

# بهینه سازی فرایند اکسیداسیون پیشرفته سونوالکتروشیمیایی با الکترود گرافن-گرافن در ارتقا کیفیت پساب خروجی تصفیه خانه شهر پرنده

پرویز عبدی<sup>۱</sup>، کبری وریج کاظمی<sup>۲</sup>، آرزو نجائی<sup>۳</sup>، افشین تکدستان<sup>۴\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

<sup>۲</sup> عضو هیات علمی گروه فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن، تنکابن، ایران

<sup>۳</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، گروه محیط زیست، تبریز، ایران

<sup>۴</sup> مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۱۹

## چکیده

**زمینه و هدف:** حضور آلاینده های نوظهور در فاضلاب، فرایندهای تصفیه بیولوژیکی را با مشکل مواجهه کرده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهایی امیدوارکننده ای در ارتقای کیفیت پساب هستند. هدف از این مطالعه بهینه سازی فرایند سونوالکتروشیمیایی در ارتقا کیفیت پساب خروجی تصفیه خانه شهر پرنده بود.

**مواد و روش ها:** پایلوت مطالعه شامل یک راکتور سونوالکتروشیمیایی به حجم ۵۰۰ میلی لیتر مجهز به مولد جریان برق مستقیم، التراسونیک و الکترودهای گرافن بود. متغیرهای pH (۴-۸)، جریان الکتریکی مستقیم (۵۰-۱۰۰ میلی آمپر)، زمان واکنش (۶۰-۱۲۰ دقیقه) و فرکانس (۳۰-۵۰ کیلوهرتز) توسط طراحی ترکیبی مرکزی بهینه سازی شدند. همچنین سینتیک فرایند، بهره وری انرژی، تغییرات خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب و اثر هم افزایی مکانیزمها مورد سنجش قرار گرفتند. اندازه گیری پارامترهای تصفیه ای بر اساس روش های ارائه شده در مرجع آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد.

**یافته ها:** بر اساس شاخص های P-value و F-value، مدل انتخابی معنادار بود. شرایط بهینه فرایند عبارت است از pH برابر ۶/۵، شدت جریان الکتریکی برابر ۸۲/۸ میلی آمپر، زمان واکنش برابر ۱۱۳ دقیقه و فرکانس ۳۵ کیلوهرتز. پارامترهای TOC، COD، BOD<sub>5</sub>، نیترژن و فسفر به ترتیب ۸۱، ۶۹، ۹۳/۲، ۹۶ و ۹۴/۷ درصد حذف شدند. سینتیک فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت می کند و ضریب اثر هم افزایی برابر ۱/۶۲ است. میزان بهره وری انرژی ۹۸/۰۷ میلی گرم بر لیتر به ازای هر کیلووات ساعت تعیین شد. **نتیجه گیری:** فرایند سونوالکتروشیمیایی، قابلیت بکار گیری به عنوان یک فرایند تصفیه پیشرفته را دارد. پیشنهاد می شود کارایی فرایند در نمونه پساب واقعی خام نیز، مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد.

واژه های کلیدی: فرایند سونوالکتروشیمیایی، اکسیژن خواهی شیمیایی، اکسیژن خواهی بیوشیمیایی، کل کربن آلی، تصفیه فاضلاب

\* مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران  
نویسنده مسئول: Afshin\_ir@yahoo.com

## مقدمه

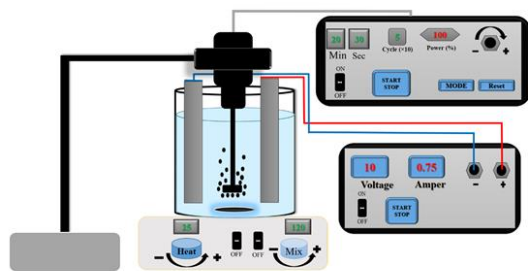
آلودگی منابع آبی، از مسائل نگران کننده محیط زیست به شمار می آید. در ایران، سالانه متجاوز از ۲۰ میلیون لیتر فاضلاب تصفیه نشده به محیط زیست سرازیر می شود.<sup>۱</sup> جهت حل این مشکلات و استفاده مجدد از فاضلاب، طراحی، ساخت و بهره برداری از تصفیه خانه های فاضلاب بر پایه فرایندهای بیولوژیکی در حال اجرا می باشد. از جمله معایب فرایندهای بیولوژیکی می توان به مهیاسازی شرایط مطلوب رشد میکروارگانیسم ها، مدیریت بهره برداری دقیق و همچنین انجام پیش تصفیه مناسب برای بهبود عملکرد میکروارگانیسم ها، سرعت پایین، کارایی پایین حذف ترکیبات غیر قابل تجزیه بیولوژیکی، تولید لجن و محصولات حد واسط، ایجاد رقابت منفی بین گونه های مختلف میکروبی، پیچیدگی مکانیسم های میکروبیولوژی، نیازمند دانش مناسب از مکانیسم های آنزیمی حاکم بر تجزیه مواد و حساسیت به شوک آلی و هیدرولیکی اشاره نمود.<sup>۲</sup> فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) توانایی ایجاد رادیکال های اکسید کننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل، سوپر اکسیدها و غیره را دارند. این رادیکال ها بدلیل عدد اکسیداسیون و احیای بالا و خاصیت غیر انتخابی توانایی تخریب هر نوع آلاینده آلی را دارند.<sup>۳</sup> این فرایندها، به راحتی با سایر فرایندهای تصفیه ای تلفیق شده و برای تخریب مواد آلی غیر تخریب پذیر پس از تصفیه بیولوژیکی مورد استفاده قرار می گیرند.<sup>۴</sup> فرایندهای هیبریدی یا تلفیقی با کاربرد همزمان دو یا بیش از دو مکانیسم، باعث ارتقای کارایی فرایند می شوند.<sup>۵</sup> امروزه فناوری اکسیداسیون الکتروشیمیایی (EO) بصورت گسترده مورد استفاده قرار می گیرد.<sup>۶</sup> EO از الکترورد عملکردی (آند یا کاتد) به عنوان حامل کاتالیزوری برای تجزیه آلاینده ها به مواد مولکولی کوچک، از طریق انتقال الکترون استفاده می کند. با توجه به مکانیسم واکنش، EO به عمل مستقیم و غیر مستقیم تقسیم می شود. در فرایند EO، تولید رادیکال های اکسید کننده فعال شامل رادیکال

