



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بهینه سازی فرایند تلفیقی لجن فعال دارای بستر متحرک و فتوکاتالیستی با نانوساختارهای اکسید آهن - دی اکسید تیتانیوم در تصفیه فاضلاب داروسازی

نرجس خدایگانی، رویا مافی غلامی\*

گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: فاضلاب صنعت داروسازی دارای آلودگی بالایی است که باید قبل از تخلیه به محیط زیست، تصفیه گردد. فرایندهای تلفیقی با استفاده از مکانیسم‌های مختلف بعنوان یکی از فرایندهای متمرکز در تصفیه فاضلاب است. در این مطالعه از فرایند تلفیقی لجن فعال دارای بستر متحرک و فتوکاتالیستی در حضور نانوساختارهای  $Fe_3O_4/TiO_2$  استفاده شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۴  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۳  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۱۲/۲۱

روش بررسی: در این مطالعه با استفاده از طراحی سطح پاسخ (Response Surface Methodology (RSM))، متغیرهای هر فرایند بهینه سازی شد. متغیرهای فرایند IFAS، غلظت اکسیژن محلول (Dissolved Oxygen (DO))، درصد پرشدگی مدیا (media filling)، زمان ماند هیدرولیکی (Hydraulic Retention Time (HRT)) و متغیرهای فرایند فتوکاتالیستی، pH فاضلاب، مقدار کاتالیست (catalyst dosage) و زمان واکنش (reaction time) مورد مطالعه و بهینه سازی قرار گرفتند.

واژگان کلیدی: فرایند بیولوژیکی بستر متحرک، فرایند فتوکاتالیستی، روش باکس بنکن، فاضلاب داروسازی

یافته‌ها: در شرایط بهینه فرایند IFAS، DO برابر ۳ mg/L، HRT برابر ۲۴ h و media filling برابر ۶۵ درصد، کارایی فرایند ۵۹/۱۵ درصد گزارش شد. با غلظت اولیه COD برابر ۱۷۲۵ mg/L و راندمان مذکور، غلظت COD پساب خروجی از واحد بیولوژیک ۷۰۴ mg/L کاهش یافت. همچنین در فرایند فتوکاتالیستی، در شرایط بهینه، pH برابر ۶/۸، reaction time برابر ۱۰۵ min و catalyst dosage برابر ۶۰ mg/L، کارایی فرایند ۸۱ درصد تعیین شد که با در نظر گرفتن COD ورودی برابر ۷۰۴ mg/L، غلظت خروجی برابر ۱۳۴ mg/L کاهش یافت.

نتیجه گیری: براساس استانداردهای ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست، پساب خروجی از این پساب را می توان بدون ایجاد مشکل، به محیط زیست تخلیه نمود.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
r.mafigholami@wtiau.ac.ir

Please cite this article as: Khodaygani N, Mafigholami R. Optimization of the combined integrated fixed film activated sludge and photocatalytic process via iron oxide-titanium dioxide nanocomposite in treating pharmaceutical wastewater. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;14(4):719-32.



