## **Assessment of Greywater Treatment Efficiency Using of Surface Adsorption with** Iron oxide nanoparticles

**Abstract**

**Background:** In recent years, the management and treatment of greywater have become critical environmental challenges due to the presence of non-biodegradable pollutants that conventional wastewater treatment methods fail to fully remove. This study aims to evaluate the efficiency of a hybrid approach combining adsorption using iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) and advanced chemical oxidation with UV/H₂O₂ for greywater treatment.

**Methods:** Greywater samples were first treated with Fe₃O₄ nanoparticles under optimized conditions: pH=5, contact time of 40 minutes, and adsorbent dosage of 1.2 g/L. Subsequently, UV/H₂O₂ oxidation was applied to enhance removal efficiency.

**Results:** Adsorption alone achieved removal efficiencies of 57% for COD, 36% for BOD, 7.5% for TKN, and 60% for TP. Following UV/H₂O₂ oxidation, COD removal increased to over 93%, reducing residual COD to 12.1 mg/L. The process showed optimal performance at lower pH levels 4 to 5, while H₂O₂ concentrations up to 7 mM improved oxidation efficiency without significant enhancement beyond this level.

**Conclusion:** The integration of physical adsorption and advanced oxidation not only overcomes the limitations of conventional methods but also meets environmental discharge standards. With high efficiency and relatively low operational costs, this dual-stage method offers a sustainable solution for greywater management in urban and industrial settings.

**Keywords:** greywater, hydrogen peroxide, ultraviolet, treatment, oxidation, SBR

# مطالعه میزان تصفیه پذیری آب خاکستری با استفاده از جذب سطحی با نانوذرات آهن

سعید گواهی‌١، احسان دریکوند٢\*، صائب‌ خوشنواز٣، محسن‌ سلیمانی‌ بابرصاد٤، ایمان پارسه‌٥

١ - گروه مهندسی‌ آب، واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی‌، شوشتر، ایران. رایانامه: Saeid.Govahi@iau.ac.ir

٢ - نویسنده مسئول، گروه مهندسی‌ آب، مرکز تحقیقات علوم آب و محیط زیست واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی‌، شوشتر، ایران (نویسنده مسئول) رایانامه: Ehsan.Derikvand@iau.ac.ir

٣- گروه مهندسی آب، مرکز تحقیقات علوم آب و محیط زیست، واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی، شوشتر، ایران. رایانامه: Saeb.khoshnavaz@iau.ac.ir

٤- گروه مهندسی آب، مرکز تحقیقات علوم آب و محیط زیست، واحد شوشتر، دانشگاه آزاد اسلامی، شوشتر، ایران. رایانامه: ms.babarsad@iau.ac.ir

٥- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی بهبهان، بهبهان، ایران . رایانامه: iparseh65@behums.ac.ir

*چکیده*

**زمینه و هدف**: در سال‌های اخیر، مدیریت و تصفیه آب خاکستری به یکی از چالش‌های مهم محیط‌زیستی تبدیل شده است. وجود آلاینده‌های غیرقابل تجزیه بیولوژیکی در آب خاکستری، روش‌های متداول تصفیه را ناتوان از دستیابی به استانداردهای زیست‌محیطی می‌کند. هدف این مطالعه، ارزیابی کارایی تلفیق فرآیندهای جذب سطحی با نانوذرات Fe₃O₄ و اکسیداسیون UV/H₂O₂ در حذف آلاینده‌های آب خاکستری است.

**مواد و روش‌**ها: در این مطالعه، نمونه آب خاکستری ابتدا تحت فرآیند جذب سطحی با نانوذرات Fe₃O₄ در شرایط بهینه شامل pH=5، زمان تماس 40 دقیقه و غلظت 2/1 گرم بر لیتر قرار گرفت. پس از آن، مرحله اکسیداسیون UV/H₂O₂ جهت افزایش راندمان حذف آلاینده‌های مقاوم اعمال شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که فرآیند جذب سطحی به تنهایی قادر به حذف 57٪ COD، 36٪ BOD، 7.5٪ TKN و 60٪ TP است. با اضافه کردن اکسیداسیون شیمیایی، راندمان حذف COD به بیش از 90٪ افزایش یافت. تغییرات pH تنها تأثیر جزئی بر حذف فسفات و نیترات داشت، اما pH در محدوده 4 تا 5، عملکرد بهتری در حذف COD مشاهده شد. افزایش غلظت H₂O₂ تا 7 میلی مولار راندمان اکسیداسیون را بهبود بخشید، اما مقادیر بالاتر اثر محسوسی نداشتند.

**نتیجه‌گیری:** تلفیق فرآیندهای جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند محدودیت‌های روش‌های مرسوم را در تصفیه آب خاکستری برطرف کند. این رویکرد نوآورانه با کارایی بالا و هزینه‌های عملیاتی مناسب، می‌تواند الگویی پایدار برای مدیریت آب خاکستری در شرایط شهری و صنعتی مطرح شود.

