

کارایی فرایند انعقاد الکتریکی در تصفیه آب سطحی با استفاده از الکتروالومینیوم

جمشید درایت^۱، زینب جعفری مطلق^۲، مقدار پیرصاحب^۳، علی اکبر زینتی زاده^۴، ادريس بذرافشان^۵

- ۱- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
- ۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
(نویسنده مسئول) ۰۹۱۸۷۱۸۸۹۲۸ Z.jafari1389@gmail.com
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات عوامل محیطی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران
- ۴- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
- ۵- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، عضو مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

(دریافت ۹۳/۲/۲۵ پذیرش ۹۳/۶/۱۰)

چکیده

دسترسی به آب آشامیدنی سالم یکی از اهداف مهم برای حفظ بهداشت عمومی است. این پژوهش، یک مطالعه توصیفی-مقطعی بود که با هدف بررسی عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی در تصفیه آب سطحی انجام شد. نمونه‌های آب از آبگیر سد سلیمان‌شاه سنقر تهیه شدند. فرایند تصفیه در یک راکتور به صورت ناپیوسته انجام شد. طراحی دوره‌های آزمایش با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد. اثر متغیرهای پتانسیل الکتریکی (۵ تا ۲۵ ولت)، زمان واکنش (۲۰ تا ۶۰ دقیقه)، دما (۱۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس) و دور همزن (۲۰۰ تا ۴۰۰ دور دقیقه) بر راندمان حذف آهن، منگنز، سختی، قلیائیت و کدورت از آب سطحی با استفاده از الکتروالومینیوم بررسی شد. بعد از تصفیه، پارامترهای مورد مطالعه و مقادیر فلز محلول ناشی از آزادسازی الکتروالومینیوم اندازه‌گیری شد. در تصفیه با فرایند انعقاد الکتریکی حداکثر راندمان حذف آهن ۹۶/۲ درصد، منگنز ۹۴/۶ درصد، سختی ۲۶/۶ درصد و قلیائیت ۱۲/۲ درصد به دست آمد و کدورت از ۰/۶ به ۱۵NTU کاهش یافت. در این شرایط مقدار فلز محلول الومینیوم بیشتر از سطح استاندارد آب آشامیدنی بود. نتایج نشان داد که فرایند انعقاد الکتریکی در حذف پارامترهای مورد بررسی از آب سطحی مؤثر است. مقدار فلز محلول در اثر انحلال الکتروالومینیوم آند حائز اهمیت بهداشتی است و استفاده از این روش را در شرایط حداکثر راندمان حذف محدود می‌کند. در شرایط بهینه، فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروالومینیوم، یک روش پیش تصفیه مناسب است.

واژه‌های کلیدی: انعقاد الکتریکی، آب سطحی، الکتروالومینیوم، تصفیه آب

۱- مقدمه

تولید می‌کنند [۶]. در الکتروالومینیوم کاتد یون‌های هیدروکسیل در طی الکترولیز آب تولید شده و با یون‌های فلزی واکنش می‌دهند و هیدروکسیدهای فلزی تولید می‌شود [۷]. مکانیسم‌های حذف آلاینده‌ها در فرایند انعقاد الکتریکی شامل انعقاد، اکسیداسیون، احیا، تجزیه، جذب، ته‌نشینی و شناورسازی است [۸]. فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف COD (۹۰ درصد)، فاضلاب رنگ (۹۹/۱ درصد)، فلزات سنگین (۹۹ درصد) و کدورت (۸۹/۵۴ درصد) استفاده شده است [۹-۱۲].

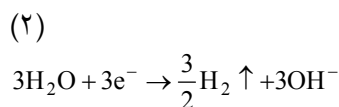
مزیت‌های فرایند انعقاد الکتریکی بیشتر از روش‌های متعارف است از جمله این که نیاز به اضافه کردن دستی مواد شیمیایی ندارد، راندمان حذف بالا و لجن تولید شده کمتر است [۱۳]. در فرایند انعقاد الکتریکی به‌طور معمول از الکتروالومینیوم آهن و الومینیوم استفاده می‌شود. در این مطالعه از الکتروالومینیوم برای تصفیه استفاده شد.

بر اساس پیش‌بینی پژوهش‌های بین‌المللی کشاورزی، ۲/۷ میلیارد نفر تا سال ۲۰۲۵ در مناطق کم آب زندگی خواهند کرد. آب‌های سطحی و زیرزمینی منابع اصلی قابل تجدید برای آب آشامیدنی در سراسر دنیا هستند [۱]. کیفیت آب‌های سطحی بستگی به مسیر عبور آب دارد [۲]. تصفیه متعارف آب سطحی برای آب آشامیدنی شامل انعقاد، لخته‌سازی، ته‌نشینی، فیلتراسیون و گندزدایی است [۳]. معایب تصفیه شیمیایی هزینه بالا، خنثی‌سازی پساب و مشکل دفع لجن است [۴]. به همین دلیل در این مطالعه فرایند انعقاد الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند انعقاد الکتریکی، منعقدکننده در محلول تولید می‌شود [۵]. هنگامی که یک جریان مستقیم به الکتروالومینیوم متصل می‌شود، الکتروالومینیوم آند با الکترولیز حل می‌شوند و یون‌های فلزی که منعقدکننده‌های خوبی هستند را

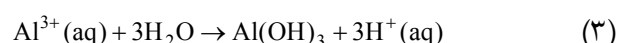
واکنش‌هایی که در طی فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروکاتود آلومینیوم رخ می‌دهد به صورت زیر است در آند:



در کاتد:



در محلول:



برای اکسیداسیون الکتروکاتود آلومینوم Al^{3+} در محلول آزاد می‌شود و با یون‌های هیدروکسید تولید شده در کاتد واکنش می‌دهد. هیدروکسیدهای فلزی آلاینده‌های کلوئیدی و یا محلول را جذب و یا ته‌نشین می‌کنند [۱۴].

از جمله مطالعاتی که تاکنون در زمینه تصفیه آب با فرایند انعقاد الکتریکی صورت گرفته می‌توان به مطالعه حذف آرسنیک از آب آشامیدنی توسط کوپسا و همکاران، حذف نیترات از آب زیرزمینی توسط لاکاسا و همکاران، حذف فلوراید از آب آشامیدنی توسط زو و همکاران، حذف سختی توسط ملکوتیان و همکاران اشاره کرد [۷، ۱۴، ۱۵، ۱۶، ۱۷].