## مقدمه

فاضلاب صنعتی، براساس فرایند تولید محصول، دارای ویژگی‌های فیزیکیوشیمیایی و بیولوژیکی متفاوتی هستند (۱). وجه مشترک اینگونه فاضلاب‌ها، غیر قابل تجزیه یا دیر تجزیه بودن ترکیبات آلی است. در بین صنایع گوناگون، صنعت دارویی به دلیل حضور ترکیبات شیمیایی مانند ترکیبات دارویی مثال واضحی از آلاینده‌های موجود در فاضلاب است که امروزه به یک معضل محیط زیستی بزرگ تبدیل شده است (۲، ۳). روش‌های مختلفی در راستای تصفیه اینگونه فاضلاب‌ها استفاده شده است که می‌توان به روش ازن‌زنی با کاتالیست، فرایندهای مشتق شده از فنتون، فرایندهای بیولوژیکی مختلف و تلفیقی با سایر فرایندهای اکسیداسیون و فرایند جذب سطحی اشاره کرد (۴). جهت ارتقا کیفیت پساب خروجی، پژوهشگران به دنبال ارائه روش‌های تلفیقی در راستای این امر هستند. یکی از فرایندهای تلفیقی، استفاده از فرایندهای بیولوژیکی و اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایند راکتور بستر متحرک بیولوژیکی (Moving Bed Biofilm Reactor) و فرایند فتوکاتالیستی (Photocatalytic Process) است (۵). در فرایند MBBR بیوفیلم یا لایه میکروبی، بر روی آکنه‌های غوطه ور رشد کرده و به این ترتیب توده بیولوژیکی شناور در محیط فاضلاب را افزایش می‌دهد (۶). این روش بیولوژیکی دارای ویژگی‌های بسیار مناسبی مانند راهبری آسان، کارایی بالا در برابر شوک بار آلی و هیدرولیکی، تولید لجن کمتر نسبت به فرایندهای متداول بیولوژیک و انرژی مورد نیاز کمتر است (۷). در فرایند فتوکاتالیستی، از یک ترکیب به عنوان فتوکاتالیست نظیر  $TiO_2$  استفاده می‌گردد. این فتوکاتالیست‌ها ارزان و غیر سمی بوده و دارای پایداری نسبتاً زیاد شیمیایی هستند. به علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی، غیرسمی بودن، فراوانی و در دسترس بودن و عدم فرسایش و خوردگی در مقابل نور از تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست رایج استفاده می‌شود (۸). از آنجایی که نیمه هادی  $TiO_2$  فقط کسری از پرتو فرابنفش را جذب می‌کند، لذا کاربرد این ترکیب محدود شده است. جهت افزایش درصد جذب نور از ترکیبات مختلف استفاده می‌شود. یکی از ترکیباتی که باعث