*کلید واژه ها: آب اکسیژنه، اکسیداسیون، بیولوژیکی، تصفیه، خاکستری، فرابنفش*

1. *مقدمه*

در سال‌های اخیر، مدیریت و تصفیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به چالشی جدی در حفظ منابع آب تبدیل شده است. آب خاکستری (Greywater) که از فعالیت‌های روزمره مانند شست‌وشو، دوش گرفتن و آشپزخانه ناشی می‌شود، یکی از منابع قابل بازیافت آب است که به دلیل حضور آلاینده‌های غیرقابل تجزیه بیولوژیکی، نیازمند روش‌های پیشرفته تصفیه است. این نوع فاضلاب معمولاً دارای مواد آلی پیچیده، فسفات، نیترات و در برخی موارد فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم و جیوه است. این آلاینده‌ها نه تنها می‌توانند خطرات بهداشتی جدی برای انسان‌ها ایجاد کنند (مانند اختلال در عملکرد کبدی، کلیوی و سیستم عصبی)، بلکه در زنجیره غذایی تجمع می‌یابند و باعث یوتروفیکاسیون آب‌های سطحی می‌شوند. 1و2

پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوتکنولوژی، استفاده از نانوذرات با خواص جذب سطحی بالا را برای تصفیه فاضلاب‌های پیچیده تسهیل کرده است. نانوذرات اکسید آهن (Fe₃O₄) به دلیل سطح ویژه بالا، قابلیت بازیابی مغناطیسی و پایداری شیمیایی، در حذف آلاینده‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، مطالعات قبلی نشان داده‌اند که روش‌های جذب سطحی به تنهایی قادر به دستیابی به استانداردهای دفع فاضلاب نیستند، زیرا نمی‌توانند آلاینده‌های مقاوم را کاملاً جذب کنند. برای مثال، مطالعه Gharloghi و همکاران (2016) نشان داد که استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ در تصفیه فاضلاب شهری فقط 50٪ از COD را حذف می‌کند، در حالی که تلفیق این روش با اکسیداسیون شیمیایی مانند UV/H₂O₂ می‌تواند راندمان حذف را به بیش از 90٪ افزایش دهد. 3 و 4

در مقایسه با مطالعات قبلی، پژوهش حاضر به تکمیل چرخه تصفیه می‌پردازد: ابتدا آب خاکستری از فرآیند بیولوژیکی SBR عبور داده می‌شود، سپس تحت تیمار با نانوذرات Fe₃O₄ در شرایط بهینه قرار می‌گیرد، و در نهایت از اکسیداسیون UV/H₂O₂ برای حذف کامل آلاینده‌های باقی‌مانده استفاده می‌شود. این رویکرد دوگانه نه تنها کارایی حذف را افزایش می‌دهد، بلکه هزینه‌های عملیاتی را نیز کاهش می‌دهد . 5و2

آب خاکستری به دلیل تنوع و مقاومت آلاینده‌های آن مانند مواد آلی پیچیده، فسفات، نیترات و فلزات سنگین، چالش‌های منحصر به‌ فردی را برای تصفیه ایجاد می‌کند. آب خاکستری حاوی ترکیبات آلی متنوعی است که روش‌های بیولوژیکی مرسوم نمی‌توانند آنها را تجزیه کنند.6 بسیاری از آلاینده‌های آب خاکستری (مانند فلزات سنگین) در برابر روش‌های متداول تصفیه مقاوم هستند و نیازمند فناوری‌های پیشرفته‌ترند.7 فرآیندهای مرسوم تصفیه گاهی از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیستند و نیازمند بهینه‌سازی هستند.8

روش‌های متداول تصفیه آب خاکستری شامل فرآیندهای بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی است. فرآیندهای بیولوژیکی مانند SBR (Sequencing Batch Reactor) قادر به حذف مواد آلی و مواد غذایی هستند، اما در برابر آلاینده‌های مقاوم ناکارآمدند. فرآیندهای شیمیایی مانند اکسیداسیون شیمیایی UV/H₂O₂ می‌توانند آلاینده‌های مقاوم را تجزیه کنند، اما هزینه بالایی دارند. فرآیندهای فیزیکی مانند جذب سطحی با نانوذرات Fe₃O₄ کارایی خوبی در حذف فلزات سنگین دارند، اما نمی‌توانند تمام آلاینده‌ها را از بین ببرند.9 و 2 با این حال، مطالعات قبلی نشان داده‌اند که تلفیق روش‌های جذب سطحی و اکسیداسیون شیمیایی می‌تواند محدودیت‌های فرآیندهای مرسوم را برطرف کند. به عنوان مثال، مطالعه Zazouli و همکاران (2014) نشان داد که استفاده از نانوذرات Fe₃O₄ در تلفیق با UV/H₂O₂ می‌تواند COD را تا 95٪ حذف کند.10

تحقیق حاضر دو نوآوری اصلی دارد: ابتدا آب خاکستری از فرآیند SBR عبور داده شده، سپس تحت تیمار با نانوذرات Fe₃O₄ قرار می‌گیرد، و در نهایت از اکسیداسیون UV/H₂O₂ برای حذف کامل آلاینده‌های باقی‌مانده استفاده می‌شود. این رویکرد دوگانه باعث افزایش راندمان حذف COD به بیش از 90٪ می‌شود. 4در این پژوهش، شرایط بهینه مانند pH، زمان تماس و غلظت نانوذره برای حذف ماکزیمم آلاینده‌ها تعیین شده است. به عنوان مثال، نتایج نشان دادند که در pH برابر 5 و غلظت 2/1 گرم بر لیتر نانوذرهFe₃O₄ ، راندمان حذف COD به 57٪ و بعد از اکسیداسیون به 90٪ افزایش می‌یابد. 3 در نهایت، اهداف اصلی این پژوهش شامل بهینه‌سازی پارامترهای تصفیه برای حذف ماکزیمم آلاینده‌ها، ارزیابی تأثیر تلفیق جذب سطحی و اکسیداسیون UV/H₂O₂، تحلیل مقایسه‌ای نتایج با مطالعات مشابه و ارائه یک مدل قابل اجرا برای مدیریت پایدار آب خاکستری در شرایط شهری است.