با افزایش تقاضای آب نیاز به احداث سدها بر روی آب‌های سطحی افزایش یافت [۱۸]. در این مطالعه آب سد سلیمان‌شاه سنقر مورد بررسی قرار گرفت. هدف از ساخت این سد تأمین آب شرب شهرستان سنقر به میزان ۵ تا ۷ میلیون متر مکعب در سال و تأمین آب کشاورزی دشت سنقر برای ۵۳۰۰ هکتار اراضی بوده است. این سد بر روی رودخانه گاوهرود از شاخه‌های اصلی رودخانه سیروان واقع در غرب ایران واقع شده است [۱۹]. با توجه به ساختار زمین‌شناسی مسیر عبور رودخانه، پدیده لایه‌بندی حرارتی در آب دریاچه سد و غالب شدن پدیده بی‌هوایی در بخش هیپولیمنیوم احتمال وجود فلزات احیا شده به صورت محلول از جمله آهن و منگنز ۲ ظرفیتی وجود دارد [۲۰]. برداشت آب از بخش تحتانی سد و گردش طبیعی آب موجب افزایش غلظت فلزات محلول در آب خام ورودی به تصفیه‌خانه می‌شود. بنابراین در آب اکثر سدها به دلیل لایه‌بندی حرارتی و برداشت آب از بخش تحتانی در گردش بهاری و پاییزی آب ممکن است مشکل افزایش غلظت فلزات وجود داشته باشد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی

فرایند انعقاد الکتریکی در تصفیه آب سطحی بدون اضافه کردن هیچ‌گونه ماده شیمیایی در pH طبیعی و اندازه‌گیری باقیمانده فلز آند برای تعیین شرایط بهینه انجام شد.

۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه توصیفی - مقطعی در مقیاس آزمایشگاهی بود که در آزمایشگاه شیمی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه به انجام رسید. در این مطالعه هدف، بررسی میزان حذف آهن، منگنز، سختی کل، قلیائیت و کدورت از آب سطحی با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی و تعیین شرایط بهینه با توجه به مقدار فلز محلول آند بعد از فرایند تصفیه بود.

نمونه‌های آب از آبگیر سد سلیمان‌شاه سنقر واقع در شمال شرقی استان کرمانشاه تهیه شدند. نمونه‌برداری مطابق با دستورالعمل کتاب روش‌های استاندارد انجام شد [۲۱]. طراحی دوره‌های آزمایشی با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت با توجه به متغیرهای پتانسیل الکتریکی (۵ تا ۲۵ ولت)، زمان (۲۰ تا ۶۰ دقیقه)، دور همزن (۲۰۰ تا ۴۰۰ دور در دقیقه) و دما (۱۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس) انجام شد. نتایج حاصل از این مطالعه به صورت میانگین درصد حذف با مدل روش سطح پاسخ^۱ این نرم‌افزار مورد تحلیل قرار گرفت. آزمایش‌ها در یک راکتور از جنس پلکسی گلاس^۲ مجهز به همزن و با حجم مفید ۳ لیتر به صورت ناپیوسته^۳ با استفاده از چهار الکتروکاتود آلومینیوم به صورت صفحه‌ای به ابعاد ۳×۳ سانتی‌متر به انجام رسید. فاصله بین الکترودها ثابت و ۳ سانتی‌متر بود. الکترودها به‌طور مستقیم به یک منبع جریان الکتریکی (MICRO, PW-4053S, Iran) به صورت دو قطبی سری متصل شدند. قبل از انجام هر آزمایش برای حذف ناخالصی از الکترودها، سطح الکترودها با کاغذ سمباده ساییده شدند و سپس در محلول HCl فرو برده و بعد از آن با آب شسته شدند. بعد از ته‌نشینی فلوک‌های تشکیل شده، سختی کل با روش تیتراسیون با EDTA، قلیائیت با روش تیتراسیون، کدورت با کدورت سنچ مدل 2100P و pH با pH متر 537 Microprocessor اندازه‌گیری شدند و برای اندازه‌گیری آهن، منگنز و باقیمانده فلز آلومینیوم ناشی از آزادسازی الکتروکاتود، نمونه تصفیه شده با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲/۰ میکرون صاف و با استفاده از دستگاه ICP مدل پرکین المیر^۴ اندازه‌گیری شدند. سپس مقدار باقیمانده آلومینیوم برای تعیین شرایط بهینه با استاندارد آب آشامیدنی (۰/۲ میلی‌گرم در لیتر) مقایسه شد [۲۲].

¹ Response Surface Methodology (RSM)

² Plexiglass

³ Batch

⁴ Perkin Elmer, Optima 7300 DV

۳- نتایج و بحث

محلول، سختی کل، قلیائیت و کدورت با استفاده از الکتروود آلومینیوم نشان داده شده است.

در جدول ۱ ویژگی‌های آب خام ذکر شده است. نتایج حاصل از تصفیه با فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروود آلومینیوم در دوره‌های طراحی شده در جدول‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از تصفیه با استفاده از مدل RSM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در این مدل ارتباط معنی‌دار بین حذف آهن و منگنز و مقدار آلومینیوم محلول نشان داده شد. همچنین ارتباط معنی‌داری بین متغیرهای مطالعه و نتایج به دست آمده از حذف سختی کل، قلیائیت، کدورت و تغییرات pH با استفاده از مدل مشاهده نشد. نتایج آنالیز واریانس مدل برای حذف آهن و منگنز و مقدار آلومینیوم محلول در جدول ۴ نشان داده شده است. در شکل‌های ۱ تا ۵ اثر متغیرها بر راندمان حذف منگنز، آهن، مقدار آلومینیوم

جدول ۱- ویژگی‌های آب خام سد سلیمان‌شاه سنقر

پارامتر	واحد	مقدار
pH	-	۷/۹۹
کدورت	(NTU)	۰/۶
هدایت	($\mu\text{s}/\text{cm}$)	۵۳۴
قلیائیت CaCO_3	mg/L	۱۸۴
سختی کل CaCO_3	mg/L	۱۹۰
آهن	mg/L	۰/۲
منگنز	mg/L	۰/۱۸۸