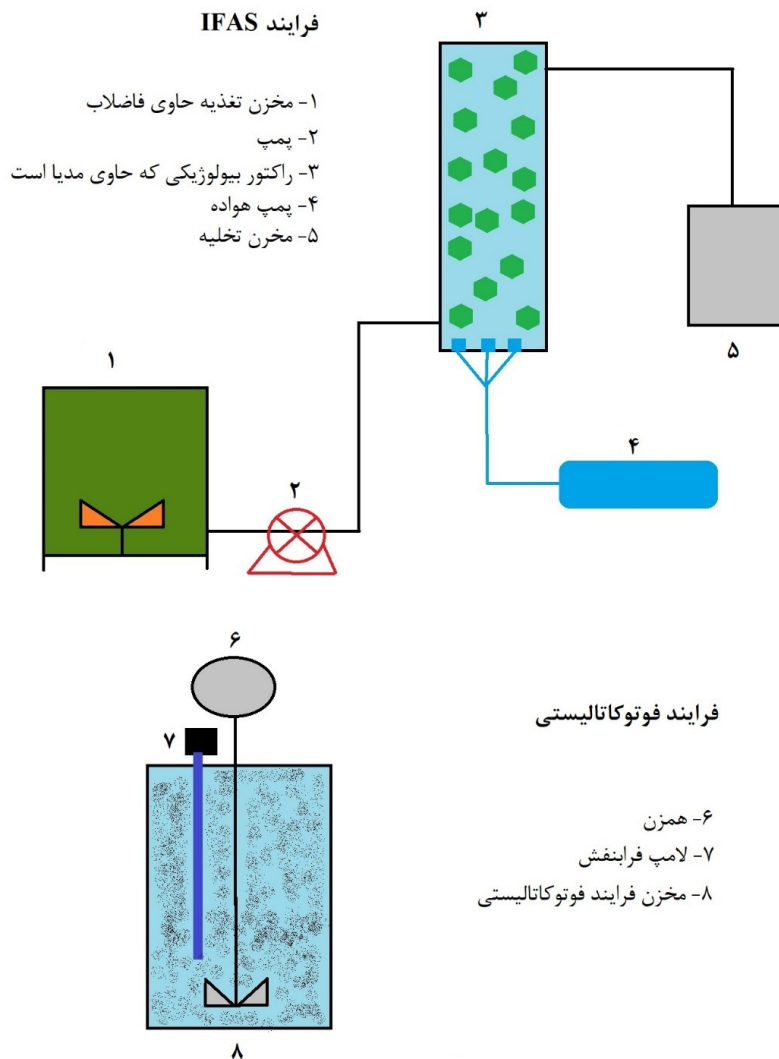
تغییر طول موج جذبی در فرایند فتوکاتالیستی می‌شود، ترکیبات آهن مانند  $Fe_3O_4$ ، آهن صفر ظرفیتی و غیره است (۹). ترکیبات آهن به دلیل خاصیت مغناطیسی که دارند، جداسازی آسانی از سیستم دارند. بنابراین استفاده از نانوساختارهای  $Fe_3O_4/TiO_2$  توصیه شده است (۱۰). طراحی آزمایشات بصورت آماری می‌تواند تعداد آزمایشات را کاهش داده، زمان آزمایشات و هزینه‌ها را نیز کاهش دهد. طراحی باکس بنکن (Box-Benken Design (BBD)) یک مدل آماری است که برای داده‌های کمی حاصل از آزمایشات تجربی جهت تخمین مدل رگرسیونی و شرایط عملیاتی کاربرد دارد. BBD برای بهینه سازی شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌شود. این مدل آماری کمک می‌کند روابط بین متغیرهای تاثیرگذار در آزمایش تعیین و محاسبه شود. هدف اصلی BBD تعیین شرایط بهینه بهره برداری است (۱۱). در مطالعه‌ای، Chavan و همکاران، سیستم تلفیقی اکسیداسیون فتوکاتالیستی و بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مطالعه نشان داد که در شرایط بهینه فرایند، بیش از ۹۲ درصد از COD اولیه کاهش یافته است (۱۲). بنا به توضیحات ارائه شده، هدف از این مطالعه، استفاده از فرایند تلفیقی (Integrated Fixed Film Activated Sludge) IFAS و فتوکاتالیستی جهت ارتقا کیفیت پساب، کارخانه داروسازی بود. در مطالعه‌ای Casas و همکاران در سال ۲۰۱۷، شیرابه محل دفن را توسط فرایند بیولوژیکی MBBR مورد تصفیه قرار دادند. نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که فرایند مورد استفاده قابلیت بالایی در تصفیه شیرابه محل دفن داشته و در شرایط بهینه فرایند توانایی کاهش ۸۰ درصد از COD اولیه را دارا است. با تغییر شرایط فرایند از حالت بهینه، کارایی فرایند کاهش پیدا می‌کند (۱۳). همچنین در مطالعه‌ای دیگر Svojitka و همکاران در سال ۲۰۱۷ طی مطالعه‌ای کارایی فرایند بی‌هوازی MBBR را در تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی مورد مطالعه قرار دادند. این راکتور در طی ۵۸۰ روز تحت شرایط مختلف مورد بهره‌برداری قرار گرفت. هدف این مطالعه بررسی کارایی طولانی مدت و فاکتورهای بازدارنده بود. کارایی فرایند با اضافه کردن متانول تا غلظت ۲۵ g، تا ۹۷ درصد افزایش پیدا کرد. در

هر دو فرایند در میزان کاهش COD است.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه در دو بخش متفاوت و بصورت جداگانه انجام شد که تلفیقی از یک بیوراکتور به حجم ۲۵ L و یک راکتور فتوشیمیایی با حجم ۱ L بود (شکل ۱). نمونه فاضلاب، از یک شرکت دارویی تهیه شد. به دلیل اینکه مشخصات فاضلاب در طی شبانه روز یکسان بود، نمونه برداری بصورت لحظه‌ای از خروجی سیستم جمع‌آوری فاضلاب خط تولید و قبل از ورود به سیستم تصفیه صورت گرفت. جهت بررسی تاثیر فرایندهای اشاره شده در تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی از تعیین میزان کاهش COD استفاده شد.