1. *مواد و روشها*

***1-2- شناسایی و تهیه نانوذرات اکسید آهن***

نانوذرات آهن (Fe₃O₄) خریداری شده از شرکت Finenano دارای شكل کروی، سطح ویژه بالا، اندازه ذرات نانویی (10–40 نانومتر)، خلوص بالا (بالای ۹۸٪) و مقاومت حرارتی بالا (نقطه ذوب ۵۹۷ درجه سانتیگراد) هستند. خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه VSM (Vibrating Sample Magnetometer) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات دارای خاصیت فرومغناطیس ضعیف هستند و قابلیت جداسازی مغناطیسی بعد از فرآیند جذب را دارند، که این یک مزیت مهم عملی در کاربردهای تصفیه فاضلاب است. نقطه صفر بار سطحی (pH at point of zero charge) نانوذرات با روش تیتراسیون پتانسیومتری تعیین شد. مقدار pHPZC نانوذرات Fe₃O₄ حدود 5/6 به دست آمد، که نشان‌دهنده تمایل بالای این جاذب به جذب آلاینده‌های منفی در pH کمتر از این مقدار است.

با توجه به اینکه خصوصیات آب خاکستری در زمانهای مختلف از نظر اندازه و کیفیت تغییر می کند آب خاکستری با توجه به اجزاء تشکیل دهنده آن در پسابهای خانگی در آزمایشگاه ساخته شد و جهت مطالعه استفاده گردید تا بتوان خصوصیات آن را ثابت نگه داشت و راندمان سیستم تصفیه را دقیقتر مورد سنجش قرار داد. اجزاء تشکیل دهنده آب خاکستری آزمایشگاهی در جدول 1 و 2 ذکر شده است. آب خاکستری که مورد جذب سطحی و اکسیداسیون قرار می گیرد قبلا در سیستم بیولوژیکی SBR مورد تصفیه قرار گرفته است و به دلیل عدم تصفیه کامل در این مطالعه جهت حذف بیشتر از جذب سطحی با ذرات نانو آهن و اکسیداسیون شیمیایی استفاده می کنیم. پارامترهای COD، BOD، TP و TKN پارامترهای کیفی مورد بررسی می باشند. اندازه گیری ها طبق دستورالعمل بیست و چهارمین چاپ کتاب استاندارد متد در بخشهای 5220 A، 5210 A، 4500 P، 4500 NE انجام شده است. ذرات آهن با ایجاد میدان مغناطیسی قوی همانطور که در شکل 1 آمده است جدا می شوند. ﺑــﻪ ﻣﻨﻈــﻮر خارج کردن جاذب از آﻫﻨﺮﺑﺎ و گوس‌متر ﺑــﺎ تنظیم و کالیبره کردن میدان مغناطیسی در حد 3/1 ﺗﺴــﻼ اﺳــﺘﻔﺎده گردید. پس از جذب، نانوذرات با استفاده از یک میدان مغناطیسی جدا شدند و چندین بار با آب مقطر و الکل شستشو داده شدند تا ناخالصی‌ها و یون‌های اضافی حذف شوند. سپس نمونه‌ها در دمای 60 درجه به مدت 12 ساعت خشک شدند.

***2-2- تهیه آب خاکستری***

در این مطالعه، آب خاکستری سنتزی مطابق جدول 1 با استفاده از مواد شیمیایی مختلفی شامل پودر لباسشویی (mg/L 200) به‌عنوان سورفاکتانت‌های روغنی شبیه‌سازی‌کننده مواد شوینده، عصاره گوشت (mg/L 600) به‌عنوان منبع مواد آلی پیچیده و کربوهیدراتی، آرد کیک (mg/L 15) به‌عنوان منبع نیتروژنی مشابه اوره، صابون بدن (mg/L 4) به‌عنوان سورفاکتانت محلول در فعالیت‌های شخصی، و روغن (mg/L 01/0) به‌عنوان ترکیب آلی مقاوم موجود در بقایای غذی تهیه شده است. این مواد به‌گونه‌ای انتخاب شده‌اند که تنوع آلاینده‌های موجود در آب خاکستری واقعی را به خوبی شبیه‌سازی کنند و شرایط چالش‌برانگیز برای ارزیابی عملکرد فرآیند تصفیه تلفیقی نانوذرات Fe₃O₄ و اکسیداسیون UV/H₂O₂ فراهم شود. همچنین، استفاده از مواد شیمیایی خالص اجازه کنترل دقیق شرایط آزمایش و دستیابی به نتایج قابل تکرار را فراهم می‌کند. غلظت این مواد بر اساس مطالعات قبلی و متوسط مقادیر گزارش‌شده تعیین شد. هدف از این رویکرد، شبیه‌سازی شرایط واقعی بدون تغییرات ذاتی آب‌های واقعی بود تا نتایج قابل تکرار و قابل مقایسه‌ای به دست آید. مشخصات شیمیایی آب سنتز شده نشان داد که دارای COD=170 mg/L، BOD=40 mg/L، TKN=3.9 mg/L و TP=0.4 mg/L بوده که در محدوده استانداردهای آب خاکستری شهری قرار دارد.