جدول ۲- نتایج مربوط به میزان حذف آهن، منگنز و باقیمانده آلومینیوم بعد از فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروود آلومینیوم

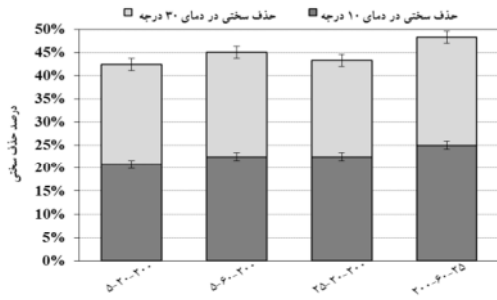
مقدار آلومینیوم باقیمانده	درصد حذف منگنز	درصد حذف آهن	زمان (دقیقه)	پتانسیل الکتریکی (ولت)	دور همزن (RPM)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۰/۱۳۸	۷۳/۹	۸۴/۹	۲۰	۵	۲۰۰	
۰/۲۹۴	۷۷/۶	۸۶/۷	۶۰			
۰/۱۴۹	۷۵/۵	۸۳	۲۰	۵	۴۰۰	۱۰
۰/۳۶۵	۷۸/۷	۸۴/۹	۶۰			
۰/۵۶۹	۷۷/۷	۷۵/۴	۲۰	۲۵	۲۰۰	
۰/۶۸۲	۸۸/۸	۷۹/۲	۶۰			
۰/۶۹۵	۷۹/۱	۷۷/۳	۲۰	۲۵	۴۰۰	
۰/۹۷۲	۹۱/۴	۸۸/۶	۶۰			
۰/۳۰۲	۷۴/۴	۶۷/۹	۲۰	۵	۲۰۰	
۰/۳۸۷	۷۸/۷	۸۶/۷	۶۰			
۰/۲۹۴	۷۸/۱	۶۶	۲۰	۵	۴۰۰	۳۰
۰/۵۰۳	۸۱/۳	۸۴/۹	۶۰			
۰/۹۲۶	۷۹/۷	۷۳/۵	۲۰	۲۵	۲۰۰	
۰/۸۵۷	۸۹/۸	۷۵/۴	۶۰			
۱/۱۵۲	۸۶/۷	۷۳/۵	۲۰	۲۵	۴۰۰	
۱/۶۴۲	۹۴/۶	۷۹/۲	۶۰			
۰/۵۳۵	۷۹/۲	۷۱/۶	۴۰	۱۵	۳۰۰	۱۵
۰/۴۵	۷۸/۷	۷۷/۳	۳۰			
۰/۴۷۹	۸۰/۸	۷۹/۲	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۰/۷۲۱	۸۵	۹۲/۴	۵۰			
۰/۷	۸۰/۳	۷۳/۵	۴۰	۱۵	۲۵۰	۲۰
۰/۸۶۶	۸۴	۹۶/۲	۴۰	۱۵	۳۵۰	۲۰
۰/۵۳۱	۷۶/۵	۷۹/۲	۴۰	۱۰	۳۰۰	۲۰
۰/۶۲۸	۸۴/۵	۷۵/۴	۴۰	۲۰	۳۰۰	۲۰
۰/۵۸۹	۸۳/۵	۷۳/۵	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۵
۰/۴۷	۸۰/۳	۷۷/۳	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۰/۴۷۱	۷۹/۷	۷۹/۲	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۰/۴۷۵	۸۲/۹	۷۵/۴	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۰/۴۷۶	۸۰/۸	۷۹/۲	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۰/۴۷۸	۸۱/۳	۷۷/۳	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰

جدول ۳- نتایج مربوط به حذف سختی کل، قلیابیت، کدورت و تغییرات pH بعد از فرایند انعقاد الکتریکی با الکتروود آلومینیوم

pH	کدورت (NTU)	درصد حذف قلیابیت	درصد حذف سختی کل	زمان (دقیقه)	پتانسیل الکتریکی (ولت)	دور همزن (RPM)	دما (°C)
۸/۱۱	۰/۴۶	۱۰	۲۰/۸	۲۰			
۸/۱۱	۰/۴۴	۱۱/۱	۲۲/۵	۶۰	۵	۲۰۰	
۸/۱۸	۰/۴۸	۱۰	۲۰	۲۰			
۸/۳۵	۰/۴۴	۱۱/۶	۲۳	۶۰	۵	۴۰۰	۱۰
۸	۰/۳۳	۸/۳	۲۲/۵	۲۰			
۸/۱	۰/۱۸	۱۱/۱	۲۵	۶۰	۲۵	۲۰۰	
۸/۱	۰/۳۶	۸/۸	۲۲/۵	۲۰			
۸/۲	۰/۳۸	۱۱/۱	۲۵/۸	۶۰	۲۵	۴۰۰	
۸	۰/۲۵	۱۱/۱	۲۱/۶	۲۰			
۸/۱	۰/۲۶	۱۱/۶	۲۲/۵	۶۰	۵	۲۰۰	
۸/۲۵	۰/۲۶	۸/۸	۲۱/۶	۲۰			
۸/۳۶	۰/۲۸	۱۰	۲۳/۳	۶۰	۵	۴۰۰	
۸	۰/۳۲	۸/۸	۲۰	۲۰			۳۰
۸/۱	۰/۲۴	۱۱/۱	۲۳/۳	۶۰	۲۵	۲۰۰	
۸/۱	۰/۱۹	۸/۸	۲۲/۵	۲۰			
۸/۱۵	۰/۱۸	۱۰/۵	۲۴/۱	۶۰	۲۵	۴۰۰	
۸/۰۳	۰/۴۲	۱۰	۲۲/۵	۴۰	۱۵	۳۰۰	۱۵
۸	۰/۳۵	۸/۸	۲۲/۵	۳۰			
۸/۱	۰/۳۸	۱۰	۲۳/۲	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۸/۱	۰/۴۳	۱۱/۱	۲۵	۵۰			
۸/۱	۰/۳۳	۱۲/۲	۲۶/۶	۴۰	۱۵	۲۵۰	۲۰
۸/۱	۰/۱۵	۱۱/۱	۲۳/۳	۴۰	۱۵	۳۵۰	۲۰
۸/۰۱	۰/۳۴	۹/۴	۲۳/۳	۴۰	۱۰	۳۰۰	۲۰
۸/۰۲	۰/۱۷	۱۱/۱	۲۵	۴۰	۲۰	۳۰۰	۲۰
۸	۰/۵۹	۱۱/۶	۲۴/۱	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۵
۸	۰/۳۸	۹/۴	۲۳/۳	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۸	۰/۳۹	۹/۴	۲۳/۳	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۸/۰۱	۰/۳۸	۸/۸	۲۲/۵	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۸/۰۲	۰/۳۸	۸/۸	۲۳/۳	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰
۸	۰/۳۹	۹/۴	۲۲/۵	۴۰	۱۵	۳۰۰	۲۰

