

بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته نانو حباب ازن در حذف اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی و کربن آلی کل از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر

سعید ملک‌محمدی^۱، سهیل سبحان اردکانی^{۲*}، احمدرضا یاری^۳، بهاره لرستانی^۴ و مهرداد چراغی^۴

- ۱) دانشجوی دکتری تخصصی محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.
- ۲) استاد گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران. * بارانامه نویسنده مسئول مکاتبات: s_sobhan@iau.ac.ir
- ۳) دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.
- ۴) استاد گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۳۰

چکیده

افزایش فعالیت‌های انسان در بخش‌های خانگی، شهری، کشاورزی و صنعتی منجر به افزایش ورود انواع آلاینده‌ها به فاضلاب شده و تصفیه پیشرفته فاضلاب برای رعایت معیارهای ایمنی و محیط‌زیستی برای تخلیه پساب به آب‌های پذیرنده را الزامی کرده است. از این‌رو، این پژوهش با هدف ارزیابی کارایی فرآیند ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته نانوحباب ازن در حذف پارامترهای اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی و کربن آلی کل از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر انجام یافت. بدین منظور با استفاده از روش سطح پاسخ و طراحی آزمایش‌های مرکب مرکزی، در ابتدا غلظت بهینه سه عامل اکسیدکننده ازن، پراکسید هیدروژن و کلراید آهن تعیین و سپس ۳۴ آزمایش بر اساس طرح آماری مرکب مرکزی اجرا شد. بدین صورت که در هر آزمایش، نمونه فاضلاب پالایشگاه غلات زر با غلظت‌های متفاوت از ترکیبات اکسیدکننده و تحت شرایط یکسان مورد تصفیه قرار گرفت. پس از اتمام هر آزمایش، مقادیر پارامتر پاسخ یعنی اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی و کربن آلی کل اندازه‌گیری شدند. در مرحله بعد، مدل‌های ریاضی برای پیش‌بینی هر یک از پارامترهای پاسخ در تابعی از غلظت عوامل اکسیدکننده با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت، آنالیز واریانس و روش‌های رگرسیونی طراحی شدند. در نهایت با استفاده از روش بهینه‌سازی چندهدفه، مقادیر بهینه غلظت‌های O_3 ، H_2O_2 و $FeCl_3$ برای دستیابی به بیشینه کارایی تصفیه فاضلاب محاسبه شدند. نتایج نشان داد ازن بیشترین تاثیر را در کاهش مقادیر پارامتر BOD_5 و TOC فاضلاب داشته است. به‌طوری‌که افزایش به‌ترتیب برابر با $74/5$ و 82 درصد در کارایی حذف BOD_5 و TOC از فاضلاب مشاهده شد. همچنین، اثرگذاری تعاملی و توأم فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن در حذف BOD_5 و TOC از فاضلاب در دوز 10 میلی‌گرم در لیتر از نانو ذرات ازن حاصل شد. از طرفی، علاوه بر O_3 ، مشخص شد ترکیبات H_2O_2 و $FeCl_3$ نیز از طریق اثرات متقابل و غیرخطی در فرآیند تصفیه فاضلاب موثر بوده‌اند. با توجه به یافته‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند ترکیبی AOP و نانوحباب ازن، کارایی بالایی در حذف BOD_5 و TOC از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر داشته است. در نهایت، ضمن بررسی کارایی فرآیند AOP در تصفیه فاضلاب سایر صنایع، نسبت به بهینه‌سازی سایر پارامترهای عملیاتی موثر بر فرآیند تصفیه فاضلاب از جمله زمان واکنش و همچنین دما در مطالعه‌های آتی توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ازن، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی، کربن آلی کل، فاضلاب صنعتی.

انحلال بالا برخوردار هستند و به افزایش انحلال گاز اکسیژن در سیال منجر می‌شود (Ali et al., 2023)، اشاره کرد. فناوری نانوحباب ضمن آنکه به استفاده از تجهیزات پیچیده نیاز ندارد، کمک می‌کند تا تولید رادیکال‌های آزاد به‌ویژه هیدروکسیل^۳، به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده قوی بدون نیاز به مصرف مواد شیمیایی انجام یابد. در این فناوری، نانوحباب با تسهیل تشکیل یک مانع فیزیکی، باعث می‌شوند لایه‌های آلاینده توسط سطح حباب محصور و از فاضلاب جدا شوند (Inoue et al., 2022; Selihin & Tay, 2022). از دیگر سو، ازن علاوه بر تصفیه آلاینده‌های موجود در فاضلاب، می‌تواند بو و رنگ این ترکیبات را حذف کرده و خود نیز به‌سرعت از آب حذف شود. پس، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته هم به صرفه بوده و هم حافظ محیط‌زیست هستند. از این‌رو، استفاده از نانوحباب‌ها برای تصفیه آب و فاضلاب در آینده اهمیت بیشتری نیز پیدا خواهد کرد (Tekile et al., 2016; Temesgen et al., 2017). لازم به‌ذکر است تجزیه^۴، جریان گاز-آب^۵ و استفاده از الکتروود پالادیوم کوپل شده با فرآیند اولتراسونیک^۶ از جمله روش‌های مرسوم برای تولید نانوحباب‌ها هستند (Wang et al., 2019).

در خصوص استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و نانوذرات ازن در تصفیه فاضلاب صنعتی و به‌ویژه حذف پارامترهای اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۷، اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی^۸ و کربن آلی کل^۹ چندین مطالعه انجام یافته که همگی بر افزایش کارایی حذف این پارامترها توسط فرآیند AOPs در مقایسه با روش‌های مرسوم تصفیه دلالت دارند (Zhang et al., 2006; Lucas & Peres, 2009; Ertugay & Acar, 2017; Sanchis et al., 2018; Aluthgun Hewage et al., 2021; Barati et al., 2023; Meng et al., 2023). بر این اساس، فرآیندهای AOPs به‌دلیل برخورداری از کارایی مناسب در حذف آلاینده‌های مختلف، به‌خصوص از

کمبود آب آشامیدنی سالم از مهم‌ترین بحران‌هایی است که امروزه جامعه بشری را درگیر خود کرده (Yousefzadeh et al., 2024) و از این‌رو، استفاده از روش‌های تصفیه فاضلاب را اجتناب‌ناپذیر کرده است (سبحان‌اردکانی و همکاران، ۱۳۹۳؛ Tizro et al., 2019). انتخاب روش‌های تصفیه فاضلاب تحت تاثیر عواملی از جمله ترکیب فاضلاب، چالش‌های اداری، هزینه‌ها، اثربخشی تصفیه و کاربرد نهایی فاضلاب قرار دارد (اردلانی و چراغی، ۱۴۰۳). روش‌های مرسوم برای تصفیه فاضلاب از جمله امولسیون‌سازی، انعقاد شیمیایی، جداسازی تغلی، لخته‌سازی، ته‌نشینی و تصفیه زیستی با محدودیت‌هایی از جمله نیاز به زمان ته‌نشینی طولانی، فضای زمین وسیع و مشکلات موجود در مدیریت لجن مواجه هستند. بنابراین امروزه، با افزایش روز افزون تولیدات صنعتی و به‌تبع آن حضور ترکیبات مقاوم، تجزیه‌ناپذیر و مواد آلی پیچیده در فاضلاب صنایع مختلف که بسیاری از آنها به‌طور کامل با روش‌های مرسوم تصفیه حذف نمی‌شوند، تحقیق در زمینه توسعه روش‌های نوین و کارآمد تصفیه فاضلاب همچون نانو ساختارها و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ برای به حداقل رساندن این محدودیت‌ها و بهبود روند تصفیه فاضلاب به‌ویژه صرفه‌جویی در صرف زمان و هزینه ضروری به‌نظر می‌رسد (Rajasulochana & Preethy, 2016; Aluthgun Hewage et al., 2021; Cardoso et al., 2021; El-Gawad et al., 2023). مقدار اندک اکسیژن محلول در فاضلاب از چالش‌های اصلی در روش‌های تصفیه هوازی آب و فاضلاب است که در تحقیقات جدید، دانشمندان استفاده از نانو ازن را به‌عنوان روشی کارآمد برای رفع آن پیشنهاد کرده‌اند. بنابراین ازن‌زنی به‌عنوان مهم‌ترین و کارآمدترین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، به‌دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای مولکول ازن، یک فناوری امیدوارکننده در تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود (Rodríguez et al., 2017). در این خصوص، می‌توان به استفاده از نانوحباب‌ها^۲ که از خواص ویژه و منحصربه‌فردی مانند سطح مشترک گاز-مایع، پایداری طولانی‌مدت در فاز مایع و نرخ

3. OH-

4. Decomposition

5. Circulation Water-Gas

6. Ultrasonication

7. Chemical Oxygen Demand (COD)

8. Biochemical Oxygen Demand (BOD)

9. Total Organic Carbon (TOC)

1. Advanced Oxidation Processes (AOPs)

2. Nanobubbles (NB)

BODTrak II ساخت شرکت HACH، دستگاه تولید کننده نانو حباب های ازن ساخت شرکت Dantek ایران، جارتست مدل SF6 ساخت شرکت MTOPS، دستگاه کوره الکتریکی ساخت شرکت پارس آزما، ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۰۱ گرم ساخت شرکت AND و کاغذ صافی Whatman No. 42 بودند.