های هیدروکسیل، پراکسید هیدروژن، رادیکال کلر و رادیکال اکسید کلر می تواند به طور موثر منجر به اکسید آلاینده ها شود. تولید این رادیکال ها می تواند مستقیماً توسط واکنش الکتروشیمیایی، که به عنوان اکسیداسیون مستقیم شناخته می شود، یا با اکسید کردن واسطه ها (مانند  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) توسط واکنش ثانویه تولید شود.<sup>۷</sup> همچنین روش اولتراسونیک برای تصفیه انواع آلاینده های شیمیایی در محلول های آبی مؤثر است. اکسیداسیون توسط امواج التراسونیک نیازی به افزودن هیچ ماده شیمیایی ندارد و برای تصفیه محلول های با کدورت زیاد استفاده می شود.<sup>۸</sup> فرایند هیبریدی التراسونیک و اکسیداسیون الکتروشیمیایی تحت عنوان فرایند سونوالکتروشیمیایی، بعنوان یک فرایند موثر برای تخریب آلاینده ها معرفی شده است. فرایند سونولیز دارای مزایایی از قبیل سازگاری با محیط زیست، کم هزینه و بی خطر و امکان تصفیه پساب با رسانایی کم می باشد.<sup>۹</sup> فرایند سونوالکتروشیمیایی دارای ویژگی های مناسب از قبیل هزینه بهره برداری مناسب، کارایی بهتر، بازده انرژی بالاتر، عدم اضافه نمودن ترکیبات شیمیایی راهبری در پلنفرم کوچک است.<sup>۱۰</sup> مکانیسم اصلی تخریب آلاینده ها توسط فرایند سونوالکتروشیمیایی را می توان به افزایش نیروی رانشی روی سطح الکترورد به علت افزایش چگالی جریان نسبت داد. همچنین دمای بالا منجر به ترمولیز ترکیبات شیمیایی فرار و بخار آب شده و تولید گونه های رادیکالی  $\text{H}^\bullet$  و  $\text{OH}^\bullet$  می کند.<sup>۱۱</sup> روش طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) برای بهینه سازی شرایط آزمایشگاهی استفاده می شود. این مدل آماری کمک می کند روابط بین متغیرهای تاثیر گذار در آزمایش تعیین و محاسبه شود. هدف اصلی CCD تعیین شرایط بهینه بهره برداری است. طراحی آزمایشات بصورت آماری، تعداد، زمان آزمایشات و هزینه ها را کاهش داده و در نتیجه خروجی بهتر و قابل قبولی ارائه دهد.<sup>۱۲</sup> Kalet و همکاران طی مطالعه ای به بررسی کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی در تصفیه رنگ کنگو قرمز و پساب کارخانه روغن نخل پرداخته اند. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه التراسونیک

نیاز بیوشیمیایی ( $BOD_5$ )، نیتروژن و فسفر مورد مطالعه قرار گرفتند.

## مواد و روش

در این مطالعه، از یک پایلوت شامل راکتور سونو الکترو شیمیایی با حجم مفید ۵۰۰ سی سی و متعلقات (دستگاه مولد جریان الکتریکی مستقیم، میکسر مغناطیسی و دستگاه مولد امواج الترا سونیک) که به صورت ناپیوسته مورد بهره برداری قرار گرفت، استفاده شد (شکل ۱). در این مطالعه، جهت تعیین تصفیه پذیری فاضلاب مذکور با روش سونوالکتروشیمیایی از پارامتر اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) استفاده شد.



الف: تصویر شماتیک



ب: تصویر واقعی

شکل ۱: الف) تصویر شماتیک، ب) تصویر واقعی از پایلوت فرایند سونوالکتروشیمیایی

## تجهیزات مورد استفاده

شرکت HACH آمریکا)، ترازوی آزمایشگاهی (مدل ED4202 S، ساخت شرکت Sartorius آمریکا)، شیشه آلات (ساخت شرکت DURAN آلمان) و الکترودهای گرافن (ابعاد ۳×۲۰ سانتی متر و ضخامت ۳ میلی متر) بودند. مواد آزمایشگاهی شامل هیدروکسید سدیم (NaOH, 99%, Merck) و اسید سولفوریک (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 99.8%, Merck)، ویال COD (Low range, 0-150 mg/l, Laviband)، ریجننت نیتروژن (آزمایشگاه دکتر بغدادی) و فسفر (آزمایشگاه دکتر بغدادی) و آب دوبار تقطیر شده بودند.

تجهیزات مورد استفاده در این مطالعه شامل دستگاه مولد جریان الکتریسته مستقیم (مدل S۴۱۴، ساخت شرکت ADAK چین با توان ۲۲۰ وات، ۵ آمپر و ۵۰ ولت)، دستگاه مولد امواج الترا سونیک (مدل K۳۰۵۰، ساخت شرکت Bandelina آمریکا با توان ۳۵۰ وات و دامنه فرکانس ۲۰-۶۰ کیلوهرتز)، میکسر مغناطیسی (مدل DM600، ساخت شرکت Alfa-Silver چین)، دستگاه هاضم (مدل RH202، ساخت شرکت HACH آمریکا)، دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل DR6000، ساخت شرکت HACH آمریکا)، TOC آنالیزر (مدل Multi N/C3100، ساخت شرکت AnalytivJena آلمان)، دستگاه انکوباسیون (ساخت شرکت HACH آمریکا)، pH متر (ساخت

برداری بر اساس روش های استاندارد ارایه شده در مرجع آزمایشات آب و فاضلاب و بصورت لحظه ای انجام شد<sup>۱۳</sup>. در شکل ۲، خروجی (قبل از ورود به بخش کلر زنی و گندزدایی) و در جدول ۱، مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب ارایه شده است.

## مشخصات محل مطالعه، نمونه برداری و

### تعیین مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب

در مطالعه جاری، آزمایشات بر روی پساب خروجی بخش تصفیه بیولوژیکی تصفیه خانه پرند انجام شد. نمونه



شکل ۲: تصاویری از نمای کلی تصفیه خانه و خروجی واحد بیولوژیکی

جدول ۱: برخی خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب خروجی از واحد بیولوژیکی

مقدار پس از فرایند	مقدار قبل از فرایند	واحد	فاکتور	مقدار پس از فرایند	مقدار قبل از فرایند	واحد	فاکتور
۱۰۰/۵	۲۵۱/۳	mg/l	کلراید	۵۱۲	۲۴۸	s/cm $\mu$	هدایت الکتریکی
۱/۲	۵/۱۵	mg/l	سولفات	۷/۲	۶/۸	-	pH
۵	۶۰	mg/l	نیتروژن کل	۲/۳	۱۰	NTU	کدورت
۱/۱	۶/۶	mg/l	فسفر کل	۱۵/۵	۱۰۰	mg/l	کل جامدات معلق
۷/۸	۲۳	mg/l	روغن و گریس	۲۶/۲	۱۳۸	mg/l	COD
صفر	۸	mg/l	نیترات	۹/۲	۷۵	mg/l	BOD <sub>5</sub>
۷۸۴/۵	۱۶۰۶	mg/l	جامدات محلول	۸۰۰	۱۷۰۶	mg/l	کل جامدات

Expert.11) و آنالیز آماری انجام شده آنالیز واریانس (ANOVA) است. بر اساس طراحی، تعداد مراحل آزمایش، ۳۰ عدد می باشد. در این روش هر متغیر در پنج سطح (حد مرکزی، حدود بالا و پایین و حدود بالاتر و پایین تر از حدود کناری) مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین جهت کاهش خطای انسانی برخی از مراحل به

## بهبود سازی متغیرها بر اساس روش CCD

محدوده‌ی متغیرهای تاثیر گزار بر کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی بر اساس روش طراحی ترکیبی مرکزی در جدول ۲ ارایه شده است. طراحی انجام شده توسط نرم افزار دیزاین اکسپرت ورژن ۱۱ ( Design

انجام شد. قرائت مقادیر COD نمونه ها پس از آماده سازی (عبور از فیلتر میکرومتر و سانتریفیوژ و حذف باقی مانده ها) توسط روش Close reflex با دستگاه DR6000 قرائت شدند<sup>۱۳</sup>.