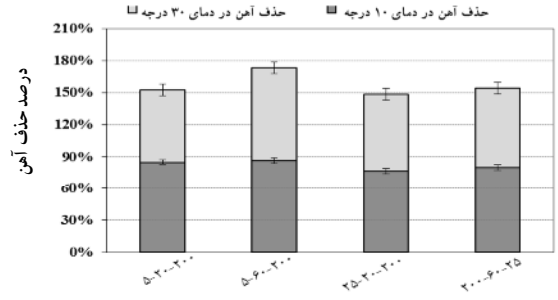
جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس مدل برای حذف منگنز، آهن و مقدار آلومینیوم محلول با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی بعد از فرایند انعقاد الکتریکی

Adeq. Precision	P-value	S.D	R ²	نوع مدل	پارامتر
۴۷/۱۸	<۰/۰۰۰۱	۱/۲۸	۰/۹۴	خطی	منگنز
۲۲/۹	<۰/۰۰۰۱	۲/۳۹	۰/۸	خطی	آهن
۲۲/۴۵	<۰/۰۰۰۱	۰/۱۲	۰/۸۹	2FI	مقدار آلومینیوم محلول



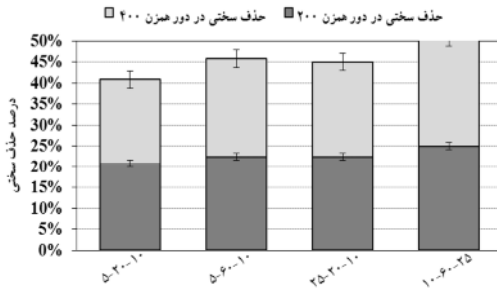
اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دور همزن

(الف)



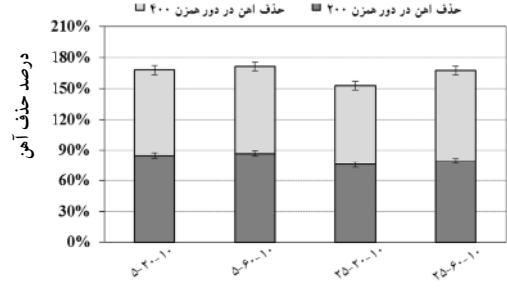
اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دور همزن

(الف)



اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دما

(ب)

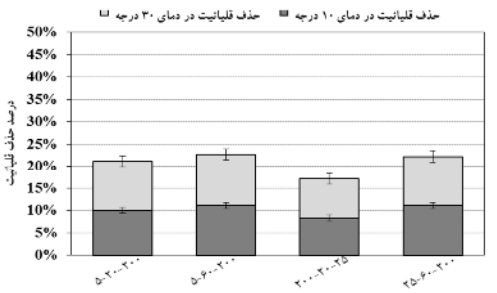


اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دما

(ب)

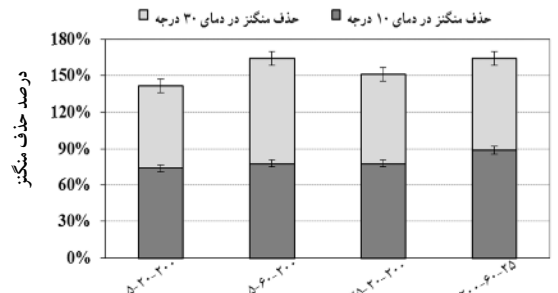
شکل ۳- الف) اثر پتانسیل الکتریکی، زمان و دمای واکنش بر حذف سختی کل در دور همزن ثابت ۲۰۰ دور (ب) اثر دور همزن بر حذف سختی کل با استفاده از الکتروود آلومینیوم

شکل ۱- الف) اثر پتانسیل الکتریکی، زمان و دمای واکنش بر حذف آهن در دور همزن ثابت ۲۰۰ دور (ب) اثر دور همزن بر حذف آهن با استفاده از الکتروود آلومینیوم



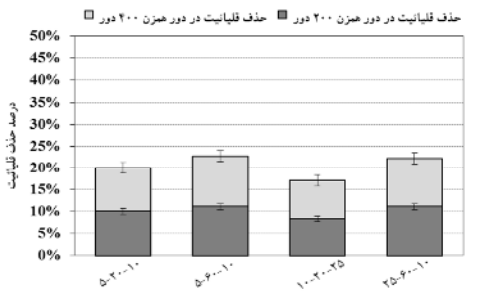
اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دور همزن

(الف)



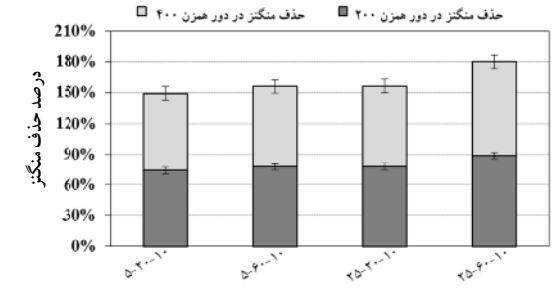
اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دور همزن

(الف)



اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دما

(ب)



اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی- زمان - دما

(ب)

شکل ۴- الف) اثر پتانسیل الکتریکی، زمان و دمای واکنش بر حذف قلیابیت در دور همزن ثابت ۲۰۰ دور (ب) اثر دور همزن بر حذف قلیابیت با استفاده از الکتروود آلومینیوم

شکل ۲- الف) اثر پتانسیل الکتریکی، زمان و دمای واکنش بر حذف منگنز در دور همزن ثابت ۲۰۰ دور (ب) اثر دور همزن بر حذف منگنز با استفاده از الکتروود آلومینیوم

کاهش یافت زیرا حضور یون هیدروکسیل در اثر الکترولیز آب در الکتروکاتد کلیاتیت را افزایش داد. نتایج این بررسی با نتایج مطالعه بذرافشان و همکاران در حذف کروم با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی مطابقت دارد [۲۵].