شرایطی که تنها پساب دارویی بعنوان منبع کربن در فرایند بود، کارایی به ۷۸ درصد کاهش پیدا کرد (۱۴) در ارتباط با فرایند فتوکاتالیستی، Verma و همکار در سال ۲۰۲۰، تجزیه آموکسی سیلین را با استفاده از فوتوکاتالیز دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) و سونوکاتالیز در محیط آبی تحت اشعه UV و اشعه خورشید مورد مطالعه قرار دادند. آنها فرایند فوتوکاتالیز و سونوفوتوکاتالیز را با هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) ترکیب کردند تا میزان تجزیه آموکسی سیلین را افزایش دهند. آنها با استفاده از بهینه‌سازی از طریق RSM توانستند ۸۰ درصد این دارو را تجزیه کنند (۱۵) هدف از این مطالعه بهینه‌سازی متغیرهای مربوط به دو فرایند IFAS و فتوکاتالیستی جهت کاهش میزان COD و ارزیابی سهم



شکل ۱- تصویر شماتیک فرایند IFAS و فتوکاتالیستی

### بهینه سازی فرایند

آزمایشات با استفاده از فرایند اشاره شده با RSM به روش BBD در نرم افزار Design-Expert، صورت گرفت. بدین صورت که پارامترهای کلیدی در هر فرایند انتخاب شدند و براساس مطالعات مشابه، محدوده متغیرها انتخاب شدند. برای هر متغیر، با توجه به روش BBD، سه سطح مشخص شد (جدول ۱) که در فرایند IFAS متغیرهای HRT (۱۲، ۱۸ و ۲۴ h)، DO (۲، ۳ و ۴ mg/L) و media filling (۲۵، ۵۰ و ۷۵ درصد) و در فرایند فتوکاتالیستی متغیرهای catalyst

dosage (۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L)، reaction time (۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min) و pH (۴، ۶ و ۸) بعنوان متغیرهای مستقل و میزان COD به عنوان متغیر خروجی (وابسته) در هر دو فرایند در نظر گرفته شدند. به صورتی که پس از بهینه سازی در فرایند IFAS، فاضلاب به راکتور فتوکاتالیستی انتقال یافت. با توجه به مدل انتخابی و تعداد متغیرها، نرم افزار Design-Expert برای فرایند IFAS تعداد ۱۷ تست و برای فرایند فتوکاتالیستی نیز ۱۷ تست با شرایط مختلف متغیرها ارائه داد (جدول ۲).

جدول ۱- پارامترهای و محدوده انتخاب شده در فرایند IFAS و فتوکاتالیستی

فرایند	متغیر	واحد	میانگین	مینیمم	ماکزیمم	کد بالا	کد پایین
IFAS	DO	mg/L	۳	۲	۴	۴	۲
	Media filling	%	۵۰	۲۵	۷۵	۷۵	۲۵
	HRT	h	۱۸	۱۲	۲۴	۲۴	۱۲
فتوکاتالیستی	pH	-	۶	۴	۸	۸	۴
	Catalyst dosage	mg/L	۷۵	۵۰	۱۰۰	۱۰۰	۵۰
	Reaction time	h	۹۰	۶۰	۱۲۰	۱۲۰	۶۰

جدول ۲- تست‌های ارائه شده توسط نرم افزار Design-Expert در شرایط مختلف برای فرایند IFAS و فتوکاتالیستی

فرایند IFAS				فرایند فتوکاتالیستی				شماره آزمایش	
COD کاهش	C:HRT	B:media filling	A: DO	COD کاهش	C:reaction time	B:catalyst dosage	A:pH		
%	h	%	mg/L	%	min	mg/L	--		
۵۵	۱۸	۵۰	۳	۱	۷۰	۶۰	۱۰۰	۶	۱
۳۰	۱۸	۲۵	۲	۲	۶۰	۶۰	۷۵	۸	۲
۴۰	۱۸	۲۵	۴	۳	۸۵	۱۲۰	۵۰	۶	۳
۳۵	۱۸	۷۵	۲	۴	۸۵	۹۰	۷۵	۶	۴
۵۵	۱۸	۵۰	۳	۵	۵۵	۶۰	۷۵	۴	۵
۶۰	۲۴	۵۰	۴	۶	۸۵	۹۰	۷۵	۶	۶
۵۵	۱۸	۵۰	۳	۷	۵۵	۹۰	۵۰	۴	۷
۵۵	۲۴	۵۰	۲	۸	۸۵	۹۰	۷۵	۶	۸
۵۵	۲۴	۷۵	۳	۹	۶۵	۶۰	۵۰	۶	۹
۴۰	۱۲	۵۰	۲	۱۰	۸۵	۹۰	۷۵	۶	۱۰
۳۵	۱۲	۲۵	۳	۱۱	۶۵	۹۰	۱۰۰	۸	۱۱
۵۵	۱۸	۵۰	۳	۱۲	۸۵	۹۰	۷۵	۶	۱۲
۵۰	۱۲	۵۰	۴	۱۳	۷۵	۱۲۰	۷۵	۴	۱۳
۵۵	۱۸	۵۰	۳	۱۴	۸۵	۱۲۰	۱۰۰	۶	۱۴
۴۰	۱۲	۷۵	۳	۱۵	۶۵	۹۰	۵۰	۸	۱۵
۵۰	۲۴	۲۵	۳	۱۶	۶۵	۹۰	۱۰۰	۴	۱۶
۴۵	۱۸	۷۵	۴	۱۷	۸۰	۱۲۰	۷۵	۸	۱۷