جدول 1- ترکیبات آب خاکستری آزمایشگاهی ورودی به جذب سطحی

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| مقدار | واحد در 60 لیتر آب | ترکیب |
| 200 | mg | پودر لباسشویی |
| 600 | mg | عصاره گوشت |
| 15 | mg | آرد کیک |
| 4 | mg | صابون بدن |
| 01/0 | mg | روغن |

جدول 2- خصوصیات آب خاکستری آزمایشگاهی ورودی به جذب سطحی

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| مقدار | واحد | ترکیب |
| 40 | Mg/l | BOD5 |
| 170 | Mg/l | COD |
| 9/3 | Mg/l | TKN |
| 4/0 | Mg/l | TP |

با توجه به ترکیبات آلی غیر قابل تجزیه بالای این نوع از آب خاکستری و عدم توانایی تصفیه بیولوژیکی، جهت رسیدن به استاندارد تخلیه فاضلاب از فرایند جذب سطحی استفاده گردید. در فاضلاب به دلیل سطح تماس بالای ذرات ریز و جذب بالای آلاینده ها توسط انها با توجه به نوع آلاینده می توان از مواد نانو جهت تصفیه تکمیلی استفاده نمود. جاذب هایی که جهت حذف آلودگی می توان استفاده کرد شامل نانو ذرات کربن و غشاهای نانو، نانوفتوکاتالیست‌ها و نانوذرات آهن می گردند. نانوذرات آهن به دلیل جداسازی آسان و قدرت جذب بالای مواد آلی برای حذف ترکیبات آلی در این پژوهش استفاده شده است پارامترهای تاثیرگذار pH، زمان تماس، دوز جاذب در راندمان حذف ترکیبات COD،BOD، NO3 و PO4 مورد بررسی قرار گرفتند. جهت مطالعه هر پارامتر، بقیه پارامترها ثابت قرار داده می‌شود و فقط پارامتر مورد مطالعه در چند ارلن تغییر داده میشود. انتخاب محدوده زمان 5 تا120دقیقه به بررسی سرعت واکنش و زمان لازم برای دستیابی به تعادل جذب کمک می‌کند و امکان مقایسه با سایر مطالعات را فراهم می‌آورد. 2 قبل از هر آزمایش مواد معلق آب توسط صافی 45/0 میکرومتری گرفته می شود. جهت حذف مزاحمت آهن در اندازه گیری COD، pH نمونه را تا مقدار 10 بالا میبریم تا آهن به صورت هیدروکسید آهن در آمده و به کمک فیلتراسیون از آب خارج گردد. 7

|  |
| --- |
| Generated image |
| **شکل1**- روش جداسازی آهن و آنالیز نمونه ها |

جاذب مورد استفاده از نانوذرات اکسید آهن با فرمول Fe3O4 میباشد که اندازه ذرات آن 10، 40 و 100 نانومتر می باشد. جهت هم زدن نمونه ها از همزن با قدرت 120 دور در دقیقه استفاده گردید. مطابق شکل 1 پس از تصفیه با استفاده از آهنربا نانوذرات آهن و ترکیبات جذب شده را از آب جدا می کنیم. آهنربای نئودیمیومی دیسکی شکل با قطر 2 سانتی‌متر، ضخامت 1 سانتی‌متر، با چگالی شار 4800 گوس و پوشش نیکلی استفاده گردید و در مدت 3 تا 5 دقیقه در کف ظرف نانوذرات را جذب نمود. دمای محیط بین 20 و 30 درجه سانتی گراد اندازه گیری شده است حجم هر نمونه مورد آزمایش 250 میلی لیتر انتخاب و برای افزایش و کاهش pH از اسید سولفوریک 1/0 نرمال و سود سوز آور 1/0 نرمال استفاده گردید. پس از یافتن زمان ایده‌آل جذب، تاثیر pH بر این فرآیند با انجام آزمایش‌هایی در محدوده pH بین 3 تا 10 و با استفاده از 5/0 گرم بر لیتر نانوذرات اکسید آهن بررسی شد. نقطه صفر بار (pHPZC) نانوذرات Fe₃O₄ در حدود 5/6 گزارش شده است. درpH کمتر از 5/6 سطح جاذب دارای بار مثبت است و جذب یون‌های منفی مثل PO₄³⁻ و NO₃⁻ افزایش می‌یابد. 11 و 4 پس از یافتن زمان تماس و pH ایده‌آل، تاثیر مقدار جاذب نانوذرات اکسید آهن Fe3O4 بر فرآیند جذب بررسی شد. بدین منظور، مقادیر مختلف جاذب از 1/0 تا 5 گرم در لیتر به ارلن‌های حاوی 250 میلی‌لیتر نمونه فاضلاب اضافه گردید. افزایش بیش از حد دوز ممکن است منجر به لخته‌شدگی نانوذرات و کاهش مؤثر سطح جذب شود. 12 لذا دوزهای بالا در این مطالعه در نظر گرفته نشد. در هر مرحله، غلظت بهینه جاذب با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، تعیین شد .لامپ UV در این پژوهش طول موجی در محدوده ۱۰۰ تا ۲۸۰ نانومتر فراهم می کند. طول موج 240 نانومتر به دلیل توانایی بالا در شکستن پیوندهای شیمیایی آلاینده‌های آلی و همچنین اثر میکروب‌کشی، در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مانند UV/H₂O₂ کاربرد گسترده‌ای دارد. دو لامپ UV با توان 15 وات در سقف یک جعبه شیشه ای به ابعاد 8\*2\*15 که با فویل آلومینیومی پوشیده شده به گونه ای که با آب تماس نداشته باشد جهت پرتوافکنی قرار گرفته است. فاصله لامپها از آب 5 سانتی متر می باشد. دمای محیط بین 25 تا 35 درجه متغیر بوده است.