۳-۱-۲- بررسی اثر دمای واکنش بر راندمان تصفیه

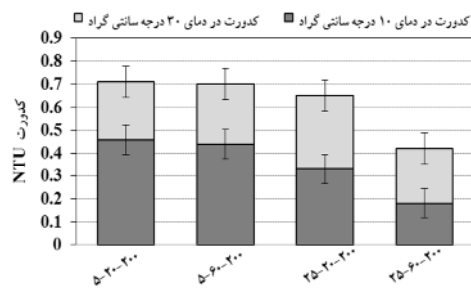
دمای آب یک پارامتر مؤثر در حل شدن الکتروکاتد در فرایند انعقاد الکتریکی است [۲۶]. نتایج حاصل از بررسی نشان داد که با افزایش دمای واکنش، راندمان حذف منگنز، سختی کل، کلیاتیت، مقدار آلومینیوم محلول افزایش و راندمان حذف آهن با استفاده از الکتروکاتد کاهش یافت. زیرا با افزایش دما، اکسیژن محلول در آب کاهش یافته و Fe^{+2} کمتری به Fe^{+3} اکسید می شود و بیشتر به صورت محلول در آب وجود دارد. در دماهای مختلف ثابت حلالیت فلزات متفاوت است و در دمای بالاتر حلالیت بیشتر است. همچنین با افزایش دما و پتانسیل الکتریکی مقدار آزادسازی فلز آند در فرایند انعقاد الکتریکی افزایش می یابد. در محدوده دمای مورد مطالعه، فرایند انعقاد الکتریکی در حذف پارامترهای مورد بررسی مؤثر بود، بنابراین در دمای پایین برای بالا بردن راندمان تصفیه می توان زمان و یا پتانسیل الکتریکی را افزایش داد. نتایج این مطالعه در بررسی اثر دما با نتایج مطالعه ویسودون و همکاران بر روی حذف فسفات مطابقت دارد [۲۷].

۳-۳-۱- بررسی اثر دور همزن بر راندمان تصفیه

با افزایش دور همزن، راندمان حذف منگنز، آهن، سختی کل، کلیاتیت، کدورت و مقدار آلومینیوم محلول افزایش یافت. افزایش دور همزن امکان یخس شدن یون های فلزی و هیدروکسید و همچنین برخورد آنها را در محلول بالا می برد و بر تولید هیدروکسیدهای فلزی و درشت شدن فلوک ها اثر می گذارد. بنابراین راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج حاصل از بررسی نشان داد که افزایش دور همزن موجب می شود مقدار آلومینیوم محلول افزایش یابد، بنابراین بهتر است دور همزن پایین نگه داشته شود.

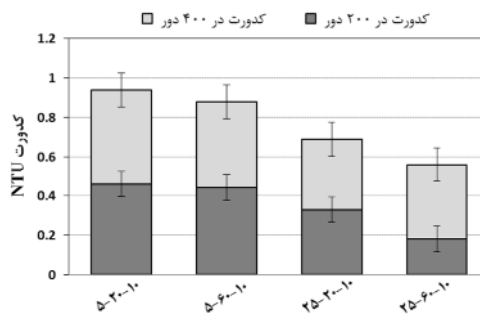
۳-۱-۴- بررسی اثر زمان واکنش بر راندمان تصفیه

بر طبق قانون فارادی زمان واکنش اثر مستقیم در حل شدن فلز آند دارد [۱۷]. با افزایش زمان واکنش مقدار یون های فلزی در اثر انحلال آند افزایش می یابد و ماده منعقد کننده بیشتری وارد محلول می شود، در نتیجه راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش راندمان حذف کلیه پارامترهای مورد بررسی و مقدار باقیمانده آلومینیوم محلول افزایش می یابد، بنابراین



اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی - زمان - دور همزن

(الف)



اعداد از چپ به راست پتانسیل الکتریکی - زمان - دما

(ب)

شکل ۵- الف) اثر پتانسیل الکتریکی، زمان و دمای واکنش بر میزان حذف کدورت در دور همزن ثابت ۲۰۰ دور (ب) اثر دور همزن بر میزان حذف کدورت با استفاده از الکتروکاتد آلومینیوم

۳-۱-۳- بررسی اثر متغیرهای مطالعه بر راندمان تصفیه با فرایند انعقاد الکتریکی

۳-۱-۳-۱- بررسی اثر پتانسیل الکتریکی بر راندمان تصفیه

چگالی جریان به طور مستقیم مقدار منعقدکننده و میزان تولید حباب را تعیین می کند [۱۴]. این پارامتر بر راندمان حذف آلاینده ها مؤثر است [۲۳]. اگر چه بالا بردن پتانسیل الکتریکی، راندمان حذف آلاینده ها را بالا می برد اما این امر در تصفیه آب آشامیدنی به دلیل اهمیت بهداشتی باقیمانده فلز آلومینیوم مطلوب نیست. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که با افزایش پتانسیل الکتریکی راندمان حذف منگنز، سختی کل، کدورت و مقدار آلومینیوم محلول افزایش و راندمان حذف آهن و کلیاتیت کاهش یافت. در تصفیه با الکتروکاتد آلومینیوم به عنوان آند در اثر حل شدن الکتروکاتد، یون Al^{+3} آزاد شده و با یون هیدروکسیل تولید شده در کاتد واکنش می دهد و هیدروکسید آلومینیوم تولید می شود. با افزایش پتانسیل الکتریکی، یون های Al^{3+} و هیدروکسیل بیشتری وارد محلول می شوند و pH محلول بالا می رود. در شرایط کلیایی یون های آهن به صورت $Fe(OH)_6^-$ و $Fe(OH)_4^-$ که محلول هستند، تولید می شوند [۲۴]. بنابراین با افزایش پتانسیل الکتریکی راندمان حذف آهن کاهش می یابد. همچنین با افزایش پتانسیل الکتریکی، حذف کلیاتیت

باید انتخاب زمان واکنش بهینه با توجه به آزاد سازی فلز انجام شود.