انتخاب نرم افزار با دوبرار تکرار انجام شدند. جهت تنظیم pH نمونه ها از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید N ۰/۰۱ استفاده شد. محتویات داخل راکتور توسط هم زن مغناطیسی مخلوط شده و نمونه برداری از ۲ cm سطح

## جدول ۲: پارامترهای و محدوده ی انتخاب شده در فرایند سونوالکتروشیمیایی

فاکتور	نام	واحدها	حداقل	حداکثر	حد پایین	حد بالا	میانگین	انحراف معیار
A	pH	-	۲	۱۰	۴	۸	۶	۱/۸۲
B	جریان الکتریکی	میلی آمپر	۲۵	۱۲۵	۵۰	۱۰۰	۷۵	۲۲/۷۴
C	زمان واکنش	دقیقه	۳۰	۱۵۰	۶۰	۱۲۰	۹۰	۲۷/۲۹
D	فرکانس	کیلوهرتز	۲۰	۶۰	۳۰	۵۰	۴۰	۹/۱

در نهایت کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی از رابطه ۱ بدست آمد.

$$Performance(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$C_0$ : غلظت در زمان صفر (mg/L)،  $C_e$ : غلظت در زمان t (mg/L)، t: زمان (min)

### مطالعات تکمیلی

- تعیین سینتیک واکنش: سرعت واکنش بر اساس سینتیک درجه یک در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفتند (رابطه ۲)<sup>۱۴</sup>.

$$n \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (2)$$

$C_0$ : غلظت اولیه بر حسب  $C_t$  mg/l، غلظت بر حسب میلی گرم در لیتر در زمان t، t: زمان واکنش بر حسب دقیقه،  $K_1$ : ثابت سینتیکی واکنش درجه یک

- تعیین هم افزایی مکانیزم های فرایند: مکانیزم های اکسیداسیون مستقیم توسط فرایند الکترولیز و سونولیز، اکسیداسیون غیر مستقیم توسط رادیکال ها و سوپراکسایدهای تولیدی از جمله مکانیزم های تاثیر گذار بر کارایی فرایند هستند که هم افزایی آنها مورد مطالعه قرار گرفتند. رابطه ۳، میزان هم افزایی سیستم را نمایش می دهد.

$$Synergistic\ effect = \frac{Sonoelectrochemical\ process}{E\ lectrolysis + Sonolysis} \quad (3)$$

- تعیین میزان کاهش  $BOD_5$ ،  $TOC$ ، نیتروژن و فسفر و تغییرات در پارامترهای پساب در شرایط بهینه: در شرایط بهینه فرایند سونوالکتروشیمیایی، میزان کاهش پارامترهای  $BOD_5$ ،  $TOC$ ، نیتروژن و فسفر مورد بررسی قرار گرفته و کیفیت

پساب مورد بررسی قرار گرفت. جهت سنجش اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی از روش بطری  $BOD_5$  متر<sup>۱۳</sup> و اندازه گیری کل کربن آلی توسط دستگاه  $TOC$  آنالیزر صورت گرفت<sup>۱۵</sup>. همچنین اندازه گیری نیتروژن و فسفر محلول در فاضلاب با استفاده از ریجنت های ساخت شرکت دکتر بغدادی انجام شد<sup>۱۶</sup>.

- تعیین بهره وری انرژی در فرایند سونوالکتروشیمیایی: جهت تعیین قابلیت بهره برداری از فرایند در مقیاس واقعی، میزان بهره وری انرژی به عنوان یکی از ارکان کاربرد فرایند در مقیاس های واقعی بر اساس رابطه تعیین شده توسط **Hoeben** (رابطه ۴)، در شرایط بهینه فرایند تعیین شد<sup>۱۷</sup>.

$$EE = \frac{(C_e - C_0)V}{E} \quad (4)$$

در این رابطه،  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_e$  غلظت  $COD$  در زمان واکنش صفر و نهایی (میلی گرم در لیتر)،  $V$  حجم محلول (لیتر) و  $E$  مصرف انرژی (کیلووات ساعت) است. در این فرایند، دستگاه های مولد جریان التراسونیک و جریان مستقیم، مجموعاً ۵۷۰ وات انرژی مصرف می کنند.

برای حذف  $COD$  (جدول ۲)، به ترتیب  $۳۹/۴$ ،  $۸۱/۴$  و  $۶۲/۱$  درصد بدست آمد. بر اساس نتایج فیت کردن مدل، بر اساس  $Adjusted R^2$  و  $Predicted R^2$ ، که بالای  $۰/۹۹$  بدست آمده اند، مدل دو جمله ای (Quadratic) پیشنهاد شد. بر اساس مدل  $Quadratic$ ، آنالیز آماری  $ANOVA$  انجام و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شد.

## یافته ها

### بهینه سازی فرایند با روش طراحی

#### ترکیبی مرکزی

بر اساس نتایج بدست آمده، حداقل، حداکثر و میانگین کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی در محدوده تعریف شده

جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل  $Quadratic$  فرایند سونوالکتروشیمیایی در کاهش  $COD$

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	5222/28	14	373/02	600/39	< 0.0001	significant
A-pH	4/68	1	4/68	7/54	0/0150	
B-DC	62/40	1	62/40	100/44	< 0.0001	
C-RT	2060/91	1	2060/91	3317/13	< 0.0001	
D-US	156/06	1	156/06	251/19	< 0.0001	
AB	22/09	1	22/09	35/55	< 0.0001	
AC	6/25	1	6/25	10/06	0/0063	
AD	86/49	1	86/49	139/21	< 0.0001	
BC	5/29	1	5/29	8/51	0/0106	
BD	94/09	1	94/09	151/44	< 0.0001	
CD	5/29	1	5/29	8/51	0/0106	
A <sup>2</sup>	1818/62	1	1818/62	2927/15	< 0.0001	
B <sup>2</sup>	688/86	1	688/86	1108/76	< 0.0001	
C <sup>2</sup>	532/28	1	532/28	856/72	< 0.0001	
D <sup>2</sup>	687/14	1	687/14	1105/99	< 0.0001	
Residual	9/32	15	0/6213			
Lack of Fit	8/51	10	0/8511	1/26	0/0903	Not significant
Pure Error	0/8083	5	0/1617			
Cor Total	5231/60	29				

بدست آمده که بیانگر مناسب بودن مقادیر پیش بینی و واقعی است. مدل ریاضی پیشنهاد شده توسط نرم افزار برای فرایند سونوالکتروشیمیایی در کاهش COD، در رابطه ۵ ارائه شده است.