جمع‌آوری فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر و تعیین مقادیر پارامترهای کیفی آن: در این پژوهش و بر اساس استاندارد ۲۳۴۷ ایران، ۳۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه از خروجی واحد ته‌نشینی فاضلاب شرکت زر فروکتوز در سه تکرار در بهار سال ۱۴۰۲ برداشت و نمونه‌ها توسط ظروف مخصوص به آزمایشگاه انتقال داده شدند. در آزمایشگاه، نمونه‌ها در ظروف پلی‌اتیلنی با حجم ۱۵۰۰ میلی‌لیتر نگهداری شدند. از طرفی، برای ارزیابی بار آلودگی فاضلاب صنعتی شرکت زر فروکتوز نسبت به سنجش مقادیر پارامترهای BOD₅ و TOC مطابق روش‌های ارایه شده در استاندارد متدز برای آزمایش آب و فاضلاب^۲ به ترتیب با استانداردهای شماره D ۵۲۱۰ و B ۵۳۱۰ (APHA, 2005) اقدام شد.

اجرای فرآیند اکسیداسیون پیشرفته: برای انجام فرآیند AOP، ابتدا pH نمونه فاضلاب با استفاده از اسید سولفوریک و هیدروکلریک نرمال در حدود خنثی تنظیم شد. سپس، با افزودن ۵/۰ تا ۲۵ میلی‌گرم در لیتر آهن کلرید و ۵/۰ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر هیدروژن پراکساید به فاضلاب در دمای محیط، عامل فنتون تشکیل شد (Sun et al., 2015).

اجرای فرآیند تزریق نانو حباب‌های ازن: بعد از افزودن فنتون و ایجاد رسوب و لخته در فاضلاب با استفاده از دستگاه تولیدکننده ازن که قادر به تولید نانو حباب‌های ازن در ابعاد ۲۰۰ نانومتر بود، نسبت به تزریق نانو حباب‌های ازن با جریان ۲/۵ تا ۱۰/۰ لیتر در دقیقه به فاضلاب اقدام شد (Koundle et al., 2024) و پس از آن مقدار جریان ورودی به فاضلاب و مدت زمان لازم برای ایجاد رسوب یا لخته در فاضلاب بررسی شد (Ulatowski et al., 2019).

فاضلاب‌های صنعتی، توجه و مقبولیت زیادی را به خود جلب کرده و

می‌توانند به‌عنوان جایگزینی مناسب برای روش‌های سنتی تصفیه فاضلاب صنعتی که به‌ویژه برای حذف آلاینده‌های نوظهور^۱ پیچیده و تجزیه‌ناپذیر مناسب نیستند، مورد استفاده قرار گیرند (Stasinakis, 2008; Amin et al., 2014).

از آنجایی که فاضلاب صنایع غذایی از مقادیر BOD₅ و TOC بالایی برخوردار هستند که باعث می‌شود میکروارگانیسم‌هایی دخیل در فرآیندهای تجزیه زیستی آلاینده‌ها از بین روند و فرآیندهای تصفیه بی‌هوازی-هوازی مرسوم می‌توانند حداکثر تا ۷۰ درصد از غلظت اولیه مواد آلی فاضلاب را حذف کنند. پس، استفاده از روش‌هایی با بازدهی بیشتر برای حذف این آلاینده‌ها ضروری است (Yan et al., 2022). بنابراین از آنجایی که تاکنون تحقیقات گسترده‌ای در مورد کارآیی فرآیند ترکیبی AOP فنتون و نانوذرات ازن در تصفیه فاضلاب صنایع غذایی انجام نشده است، این پژوهش با هدف بررسی کارآیی فرآیند ترکیبی AOP فنتون و نانوذرات ازن در حذف پارامترهای BOD₅ و TOC از فاضلاب کارخانه تولید نشاسته زر فروکتوز (پالایشگاه غلات زر) انجام یافت.

مواد و روش‌ها

معرفی صنعت مورد مطالعه: زر فروکتوز به عنوان نخستین پالایشگاه غلات ایران با ظرفیت چهار میلیون تن در سال شامل مجموعه‌های تولیدی انواع نشاسته، آرد، گلوتن، نان صنعتی، قند مایع، ماکارونی، انواع نشاسته، کلوچه، بیسکویت، شیرینی، شکلات، غذای کودک، غلات پرکشده، کورن فلکس و خوراک دام است که در شهرک صنعتی هشتگرد، استان البرز، ایران مستقر است.

مواد و تجهیزات مورد استفاده: در این پژوهش، همه مواد شیمیایی شامل اسید سولفوریک، اسید پرکلریک، تیوسولفات سدیم، سولفات منگنز، سولفات منیزیم، کلرید کلسیم، کلرید فریک، هیدروکسید سدیم، سولفیت سدیم، پرسولفات با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. از طرفی، تجهیزات مورد استفاده شامل دستگاه BOD متر

ارزیابی اثر و همچنین پیشگویی بهترین مقادیر متغیرها بر عملکرد و دستیابی به بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. بدین منظور، دامنه هر عامل در محدوده ۱- تا ۱+ کدبندی شد تا تحلیل رگرسیون به خوبی انجام پذیرد (SHARMA ET AL., 2017). بر این اساس، برای بهینه‌سازی مقادیر متغیرهای ازن، کلرید آهن و پراکسید هیدروژن از ۳۴ آزمایش طراحی شده توسط روش RSM استفاده شد که آزمایش‌های بهینه‌سازی طراحی شده در جدول (۱) آورده شده است.

نتایج

نتایج حاصل از آنالیز RSM: بازه متغیرهای ازن^۴، کلرید آهن^۵ و پراکسید هیدروژن^۶ برای بهینه‌سازی در دامنه ۲/۵ تا ۱۷/۵ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شدند که مقادیر پاسخ‌ها به این سه عامل اکسیدکننده در فرآیند AOP مربوط به ۳۴ آزمایش انجام شده در جدول (۱) آورده شده است.

فیلتراسیون: برای جداسازی مواد معلق و ته‌نشین شده تا اندازه ۵۰ میکرون، فاضلاب از یک فیلتر شنی تند^۱ از جنس فلز که با سیلیس در دانه‌بندی‌های متفاوت پر شده است، عبور داده شد. پس از آن، مواد معلق کلوئیدی، مواد حل‌شده و ذرات ماکرومولکول باقی‌مانده جمع‌آوری و به منظور انجام آنالیزهای بعدی به آزمایشگاه منتقل شدند (BENZING & SALANT, 2021).

مراحل انجام آزمایش فنتون: برای انجام آزمایش فنتون، ابتدا با استفاده از آب مقطر نسبت به تهیه محلول استوک با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر در دمای محیط اقدام شد. در گام بعد، با هدف افزایش کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در حذف ترکیبات آلاینده از فاضلاب، pH نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های ۰/۱۰ مولار اسید سولفوریک و ۰/۳۰ مولار سدیم هیدروکسید در محدوده اسیدی (۲/۰ تا ۴/۰) تنظیم شد (ELMOLLA & CHAUDHURI, 2009; GÜNEŞ ET AL., 2019).

برای هم‌زدن محلول به منظور انجام واکنش و یکنواختی آن در فرآیند تصفیه اکسیداسیون پیشرفته از دستگاه جارتست استفاده شد. بدین صورت که دستگاه بر روی سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تنظیم و پس از آن محلول‌های ساخته شده از آهن دو ظرفیتی در محدوده زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه برای شروع واکنش به فاضلاب اضافه شدند. پس از طی این زمان، با هدف تشکیل رسوبات هیدروکسید فریک، pH محلول به ۸ افزایش یافت و نمونه قلیایی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای حدود پنج دقیقه همزده شد تا واکنش تشکیل هیدروکسید آهن سه ظرفیتی کامل شود. پس از آن، برای تکمیل تشکیل رسوبات، دستگاه به مدت ۱۰ دقیقه در سرعت ۵۰ دور در دقیقه تنظیم شد. در مرحله بعد، به منظور ته‌نشینی کامل رسوبات و جداسازی دو فاز، ۳۰ دقیقه به نمونه زمان داده شد و در نهایت نمونه تصفیه‌شده با استفاده از کاغذ صافی واتمن با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون صاف و نسبت به تعیین مقادیر پارامترها در نمونه‌ها اقدام شد (Tuncer & Sönmez, 2023).