۲-۳- بررسی اثر فرایند تصفیه انعقاد الکتریکی بر پارامترهای مورد مطالعه

۲-۳-۱- بررسی اثر فرایند انعقاد الکتریکی بر راندمان حذف منگنز فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروود آلومینیوم قادر به حذف منگنز است. حداکثر راندمان حذف منگنز ۹۴/۶ درصد به دست آمد. مکانیسم حذف منگنز با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی از طریق کاهش در کاتد و جذب روی هیدروکسیدهای فلزی است.



در اینجا M^{n+} کاتیون فلزی است که از طریق کاهش در کاتد رسوب یافته است [۲۸]. نتایج این بررسی با مطالعه شافعی و همکاران بر روی حذف Mn^{2+} از فاضلاب سنتتیک با استفاده از فرایند انعقاد الکتریکی مطابقت دارد؛ ایشان به این نتیجه رسیدند که فرایند انعقاد الکتریکی در حذف منگنز مؤثر است [۲۸].

۲-۳-۲- بررسی اثر فرایند انعقاد الکتریکی بر راندمان حذف آهن در این مطالعه حداکثر راندمان حذف آهن ۹۶/۲ درصد به دست آمد. مکانیسم حذف Fe(II) با استفاده از الکتروود آلومینیوم شامل ۲ مرحله اصلی است: ۱) اکسیداسیون Fe(II) به Fe(III) (۲) حذف Fe(III) با جذب بر روی هیدروکسیدهای آلومینیوم تشکیل شده و نهایتاً ترسیب [۲۹]. نتایج به دست آمده از این بررسی در حذف آهن با مطالعه‌ای که قوش و همکاران روی حذف آهن از آب شیر با استفاده از الکتروود آلومینیوم به روش انعقاد الکتریکی انجام دادند، مطابقت نداشت زیرا ایشان به این نتیجه رسیدند که با افزایش چگالی جریان، راندمان حذف افزایش می‌یابد [۲۹]. در این بررسی با افزایش پتانسیل الکتریکی راندمان حذف آهن کاهش یافت.

۲-۳-۳- بررسی اثر فرایند انعقاد الکتریکی بر راندمان حذف سختی کل و قلیائیت

نتایج حاصل از حذف سختی کل و قلیائیت با استفاده از الکتروود آلومینیوم در مدل RSM قرار گرفت. حداکثر حذف سختی کل و قلیائیت به ترتیب ۲۶/۶ درصد و ۱۲/۲ درصد به دست آمد. در اندازه‌گیری قلیائیت کل نمونه آب خام مشاهده شد که قلیائیت آب خام از نوع قلیائیت بی‌کربنات است. بیشترین میزان کاهش قلیائیت در شرایطی که در آن بالاترین مقدار کاهش سختی مشاهده شده

بود، رخ داد. حذف سختی کلسیم به صورت رسوب کربنات کلسیم و حذف سختی منیزیم به صورت رسوب هیدروکسید منیزیم به دلیل pH بالا در نزدیک کاتد و رسوب نمک کربنات روی این الکتروود رخ می‌دهد. ملکوتیان و همکاران مطالعه‌ای بر روی عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروود میله-آهن برای حذف سختی انجام دادند [۱۷]. مطالعه‌ای دیگری توسط ملکوتیان و یوسفی بر روی کارایی فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکتروودهای آلومینیوم در حذف سختی از آب انجام شده است [۳۰]. در این دو مطالعه تغییرات سختی کل با pHهای متغیر مورد بررسی قرار گرفته‌اند و در هر دو مطالعه بالاترین راندمان حذف برای الکتروود آهن و آلومینیوم در pH برابر ۱۰ با پتانسیل‌های الکتریکی مختلف به دست آمده است. نتایج این بررسی با مطالعات ذکر شده مطابقت ندارد به این دلیل که در مطالعه حاضر تغییری در pH نمونه آب خام داده نشد و کاهش سختی با توجه به شرایط pH طبیعی گزارش شد به همین دلیل راندمان حذف سختی کمتر از مطالعات ذکر شده است.

۲-۳-۴- بررسی اثر فرایند انعقاد الکتریکی بر میزان کدورت آب پشت سدها به دلیل زمان ماند طولانی کدورت پایینی دارند؛ تغییر در کدورت آب موجب تغییر ویژگی‌های شیمیایی آب از جمله سختی و قلیائیت می‌شود و همچنین باید یک محدوده از کدورت مورد بررسی قرار گیرد تا میزان کدورت بهینه برای عملکرد بهتر فرایند انعقاد الکتریکی مشخص شود. افزایش pH نیز موجب تغییر در ویژگی‌های شیمیایی آب خام می‌شود، به همین دلیل در کدورت و pH آب خام تغییری داده نشد.

نتایج این مطالعه نشان داد که در تصفیه با الکتروود آلومینیوم، کدورت آب خام از ۰/۶ به ۰/۱۵ NTU کاهش یافت. نتایج این بررسی با مطالعه‌ای که توسط داوورخواه ربانی و همکاران در بررسی اثر فرایند الکتروشیمیایی و انعقاد با آلوم بر حذف کدورت و باکتری‌های کلیفرم از آب آلوده دست‌ساز انجام دادند، مطابقت دارد [۳۱].

۲-۳-۵- بررسی اثر فرایند انعقاد الکتریکی بر pH یکی از پارامترهای مهم در فرایند انعقاد الکتریکی pH محلول است [۳۲]. pH اثر مهمی روی تشکیل گونه‌های هیدروکسید فلزی و مکانیسم حذف یون‌ها و آلاینده‌ها دارد. به طور کلی تغییرات pH طی فرایند انعقاد الکتریکی وابسته به نوع الکتروود استفاده شده و pH اولیه محلول است. افزایش pH در این فرایند متناسب با تشکیل گاز هیدروژن در کاتد و تولید یون‌های هیدروکسید در محلول است [۱۷]. در این مطالعه بعد از تصفیه با فرایند انعقاد الکتریکی

pH از ۷/۹۹ به ۸/۳۶ افزایش یافت. نتایج این بررسی با نتایج مطالعه ملکوئیان و همکاران در حذف سختی با الکترو دمای میله- آهن و مطالعه کویبا و همکاران بر روی حذف آرسنیک از آب آشامیدنی مطابقت دارد [۱۷ و ۳۳].