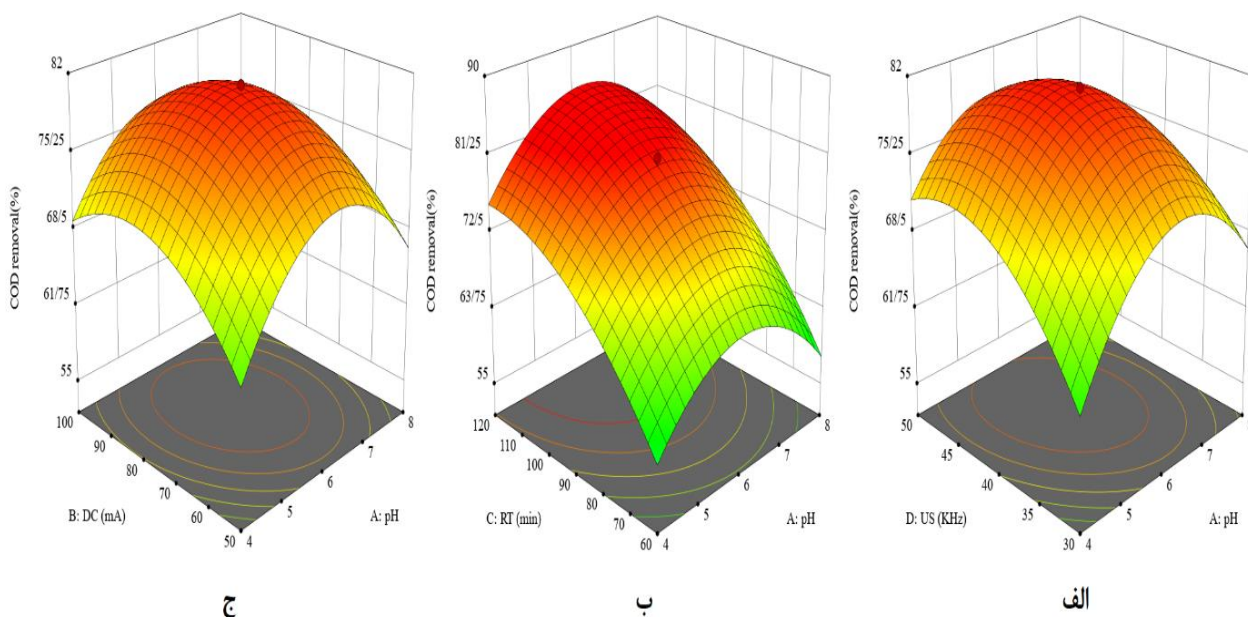
در این مدل، شاخص P-Value و F-Value به ترتیب برابر ۶۰۰/۳۹ و ۰/۰۰۰۱ است که با فرض معناداری کمتر از ۰/۰۵ سنجیده می شود. همچنین ضریب همبستگی، ضریب همبستگی تطبیق یافته، ضریب همبستگی پیش بینی شده و نسبت S/N به ترتیب ۰/۹۹، ۰/۹۶، ۰/۹۸ و ۷۶/۵

$$\text{COD decrease (\%)} = 80/18 + 0/4 \times A + 1/6 \times B + 9/2 \times C + 2/55 \times D - 1/175 \times AB + 0/62 \times AC - 2/3 \times AD + 0/57 \times BC - 2/42 \times BD - 0/57 \times CD - 8/14 \times A^2 - 5/01 \times B^2 - 4/4 \times C^2 - 5 \times D^2$$

(۵)

### بررسی برهمکنش متغیرها و بهینه سازی فرایند سونوالکتروشیمیایی

برهمکنش بین متغیرها (pH، شدت جریان الکتریکی، فرکانس امواج التراسونیک و زمان واکنش) در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳: تاثیر پارامترهای (الف) pH-فرکانس امواج التراسونیک، (ب) pH-زمان واکنش، (ج) pH-شدت جریان الکتریکی بر کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی

COD بصورت تئوریک و واقعی به ترتیب ۸۳ و ۸۱ درصد بود.

### مطالعات تکمیلی

#### • سینتیک واکنش، بهره‌وری انرژی مصرفی و تغییرات

##### پارامترهای فیزیکوشیمیایی

سینتیک شیمیایی درجه اول فرایند بر اساس رابطه ۲ محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که رابطه ریاضی حاکم بر فرایند بصورت  $y=0.0157x-0.0169$  و ضریب سرعت همبستگی ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۹ است. همچنین میزان بهره‌وری انرژی مصرفی، بر اساس رابطه ۴، ۹۸/۰۷ میلی گرم در لیتر به ازای هر کیلووات ساعت برق مصرفی بدست آمد. کیفیت پساب تصفیه شده با فرایند سونوالکتروشیمیایی در جدول ۱ ارایه شده است. نتایج بیانگر بهبود کیفیت پساب تصفیه شده با استفاده از فرایند سونوالکتروشیمیایی است.

#### • اثر هم افزایی مکانیسم ها در فرایند

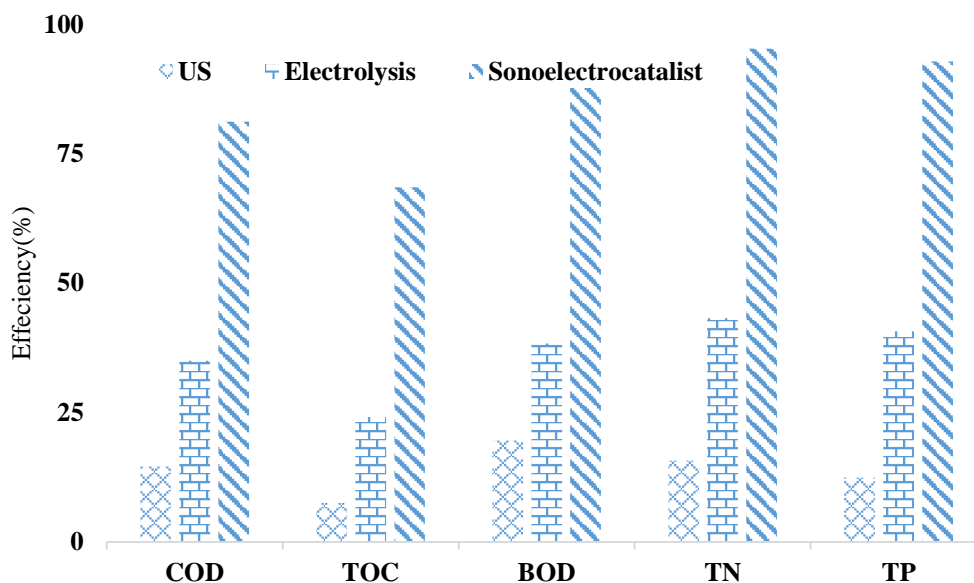
##### سونوالکتروشیمیایی

در فرایند سونوالکتروشیمیایی، مکانیزم ها به شکل مکانیزم های تک جزئی و دو جزئی تفکیک می شود. مکانیزم های سونولیز و الکترولیز بعنوان مکانیزم های تک جزئی فرایند سونوالکتروشیمیایی بعنوان مکانیزم های دو جزئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج کاهش COD،  $BOD_5$ ، TOC، نیتروژن کل و فسفر کل در شکل ۴ ارایه شده است. بر اساس نتایج، کارایی فرایند اصلی در کاهش پارامترها، بیش از مکانیزم های تک جزئی است. طبق رابطه ۳، میزان ضریب هم افزایی ۱/۶۲ تعیین شد.

تأثیر پارامتر pH بر کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی در محدوده‌ی (۴-۸) بصورت انحنای گونه است به نحوی که با افزایش pH از حالت اسیدی قوی تا محدوده‌ی نسبتا اسیدی و خنثی، کارایی فرایند افزایش پیدا کرده و بالاترین کارایی در pH محدوده‌ی نسبتا اسیدی تا خنثی حاصل می شود و در ادامه با افزایش pH از محدوده‌ی خنثی بسمت محدوده‌ی قلیایی، کارایی فرایند مجددا کاهش پیدا می کند (شکل ۳ الف). بر اساس نتایج (شکل ۳-الف)، تأثیر فرکانس امواج التراسونیک در محدوده‌ی (۴۰-۶۰ کیلوهرتز) بر کارایی فرایند بصورت افزایشی است که این افزایش ابتدا با شیب تند و در ادامه با شیب کند ادامه پیدا می کند و در مقادیر بالاتر، نسبتا ثابت ماند. زمان واکنش دیگر پارامتر انتخابی بود که نتایج نشان می دهد کارایی فرایند با افزایش زمان واکنش در محدوده‌ی انتخابی (شکل ۳ ب)، افزایش می یابد. این افزایش ابتدا با شدت بالا بوده و در ادامه روند افزایش کارایی، کند می شود. در رابطه با پارامتر شدت جریان الکتریکی، این پارامتر دارای اثرات افزایشی در محدوده‌ی (۵۰-۱۰۰ میلی آمپر) بر کارایی فرایند است. بگونه ای که کارایی فرایند با افزایش شدت جریان الکتریکی ابتدا افزایش پیدا می کند و در ادامه ثابت باقی می ماند و بالاترین کارایی فرایند در مقادیر بالای این پارامتر بدست آمد (شکل ۳ ج).