در ادامه براساس معادله ۱، میزان حذف COD تعیین شد:

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

در این معادله،  $C_0$ ،  $C_e$  و  $E$  به ترتیب برابر غلظت اولیه COD، غلظت نهایی COD بر حسب mg/L و کارایی فرایند بر حسب درصد است.

### یافته‌ها

مقادیر COD، BOD، pH، DO، TDS، کدورت، نیتروژن کل، فسفر کل، SS و هدایت الکتریکی فاضلاب توسط روش‌های استاندارد ارائه شده تعیین شدند (COD (1725 mg/L)، BOD (758 mg/L)، pH (5/5)، کل جامدات محلول (1298 mg/L)، کدورت (165 NTU)، نیتروژن کل (198 mg/L)، فسفر کل (109 mg/L)، کل جامدات (1852 mg/L)، هدایت الکتریکی (248 ms/s)). فاضلاب با مقدار COD مشخص شده ابتدا وارد فرایند IFAS شد.

### فرایند IFAS

براساس طراحی صورت گرفته و نتایج حاصل، کارایی فرایند IFAS در محدوده تعریف شده برای هر پارامتر، بین ۳۰ تا ۶۰ درصد مشاهده شد. براساس پیشنهاد مدل دو جمله‌ای، آنالیز آماری ANOVA بر روی مدل انجام شد و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. برهمکنش بین متغیرهای مورد بررسی از قبیل HRT، DO و media filling در نمودار ۱ نمایش داده شده است. در بین متغیرهای مورد مطالعه، HRT بیشترین تاثیر را در مقایسه با دو متغیر دیگر داشت ( $f=423/5$ ). با افزایش HRT، کارایی حذف COD نیز افزایش یافت و مشاهده شد که این دو رابطه مستقیم داشتند. در نتیجه، مقدار بهینه این متغیر در حالت ماکزیمم (24 h) بدست آمد. دومین متغیر تاثیرگذار در این فرایند، غلظت DO بود ( $f=171/5$ ). بهینه‌ترین غلظت این متغیر برابر با 3/0 mg/L بدست آمد، بطوری که با افزایش یا کاهش غلظت نسبت به این مقدار، COD روند کاهشی پیدا می‌کرد. در آخر، media filling نسبت به دو متغیر دیگر از تاثیرگذاری کمتری برخوردار بود