۳-۳- تحلیل داده‌ها با استفاده از مدل RSM

بعد از تصفیه با فرایند انعقاد الکتریکی نتایج با استفاده از مدل RSM مورد بررسی قرار گرفتند. در مدل RSM ارتباط بین راندمان حذف پارامترهای مورد مطالعه و متغیرها (پتانسیل الکتریکی، دما، دور همزن و زمان آزمایش) در فاصله اطمینان ۹۵ درصد تجزیه و تحلیل شد. متغیرها در مدل به صورت پتانسیل الکتریکی (A)، دما (B)، دور همزن (C) و زمان (D) کدگذاری شده‌اند. در این بررسی نتایج حذف آهن، منگنز و مقدار آلومینیوم محلول با مدل RSM تحلیل شد و راندمان حذف سختی کل، کلیائیت و کدورت با این مدل تحلیل نشد.

۳-۳-۱- تناسب مدل برای حذف آهن و منگنز با استفاده از الکترو دمای آلومینیوم

با استفاده از مدل، ارتباط بین درصد حذف آهن و منگنز و متغیرهای مطالعه شامل پتانسیل الکتریکی، زمان آزمایش، دور همزن و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز واریانس مدل نشان می‌دهد که مدل خطی با سطح اطمینان ۹۵ درصد و $P\text{-values} < 0.0001$ برای حذف آهن و منگنز مناسب است. مقادیر $P\text{-values}$ کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که مدل معنی‌دار است. متغیرهای مؤثر در مدل برای حذف آهن و منگنز با استفاده از الکترو دمای آلومینیوم پتانسیل الکتریکی، دما، دور همزن و زمان آزمایش است. معادلات رگرسیون در مدل بر اساس متغیرهای کد شده برای حذف منگنز و آهن در روابط ۶ و ۷ نشان داده شده است.

$$Y_1 = +81/64 + 4/65A + 2/14B + 2/05C + 3/52D \quad (6)$$

$$Y_2 = +79/65 - 2/054 - 3/45B + 1/63C + 4/08D \quad (7)$$

رابطه ۱ نشان می‌دهد که متغیرهای مؤثر برای حذف منگنز به ترتیب پتانسیل الکتریکی، زمان آزمایش، دمای واکنش و دور همزن است. همچنین در رابطه ۲ متغیرهای معنی‌دار برای حذف آهن، زمان آزمایش، دور همزن، پتانسیل الکتریکی و دمای واکنش است. ضریب تبیین یا R^2 بیان‌کننده تناسب خوب مدل است. در مطالعه حاضر برای حذف منگنز $R^2 = 0.94$ و برای حذف آهن

($R^2 = 0.8$) به دست آمد. دقت کافی^۱ در مدل یک محدوده از مقادیر پیش‌بینی شده طراحی را به میانگین خطای پیش‌بینی مقایسه می‌کند. این نسبت بزرگ‌تر از ۴ مطلوب است. این نسبت برای حذف آهن و منگنز به ترتیب ۲۲/۹ و ۴۷/۱ است.

۳-۳-۲- تناسب مدل برای مقدار آلومینیوم محلول در اثر آزادسازی فلز آند

نتایج آنالیز واریانس مدل برای مقدار آلومینیوم محلول در اثر انحلال الکترو دما نشان می‌دهد که مدل 2FI مقدار آلومینیوم محلول را با سطح اطمینان ۹۵ درصد و $P\text{-values} < 0.0001$ تفسیر می‌کند.

معادله رگرسیون در مدل بر اساس متغیرهای کد شده برای مقدار آلومینیوم محلول در رابطه ۸ نشان داده شده است

$$Y_1 = 0.59 + 0.31A + 0.13B + 0.1C + 0.098D + 0.07AB + 0.077C \quad (8)$$

رابطه ۸ نشان می‌دهد که متغیرهای مؤثر بر افزایش مقدار آلومینیوم محلول پتانسیل الکتریکی، دور همزن، زمان آزمایش، اثر برهمکنش پتانسیل الکتریکی و دور همزن، اثر برهمکنش پتانسیل الکتریکی و دما، اثر برهمکنش دور همزن و زمان آزمایش است. ضریب تبیین برای مقدار آلومینیوم محلول $R^2 = 0.89$ است که این نشان‌دهنده تناسب خوب مدل است. دقت کافی برای مقدار آلومینیوم محلول ۲۲/۴۵ است که با توجه به مدل این نسبت مطلوب است.

۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نتایج حاصل از حذف آهن، منگنز و مقدار آلومینیوم محلول با استفاده از مدل RSM تحلیل شدند. نتایج بررسی نشان داد که متغیرهای مطالعه به‌طور معنی‌داری بر حذف آهن، منگنز و مقدار آلومینیوم محلول اثر می‌گذارند. نتایج نشان داد که فرایند انعقاد الکتریکی با الکترو دمای آلومینیوم در تصفیه پارامترهای مورد مطالعه مؤثر بوده ولی با توجه به اینکه در شرایط حداکثر راندمان حذف مقدار آلومینیوم محلول در آب تصفیه شده بیشتر از حد استاندارد آب آشامیدنی (۲/۰ میلی‌گرم در لیتر) بود، لذا انتخاب شرایط بهینه با توجه به مقدار آلومینیوم محلول انجام شد. بنابراین دوره بهینه در شرایط پتانسیل الکتریکی ۵ ولت، زمان ۲۰ دقیقه، دمای واکنش ۱۰ درجه سلسیوس و دور همزن ۴۰۰ دور به دست آمد که در این شرایط مقدار باقیمانده آلومینیوم ۰/۱۴۹ میلی‌گرم در لیتر و کمتر از حد استاندارد آب آشامیدنی است و حذف

¹ Adeq Precision

۶- قدردانی

این مقاله مستخرج از پایان نامه دانشجویی به شماره طرح ۹۱۰۶۹ دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه است. به این وسیله از حمایت مالی دانشگاه در انجام تحقیق قدردانی می شود.