طراحی آزمایش با روش سطح-پاسخ^۲: در این پژوهش، از روش سطح-پاسخ بر مبنای طرح مرکب مرکزی^۳ برای

4. O3
5. FeCl3
6. H2O2

1. Rapid Sand Filter
2. Response Surface Methodology (RSM)
3. Central Composite Design (CCD)

جدول ۱. آزمایش‌های طراحی شده بر مبنای CCD و نتایج آنالیز سطح- پاسخ

شماره آزمایش	فاکتور ۱ (پراکسید هیدروژن)	فاکتور ۲ (کلرید آهن)	فاکتور ۳ (ازن)	پاسخ ۱ (BOD ₅)	پاسخ ۲ (TOC)
۱	۵/۰	۵/۰	۱۵	۲۲	۳۲
۲	۵/۰	۵/۰	۵/۰	۲۵	۴۴
۳	۱۰	۱۰	۱۰	۲۴	۳۶
۴	۵/۰	۵/۰	۵/۰	۲۷	۴۰
۵	۱۰	۱۰	۲/۵	۳۰	۴۶
۶	۱۵	۵/۰	۱۵	۲۵	۳۶
۷	۱۷/۵	۱۰	۱۰	۲۹	۳۴
۸	۱۰	۱۰	۱۷/۵	۲۸	۳۵
۹	۱۰	۱۰	۱۰	۲۷	۳۶
۱۰	۵/۰	۵/۰	۱۵	۲۲	۳۰
۱۱	۵/۰	۱۵	۱۵	۲۶	۴۳
۱۲	۱۰	۱۰	۱۷/۵	۲۹	۳۳
۱۳	۱۵	۵/۰	۱۵	۲۱	۲۹
۱۴	۵/۰	۱۵	۵/۰	۳۰	۴۴
۱۵	۱۰	۱۷/۵	۱۰	۳۲	۴۳
۱۶	۱۵	۱۵	۵/۰	۳۷	۴۸
۱۷	۱۰	۲/۵	۱۰	۳۱	۴۶
۱۸	۱۵	۱۵	۱۵	۳۳	۳۹
۱۹	۵/۰	۱۵	۱۵	۳۰	۳۱
۲۰	۱۰	۲/۵	۱۰	۳۵	۳۹
۲۱	۱۵	۵/۰	۵/۰	۴۱	۴۵
۲۲	۱۰	۱۰	۱۰	۴۲	۴۶
۲۳	۱۵	۵/۰	۵/۰	۴۴	۵۲
۲۴	۱۰	۱۰	۲/۵	۴۰	۵۵
۲۵	۱۰	۱۰	۱۰	۳۰	۳۵
۲۶	۱۵	۱۵	۱۰	۲۳	۳۳
۲۷	۱۰	۱۰	۱۰	۲۵	۳۲
۲۸	۱۰	۱۷/۵	۱۰	۲۶	۳۵
۲۹	۱۰	۱۰	۱۰	۳۱	۳۴
۳۰	۱۷/۵	۱۰	۱۰	۳۲	۳۷
۳۱	۲/۵	۱۰	۱۰	۳۵	۳۹
۳۲	۱۵	۱۵	۵/۰	۴۲	۴۰
۳۳	۵/۰	۱۵	۵/۰	۳۸	۴۶
۳۴	۲/۵	۱۰	۱۰	۳۵	۴۲

جدول (۱) نشان می‌دهد کمینه، بیشینه و میانگین مقادیر H₂O₂ به ترتیب برابر با ۲/۵، ۱۷/۵ و ۱۰/۰ میلی‌گرم در لیتر؛ کمینه، بیشینه و میانگین مقادیر FeCl₃ به ترتیب برابر با ۲/۵، ۱۷/۵ و ۱۰/۰ میلی‌گرم در لیتر و کمینه، بیشینه و میانگین

مقادیر O₃ نیز به ترتیب برابر با ۲/۵، ۱۷/۵ و ۹/۸۵ میلی‌گرم در لیتر بوده است که مقادیر حاصل به تغییر در میانگین مقادیر پارامترهای BOD₅ از ۱۲۰ به ۳۰/۸ میلی‌گرم در لیتر و TOC از ۲۲۰ به ۳۹/۳ میلی‌گرم در لیتر منجر شده است.

نمودار نرمال مانده‌ها (الف) و نمودار مقادیر واقعی پارامترهای BOD_5 و TOC بر حسب مقادیر پیش‌بینی شده آنها (ب) به ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده‌اند. نمودار احتمال نرمال شده نشان می‌دهد مانده‌ها از توزیع نرمال پیروی می‌کنند. نمودار مقادیر پاسخ پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر واقعی نیز مقادیر یا گروهی از مقادیر پارامترهای کیفی که توسط مدل پیش‌بینی شده است را نشان می‌دهد. با استناد به نتایج، از آنجایی که در هر دو شکل ۱ (الف و ب) و ۲ (الف و ب) برای پارامترهای BOD_5 و TOC انحراف زیادی دیده نمی‌شود، می‌توان به دقت بالای محاسبات اذعان داشت.

نتایج آزمون‌های لوین^۶ و بروش-پاگان^۷ برای بررسی همگنی^۸ واریانس متغیر BOD_5 نشان داد در هر دو آزمون، $P > 0.05$ بوده، بنابراین فرضیه همگنی واریانس به اثبات رسیده است. از طرفی، نتایج تحلیل واریانس تک متغیره با هدف بررسی اثرات تعاملی عوامل برای بررسی کارایی فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن در حذف BOD_5 از فاضلاب نشان داد این فرآیند در حذف BOD_5 از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر موثر بوده است. بدین صورت که افزایش تقریبی ۷۴ درصدی در کارایی حذف BOD_5 از فاضلاب حاصل شده است (شکل ۳). همچنین، اثرگذاری تعاملی و توام فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن در حذف BOD_5 از فاضلاب در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از نانو ذرات ازن به اثبات رسید (شکل ۴).

نتایج بهینه‌سازی: نتایج بهینه‌سازی چندهدفه بر روی متغیرهای ازن، کلرید آهن، و پراکسید هیدروژن، اکسیژن‌خواهی زیست‌شیمیایی و کربن آلی کل با لحاظ کردن محدودیت‌های اعمال شده برای هر پارامتر توسط نسخه ۱۳,۰۵,۰ نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۹ که با هدف یافتن مجموعه‌ای از مقادیر برای این پارامترها و همچنین ارایه راه حل‌ها به منظور دستیابی به بهترین کارایی در فرآیند تصفیه انجام شد، نشان داد از بین ۱۰ راه‌حل ارایه شده، راه‌حل شماره ۱ با مقدار مطلوبیت^{۱۰} برابر با ۰/۹۵۰ به‌عنوان بهترین

نتایج بررسی تغییرات کارایی تصفیه فاضلاب: نتایج حاصل از آنالیز واریانس^۱ برای بررسی تغییرات کارایی تصفیه در پاسخ به مقادیر پارامترهای BOD_5 و TOC نشان داد از بین متغیرهای مستقل، یعنی غلظت عوامل اکسیدکننده، فقط تاثیر غلظت ازن بر مقادیر BOD_5 معنی‌دار بوده است ($P < 0.05$). این در حالی است که اثرات متقابل اکسیدکننده‌های H_2O_2 و O_3 نیز بر مقادیر BOD_5 معنی‌دار بود ($P < 0.05$). همچنین، مقدار ضریب تعیین تنظیم‌شده^۲ برابر با ۰/۳۵۹ نشان داد مدل تا حدودی با داده‌های تجربی تطابق داشته و با استفاده از آن می‌توان حدود ۳۶ درصد از تغییر در مقادیر BOD_5 را تبیین کرد که چندان قابل توجه نیست. از طرفی، دقت رگرسیون^۳ برابر با ۶/۷۷ و بزرگ‌تر از مقدار مطلوب یعنی ۴، نسبت سیگنال به نویز^۴ مناسب در مدل را برای پیش‌بینی BOD_5 نمایندگی می‌کند. علاوه بر این، عدم برازش مدل^۵ نیز معنی‌دار نبود که برازش خوب مدل با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت علی‌رغم مقدار ضریب تعیین تنظیم شده به نسبت کوچک، مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی مقادیر BOD_5 در فرآیند ترکیبی AOP، مدل مناسبی بوده است.

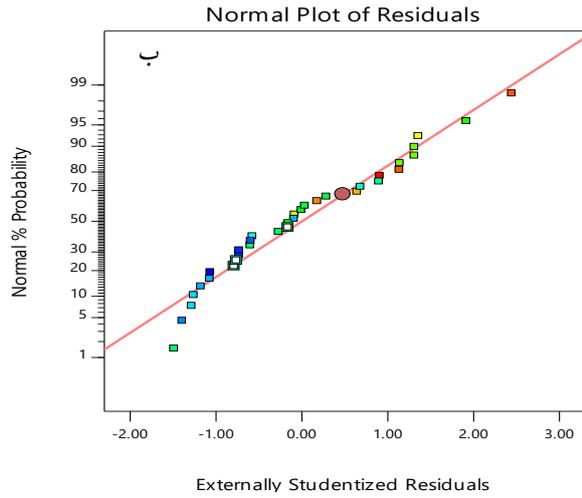
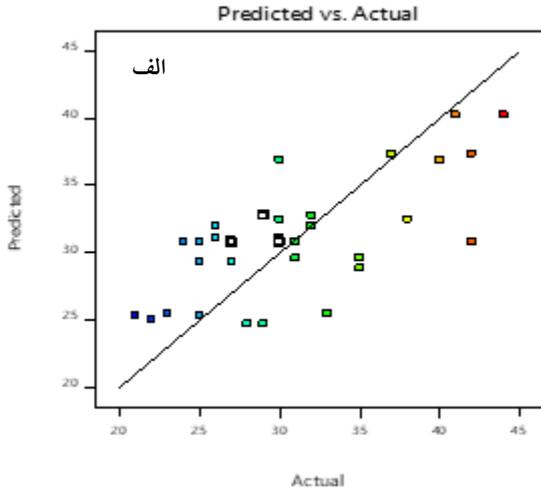
از طرفی، نتایج آنالیز واریانس TOC نیز نشان داد از بین متغیرهای مستقل، یعنی غلظت عوامل اکسیدکننده، فقط تاثیر غلظت ازن بر مقادیر این متغیر معنی‌دار بوده است ($P < 0.05$). همچنین، ضریب تعیین تنظیم‌شده برابر با ۰/۴۸۸ نشان داد با استفاده از مدل می‌توان حدود ۴۹ درصد از تغییر در مقادیر TOC را تبیین کرد و مدل تا حدودی با داده‌های تجربی تطابق دارد. از طرفی، دقت رگرسیون برابر با ۷/۸۶ و بزرگ‌تر از مقدار مطلوب یعنی ۴، سیگنال به نویز مناسب در مدل را برای پیش‌بینی TOC نمایندگی می‌کند. علاوه بر این، عدم برازش مدل نیز معنی‌دار نبود که برازش خوب مدل با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد. در مجموع، می‌توان نتیجه گرفت مدل رگرسیونی برای پیش‌بینی و بهینه‌سازی مقادیر TOC در فرآیند ترکیبی AOP، مدل مناسبی بوده است.