### پیش بینی شرایط بهینه فرایند

با تنظیم کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی بر روی حداکثر میزان حذف COD، شرایط پیش بینی شده عبارت است از pH برابر ۶/۵، شدت جریان الکتریکی برابر ۸۲/۸ میلی آمپر، زمان واکنش برابر ۱۱۳ دقیقه و فرکانس امواج التراسونیک برابر ۳۵ کیلوهرتز. در این شرایط میزان حذف



شکل ۴: اثر هم افزایی مکانیزم ها در فرایند سونوالکتروکاتالیست در شرایط بهینه (pH=۶/۵، شدت جریان الکتریکی = ۸۲/۸ میلی آمپر، زمان واکنش = ۱۱۳ دقیقه و فرکانس امواج التراسونیک = ۳۵ کیلوهرتز)

رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  در محیط می شود. همچنین شرایط اسیدی، رسانایی محلول را افزایش داده و از طریق افزودن اسید، اکسیدان های بیشتری تولید می شود. به طور کلی، در شرایط خیلی اسیدی، آلاینده ها نمی توانند به راحتی بر روی سطح الکترود جذب شود، که همین امر برای حذف آلاینده ها مناسب نیست. همچنین تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط قلیایی دشوار است که منجر به کاهش کارایی فرایند می شود<sup>۱۹</sup>. در روابط ۶ تا ۹ فعل و انفعالات شیمیایی در شرایط اسیدی ارایه شده است<sup>۲۰</sup>.

## بحث

pH نقش تعیین کننده ای در میزان واکنش و تشکیل گونه های فعال در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایند سونوالکتروشیمیایی دارد<sup>۱۸</sup>. در فرایند سونوالکتروشیمیایی، pH محیط بر نرخ تولید الکتریکی هیدروژن پراکساید و رادیکال های اکسید کننده تاثیر گزار است. در سیستم الکتروشیمیایی، در شرایط اسیدی با حضور یون های  $\text{H}^+$  بر روی سطح الکترودها و واکنش با اکسیژن، باعث تولید هیدروژن پراکساید می گردد که در نهایت منجر به تشکیل



دامنه آکوستیک افزایش می یابد که منجر به تشکیل بیشتر حباب‌های حفره‌ای فعال‌تر و همچنین اندازه و انرژی بالقوه حباب‌ها می گردد. این انرژی پتانسیل، در طی فروپاشی حباب، به واکنش های شیمیایی، گرما، نور و انتشار صدا تبدیل می شود. علاوه بر این، افزایش شدت توان امواج التراسونیک ممکن است بر اغتشاشات نقطه ای در سیال داخل راکتور تأثیر بگذارد، که نرخ انتقال جرم آلاینده و مقدار مکان های فعال را بهبود می بخشد<sup>۲۵</sup>. فرکانس بهینه، وابسته به خواص فیزیکی شیمیایی آلاینده ها است. با این حال، کارایی تخریب آلاینده ها با افزایش فرکانس؛ افزایش می یابد. در فرکانس های بالا، زمان مورد نیاز برای ایجاد حباب کمتر از زمان موجود در طول چرخه می باشد. در فرکانس های بالای ۲۰ کیلوهرتز و ۲۰ مگاهرتز، دوره چرخه به ترتیب ۲۵ میکرو ثانیه و ۰/۰۲۵ میکرو ثانیه است. حداکثر فشار منفی در فرکانس ۲۰ کیلوهرتز در ۱۲/۵ میکرو ثانیه قابل دستیابی است. بنابراین، باید تصور نمود که با افزایش فرکانس، ایجاد حباب کاویتاسیون در زمان معین، بهتر است. بنابراین، برای شکستن نیروهای چسبنده مایع، باید دامنه بالاتر اعمال شود<sup>۲۲</sup>. همچنین واکنش بین ترکیبات شیمیایی فرار و رادیکال‌های هیدروکسیل در فاز گازی در این منطقه رخ می دهد (روابط ۱۰ و ۱۱)<sup>۲۶</sup>.

در شرایط قلیایی، کاهش یون های  $H^+$  و واکنش بین یون هیدروکسیل و رادیکال هیدروکسیل باعث کاهش محتوای رادیکال هیدروکسیل می شود. علاوه بر این، توانایی اکسیداسیون این رادیکال به دلیل پتانسیل کمتر آن (۲/۰۲ الکترون ولت) در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی ضعیف (۲/۸۵ الکترون ولت) است. بنابراین کاهش کارایی در شرایط قلیایی امری بدیهی است. همچنین مقادیر pH بر بار مولکول های آلاینده نیز تأثیر گزار است<sup>۲۱</sup>. در فرایندهایی که امواج التراسونیک حضور دارند، pH محلول به طور قابل توجهی بر اثربخشی فرآیند سونولیز تأثیر می گذارد. مقادیر pH نه تنها بر ویژگی های سطحی الکتروود تأثیر می گذارد، بلکه ماهیت شیمیایی برخی از آلاینده های آلی را نیز تغییر می دهد<sup>۲۲</sup>. در مطالعه Chen و همکاران که بر روی تصفیه شیرابه توسط روش سونوالکتروشیمیایی پرداخته اند، کارایی فرایند در pH برابر ۶ را بالاتر از سایر pH ها گزارش کرده اند<sup>۲۳</sup>. همچنین در مطالعه Frontistis و همکاران بالاترین کارایی فرایند سونوالکتروشیمیایی در حذف پروپیل پارابن در pH برابر ۶ حاصل شد<sup>۲۴</sup>.

فرکانس امواج التراسونیک به عنوان یک پارامتر ابزاری مهم، بر فعالیت کاویتاسیون و تخریب سونولیز تأثیر می گذارد. در فرکانس بالاتر، با افزایش قدرت آکوستیک،



جمله رادیکال های هیدروکسیل، هیدروژن، اکسیژن و هیدروپروکسیل ( $\cdot\text{OOH}$ ) می شود. گونه های رادیکال فعال تولید شده در واکنش های شیمیایی که در حباب حفره زایی گازی و یا در توده محلول اتفاق می افتد، شرکت می کنند.<sup>۲۷</sup>

علاوه بر دو واکنش ۱۰ و ۱۱، واکنش های دیگری نیز در اثر ایجاد امواج فراصوت در محیط های آبی انجام می شود (روابط ۱۲-۱۵). تجزیه حرارتی مولکول های اکسیژن حل شده در حفره ها باعث تبدیل آن به گونه های فعال از



در غیاب هر نوع گونه حل شده، با ترکیب رادیکال های ابتدایی و آب، اکسیژن نوزاد و مولکول اکسیژن را در محیط واکنش رها می گردد (روابط ۱۶-۱۸):<sup>۲۷</sup>



همچنین هیدروژن پراکسید در حباب های داغ و یا در مرزهای سردتر در نتیجه بازترکیبی رادیکال های هیدروکسیل و هیدروپروکسیل تشکیل می شود (رابطه ۱۹)



در ادامه، گونه های  $\cdot\text{OH}$  و  $\cdot\text{H}$  با هیدروژن پراکسید واکنش داده و رادیکال های  $\cdot\text{OH}$  و  $\cdot\text{OOH}$  به مرز بین حباب و حلال رسیده و از توده محلول عبور کرده و واکنش شیمیایی انجام می دهند (روابط ۲۰-۲۱):<sup>۲۷</sup>



