشتری برای جداسازی یون‌های فلزی از سطح آن مصرف می‌گردد [۲۴]. براساس معادله ۹، ولتاژ اثر مستقیمی بر میزان انرژی الکتریکی مصرفی دارد؛ بنابراین مصرف انرژی بالاتر الکتروده گالوانیزه نسبت به آهن کاملاً توجیه‌پذیر می‌باشد [۲۵].

با این وجود، جنس الکتروده در راندمان حذف آلاینده نیز یک عامل مهم و قابل توجه می‌باشد. همان‌طور که ذکر شد الکتروده گالوانیزه دارای یک لایه پوششی از فلز روی است؛ بنابراین طی فرایند الکتروکواگولاسیون علاوه بر هیدروکسیدهای آهن، فلاک‌های هیدروکسید روی نیز می‌توانند به عنوان جاذب عمل نمایند. ظرفیت جذب فلز روی معادل ۵/۷۴ میلی‌مول بر گرم می‌باشد که مقدار قابل توجهی است [۲۶]. در این راستا، Hui

می‌نمایند و از آنجایی که فرایند مورد مطالعه نیز نوعی فرایند جذب می‌باشد، این نتایج قابل توجه است. مدل کینتیک شبه درجه دو می‌تواند برای توضیح جذب روغن (براساس COD محلول) در فرایند انعقاد الکتریکی مناسب باشد. شایان ذکر است که نتایج مبتنی بر این فرضیه می‌باشد که مرحله محدودکننده سرعت، جذب شیمیایی بوده و شامل ظرفیت جذب می‌باشد که از طریق اشتراک یا تبادل الکترون بین جاذب و یون‌های فلزی ایجاد می‌شود [۳۱،۳۲،۳۴].

ایجاد پیوند بین مولکول آلاینده و جاذب در قسمت‌های داخلی آن یک فرایند بسیار سریع می‌باشد. عامل کنترل‌کننده در این فرایند، نفوذ در لایه مرزی و نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد [۳۲]. با استفاده از مدل و برموریس یا جذب درون ذره‌ای می‌توان به سرعت جذب در زمان معین پی برد؛ هرچه آلاینده با سرعت بیشتری جذب شود، میزان جاذب مصرفی کمتر خواهد بود. ایجاد پیوند بین مولکول آلاینده و جاذب در قسمت‌های داخلی آن یک فرایند بسیار سریع می‌باشد. به‌طور کلی، هرچه عرض از مبدأ یا همان مقدار C بزرگتر و مثبت‌تر باشد، نشان‌دهنده آن است که جذب سریع در دوره کوتاه‌تری اتفاق می‌افتد. افزایش غلظت اولیه آلاینده و کاهش مقدار جاذب، مقدار C را افزایش می‌دهد. در فرایند انعقاد الکتریکی، در آغاز واکنش، میزان آلاینده حداکثر و میزان لخته یا همان جاذب کمتر می‌باشد؛ بنابراین جذب آلاینده در منافذ درونی لخته با سرعت بیشتری نسبت به جذب معمولی رخ می‌دهد؛ از این رو، فرایند انعقاد الکتریکی در حذف بسیاری از آلاینده‌ها راندمان قابل توجهی دارد [۳۶،۳۷]. در مطالعه حاضر ضریب همبستگی مدل کینتیک و برموریس برای الکتروود گالوانیزه، بیشتر از آهن به‌دست آمد

که این امر نشان‌دهنده عملکرد بهتر این الکتروود در جذب درون‌ذره می‌باشد. به‌طور کلی با توجه به نتایج به‌دست آمده از کینتیک مشخص می‌شود که الکتروود گالوانیزه بهتر از آهن عمل نموده است؛ با این وجود لازم است به انرژی مصرفی توسط این الکتروود نیز توجه گردد.

در این مطالعه کارایی فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروودهای آهن و گالوانیزه در کاهش غلظت COD محلول فاضلاب مصنوعی حاوی روغن زیتون بررسی شد. نتایج نشان دادند که دانسیته جریان و غلظت الکترولیت، اثر مستقیمی بر راندمان حذف COD دارند. حداکثر راندمان حذف COD محلول برای هر دو الکتروود در pH خنثی به‌دست آمد ولی در الکتروود گالوانیزه، میزان راندمان حذف COD محلول نسبت به الکتروود آهن بیشتر بود. با این وجود، ولتاژ مصرفی بالاتر در الکتروود گالوانیزه، مصرف انرژی الکتریکی بیشتر را در پی داشت. بررسی مدل‌های کینتیک نیز حاکی از آن بود که فرایند جذب در انعقاد الکتریکی از کینتیک شبه درجه ۲ تبعیت می‌نماید.

قدردانی

مقاله حاضر حاصل پژوهش انجام شده در قالب پروژه درسی در گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه تربیت مدرس می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان از مسئولان دانشگاه تربیت مدرس به دلیل تأمین اعتبارات لازم تشکر و قدردانی می‌نمایند. لازم به ذکر است که گزارش نتایج این طرح، هیچ گونه تضاد منافی با سازمان مذکور و سایر نویسندگان ندارد.