6. Levene Test
7. Breusch-Pagan Test
8. Homoscedasticity
9. Design-Expert
10. Desirability

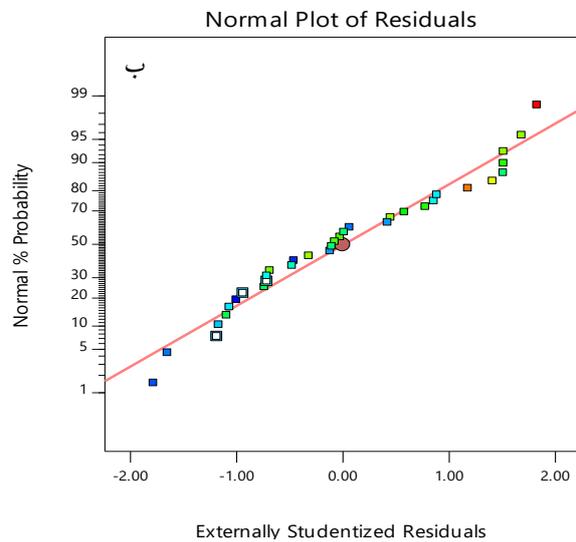
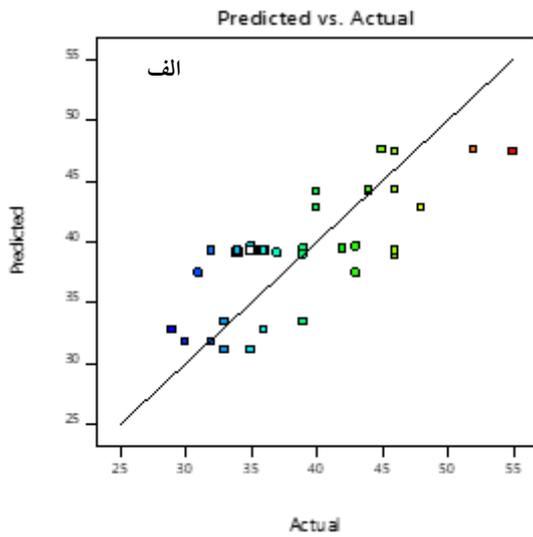
1. Analysis of Variance (ANOVA)
2. Adjusted R-squared
3. Adequate Precision
4. Signal-to-Noise Ratio (SNR)
5. Lack of Fit

شکل‌های ۹ (الف تا ج) نشان داده شده است.

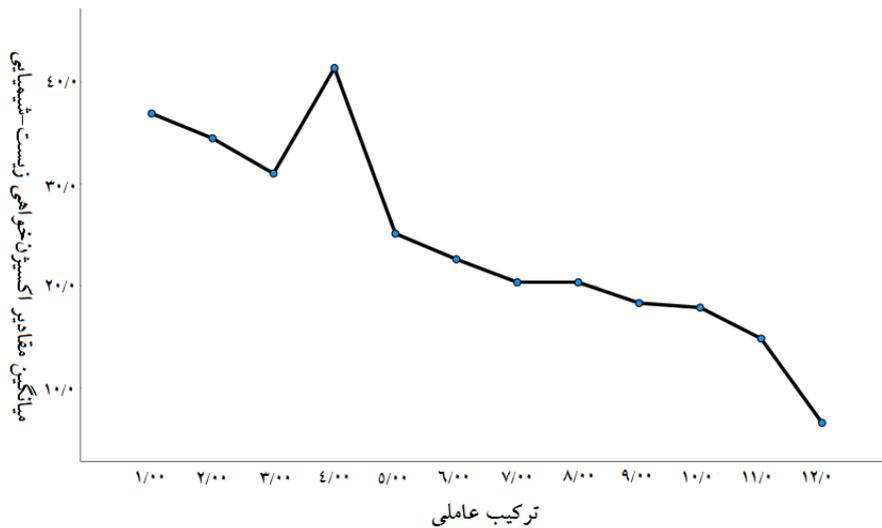
راه‌حل قابل انتخاب است که نمودارهای سه بعدی آن در



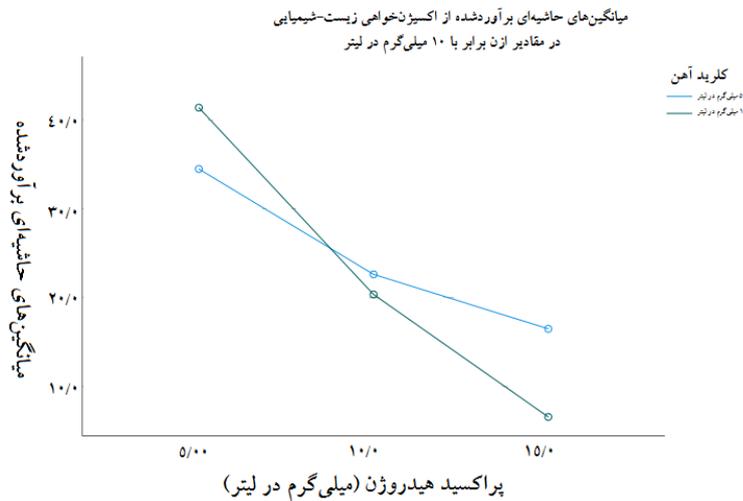
شکل ۱. الف) نمودار نرمال مانده‌ها و ب) نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای BOD_5



شکل ۲. الف) نمودار نرمال مانده‌ها و ب) نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای TOC



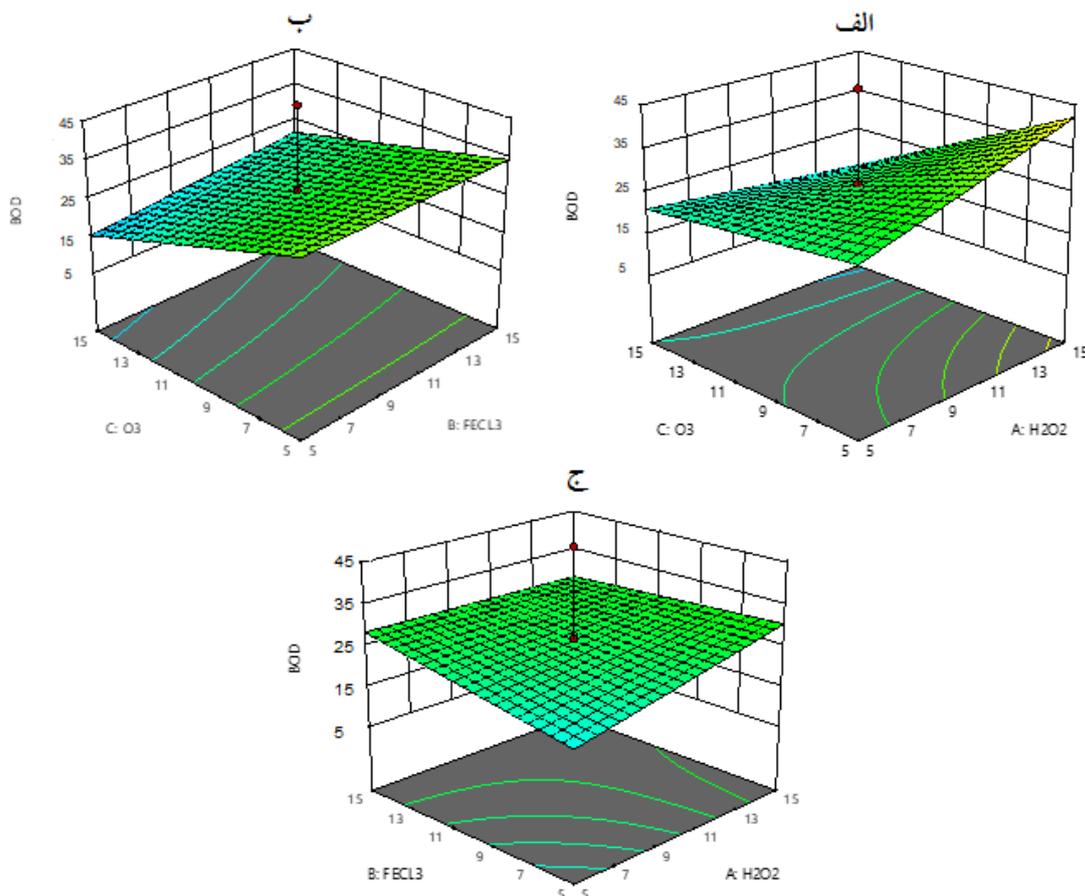
شکل ۳. میانگین مقادیر متغیر BOD_5 در ترکیب‌های عاملی