توجهی بر راندمان تخریب آلاینده ها، هزینه عملیاتی و کارایی جریان در فرایندهای الکتروشیمیایی دارد. کارایی تجزیه آلاینده ها در این فرآیند به وضوح با افزایش چگالی جریان به دلیل افزایش تولید در محل گونه های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد.<sup>۳۱</sup> افزایش چگالی جریان، انتقال جرم برای بهبود انتقال آلاینده ها به سطح آند را تسریع می کند. با این حال، افزایش بیش از حد چگالی جریان ممکن است منجر به الکترو لیز آب و تکامل اکسیژن شده که با اکسیداسیون الکتروشیمیایی آلاینده ها رقابت کرده و منجر به هدر رفت انرژی الکتریکی و کاهش کارایی می شود. علاوه بر این، اکسیدان های ضعیف با توانایی اکسیداسیون بسیار پایین تر از  $\text{OH}^\bullet$  بر روی آند از طریق اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{O}$  با چگالی جریان بالاتر تشکیل می شوند که همچنین نرخ تخریب آلاینده را کاهش می دهد.<sup>۳۲</sup> طبق نتایج Jiang و همکاران، کارایی فرایند الکتروشیمیایی در احیای هیدروژن در شدت جریان ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بالاتر از سایر مقادیر جریان الکتریکی است.<sup>۳۳</sup> همچنین در مطالعه Cui و همکاران که بررسی احیای گاز اکسیژن توسط فرایند الکتروشیمیایی پرداخته اند، شدت جریان بهینه را ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع گزارش کرده اند.<sup>۳۴</sup> در مطالعه Sun و همکاران، شدت جریان بهینه را ۱۰۰ میلی آمپر گزارش کرده اند.<sup>۳۵</sup>

بحث دیگر که در طراحی و اجرای فرایندها کمک شایانی در راهبری فرایند دارد، مطالعه سینتیک واکنش است. در بخش مطالعه سینتیک؛ به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود.<sup>۳۶</sup> بر اساس نتایج، کارایی فرایند بر اساس ضریب سرعت واکنش از سینتیک درجه یک تبعیت می نماید ( $R^2=0.99$ ). در سینتیک درجه یک، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش دهنده رابطه مستقیم و خطی دارد. در اکثر فرایندهای مورد مطالعه در این حیطه، سینتیک فرایند از مدل سینتیکی درجه اول پیروی می نماید. Tafuya و همکاران در مطالعه خود سینتیک واکنش فرایند برای احیای اکسیژن را

در مطالعه Wang و همکاران، فرایند سونوکاتالیستی در تخریب رنگ congo red مورد بررسی قرار گرفته است. کارایی فرایند در فرکانس ۳۰-۴۰ کیلوهرتز بالاترین مقدار است.<sup>۲۸</sup> در مطالعه Im و همکاران نیز، فرکانس ۲۸ کیلوهرتز بهترین کارایی فرایند سونوکاتالیستی در حذف ناپروکسن است.<sup>۲۹</sup>

زمان واکنش یک عامل مهم در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بویژه فرایند الکتروشیمیایی است. این پارامتر می تواند تأثیر مستقیمی بر سرعت و کارایی فرایند داشته باشد. با افزایش زمان واکنش، سرعت واکنش نیز افزایش می یابد زیرا زمان بیشتری برای برقراری واکنش مولکول های آلاینده با عوامل اکسید کننده مستقیم (الکترو لیز و سونولیز) و عوامل اکسید کننده غیر مستقیم (رادیکال های فعال اکسید کننده) در اختیار قرار می دهد. همچنین زمان واکنش می تواند بر انتخاب پذیری محصول نهایی و تشکیل محصولات جانبی غیرمطلوب تأثیر گزار باشد.<sup>۳۰</sup>

بر اساس تئوری الکتروشیمی، نقش جریان الکتریکی شروع یا تسریع واکنش های اکسیداسیون است که توسط یک میدان الکتریکی تامین می شود. تخریب آلاینده در فرایندهای الکتروشیمیایی، عمدتاً شامل دو فرآیند اکسیداسیون است که عبارتند از اکسیداسیون مستقیم از طریق انتقال الکترون بین آلاینده ها و سطح آند و اکسیداسیون غیرمستقیم بر اساس رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  یا سایر گونه های اکسیداتیو تولید شده از اکسیداسیون مستقیم یون هیدروکسیل یا آنیون ها بر روی سطح کاتد.<sup>۳۱</sup> در فرایند الکتروشیمیایی، احیای مستقیم با الکترون های روی سطح آند انجام می شود، در حالی که احیای غیرمستقیم با اتم های هیدروژن حاصل از احیای یون هیدروژن روی سطح کاتد اتفاق می افتد. الکترو د بخش اصلی برای هدایت الکترونیته، فعال سازی واکنش دهنده ها، افزایش سرعت انتقال الکترون ها و پیشبرد واکنش های الکتروشیمیایی است. در فرایند الکتروشیمیایی، تجزیه آلاینده ها با فعال سازی آند آغاز می شود. جریان اعمال شده یا پتانسیل کاربردی، تأثیر قابل

التراسونیک-الکتروکاتالیست پرداخته اند. نتایج بیانگر افزایش کارایی با حضور امواج التراسونیک است.<sup>۱۹</sup>

علی‌رغم عملکرد اغلب امیدوارکننده در تخریب آلاینده‌های آلی پایدار، مصرف انرژی بالای فرآیند سونوالکتروشیمیایی یکی از موانع اصلی مانع کاربرد گسترده‌تر آن است. به طور معمول، در مطالعات آزمایشگاهی، مصرف انرژی فرآیند سونوالکتروشیمیایی به صورت مصرف انرژی ویژه (انرژی الکتریکی مصرف شده به ازای تجزیه مقدار معینی از آلاینده یا حجم محلول) یا بازده انرژی تعیین می‌گردد. مصرف انرژی ویژه به شدت تحت تاثیر ویژگی‌های محیط واکنش از جمله میزان غلظت الکترولیت، کدورت، هدایت الکتریکی و غیره است. بنابراین بازده انرژی معیار مناسبتری است. همچنین رابطه بین کارایی حذف آلاینده، سرعت حذف و مصرف انرژی فرآیند می‌تواند پیچیده باشد و منجر به نتایج به ظاهر متناقض می‌شود. در نهایت، مطالعات انجام شده در این زمینه، مقادیر مختلفی از مصرف انرژی و بهره‌وری انرژی را در فرآیند سونوالکتروشیمیایی گزارش کرده‌اند که متاثر از نوع آلاینده، توان دستگاه‌ها، میزان کارایی فرآیند، حجم محلول و سایر موارد است.<sup>۴۳</sup> در مطالعه Ren و همکاران، بهره‌وری انرژی در حذف آلاینده triclosan توسط فرآیند سونوالکتروشیمیایی، ۱/۳۱۲ میلی‌مول به ازای کیلووات ساعت بود.<sup>۱۷</sup> همچنین در مطالعه Shestakova و همکاران، میزان انرژی مصرفی در فرآیند سونوالکتروشیمیایی در حذف فرمیک اسید، ۱۷۸۵ کیلووات به ازای هر مترمکعب فاضلاب تصفیه شده گزارش شده است.<sup>۴۴</sup>

در نهایت، نتایج مربوط به بررسی کیفیت خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب تصفیه شده توسط فرآیند سونوالکتروشیمیایی بیانگر تغییر خصوصیات پساب پس از انجام فرآیند است. بر اساس نتایج تمامی پارامترهای کیفیت پساب ارتقا یافته‌اند و این فرآیند باعث بهبود کیفیت پساب