### کاتالیست $Fe_3O_4/TiO_2$

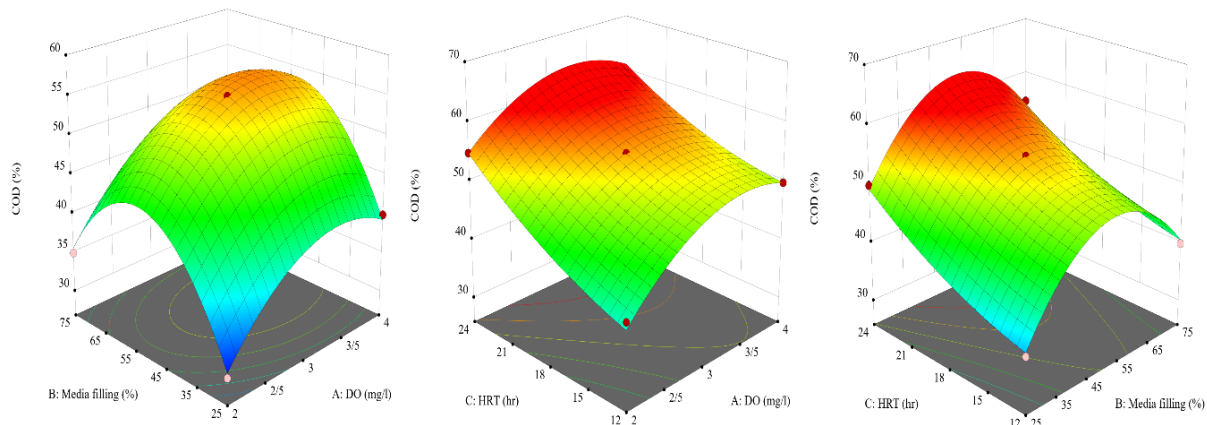
تهیه نانوذرات  $Fe_3O_4/TiO_2$  به روش Mufti و همکاران در سال ۲۰۱۶ انجام شد (۱۶). بطور خلاصه، ۸۰ mg از نانوذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) با قطر ۲۰-۳۰ nm با ۲۵ mL تتراکلرید تیتانیوم با غلظت ۰/۲ M ترکیب شد و در دمای اتاق به مدت ۱۰ min هم‌زده شد. سپس محلول با اضافه کردن بی‌کربنات آمونیوم ( $NH_4HCO_3$ ) با غلظت ۲ M بصورت قطره قطره تیر شد. در ادامه، رسوب ته نشین شده جمع آوری شده و چندین بار با آب دی‌یونیزه شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک شد و سپس به مدت ۲ h در دمای ۵۰۰ °C قرار گرفت تا نانوساختارهای  $Fe_3O_4/TiO_2$  حاصل شوند.

### روش آزمایش

برای پایش میزان DO از دستگاه اکسیژن سنج (DO600) و media filling نیز از طریق وزن سنجی با احتساب ارتفاع محاسبه شد. همچنین از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4/TiO_2$  به عنوان نیمه هادی در فرایند فتوکاتالیستی استفاده شد و از محلول سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید با غلظت M جهت تنظیم pH استفاده شد. در راکتور IFAS از مدیای Kaldnes k1 با سطح موثر  $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$  و از جنس پلی اتیلن و ابعاد  $10 \text{ mm} \times 12/5$  و وزن  $0/45 \text{ g}$  استفاده شد. راکتور IFAS شامل محفظه واکنش مستطیلی (با حجم 25 L)، شیرآلات نمونه برداری، پمپ هوادهی (مدل KIS ، W 350 و حجم  $40 \text{ m}^3/\text{h}$ ) مجهز به سنگ هواده و اختلاط است. جهت هوادهی و اختلاط از یک پمپ با توان W 350 با هوادهی  $40 \text{ m}^3/\text{h}$  نصب شده در کف مخزن استفاده شد. در بخش فتوکاتالیستی از یک راکتور با حجم 1 L مجهز به لامپ UV در محدوده ۳۸۵ nm با توان W 16 و طول 15 cm استفاده شد. پس از مشخص شدن مقادیر بهینه در فرایند فتوکاتالیستی، لامپ UV با طول موج 254 nm و لامپ با نور مرئی جایگزین شدند تا عملکرد لامپ‌ها در کاهش COD بررسی شوند. همچنین محتویات راکتور توسط یک همزن مکانیکی هم‌زده شد. همچنین جهت اندازه‌گیری مقدار COD، از اسپکتروفوتومتر (مدل DR-5000) و دستگاه هاضم ویال COD (مدل 270KT) با ویال‌های COD استفاده شد.

درصد پیش بینی شد که با انجام آزمایش با متغیرهای بهینه پیشنهادی، میزان COD برابر با  $70.4/66 \text{ mg/L}$  ( $59/2$ ) درصد) بود که نشان دهنده مناسب بودن مدل انتخابی است. در ادامه، پساب راکتور IFAS با COD برابر با  $70.4/7 \text{ mg/L}$  وارد راکتور فتوکاتالیستی شد.