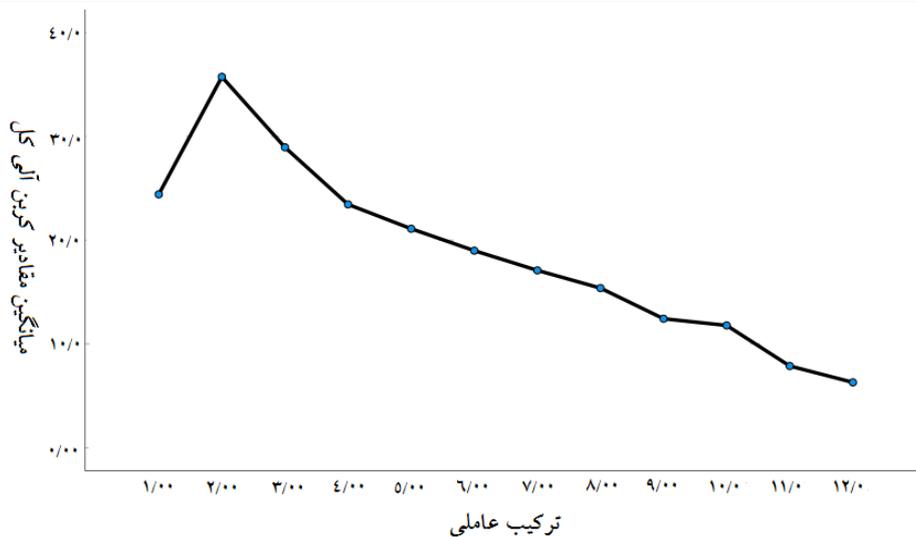
شکل ۴. اثر تعاملی روش‌های AOP و نانو ذرات ازن در حذف BOD₅

تعاملی FeCl₃ با O₃ و FeCl₃ با H₂O₂ (شکل‌های ۵ب و ۵ج) با شیب تندتری کاهش یافته است. لازم به ذکر است نتایج کلی مشابه در خصوص متغیر TOC نیز حاصل شد (شکل‌های ۶ تا ۸). با این تفاوت که کارایی فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن در حذف TOC از فاضلاب ۸۲ درصد بوده است (شکل ۶).

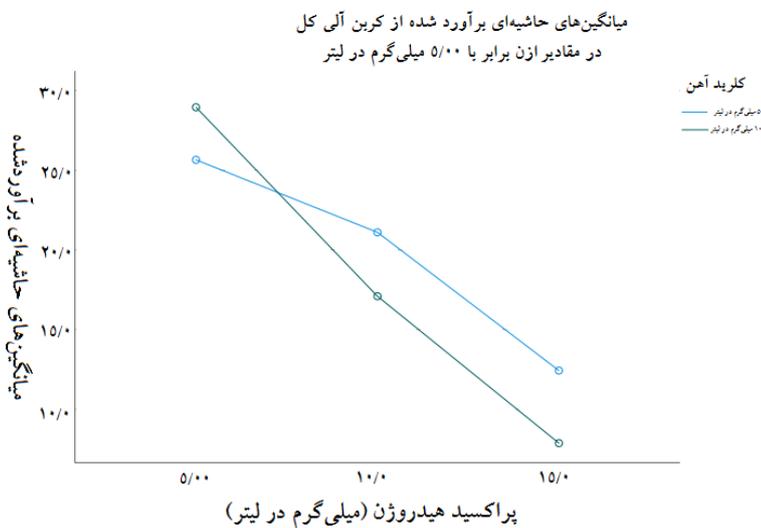
علاوه بر این، مقادیر ضریب تعیین تعدیل شده نشان داد مدل در تبیین ۵۵ درصد از تغییرات کل مقادیر متغیر BOD₅ موثر بوده است. نمودار سه بعدی اثر تعاملی ترکیبات اکسیدکننده H₂O₂ با O₃، FeCl₃ با O₃، و H₂O₂ با FeCl₃ بر حذف BOD₅ (شکل ۵) نیز بیان‌گر آن است که در اثر تعاملی ترکیبات O₃ با H₂O₂ (شکل ۵الف)، مقادیر BOD₅ در مقایسه با اثرات



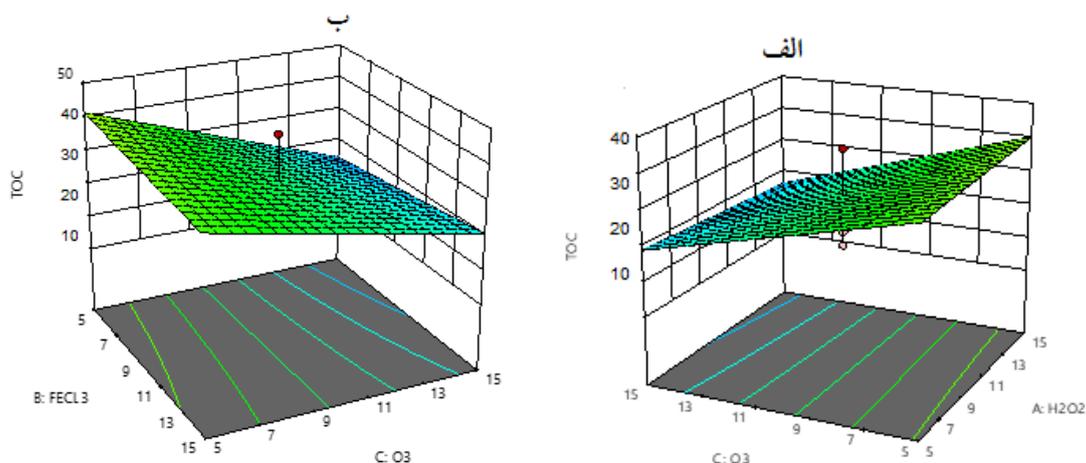
شکل ۵. نمودار سه بعدی پاسخ BOD₅ به فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن: الف) اثر تعاملی H₂O₂ با O₃، ب) اثر تعاملی FeCl₃ با O₃ و ج) اثر تعاملی H₂O₂ با FeCl₃