سینتیک درجه یک گزارش کردند.<sup>۳۷</sup> Zhao و همکاران، کارایی فرآیند الکتروشیمیایی در حضور کاتالیست در تخریب perfluorooctanoate را مورد بررسی قرار داده‌اند. در این مطالعه سینتیک فرآیند، از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.<sup>۳۸</sup> بررسی اثر هم‌افزایی مکانیسم‌های مختلف در فرآیندهای تلفیقی یکی از جنبه‌های مهم مطالعه است. هم‌کانونه که اشاره شد، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند بصورت اکسیداسیون مستقیم یا با تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) منجر به تخریب و معدنی‌سازی آلاینده‌ها در فاز آبی شوند. اکسیداسیون مستقیم یک فرآیند انتخابی است و معمولاً آلاینده‌هایی با پیچیدگی کمتر را مورد تخریب قرار می‌دهد، اما رادیکال‌های هیدروکسیل به طور غیرانتخابی به اکثر آلاینده‌های آلی حمله و به سرعت باعث اکسیداسیون آنها می‌شود.<sup>۳۹</sup> طبق بررسی مطالعات مشخص شد که در مطالعات گوناگون، اثر هم‌افزایی حضور امواج التراسونیک و کاویتاسیون بر کارایی فرایندهای دیگر مورد بررسی قرار گرفته است. از این مطالعات می‌توان هم‌افزایی التراسونیک/ازن، التراسونیک/فتون، التراسونیک/هیدروژن پراکساید و التراسونیک/پرسولفات اشاره نمود.<sup>۴۰</sup> در مطالعات پیشین، اثر هم‌افزایی مکانیسم‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه Horáková و همکاران، اثر هم‌افزایی پلاسمای سرد بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج، تجزیه مواد شیمیایی مدل (Acid Orange 7, Hydrocortisone, Verapamil hydrochloride) به شدت با اثر هم‌افزایی بهبود می‌یابد.<sup>۴۱</sup> طبق مطالعه Velmurugan و همکاران، اثر هم‌افزایی الکتروکاتالیستی نانوذرات MWCNT-CHI منجر به پلت فرم سنسج الکتروشیمیایی پیشرفته برای نیتروفرانتوتوئین با پتانسیل پایین‌تر می‌شود.<sup>۴۲</sup> Ai و همکاران در مطالعه خود به بررسی رنگبری سریع رنگ‌های گروه آزو در فرآیند

شده است. در مطالعه Patidar و همکاران، نتایج مشابهی گزارش شده است.<sup>۴۵</sup>

## نتیجه گیری

نتایج فیت کردن مدل مشخص نمود که حذف COD از مدل درجه دوم تبعیت می کند. آنالیز واریانس بر اساس شاخص های P-value و F-value که به ترتیب ۰/۰۰۰۱ و ۶۰۰/۳۹ هستند، بیانگر معنادار بودن مدل انتخابی بود. همچنین ضریب همبستگی، ضریب همبستگی تطبیق یافته، ضریب همبستگی پیش بینی شده و نسبت S/N به ترتیب ۰/۹۹، ۰/۹۶، ۰/۹۸ و ۷۶/۵، بیانگر تناسب مقادیر پیش بینی شده و واقعی بود. شرایط بهینه فرایند برابر با  $\text{pH} = 6.5$ ، شدت جریان الکتریکی برابر ۸۲/۸ میلی آمپر، زمان واکنش برابر ۱۱۳ دقیقه و فرکانس ۳۵ کیلوهرتز بود. پارامترهای COD، TOC، BOD<sub>5</sub>، نیتروژن و فسفر به ترتیب ۸۱، ۶۹، ۹۳/۲، ۹۶ و ۹۴/۷ درصد در شرایط

بهینه حذف شدند. سینتیک فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت کرد و فرایند سونوالکتروشیمیایی کارایی بالاتری نسبت به مکانیزم های التراسونیک و الکترولیز داشته و ضریب اثر هم افزایی برابر ۱/۶۲ بود. میزان بهره‌وری انرژی ۹۸/۰۷ میلی گرم بر لیتر به ازای هرکیلووات ساعت تعیین و در نهایت، خصوصیات فیزیکوشیمیایی پساب پس از فرایند تغییر پیدا نموده و کیفیت پساب ارتقا پیدا کرد. بر اساس نتایج، فرایند سونوالکتروشیمیایی، قابلیت بکارگیری به عنوان فرایند تصفیه پیشرفته را دارد.

## سپاسگزاری

این مطالعه، نتایج حاصل از پایان نامه مقطع دکتری تخصصی رشته مهندسی محیط زیست در دانشگاه آزاد تهران غرب می باشد. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از عوامل تاثیر گذار بر انجام پژوهش را دارند.

## References

- Baharvand S, Daneshvar MRM. Impact assessment of treating wastewater on the physiochemical variables of environment: a case of Kermanshah wastewater treatment plant in Iran. *Environmental Systems Research*. 2019;8(1):18.
- Bonomo L, Pastorelli G, Zambon N. Advantages and limitations of duckweed-based wastewater treatment systems. *Water Science and Technology*. 1997;35(5):239.
- Mehralipour J, Kermani M. Ultrasonic coupling with electrical current to effective activation of Persulfate for 2, 4 Dichlorophenoxyacetic acid herbicide degradation: modeling, synergistic effect, and a by-product study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2021;19:625-39.
- Amor C, Marchão L, Lucas MS, Peres JA. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. *Water*. 2019;11(2):205.
- Samarghandi M, Rahmani A, Darabi Z, et al. Performance evaluation of electroproxone process in degradation of ceftriaxone pharmaceutical compound from synthetic solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2020;12(4):515-30 [In Persian].
- Azizmzadeh M, Rahaie M, Nasirizadeh N, et al. An electrochemical nanobiosensor for plasma miRNA-155, based on graphene oxide and gold nanorod, for early detection of breast cancer. *Biosensors and Bioelectronics*. 2016;77:99-106.
- Rahmani A, Leili M, Mehralipour J, et al. Evaluation the performance of electro per sulfate process by using copper-iron electrodes in removing of Aniline from Aqueous solution. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2019;26(2):225-32 [In Persian].
- Kashi G, Hydarian N. Optimization Electrophotocatalytic Removal of Sulfanilamide From Aqueous Water by Taguchi Model. *Issues*. 2014;1(1).
- Kalet SZ, Ismail SA, Ang WL, et al. Influence of ultrasound modes on sonoelectrochemical degradation of Congo red and palm oil mill effluent. *Results in Chemistry*. 2023;5:100880.
- Tong H, Li H-L, Zhang X-G. Ultrasonic synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles supported on MWCNTs and their electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Carbon*. 2007;45(12):2424-32.
- Ojo BO, Arotiba OA, Mabuba N. Sonoelectrochemical degradation of ciprofloxacin in water on a Ti/BaTiO<sub>3</sub> electrode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(2):107224.
- Reghioua A, Barkat D, Jawad AH, et al. Parametric optimization by Box-Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and textile dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(3):105166.
- Rice EW, Bridgewater L, Association APH. *Standard methods for the examination of water and wastewater: American public health association* Washington, DC; 2012.
- Mehralipour J, Jonidi Jafari A, Gholami M, et al. Investigation of photocatalytic-proxone process performance in the degradation of toluene and ethyl benzene from polluted air. *Scientific Reports*. 2023;13(1):4000.
- Visco G, Campanella L, Nobili V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*. 2005;79(1-2):185-91.
- Gold AC, Thompson SP, Piehler MF. Nitrogen cycling processes within stormwater control measures: a review and call for research. *Water research*. 2019;149:578-87.
- Ren Y-Z, Franke M, Anschuetz F, Ondruschka B, Ignaszak A, Braeutigam P. Sonoelectrochemical degradation of triclosan in water. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014;21(6):2020-5.
- Heebner A, Abbassi B. Electrolysis catalyzed ozonation for advanced wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;46:102638.
- Ai Z, Li J, Zhang L, Lee S. Rapid decolorization of azo dyes in aqueous solution by an ultrasound-assisted electrocatalytic oxidation process. *Ultrasonics sonochemistry*. 2010;17(2):370-5.
- Xu Y, Wang C, Huang Y, Fu J. Recent advances in electrocatalysts for neutral and large-current-density water electrolysis. *Nano Energy*. 2021;80:105545.
- Wu S, Hu YH. A comprehensive review on catalysts for electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of antibiotics. *Chemical Engineering Journal*. 2021;409:127739.
- Abdurahman MH, Abdullah AZ, Shoparwe NF. A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*. 2021;413:127412.
- Chen S, Chen J, Xingyu, Xi G, et al. Sonoelectrochemical oxidation of aged landfill leachate with high-efficiency Ti/PANI/PDMS-Ce-PbO<sub>2</sub> anode. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(3):107499.
- Frontistis Z. Sonoelectrochemical degradation of propyl paraben: An examination of the synergy in different water matrices. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(8):2621.
- Xu L, Wang X, Xu M-L, et al. Preparation of zinc tungstate nanomaterial and its sonocatalytic degradation of meloxicam as a novel sonocatalyst in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020;61:104815.
- Shende T, Andaluri G, Suri RP. Kinetic model for sonolytic degradation of non-volatile surfactants: Perfluoroalkyl substances. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;51:359-68.
- Sidnell T, Wood RJ, Hurst J, et al. Sonolysis of per-and poly fluoroalkyl substances (PFAS): A meta-analysis. *Ultrasonics sonochemistry*. 2022;87:105944.
- Wang J, Jiang Y, Zhang Z, et al. Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed by nanometer rutile TiO<sub>2</sub> powder and various influencing factors. *Desalination*. 2007;216(1-3):196-208.