پارامترهای مورد بررسی در این شرایط به صورت آهن ۸۳ درصد، منگنز ۷۵/۵ درصد، حذف سختی کل ۲۰ درصد و کلیاتیت ۱۰ درصد به دست آمد. همچنین کدورت از ۰/۶ NTU به ۰/۴۸ NTU کاهش یافت و pH نمونه از ۷/۹۹ به ۸/۱۸ افزایش یافت. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در شرایط بهینه، اصلاح فرایند برای استفاده در تصفیه آب نیاز به مطالعه بیشتری دارد.

۷- مراجع

1. Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F., and Barcelo, D. (2008). "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment." *Water Research*, 42, 3601-3610.
2. Paykary, M., and Mehrabani, A. (2009). *Water treatment fundamental*, 3th Ed., Arkane Danesh Publishers, Isfahan. (In Persian)
3. Betancourt, W., and Rose, J. (2004). "Review drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia*." *Veterinary Parasitology*, 126, 219-234.
4. Vasudevan, S., and Lakshmi, J. (2011). "Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – A novel approach." *Separation and Purification Technology*, 80, 643-651.
5. Gomes, J., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J., Irwin, G., McWhinney, H., Grady, T., Peterson, E., and Cocke, D. (2007). "Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products." *J. of Hazardous Materials*, 139, 220-231.
6. Yıldız, Y.S., Koparal, A. S., and Keskinler, B. (2008). "Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation." *Chemical Engineering Journal*, 138, 63-72.
7. Kobya, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., and Oncel, M. (2011). "Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection mode sand Fe-Al electrodes." *Separation and Purification Technology*, 77, 283-293.
8. Parga, J., Cocke, D., Valenzuela, J., Gomes, J., Kesmez, M., Irwin, G., Moreno, H., and Weir, M. (2005). "Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera M'exico." *Journal of Hazardous Materials*, 124, 247-254.
9. Chou, W., Wang, Ch, and Chang, Sh. (2009). "Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption." *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1200-1207.
10. Dalvand, A., Jonidi Jafari, A., Gholami, M., Ameri, A., and Mahmoodi, N., M. (2011). "Treatment of synthetic wastewater containing reactive red 198 by electrocoagulation process." *Iran. J. Health and Environ.*, 4 (1), 11-22. (In persian).
11. Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K., and Mahajan, S.P. (2004). "Removal of arsenic from water by electrocoagulation." *Chemosphere*, 55, 1245-1252.
12. Merzouka, B., Gourich, B., and Sekkic, A., Madanid, K., and Chibane, M. (2009). "Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study." *J. of Hazardous Materials*, 164, 215-222.
13. Cañizares, P., Martínez, F., Rodrigo, M. A., Jimenez, C., S'aez, C., and Lobato, J. (2008). "Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions." *Separation and Purification Technology*, 60, 147-154.
14. Bennajah, M., Gourich, B., Essadki, A.H., Vial, Ch., and Delmas H. (2009). "Defluoridation of Morocco drinking water by electrocoagulation/electroflotation in an electrochemical external-loop airlift reactor." *Chemical Engineering Journal*, 148, 122-131.

15. Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernández F., and Rodrigo, M. (2011). "Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation." *Chemical Engineering Journal*, 171, 1012-1017.
16. Zuo, Q., Chen, X., Li, W., and Chen, G. (2008). "Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water." *Journal of Hazardous Materials*, 159, 452-457.
17. Malakootian, M., Mansoorian, H.J., and Moosazadeh, M. (2010). "Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water." *Desalination*, 255, 67-71.
18. Seuk Jeong, K., Kim, D., and Joo, G. (2007). "Delayed influence of dam storage and discharge on the determination of seasonal proliferations of *Microcystis aeruginosa* and *Stephanodiscus hantzschii* in a regulated river system of the lower Nakdong River (South Korea)." *Water Research*, 41, 1269-1279.
19. Engineerings of Adviser and Power Water. (2004). *Studies of technical and engineering of solaymanshah dam design and dependant installation*, Turkey
20. Howards, P. (1985). *Environmental engineering*, McGraw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, N.Y.
21. APHA. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., American Public Association.
22. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. (2013). *Drinking water specifications*, 1053 5th Revision. (In Persian).
23. Erdem Yilmaz, A., Boncukcuoğlu, R., Muhtar Kocakerim, M., Tolga Yilmaz, M., and Paluluoğlu, C. (2008). Boron removal from geothermal waters by electrocoagulation." *Journal of Hazardous Materials*, 153, 146-151.
24. Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J., and Cocke, D. (2001). "Electrocoagulation (EC)—science and applications." *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29-41.
25. Bazrafshan, E., Mahvi, A.M., Nasserli, S., and Mesdaghinia, A.L. (2008). "Performance evaluation of electrocoagulation process for removal of chromium (VI) from synthetic chromium solutions using iron and aluminum electrodes." *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 32, 59-66.
26. Vepsäläinen, M., Ghiasvand, M., Selin, J., Pienimaa, J., Repo, E., Pulliainen, M., and Sillanpää, M. (2009). "Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM)." *Separation and Purification Technology*, 69, 255-261.
27. Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., and Sozhan, G. (2009). "Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes." *J. of Hazardous Materials*, 164, 1480-1486.
28. Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., and Nikazar, M. (2010). "Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process." *Desalination*, 260, 23-28.
29. Ghosh, D., Solanki, H., and Purkait, M.K. (2008). "Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique." *J. of Hazardous Materials*, 155, 135-143.
30. Malakootian, M., and Yousefi, N. (2009). "The efficiency of electrocoagulation process using aluminum electrodes in removal of hardness from water." *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6 (2), 131-136.
31. Rabbani, D., Bigdeli, M., and Ghadami, F. (2012). "Comparing the effect of electrochemical process and alum coagulation in removing turbidity and coliform bacteria from the synthetic wastewater." *Feyz, Journal of Kashan University of Medical Sciences*, 16 (3), 273-281. (In persian).
32. Ahmadi Moghadam, M., and Ammiri, H. (2010). "Investigation of TOC removal from industrial wastewaters using electrocoagulation process." *Iran Journal of Health and Environment*, 3 (2), 185-194. (In persian)
33. Kobya, M., Gebologlu, U., Ulua, F., Oncel, S., and Demirbasb, E. (2011). "Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes." *Electrochimica Acta*, 56, 5060-5070.