**3- یافته ها**

**1-3- تاثیر اندازه ذرات اکسید آهن در حذف COD فاضلاب خاکستری**

در ابتدا لازم است اندازه ذرات اکسید آهن بهینه گردد سپس پارامترهای دیگر را مورد بررسی قرار دهیم. نمونه آب خاکستری با مقدار COD برابر 170 میلی گرم بر لیتر به ترتیب در معرض ذرات اکسید آهن با اندازه های 100، 40، و 10 نانومتر در زمان ماند مطابق نمودار شکل 2، درجه اسیدی، و مقدار دوز یکسان از جاذب با درصد حذف ترکیبات آلی 42، 57 و 61 درصد مواجه گردید. ذرات کوچکتر به دلیل انرژی سطحی بالاتر، تمایل بیشتری به تجمع دارند. نانوذرات کوچکتر معمولاً انتقال جرم بهتری دارند و می‌توانند آلاینده‌ها را سریع‌تر جذب کنند. نانوذرات 10 نانومتر بیشترین کارایی جذب COD را نشان می‌دهند، اما به دلیل تجمع و ناپایداری در شرایط واقعی نیاز به کنترل بیشتر دارند. به همین دلیل از ذرات 40 نانومتر برای ادامه تحقیق استفاده نمودیم.

|  |
| --- |
|  |
| شکل2- تاثیر اندازه ذرات اکسید آهن در فرایند جذب COD |

**2-****3- تاثیر زمان تماس بر حذف آلاینده های آب خاکستری با نانو ذرات آهن**

شکل 3 و 4 نشان می‌دهد که زمان تماس چگونه بر حذف آلاینده‌های آب خاکستری با استفاده از نانوذرات آهن تأثیر می‌گذارد. با افزایش زمان تماس، تغییرات قابل توجهی در مقادیر تقاضای شیمیایی اکسیژن، تقاضای بیوشیمیایی اکسیژن ، نیترات و فسفات مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، در زمان تماس 5 دقیقه، مقدار COD برابر 22 میلی‌گرم در گرم نانوذره بوده و 18 درصد حذف شده است. اما با افزایش زمان تماس به 20 دقیقه، مقدار COD به 50 میلی‌گرم در گرم نانوذره رسیده و درصد حذف آن به 41 درصد افزایش یافته است. اما پس از زمان تماس 20 دقیقه، تغییر قابل توجهی در حذف COD مشاهده نمی‌شود و مقدار COD در زمان‌های 40، 50 و 60 دقیقه تقریباً ثابت می‌ماند (حدود 69 میلی‌گرم در گرم و 57 درصد حذف). این الگوی افزایشی در BOD نیز مشاهده می‌شود. به عنوان مثال، مقدار BOD در زمان 5 دقیقه 7/5 میلی‌گرم در گرم نانوذره بوده و 20 درصد حذف شده است. اما با افزایش زمان تماس به 60 دقیقه، مقدار BOD به 4/9 میلی‌گرم در گرم نانوذره رسیده و 33 درصد حذف شده است. اما پس از زمان تماس 30 دقیقه (3/9 میلی‌گرم در گرم و 5/32 درصد حذف)، تغییر قابل توجهی در حذف BOD مشاهده نمی‌شود. مقدار TKN در زمان 5 دقیقه 1/0 میلی‌گرم در گرم نانوذره بوده و 3 درصد حذف شده است. اما با افزایش زمان تماس به 60 دقیقه، مقدار TKN به 2/0 میلی‌گرم در گرم نانوذره رسیده و 2/7 درصد حذف شده است. همچنین، مقدار TP از 06/0 میلی‌گرم در گرم نانوذره با 20 درصد حذف در 5 دقیقه به 15/0 میلی‌گرم در گرم نانوذره با 52 درصد حذف در 60 دقیقه افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، نانوذرات آهن به طور مؤثری در حذف آلاینده‌های آب خاکستری عمل می‌کنند. اما پس از زمان تماس 40 دقیقه، تغییر قابل توجهی در راندمان حذف آلاینده‌ها مشاهده نمی‌شود و به نظر می‌رسد که به یک مقدار ثابت می‌رسد. به طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات آهن به عنوان یک روش مؤثر در تصفیه آب خاکستری عمل می‌کنند، اما افزایش زمان تماس بیش از 40 دقیقه تأثیر قابل توجهی بر راندمان حذف ندارد.

|  |
| --- |
|  |
| **شکل3-** میزان جذب بر اساس میلی گرم آلاینده بر هر گرم نانوذرات آهن |

|  |
| --- |
|  |
| **شکل4-** درصد حذف آلاینده های مختلف در اثر استفاده از نانو ذرات آهن |

**3-3- تاثیر pH بر حذف آلاینده های آب خاکستری با نانو ذرات آهن**

شکل 5 و 6 نشان می‌دهند که چگونه pH بر تخلیه آلاینده‌های آب خاکستری با استفاده از نانوذرات آهن تأثیر می‌گذارد. به عنوان مثال، در pH برابر 3، مقدار مصرف اکسیژن شیمیایی برابر 6/65 میلی‌گرم در گرم نانوذرات آهن بوده و 54% از آن حذف شده است. همچنین، مقدار مصرف اکسیژن زیستی برابر 10 میلی‌گرم در گرم نانوذرات آهن بوده و 35% از آن حذف شده است. با افزایش pH به 4 و 5، مقادیر COD و BOD افزایش می‌یابند و به ترتیب به 66/8 میلی‌گرم در گرم (55% حذف) و 2/69 میلی‌گرم در گرم (57% حذف) برای COD و 2/10 میلی‌گرم در گرم (35% حذف) و 6/10 میلی‌گرم در گرم (37% حذف) برای BOD می‌رسند. در pH برابر 7، مقدار COD کاهش می‌یابد و به 46 میلی‌گرم در گرم (38% حذف) و مقدار BOD به 4/10 میلی‌گرم در گرم (4/36% حذف) می‌رسد. مقدار NO3 در pHهای مختلف تقریباً ثابت می‌ماند و حدودا 2/0 میلی‌گرم در گرم است و درصد حذف آن نیز تقریباً تغییر چندانی نمی‌کند. در مورد PO4، مقدار حذف در pH برابر 3 برابر 1/0 میلی‌گرم در گرم (36% حذف) بوده و با افزایش pH به 7 به 11/0 میلی‌گرم در گرم (39% حذف) می‌رسد. به طور کلی، نتایج نشان می‌دهند که pH بهینه برای حذف COD و BOD در محدوده 4 و 5 است، زیرا در این pHها درصد حذف بیشتری دارند. اما برای NO3 و PO4، تغییرات pH تأثیر زیادی بر میزان حذف ندارند و تقریباً ثابت باقی می‌مانند. همچنین، شکل 6 نشان می‌دهد که تغییرات pH در حذف BOD، فسفات و نیترات تأثیر کمتری دارد، اما در حذف COD در pHهای پایین، عملکرد بهتری دارد.