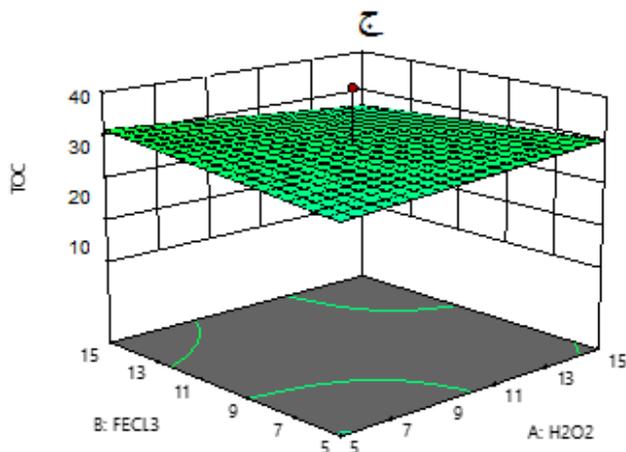


شکل ۶. میانگین مقادیر متغیر TOC در ترکیب‌های عاملی

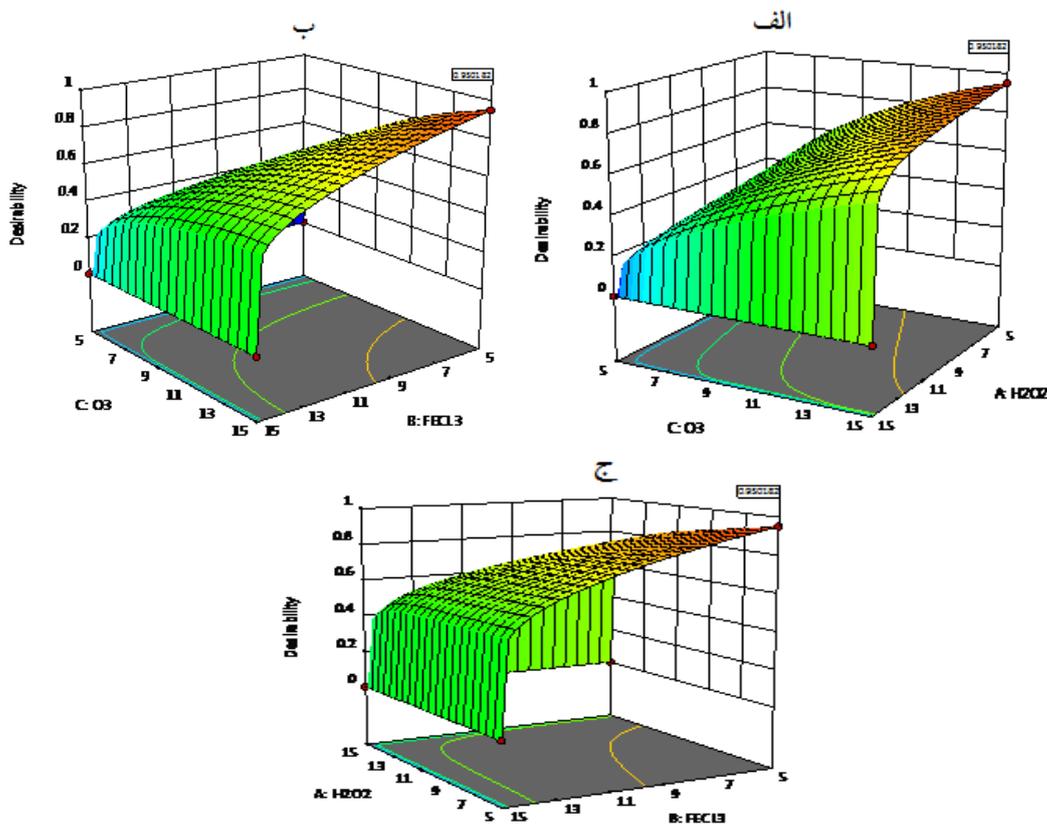


شکل ۷. اثر تعاملی روش‌های AOP و نانو ذرات ازن در حذف TOC





شکل ۸. نمودار سه بعدی پاسخ TOC به فرآیند ترکیبی AOP و نانوذرات ازن: الف) اثر تعاملی H_2O_2 با O_3 ، ب) اثر تعاملی $FeCl_3$ با O_3 ، و ج) اثر تعاملی H_2O_2 با $FeCl_3$



شکل ۹. نمودار مقادیر بهینه مطلوبیت برای اکسیدکننده‌ها: الف) اثر تعاملی H_2O_2 با O_3 ، ب) اثر تعاملی O_3 با $FeCl_3$ ، ج) اثر تعاملی $FeCl_3$ با H_2O_2

توجهی افزایش داد و از این طریق، آلودگی‌های محیط‌زیستی ناشی از این صنعت را به حداقل رساند.

بحث و نتیجه‌گیری

عواملی از جمله ترکیب فاضلاب، چالش‌های اداری، هزینه فرآیند، اثربخشی تصفیه و کاربرد نهایی فاضلاب از پارامترهای تاثیرگذار در انتخاب روش‌های تصفیه فاضلاب

همان‌طور که در شکل (۹) مشاهده می‌شود، مقدار بهینه برای پارامترهای H_2O_2 و $FeCl_3$ به ترتیب برابر با ۱۵، ۵ و ۵ در سطح مطلوبیت ۰/۹۵۰ است. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود از طریق فرآیند ترکیبی AOP تحت شرایط بهینه، کارایی تصفیه فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر را می‌توان به میزان قابل

این روش هم به صرفه است و هم محیط زیست را حفظ می‌کند. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته نانو حباب ازن در حذف پارامترهای BOD₅ و TOC از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر انجام یافت.

نتایج آنالیز واریانس و ضرایب حاصل از مدل‌های رگرسیونی نشان داد عامل اکسیده‌کننده ازن به ترتیب با ۷۴ و ۸۲ درصد از بیشترین تاثیر بر کاهش پارامترهای پاسخ یعنی BOD₅ و TOC برخوردار بوده که می‌توان آن را با قابلیت اکسیداسیون بالای ازن در راستای تجزیه انواع آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در فاضلاب مرتبط دانست (Fan et al., 2020). در این خصوص، در پژوهشی با کاربرد فرآیند AOPs نسبت به حذف اکسیژن‌خواهی فاضلاب صنایع خمیر و کاغذ اقدام و کارایی حذف اکسیژن‌خواهی در حدود ۹۶ درصد گزارش شد (Javeed et al., 2023). این در حالی است که در پژوهشی دیگر کارایی استفاده از فرآیند AOP و نانوحباب‌های ازن برای حذف اکسیژن‌خواهی از فاضلاب صنایع نساجی در حدود ۸۱ درصد گزارش شد (Hutagalung et al., 2023). از طرفی Barati و همکاران (۲۰۲۳) نیز کارایی فرآیند فتوفتون در حذف اکسیژن‌خواهی و کربن آلی کل از فاضلاب سنتتیک پتروشیمی را به ترتیب برابر با ۸۹ و ۷۱ درصد گزارش کردند. همچنین، نتایج پژوهش Zhang و همکاران (۲۰۰۶) افزایش کارایی فرآیند الکتروفوتوتون در حذف اکسیژن‌خواهی از شیرابه دفن‌گاه^۲ را به افزایش مقادیر یون آهن دوظرفیتی در حضور پراکسید هیدروژن وابسته دانستند. Fahmi و همکاران (۲۰۰۳) کارایی فرآیند AOP در حذف کربن آلی محلول^۳ از پساب تصفیه‌خانه آب شهر میناگا در ژاپن را برابر با ۷۱ درصد گزارش کردند. نتایج سایر پژوهش‌ها نیز موید کارایی فرآیند AOPs در حذف اکسیژن‌خواهی و سایر ترکیبات آلی از فاضلاب بوده است (Bijan & Mohsen, 2005; Del Moro et al., 2013; Van Aken et al., 2013; Güneş et al., 2019). از دیگر سو، نتایج نشان داد به جز O₃، سایر عوامل اکسیده کننده یعنی H₂O₂ و FeCl₃ نیز از طریق اثرات متقابل و غیرخطی بر فرآیند حذف BOD₅ و TOC از فاضلاب موثر

هستند. روش‌های مرسوم برای تصفیه فاضلاب شامل شناورسازی، امولسیون‌سازی، انعقاد شیمیایی، جداسازی ثقلی، لخته‌سازی، ته‌نشینی و تصفیه زیستی با مشکلاتی همچون زمان ته‌نشینی طولانی، نیاز به وسعت زیاد زمین و همچنین مدیریت لجن مواجه هستند. بنابراین، با توجه به کمبود آب سالم در دسترس، توسعه فناوری‌های ارزان و کارایی تصفیه فاضلاب مورد توجه جدی قرار گرفته است (Rajasulochana & Preethy, 2016; Hassan et al., 2022). در این خصوص، در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌عنوان جایگزینی برای روش‌های تصفیه سنتی، از طریق آزادسازی گونه‌های فعال (رادیکال‌های آزاد) حائز قابلیت بالای اکسایش - کاهش^۱ نسبت به اکسید کردن و تجزیه آلاینده‌ها اقدام می‌شود. به‌طوری‌که در شرایط بهینه، کارایی تجزیه تا ۱۰۰ درصد برای طیف وسیعی از ترکیبات و به‌ویژه آلاینده‌های نوظهور از طریق واکنش‌های زنجیره‌ای به‌واسطه رادیکال‌های آزاد که به طور متوالی مولکول‌های پیچیده را به ترکیبات معدنی ساده‌تر تجزیه می‌کنند، حاصل می‌شود (Moreira et al., 2017; Titchou et al., 2021). البته، لازم به‌ذکر است که با وجود اثربخشی اثبات‌شده فرآیند AOPs، این فرآیندها بدون چالش نیز نیستند. به‌طوری‌که بسیاری از این فرآیندها به انرژی ورودی بالایی نیاز دارند که اجرای آنها را در مقیاس بزرگ از نظر اقتصادی و محیط‌زیستی چالش‌برانگیز می‌کند. علاوه بر این، تشکیل محصولات جانبی واسطه احتمالاً سمی در طی اجرای فرآیند اکسیداسیون نیز می‌تواند منجر به بروز نگرانی‌هایی از جمله لزوم انجام تصفیه تکمیلی شود. از طرفی، کارایی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در پژوهش‌ها با مقیاس آزمایشگاهی، اغلب در کاربردهای دنیای واقعی به‌دلیل ماتریس پیچیده فاضلاب، غیرفعال شدن کاتالیزور و نظایر آن می‌تواند کاهش یابد (Saravanan et al., 2022; Mukherjee et al., 2023; Satyam & Patra, 2025).

تولید آسان، سطح مشترک گاز- مایع، پایداری طولانی‌مدت در فاز مایع و از طرفی نرخ انحلال بالا از جمله خواص ویژه و منحصربه‌فرد نانوحباب‌ها هستند که برخورداری از این ویژگی‌ها، افزایش نرخ انحلال گاز اکسیژن در سیال توسط این نانو مواد را منجر می‌شود (Agarwal et al., 2011). پس،

2. Landfill

3. Dissolved Organic Carbon (DOC)

1. Redox

این فرآیند با تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن فعال مانند هیدروکسیل قادر به حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب‌های صنعتی است. بنابراین با به‌کارگیری فرآیند AOP تحت شرایط بهینه حاصل در این پژوهش، می‌توان کارایی تصفیه فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر را به‌میزان قابل توجهی افزایش داد و از این طریق، آلودگی‌های محیط‌زیستی ناشی از این صنعت را به حداقل رساند. با توجه به محدودیت‌های مالی و فنی مترتب بر این پژوهش، ضمن بررسی کارایی فرآیند AOP در تصفیه فاضلاب سایر صنایع، نسبت به بهینه‌سازی دیگر پارامترهای عملیاتی موثر بر فرآیند تصفیه فاضلاب از جمله زمان واکنش و دما و همچنین ارایه راهکار برای رفع محدودیت‌های فرآیند AOP در تصفیه فاضلاب از جمله نیاز به پیش‌تصفیه برای حذف مواد معلق و احتمال تشکیل محصولات واسطه سمی در مطالعه‌های بعدی توصیه می‌شود.

سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از رساله دکتری تخصصی محیط‌زیست مصوب واحد همدان دانشگاه آزاد اسلامی با کد ۱۷۱۸۴۸۲۰۰۶۹۰۷۶۴۲۱۴۰۲۶۱۶۲۷۶۱۶۷۸ است که بدین‌وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهش و فن‌آوری دانشگاه برای فراهم کردن امکانات اجرای مطالعه، سپاسگزاری می‌کنند.

منابع

اردلانی، م.ا. و چراغی، م. (۱۴۰۳) ارزیابی کارایی منعقدکننده نانو ذره مگنتایت عامل‌دار شده در حذف برخی آلاینده‌ها از اکوسیستم‌های آبی. تحقیقات منابع طبیعی تجدیدشونده، ۱۵(۱): ۱۲-۱.

سبحان‌اردکانی، س.، معانی‌جو، م. و اسدی، ه. (۱۳۹۳) بررسی غلظت سرب، کادمیوم، مس و منیزیم در منابع آب زیرزمینی دشت رزن. مجله پزشکی دانشگاه علوم پزشکی همدان، ۲۱(۴): ۳۱۹-۳۲۹.

Agarwal, A., Ng, W.J. and Liu, Y. (2011) Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, 84(9): 1175-1180.

Ali, J., Yang, Y. and Pan, G. (2023) Oxygen micro-nanobubbles for mitigating eutrophication-induced sediment pollution in freshwater bodies. *Journal of*

بده‌اند. نتایج پژوهش Wang و همکاران (۲۰۱۱)، Raut-Jadhav و همکاران (۲۰۱۳)، Raut و همکاران (۲۰۱۶)، de Luis و Lombrana (۲۰۱۸) و Baradaran و Sadeghi (۲۰۱۹) که نقش هم‌بیشی^۱ ترکیب چند عامل اکسیده‌کننده را در افزایش کارایی تصفیه نشان دادند با یافته‌های پژوهش حاضر هم‌خوانی دارند؛ هرچند که تفاوت در کارایی گزارش‌شده فرآیندهای AOP در پژوهش‌های مشابه می‌تواند با تفاوت در ترکیب و غلظت آلاینده‌های موجود در فاضلاب و همچنین شرایط عملیاتی فرآیند AOP (زمان ماند، دمای واکنش و نسبت عوامل اکسیده‌کننده) مرتبط باشد (Azbar *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2008; Rekhate et al., 2025).

این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته و نانوحباب ازن با ترکیب سه عامل اکسیده‌کننده ازن، پراکسید هیدروژن و کلراید آهن در حذف BOD₅ و TOC از فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر انجام یافت که در آن به‌منظور بهینه‌سازی غلظت این عوامل اکسیده‌کننده از روش سطح- پاسخ و طراحی آزمایش‌های مرکب مرکزی استفاده شد. نتایج آنالیز واریانس و مدل‌های رگرسیونی نشان دادند O₃ به‌عنوان یک عامل اکسیده‌کننده از بیش‌ترین تاثیر بر کاهش پارامترهای پاسخ مورد بررسی یعنی BOD₅ و TOC برخوردار بود. این در حالی است که غلظت H₂O₂ و FeCl₃ نیز از طریق اثرات متقابل و غیرخطی در فرآیند تصفیه موثر بوده‌اند، هرچند که در مقایسه با ازن، تاثیر آنها کمتر بوده است. نتایج بهینه‌سازی چندهدفه داده‌های تجربی توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت نیز نشان داد از بین ۱۰ راه‌حل ارایه شده، راه‌حل شماره ۱ با مقادیر ۵، ۵ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برای پراکسید هیدروژن، کلراید آهن و ازن از بیشینه مطلوبیت (۰/۹۵۰) برخوردار بوده است و می‌توان آن را به‌عنوان بهترین گزینه برای تصفیه فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر انتخاب کرد.

به‌طور کلی، می‌توان اذعان داشت فرآیند ترکیبی AOP با استفاده از عوامل اکسیده‌کننده نانو حباب ازن، پراکسید هیدروژن و کلراید آهن، یک روش کارآمد و موثر برای تصفیه فاضلاب صنعتی پالایشگاه غلات زر بوده است. به طوری که

- El-Gawad, H.A., Ebrahiem, E.E., Ghaly, M.Y., Afify, A.A. and Mohamed, R.M. (2023) An application of advanced oxidation process on industrial crude oily wastewater treatment. *Scientific Reports*, 13: 3420. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29263-y/>
- Elmolla, E. and Chaudhuri, M. (2009) Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3): 666-672.
- Ertugay, N. and Acar, F.N. (2017) Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1): S1158-S1163.
- Fahmi, Nishijima, W. and Okada, M. (2003) Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment. *Chemosphere*, 50(8): 1043-1048.
- Fan, W., An, W.-G., Wu Huo, M-x., Yang, S. and Lin, S.-S. (2020) Solubilization and stabilization for prolonged reactivity of ozone using micro-nano bubbles and ozone-saturated solvent: A promising enhancement for ozonation. *Separation and Purification Technology*, 238: 116484. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116484/>
- Güneş, E., Demir, E., Güneş, Y. and Hanedar, A. (2019) Characterization and treatment alternatives of industrial container and drum cleaning wastewater: comparison of Fenton-like process and combined coagulation/oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 209: 426-433. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.060/>
- Rajasulochana, P. and Preethy, V. (2016) Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water- A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4): 175-184.
- Hassan, G.K., Abdel-Karim, A., Al-Shemy, M.T., Rojas, P., Sanz, J.L., Ismail, S.H., Mohamed, G.G., El-gohary, F.A. and Al-sayed, A. (2022) Harnessing Cu@Fe₃O₄ core shell nanostructure for biogas production from sewage sludge: Experimental study and microbial community shift. *Renewable Energy*, 188: 1059-1071. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.087/>
- Hutagalung, S.S., Rafryanto, A.F., Sun, W., Juliasih, N., Aditia, S., Jiang, J., Arramel, Dipojono, H.K., Suhardi, S.H., Rochman, N.T. and Kurniadi, D. (2023) Combination of ozone-based advanced oxidation process and nanobubbles generation toward textile wastewater recovery. *Frontiers in Environmental Science*, 11: 1154739. Retrieved from <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1154739/>
- Inoue, S., Kimura, Y. and Uematsu, Y. (2022) Ostwald ripening of aqueous microbubble solutions. *Journal of Chemical Physics*, 157(24): 244704.
- Javeed, T., Nawaz, R., Al-Hussain, S.A., Irfan, A., Atif Irshad, M., Ahmad, S. and Zaki, M.E.A. (2023) Application of advanced oxidation processes for the Environmental Management, 331: 117281. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117281/>
- Aluthgun Hewage, S., Batagoda, J.H. and Meegoda, J.N. (2021) Remediation of contaminated sediments containing both organic and inorganic chemicals using ultrasound and ozone nanobubbles. *Environmental Pollution*, 274: 116538. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116538/>
- Amin, M.T., Alazba, A.A. and Manzoor, U. (2014) A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014: 1-12. Retrieved from <https://doi.org/10.1155/2014/825910/>
- APHA. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edition, Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Azbar, N., Yonar, T. and Kestioglu, K. (2004) Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55(1): 35-43.
- Baradaran, S. and Sadeghi, M.T. (2019) Coomassie Brilliant Blue (CBB) degradation using hydrodynamic cavitation, hydrogen peroxide and activated persulfate (HC-H₂O₂- KPS) combined process. *Chemical Engineering and Processing: Process*, 145: 107674. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107674/>
- Barati, G-S., Borghei, S.M., Jalilzadeh Yengejeh, R. and Takdastan A. (2023) Removal of COD and TOC from petroleum synthetic wastewater containing cyclic aromatic hydrocarbons using the photo-fenton process by the Box-Behnken Method. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 11(2): 72-81.
- Benzing, T. and Salant, D. (2021) Insights into glomerular filtration and albuminuria. *New England Journal of Medicine*, 384(15): 1437-1446.
- Bijan, L. and Mohsen, M. (2005) Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research*, 39(16): 3763-3772.
- Cardoso, I.M.F., Cardoso, R.M.F. and Esteves da Silva, J.C.G. (2021) Advanced oxidation processes coupled with nanomaterials for water treatment. *Nanomaterials*, 11(8): 2045.
- de Luis, A. and Lombrana, J.I. (2018) pH-based strategies for an efficient addition of H₂O₂ during ozonation to improve the mineralisation of two contaminants with different degradation resistances. *Water, Air, Soil Pollution*, 229: 372-372. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4014-8/>
- Del Moro, G., Mancini, A., Mascolo, G. and Di Iaconi, C. (2013) Comparison of UV/H₂O₂-based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chemical Engineering Journal*, 218: 133-137. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.086/>