References

1. Akdemir EO, Ozer A. Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process. *Separat Purificat Technol* 2008; 62(1):222-7.
2. Wang LK, Hung YT, Lo HH, Yapijakis C. Handbook of industrial and hazardous wastes treatment. Florida: CRC Press; 2004.
3. Cordova J, Nemmaoui M, Ismaili-Alaoui M, Morin A, Roussos S, Raimbault M, et al. Lipase production by solid state fermentation of olive cake and sugar cane bagasse. *J Mol Catalysis B Enzymatic* 1998; 5(1-4):75-8.
4. Bussamara R, Fuentesfria AM, de Oliveira ES, Broetto L, Simcikova M, Valente P, et al. Isolation of a lipase-secreting yeast for enzyme production in a pilot-plant scale batch fermentation. *Bioresource Technol* 2010; 101(1):268-75.
5. Adibzadeh A, Rezaee A, Salehi Z. Enhancement of lipase activity for the oily wastewater treatment by an electrostimulation process. *RSC Adv* 2016; 6(116):115290-7.
6. Xu X, Zhu X. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere* 2004; 56(10):889-94.
7. Lobo A, Cambiella Á, Benito JM, Pazos C, Coca J. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: influence of pH and crossflow velocity. *J Membrane Sci* 2006; 278(1-2):328-34.
8. Fernandes A, Pacheco M, Ciriaco L, Lopes A. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future. *Appl Catalysis B Environ* 2015; 176:183-200.
9. Liu H, Zhao X, Qu J. Electrocoagulation in water treatment. *Electrochemistry for the environment*. New York: Springer; 2010. P. 245-62.
10. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separat Purificat Technol* 2004; 38(1):11-41.
11. Yazdanbakhsh AR, Massoudinejad MR, Aghayani E, Ghanbari F, Mirshafiean S. Evaluation of the effectiveness of electro-coagulation-flotation process for removal toxicity of olive oil mill wastewater. *J Health Field* 2017; 1(1):13-9.
12. Koparal AS, Un UT, Ogutveren UB. Electrochemical oxidation of sulfite ions in aqueous solutions. *Int J Environ Pollut* 2004; 21(6):579-87.
13. Salameh WK, Ahmad H, Al-Shannag M. Treatment of olive mill wastewater by electrocoagulation processes and water resources management. *Int J Environl Ecol Eng* 2015; 9(4):296-300.
14. Al-Shamrani A, James A, Xiao H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Res* 2002; 36(6):1503-12.
15. Un UT, Koparal AS, Ogutveren UB. Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes. *J Environ Manag* 2009; 90(1):428-33.
16. Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2012.
17. Gamage NP, Chellam S. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. *J Membrane Sci* 2011; 379(1-2):97-105.
18. Ghanbari F, Moradi M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. *J Environ Chem Eng* 2015; 3(1):499-506.
19. Bayar S, Yıldız YŞ, Yılmaz AE, İrdemez Ş. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. *Desalination* 2011; 280(1-3):103-7.
20. Hanafi F, Assobhei O, Mountadar M. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J Hazard Materials* 2010; 174(1-3):807-12.
21. Chopra AK, Sharma AK. Removal of turbidity, COD and BOD from secondarily treated sewage water by electrolytic treatment. *Appl Water Sci* 2013; 3(1):125-32.
22. Ün ÜT, Uğur S, Koparal A, Ögütveren ÜB. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separat Purificat Technol* 2006; 52(1):136-41.
23. Sasson MB, Calmano W, Adin A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. *J Hazard Materials* 2009; 171(1-3):704-9.
24. American Galvanizers Association. Hot-dip galvanizing for corrosion protection of steel products. Colorado: American Galvanizers Association; 2000.
25. Asaithambi P, Aziz AR, Daud WM. Integrated ozone--electrocoagulation process for the removal of pollutant from industrial effluent: optimization through response surface methodology. *Chem Eng*

- Proc Proc Intensificat 2016; 105:92-102.
26. Wang Y, Lin H, Jin F, Niu J, Zhao J, Bi Y, et al. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. *Sci Total Environ* 2016; 557:542-50.
 27. Lin H, Wang Y, Niu J, Yue Z, Huang Q. Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation. *Environ Sci Technol* 2015; 49(17):10562-9.
 28. Chithra K, Balasubramanian N. Modeling electrocoagulation through adsorption kinetics. *J Model Simulat Syst* 2010; 1(2):124-30.
 29. Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* 2004; 59(1):171-7.
 30. Ho YS. Absorption of heavy metals from waste streams by peat. Birmingham: University of Birmingham; 1995.
 31. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc Biochem* 1999; 34(5):451-65.
 32. Abramian L, El-Rassy H. Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel. *Chem Eng J* 2009; 150(2-3):403-10.
 33. Mohammadnia M, Naghizadeh A. Surveying of kinetics, thermodynamic, and isotherm processes of fluoride removal from aqueous solutions using graphene oxide nano particles. *J Birjand Univ Med Sci* 2016; 23(1):29-43.
 34. Song P, Yang Z, Zeng G, Yang X, Xu H, Huang J, et al. Optimization, kinetics, isotherms, and thermodynamics studies of antimony removal in electrocoagulation process. *Water Air Soil Pollut* 2015; 226(11):380.
 35. Salaryan P, Mokari F, Mohammadnia MS, Khalilpour M. The survey of linear and non-linear methods of pseudo-second order kinetic in adsorption of Co (II) from aqueous solutions. *Int J Water Wastewater Treat* 2013; 1:130-4.
 36. Wu FC, Tseng RL, Juang RS. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chem Eng J* 2009; 153(1-3):1-8.
 37. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technol* 2007; 98(1):14-21.