|  |
| --- |
|  |
| **شکل5-** تاثیر pH بر مقدار جذب آلاینده با Fe3O4 |
|  |
| **شکل 6-** تاثیر pH بر راندمان حذف آلاینده با Fe3O4 |

**4-3- دوز بهینه Fe3O4 جهت حذف آلاینده های آلی و معدنی آب خاکستری**

شکل 7 و 8 شان می دهد که چگونه افزودن مقادیر مختلفی از Fe3O4 به آب خاکستری می‌تواند به حذف آلاینده‌های آلی و معدنی کمک کند. با افزایش مقدار Fe3O4 از 1/0 تا g/l 5/1 ، تغییرات قابل توجهی در مقادیر COD، BOD، NO3 و PO4 مشاهده می‌شود. برای مثال، در مقدار g/l 1/0 از Fe3O4، میزان COD برابر با mg/g 323 با 19% حذف شده و میزان BOD برابر با mg/g 24 با 6% حذف شده است. ولی با افزایش مقدار به g/l55/0، میزان COD بهmg/g 4/135 با 43% حذف و میزان BOD بهmg/g 1/17 با 1/23% حذف می‌شود. در مقدار بهینه g/l 2/1 ، میزان COD به mg/g 16/82 با 58% حذف و میزان BOD به 12 mg/g با 36% حذف می‌رسد. همچنین، میزان NO3 در مقدار g/l 1/0 برابر با mg/g 273/0 با 6% حذف می‌شود و با افزایش مقدار به g/l 2/1 ، میزان حذف به mg/g 24/0 با 12% حذف می‌رسد. همچنین، میزان PO4 در مقدار g/l 1/0 برابر با mg/g 7/0 با 32% حذف می‌شود و با افزایش مقدار به g/l 2/ 1، میزان حذف به mg/g 2/0 با 60% حذف می‌شود. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش مقدار Fe3O4 تا مقدار بهینه g/l 2/1 کارایی حذف آلاینده‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در این مقدار بیشترین درصد حذف برای COD و PO4 مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، Fe3O4 به عنوان یک ماده مؤثر در تصفیه آب خاکستری عمل می‌کند و با افزایش مقدار به حد بهینه، کارایی حذف آلاینده‌ها به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. در فرآیند UV/H₂O₂، غلظت بالای Fe₃O₄ می‌تواند نور UV را جذب یا پراکنده کند و مانع از تولید رادیکال‌های فعال اکسیژن (OH) شود. این امر باعث کاهش راندمان اکسیداسیون آلاینده‌ها می‌شود. Lakshmanan و همکاران (2014) گزارش کردند که افزایش بیش از حد دوز جاذب می‌تواند واکنش‌های جانبی را در محیط آبی تحریک کند و به جای بهبود، باعث کاهش کارایی شود.

|  |
| --- |
|  |
| **شکل 7-** تاثیر افزایش نانو ذرات اکسید آهن در ظرفیت حذف آلاینده های آلی و معدنی |

|  |
| --- |
|  |
| شکل8- تاثیر افزایش نانو ذرات اکسید آهن در راندمان حذف آلاینده های آلی و معدنی |

**5-3. تاثیر استفاده از اکسیداسیون شیمیایی UV/ H2O2 بعد از جذب سطحی نانو ذرات آهن بر حذف ترکیبات آلی**

در مرحله قبل در pH برابر 5 با اضافه کردن 2/1 گرم بر لیترنانوذرات Fe3O4 میزان 58 درصد از COD حذف گردید و آب خاکستری با COD برابر mg/l 4/71 بدست آمد. جهت افزایش راندمان حذف ترکیبات آلی بعد از جذب سطحی از اکسیداسیون شیمیایی UV/H2O2 استفاده گردید. با افزودن mM H2O21 و تابش دو ساعت UV میزان 21 درصد از COD باقیمانده حذف گردید. با افزایش غلظت H2O2 تا mM 7 میزان حذف به 83% با زمان تابش فرابنفش یک ساعت مشاهده گردید. میزان COD باقیمانده برابر mg/l 1/12 و راندمان کل جذب سطحی و اکسیداسیون شیمیایی UV/ H2O2 برابر 93% بدست آمد. همانگونه که در شکل 8 مشخص شده است زمان تابش بیشتر از یک ساعت تاثیری در میزان حذف ترکیبات آلی ندارد. راندمان حذف COD در مقادیر 1، 5، 7، 9 میلی مولار H2O2 به ترتیب 6/25، 8/63، 6/82 و 8/84 درصد حاصل گردید. میزان تغییرات راندمان حذف در مقادیر بیشتر از 7 مولار ناچیز مشاهده گردید به طوریکه دو نمودار 7 و 9 مولار تقریبا بر هم منطبق می باشد. نمودار شکل 9 نشان می دهد که در صورتیکه فرایند جذب سطحی با آهن حذف گردد در مدت زمان یک ساعت و pH برابر 3 راندمان حذف COD، 56 درصد کاهش می یابد و به 37 درصد می رسد.

|  |
| --- |
|  |
| **شکل10.** تاثیر مقدار H2O2 و زمان تابش UV بر حذف COD آبهای خاکستری |