29. Im J-K, Yoon J, Her N, et al. Sonocatalytic-TiO<sub>2</sub> nanotube, Fenton, and CCl<sub>4</sub> reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation. *Separation and Purification Technology*. 2015;141:1-9.
30. AlJaberi FY, Ahmed SA, Makki HF, et al. Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment. *Science of The Total Environment*. 2023;867:161361.
31. Romero- Soto I, Dia O, Leyva- Soto LA, et al. Degradation of chloramphenicol in synthetic and aquaculture wastewater using electrooxidation. *Journal of environmental quality*. 2018;47(4):805-11.
32. Zhang Q, Huang W, Hong J-m, et al. Deciphering acetaminophen electrical catalytic degradation using single-form S doped graphene/Pt/TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 2018;343:662-75.
33. Jiang H, Zhang K, Li W, et al. MoS<sub>2</sub>/NiS core-shell structures for improved electrocatalytic process of hydrogen evolution. *Journal of Power Sources*. 2020;472:228497.
34. Cui X, Zhang B, Zeng C, et al. Monolithic nanoporous NiFe alloy by dealloying laser processed NiFeAl as electrocatalyst toward oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(32):15234-44.
35. Sun Q, Zhou M, Shen Y, et al. Hierarchical nanoporous Ni (Cu) alloy anchored on amorphous NiFeP as efficient bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and hydrazine oxidation. *Journal of catalysis*. 2019;373:180-9.
36. Secula MS, Cagnon B, de Oliveira TF, et al. Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: Kinetics and electrical operating costs. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012;43(5):767-75.
37. Tafoya JPV, Doszczeczko S, Titirici MM, et al. Enhancement of the electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction of boron-doped reduced graphene oxide via ultrasonic treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(8):5462-73.
38. Zhao H, Gao J, Zhao G, et al. Fabrication of novel SnO<sub>2</sub>-Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;136-137:278-86.
39. Gałol M, Przyjazny A, Boczkaj G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. *Chemical Engineering Journal*. 2018;338:599-627.
40. Fedorov K, Dinesh K, Sun X, et al. Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon – A review. *Chemical Engineering Journal*. 2022;432:134191.
41. Horáková M, Klementová Š, Kříž P, et al. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface and Coatings Technology*. 2014;241:154-8.
42. Velmurugan S, Palanisamy S, C-K Yang T, et al. Ultrasonic assisted functionalization of MWCNT and synergistic electrocatalytic effect of nano-hydroxyapatite incorporated MWCNT-chitosan scaffolds for sensing of nitrofurantoin. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2020;62:104863.
43. Ang WL, McHugh PJ, Symes MD. Sonoelectrochemical processes for the degradation of persistent organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*. 2022:136573.
44. Shestakova M, Vinatoru M, Mason TJ, et al. Sonoelectrochemical degradation of formic acid using Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;223:388-94.
45. Patidar R, Srivastava VC. Ultrasound-assisted electrochemical treatment of cosmetic industry wastewater: Mechanistic and detoxification analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;422:126842.

# Optimization of advanced sonoelectrochemical oxidation process with graphene-graphene electrode in improving the quality of Parand city wastewater treatment plant

Parviz Abdi<sup>1</sup>, Kobra verijkazemi<sup>2</sup>, Arezoo Nejaei<sup>3</sup>, Afshin Takdastan<sup>4\*</sup>

1.PhD student in Environmental Engineering, Faculty of Art and Architecture, Tehran West Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2.Department of civil engineering, Tonekabon branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran.

3.Department of Environment, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

4.Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Email: Afshin\_ir@yahoo.com

Received: 30 November 2023 , Accepted: 7 April 2024

## ABSTRACT

**Background:** The presence of emerging-resistant contaminants in wastewater poses challenges to the efficacy of the biological treatment process. Advanced oxidation processes show great potential for enhancing the quality of wastewater. The aim of this study was to enhance the efficacy of the effluent from the Parand City treatment plant through the optimization of the sonoelectrochemical process.

**Methods:** Pilot used 500 cc sonoelectrochemical reactor with direct current generator, ultrasonic, and graphene electrodes. To determine pH (4–8), direct electric current (50–100 mA), reaction time (60–120 min), and frequency (30–50 kHz), the central composite design was used. We looked at the process pace, energy utilization, waste physical and chemical qualities, and overall impact. The purification parameters were obtained using water and wastewater testing methods.

**Results:** The P-value and F-value indicate the selected model was significant. The best process conditions to use are a pH of 6.5, an electric current intensity of 82.8 mA, a reaction time of 113 min, and a frequency of 35 kHz. Under these conditions, the removal of COD, TOC, BOD5, nitrogen, and phosphorus was 81%, 69%, 93.2%, 96%, and 94.7%, respectively. The kinetics of the process follow first-order kinetics, and the synergistic effect coefficient was 1.62. The energy efficiency was determined to be 98.07 mg/kWh.

**Conclusion:** The utilization of the sonoelectrochemical process can be employed as a sophisticated method for treatment. However, it is imperative to conduct a comprehensive analysis of the process's efficacy by utilizing raw wastewater samples.

**Keywords:** Sonoelectrochemical process, Chemical Oxygen Demand, Biochemical Oxygen Demand, Total Organic Carbon, Wastewater Treatment