- using RSM. *Discover Electrochemistry*, 2: 3-3. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s44373-025-00017-x/>
- Rodríguez, C., Lombrana, J.I., de Luis, A. and Sanz, J. (2017) Oxidizing efficiency analysis of an ozonation process to degrade the dye rhodamine 6G. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(3): 674-683.
- Saravanan, A., Deivayanai, V.C., Kumar, P.S., Rangasamy, G., Hemavathy, R.V., Harshana, T., Gayathri, N. and Alagumalai, K. (2022) A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere*, 308(3): 136524.
- Sanchis, S., Meschede-Anglada, L., Serra, A., Simon, F.X., Sixto, G., Casas, N. and Garcia Montañó, J. (2018) Solar photo-Fenton with simultaneous addition of ozone for the treatment of real industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 77(10): 2497-2508.
- Satyam, S. and Patra, S. (2025) The evolving landscape of advanced oxidation processes in wastewater treatment: Challenges and recent innovations. *Processes*, 13(4): 987-987.
- Selihin, N.M. and Tay, M.G. (2022) A review on future wastewater treatment technologies: Micro-nanobubbles, hybrid electro-fenton processes, photocatalytic fuel cells, and microbial fuel cells. *Water Science and Technology*, 85(1): 319-341.
- Sharma, S., Kapoor, S. and Christian, R.A. (2017) Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater: optimization using response surface methodology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14: 1665-1678. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1253-y/>
- Stasinakis, A.S. (2008) Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment - a mini review. *Global NEST Journal*, 10(3): 376-385.
- Sun, L., Li, Y. and Li, A. (2015) Treatment of actual chemical wastewater by a heterogeneous fenton process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(11): 13762-13778.
- Tekile, A., Kim, I. and Lee, J.Y. (2016) Extent and persistence of dissolved oxygen enhancement using nanobubbles. *Environmental Engineering Research*, 21(4): 427-435.
- Temesgen, T., Bui, T.T., Han, M., Kim, T. and Park, H. (2017) Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 246: 40-51. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.06.011/>
- Titchou, F.E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Ait Akbour, R., Nidheesh, P.V. and Hamdani, M. (2021) Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. *Chemical Engineering and Processing: Process*, 169: 108631. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108631/>
- treatment of color and chemical oxygen demand of pulp and paper wastewater. *Water*, 15(7): 1347.
- Koundle, P., Nirmalkar, N., Momotko, M., Makowiec, S. and Boczkaj, G. (2024) Tetracycline degradation for wastewater treatment based on ozone nanobubbles advanced oxidation processes (AOPs) – Focus on nanobubbles formation, degradation kinetics, mechanism and effects of water composition. *Chemical Engineering Journal*, 501: 156236. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156236/>
- Lucas, M.S. and Peres, J.A. (2009) Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3): 1253-1259.
- Meng, X., Zeng, P., Lin, S., Bao, H., Wu, M., Yang, L, Jing, G., Han, H., Zhang, C., Jiang, X., Wang, S., Ding, W. and Sun, W. (2023) Removal of chemical oxygen demand and ammonia nitrogen from high salinity tungsten smelting wastewater by one-step electrochemical oxidation: From bench-scale test, pilot-scale test, to industrial test. *Journal of Environmental Management*, 340: 117983. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117983/>
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A., Brillas, E. and Vilar, V.J. (2017) Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 202: 217-261. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037/>
- Mukherjee, J., Lodh, B.K., Sharma, R., Mahata, N., Shah, M.P., Mandal, S., Ghanta, S. and Bhunia, B. (2023) Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. *Chemosphere*, 345: 140473. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140473/>
- Rajasulochana, P. and Preethy, V. (2016) Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water—A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, 2(4): 175-184.
- Raut-Jadhav, S., Saharan, V.K., Pinjari, D., Sonawane, S., Saini, D. and Pandit, A. (2013) Synergetic effect of combination of AOP's (hydrodynamic cavitation and H₂O₂) on the degradation of neonicotinoid class of insecticide. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 139-147. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.012/>
- Raut-Jadhav, S., Badve, M.P., Pinjari, D.V., Saini, D.R., Sonawane, S.H. and Pandit, A.B. (2016) Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and ozone). *Chemical Engineering Journal*, 295: 326-335. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.019/>
- [Rekhate](#), C.V., [Sen](#), S., [Pal](#), D. and [Prajapati](#), A. (2025) COD and color removal from real textile dyeing effluent using intensification of ozonation and Fenton (O₃/Fe²⁺/H₂O₂) processes: optimization

- Wang, J., Wang, X., Guo, P. and Yu, J. (2011) Degradation of reactive brilliant red K-2BP in aqueous solution using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(2): 494-500.
- Wang, W.L., Cai, Y.Z., Hu, H.Y., Chen, J., Wang, J., Xue, G. and Wu, Q-Y. (2019) Advanced treatment of bio-treated dyeing and finishing wastewater using ozone-biological activated carbon: A study on the synergistic effects. *Chemical Engineering Journal*, 359: 168-175. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.059/>
- Yan, B., Li, Q., Chen, X., Deng, H., Feng, W. and Lu, H. (2022) Application of O₃/PMS advanced oxidation technology in the treatment of organic pollutants in highly concentrated organic wastewater: A review. *Separations*, 9(12): 444-444.
- Yousefzadeh, Y., Izadkhah, V., [Sobhanardakani, S.](#), Lorestani, B. [and](#) Alavinia, S. (2024) UiO-66-NH₂/guanidine-functionalized chitosan: A new bio-based reusable bifunctional adsorbent for removal of Methylene Blue from aqueous media. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254(3): 127391.
- Zhang, H., Zhang, D. and Zhou, J. (2006) Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3): 106-111.
- Tizro, N., Moniri, E., Saeb, K., Ahmad Panahi, H. and Sobhanardakani, S. (2019) Preparation and application of grafted β -Cyclodextrin/thermo-sensitive polymer onto modified Fe₃O₄@SiO₂ nano-particles for fenitrothion elimination from aqueous solution. *Microchemical Journal*, 145: 59-67. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.09.005/>
- Tuncer, N. and Sönmez, G. (2023) Removal of COD and color from textile wastewater by the fenton and UV/H₂O₂ oxidation processes and optimization. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234: 70-70. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06095-0/>
- Ulatowski, K., Sobieszuk, P., Mróz, A. and Ciach, T. (2019) Stability of nanobubbles generated in water using porous membrane system. *Chemical Engineering and Processing: Process*, 136: 62-71. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.12.010/>
- Van Aken, P., Van Eyck, K., Degrève, J., Liers, S. and Luyten, J. (2013) COD and AOX removal and biodegradability assessment for fenton and O₃/UV oxidation processes: a case study from a graphical industry wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 35(1): 16-21.
- Wang, X.-J., Song, Y. and Mai, J.-S. (2008) Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3): 344-348.

Efficiency of Ozone Nanobubbles Advanced Oxidation Processes for Removal of Biochemical Oxygen Demand and Total Organic Carbon From Zar grain Refinery Wastewater

Saeed Malek Mohammadi¹, Soheil Sobhanardakani^{2*}, Ahmadreza Yari³, Bahareh Lorestani⁴, and Mehrdad Cheraghi⁴

- 1) Ph.D. Candidate, Department of the Environment, Ha.C., Islamic Azad University, Hamedan, Iran.
- 2) Professor, Department of the Environment, Ha.C., Islamic Azad University, Hamedan, Iran. Corresponding Author Email Address: s_sobhan@iau.ac.ir
- 3) Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.
- 4) Professor, Department of the Environment, Ha.C., Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

Date of Submission: 2025/07/21

Date of Acceptance: 2025/09/15

Abstract

Nowadays, increases in human activity at the level of home sectors, agricultural sectors, municipal sectors and industrial sectors resulting increase in the various contaminants in wastewater treatment facilities, which causes a discharge to receiving water bodies that does not meet safety and environmental criteria. Therefore, this study was conducted to evaluation of efficiency of ozone nanobubbles advanced oxidation processes (AOPs) for removal of biochemical oxygen demand (BOD₅) and total organic carbon (TOC) from Zar grain refinery wastewater. In so doing, at first, the optimal concentrations of three oxidizing agents including O₃, H₂O₂ and FeCl₃ were determined using response surface methodology (RSM) and then, 34 experiments were done through central composite design (CCD). In each experiment, wastewater samples of Zar grain refinery with different content of oxidizing agents were treated and then, BOD₅ and TOC values were determined as varying parameter. In the next step, mathematical models were designed to predict each of the response parameters as a function of the concentration of oxidizing agents by using Design Expert software, analysis of variance (ANOVA) and regression methods. Finally, the optimal values of oxidizing agents (i.e. O₃, H₂O₂ and FeCl₃) were calculated to achieve maximum wastewater treatment efficiency. Based on the results obtained, O₃ showed the greatest effect in reducing the BOD₅ and TOC values of wastewater, with an increase of 74.5 and 82%, respectively. Also, the highest efficiency of ozone nanobubbles advanced oxidation processes in removing of BOD₅ and TOC from wastewater at a dose of 10 mg/L of ozone nanobubbles was achieved. However, it was found that the H₂O₂ and FeCl₃ were also effective in the wastewater treatment through interactive and nonlinear effects. In general, it can be concluded that the AOPs process had high efficiency in removing of BOD₅ and TOC from the Zar Grain Refinery wastewater. In conclusion, investigating the efficiency of AOPs process in wastewater treatment of other industries and also optimizing the other operating parameters affecting the wastewater treatment, including reaction time and temperature, is recommended in future studies.

Keywords: Advanced oxidation, Biochemical oxygen demand, Industrial wastewater, Ozone, Total organic carbon.