**4- بحث**

یافته‌های این مطالعه نشان دادند که ترکیب فرآیند جذب سطحی با نانوذرات Fe₃O₄ و اکسیداسیون UV/H₂O₂ روشی مؤثر برای حذف آلاینده‌های آب خاکستری COD، BOD، TKN، TP است. در مرحله جذب سطحی، استفاده از g/L 2/1 نانوذرات Fe₃O₄ در pHبرابر 5 و زمان تماس 40 دقیقه منجر به حذف 58٪ COD، 36٪ BOD، 7.5٪ TKN و 60٪ TP شد. با افزودن H₂O₂ با غلظت mM 7 و تابش UV به مدت 1 ساعت، راندمان حذف COD به 93٪ افزایش یافت. COD باقی‌مانده برابر mg/L 1/12 مشاهده شد که این مقدار بالای حذف نشان‌دهنده اهمیت تلفیق روش‌های فیزیکی و شیمیایی در غلبه بر آلاینده‌های مقاوم است. این یافته با مطالعات قبلی 3 و 11 و 13هم‌خوانی دارد که تأکید کردند بدون تلفیق روش‌ها، دستیابی به استانداردهای محیط‌زیستی غیرممکن است راندمان حذف در pH برابر 5 به دلیل نقطه صفر بار(pHPZC) با pH برابر 5/6 در نانوذرات اکسید آهن افزایش یافت، زیرا در این محدوده، سطح جاذب دارای بار مثبت بوده و با آلاینده‌های منفی (مانند مواد آلی و فسفات) واکنش الکترواستاتیک ایجاد می‌کند. این مکانیسم با مطالعات 4 و 11 مطابقت دارد که نقش pHPZC در تعیین ظرفیت جذب یون‌های منفی را تأکید کردند. با این حال در pH بزرگتر از 7، کاهش جذب نیترات (NO₃⁻) به دلیل افزایش بار منفی سطح جاذب و رقابت OH⁻ با NO₃⁻ تأیید شد، که با مطالعات Zazouli و Lu هم‌خوانی دارد، زیرا جذب فیزیکی نیترات با Fe₃O₄ ناکارآمد است. 10 و 14

در مورد دوز بهینه جاذب، افزایش غلظت Fe₃O₄ تا g/l 2/1 راندمان حذف آلاینده‌ها را بهبود بخشید، اما غلظت‌های بالاتر از این مقدار باعث لخته‌شدگی ذرات و کاهش سطح ویژه موثر شد. این موضوع با مطالعه Lakshmanan در سال 2014 هم‌خوانی دارد که نشان داد افزایش دوز جاذب ممکن است منجر به اشباع سایت‌های جذب و واکنش‌های جانبی با رادیکال‌های فعال شود.11 علاوه بر این، در دوزهای بالا، پراکندگی نور UV توسط نانوذرات Fe₃O₄ می‌تواند راندمان اکسیداسیون را کاهش دهد، که با مطالعه Hatt سال 2007 در مورد محدودیت‌های فرآیندهای AOPs مطابقت دارد.15

در مرحله اکسیداسیون، افزایش غلظت H₂O₂ از 1 mM به 7 mM و کاهش زمان تابش به 1 ساعت، راندمان حذف COD را از 6/25%به 6/82% افزایش داد. با این حال، غلظت‌های H₂O₂بالاتر از mM 7 تأثیر چشمگیری نداشتند، که ممکن است به دلیل واکنش‌های غیرفعال‌کننده رادیکال‌های OH با H₂O₂ اضافی باشد. این پدیده در مطالعات Xu در سال 2012و Rahmani در سال 2011 گزارش شده است. 2 و 16 همچنین، نتایج نشان دادند که زمان تابش بیش از 1 ساعت تأثیر معناداری در افزایش حذف نداشت، زیرا رادیکال‌های فعال مصرف شده و واکنش‌های جانبی افزایش یافت. مقایسه با مطالعات مشابه نشان داد که رویکرد دوگانه جذب سطحی و اکسیداسیون شیمیایی در این مطالعه راندمان حذف COD را از 57٪ (فقط جذب سطحی) به 93٪ افزایش داد. این تفاوت با مطالعه Gharloghi و همکاران در سال 2016 که تنها 50٪ COD را با Fe₃O₄ حذف کردند، تفاوت روشنی دارد، که نوآوری تحقیق حاضر را در استفاده از فرآیند تلفیقی برجسته می‌کند. همچنین، در مقایسه با مطالعه لاشمانا، که 50 درصد ازTOC را با Fe₃O₄ اصلاح شده با پلیمر حذف کردند11، تلفیق با UV/H₂O₂ در این پژوهش راندمان را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید. این نتایج با مطالعات کنسولتانت هم‌خوانی دارد که تأکید کردند بدون تکنیک‌های تکمیلی، دستیابی به استانداردهای دفع فاضلاب غیرممکن است.13

در نهایت، نانوذرات Fe₃O₄ با سطح ویژه m²/g 40–60 را به جاذبی کارآمد در مقایسه با روش‌های مرسوم تبدیل کرده است. با این حال، محدودیت‌هایی مانند وابستگی شدید به pH، عدم حذف نیترات و کاهش راندمان در غلظت‌های بالای H₂O₂ نیازمند بهینه‌سازی بیشتر هستند. این یافته‌ها با مطالعات رحمانی و کنسولتانت سازگار است که تأکید کردند مدیریت دقیق پارامترهای عملیاتی ضروری است. 13 و 16

**5- نتیجه‌گیری**

این مطالعه نشان داد که رویکرد دوگانه جذب سطحی با Fe₃O₄ و اکسیداسیون UV/H₂O₂ می‌تواند راندمان حذف آلاینده‌های آب خاکستری را به‌طور قابل توجهی افزایش دهد. در شرایط بهینه شامل pH برابر 5، زمان تماس 40 دقیقه و دوز g/L 2/1، راندمان حذف COD، BOD، TKN و TP به‌ترتیب 58٪، 36٪، 7.5٪ و 60٪ بود. با تلفیق فرآیند اکسیداسیون، راندمان حذف COD به 93٪ رسید، که این بهبود چشمگیر به تولید رادیکال‌های فعال در واکنش UV/H₂O₂ و تجزیه مواد آلی غیرقابل تجزیه بستگی دارد. این نوآوری در مقایسه با مطالعات قبلی که فقط از روش‌های تکی جذب سطحی استفاده کردند، محدودیت‌های روش‌های مرسوم را برطرف کرده و استانداردهای محیط‌زیستی را فراهم می‌کند. 11 و 3 با این حال، چالش‌هایی مانند عدم حذف نیترات، وابستگی شدید به pH و کاهش راندمان در غلظت‌های بالای H₂O₂ وجود دارد. این محدودیت‌ها نیازمند اصلاح سطح جاذب (مانند پوشش با کیتوزان یا پلیمرهای مغناطیسی) و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای کاربردهای صنعتی هستند. همچنین، قابلیت بازیابی نانوذرات Fe₃O₄ و کاهش هزینه‌های عملیاتی، این روش را به روشی پایدار و اقتصادی در مقیاس شهری تبدیل کرده است. این مطالعه پیشنهاد می‌کند که تلفیق روش‌های جذب سطحی و اکسیداسیون پیشرفته با مدیریت دقیق پارامترها مانند pH، غلظت H₂O₂ و زمان تابش می‌تواند به عنوان الگویی برای مدیریت آب خاکستری در مناطق شهری مطرح شود. تحقیقات آینده باید بر گسترش مقیاس فرآیند، بهینه‌سازی اقتصادی و افزایش ظرفیت حذف نیترات تمرکز کنند، زیرا این چالش‌ها هنوز نیازمند راهکارهای جایگزین مانند اصلاح سطح یا استفاده از روش‌های تکمیلی هستند. بنابراین، این رویکرد دوگانه می‌تواند به کاهش مصرف آب خالص و افزایش بازیابی آب در شرایط کمبود منابع آبی کمک کند.

**6- سپاسگزاری**

نویسندگان از همکاری و حمایت‌های ارزشمند پالایشگاه بید بلند بهبهان قدردانی می‌کنند. همچنین از همکاری جناب آقای دکتر صادق معتقد مدیر پژوهش پالایشگاه در طول مراحل مختلف تحقیق صمیمانه سپاسگزاری می‌گردد.

**7- منابع**

1. Hlongwane GN, Sekoai PT, Meyyappan M, Moothi K. Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: a shift from single pollutant control to multiple pollutant control. *Sci Total Environ* . 2019;656:808–33.
2. Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Sci Total Environ* . 2012;424:1–10.
3. Gharloghi M, Yazdanbakhsh A, Eslami A, Aghayani E. Efficiency of iron oxide nanoparticles in advanced treatment of secondary effluent of municipal wastewater treatment plant. *J Mazandaran Univ Med Sci* . 2016;26(135):130–43.
4. Zhang J, Lin S, Han M, Su Q, Xia L, Hui Z. Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr(VI) and Cu(II) in mixed solution. *Water (Basel)* . 2020;12(2):446.
5. Predescu AM, Matei E, Berbecaru AC, Pantilimon C, Drăgan C, Vidu R, et al. Synthesis and characterization of dextran-coated iron oxide nanoparticles. *R Soc Open Sci* . 2018;5(3):171525.
6. Shojaei S, Khammarnia S, Shojaei S, Sasani M. Removal of reactive Red 198 by nanoparticle zero valent iron in the presence of hydrogen peroxide. *J Water Environ Nanotechnol* . 2017;2(2):129–35.
7. Renu, Agarwal M, Singh K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *J Water Reuse Desal* . 2017;7(4):387–419.
8. Mohapatra M, Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. *Int J Eng Sci Technol* . 2011;2(8):127–46.
9. Ali A, Zafar H, Zia M, ul Haq I, Phull AR, Ali JS, et al. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl* . 2016;9:49–67.
10. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified Lemna minor: adsorption isotherm and kinetics study. *J Mazandaran Univ Med Sci* . 2014;23(109):195–204.
11. Lakshmanan R, Sanchez-Dominguez M, Matutes-Aquino JA, Wennmalm S, Kuttuva Rajarao G. Removal of total organic carbon from sewage wastewater using poly(ethylenimine)-functionalized magnetic nanoparticles. *Langmuir* . 2014;30(4):1036–44.
12. Drenkova-Tuhtan A, Mandel K, Paulus A, Meyer C, Hutter F, Gellermann C, et al. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. *Water Res* . 2013;47(15):5670–7.
13. Consultants I. Code. In: Fire Flow Water Consumption in Sprinklered and Unsprinklered Buildings, An Assessment of Community Impacts. Philadelphia: Springer Science & Business Media; 2012.
14. Lu AH, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chem Int Ed* . 2007;46(8):1222–44.
15. Hatt BE, Fletcher TD, Deletic A. Treatment performance of gravel filter media: implications for design and application of stormwater infiltration systems. *Water Res* . 2007;41(12):2513–24.
16. Rahmani AR, Ghafari HR, Samadi MT, Zarabi M. Synthesis of zero valent iron nanoparticles (nzvi) and its efficiency in arsenic removal from aqueous solutions. *Water Wastewater* . 2011;1:35–41.