( $f=67/73$ ). مقدار بهینه برای این متغیر برابر با  $67/7$  درصد مشاهده شد. مانند غلظت DO، media filling هم با فاصله گرفتن از نقطه بهینه، باعث کاهش COD می‌شد. در نهایت با تنظیم کردن متغیرهای مستقل "در بازه" و متغیر وابسته در "ماکزیمم"، حداکثر میزان کاهش COD برابر با  $60/6$



نمودار ۱- تاثیر برهمکنش پارامترها بر کارایی فرایند IFAS

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل دو جمله‌ای برای فرایند IFAS

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	f	p
Model	1349/63	9	149/96	167/95	< 0/0001
A-DO	153/12	1	153/12	171/50	< 0/0001
B-Media filling	50/00	1	50/00	56/00	0/0001
C-HRT	378/13	1	378/13	423/50	< 0/0001
AB	0/0000	1	0/0000	0/0000	1/0000
AC	6/25	1	6/25	7/00	0/0331
BC	0/0000	1	0/0000	0/0000	1/0000
A <sup>2</sup>	133/22	1	133/22	149/21	< 0/0001
B <sup>2</sup>	593/75	1	593/75	665/00	< 0/0001
C <sup>2</sup>	14/80	1	14/80	16/58	0/0047
Residual	6/25	7	0/8929	-	-
Lack of Fit	6/25	3	2/08	-	-
Pure Error	0/0000	4	0/0000	-	-
Cor Total	1355/88	16	-	-	-

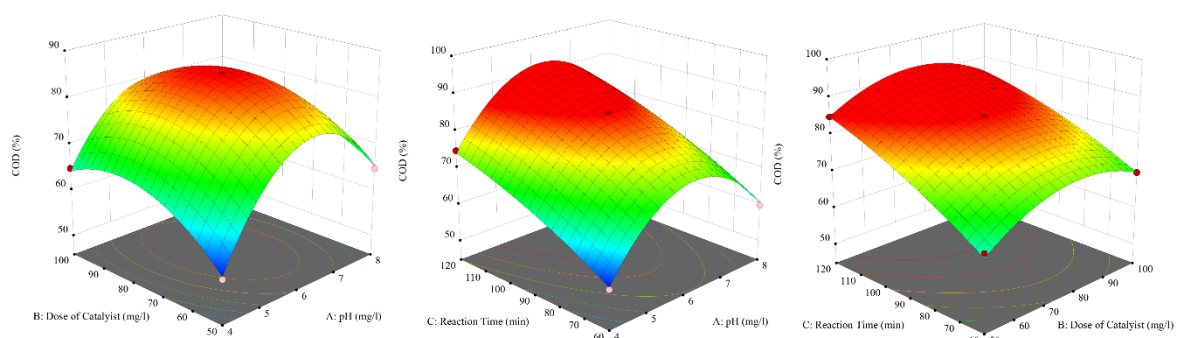
## فرایند فتوکاتالیستی

یا کاهش نسبت به مقدار بهینه، میزان COD افزایش یافت. در نهایت، با تنظیم کردن متغیرهای مستقل "در بازه" و متغیر وابسته "ماکزیمم"، بیشترین میزان کاهش COD برابر با ۸۵/۰۰ درصد پیش بینی شد. جهت شناسایی مناسب بودن مدل انتخابی، با نقاط بهینه پیش بینی شده سه متغیر، آزمایش تکرار شد و میزان کاهش COD برابر با ۸۱/۰۰ درصد گزارش شد (۱۳۳/۹ mg/L). جدول ۵، خلاصه نقاط بهینه در دو فرایند IFAS و فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد.

## تاثیر منبع نوری بر روی میزان کاهش COD

در این بخش از مطالعه، سه نوع منبع نوری را در شرایط بهینه، جهت تعیین تاثیر نوع منبع نوری مورد بررسی قرار داده شد. تمامی ۱۷ آزمایش صورت گرفته در فرایند فتوکاتالیستی برای رسیدن به نقاط بهینه، به علاوه آزمایش نهایی با نقاط بهینه برای شناسایی تناسب مدل انتخابی، با لامپ UV با طول موج ۳۸۵ nm انجام گرفت که کاهش COD برابر با ۸۱/۰۰ درصد گزارش شد. در ادامه جهت شناسایی تاثیرگذاری نوع لامپ، آزمایش نهایی با نقاط بهینه با لامپ UV با طول موج ۲۵۴ nm و لامپ با نور مرئی انجام شد. براساس نتایج، فرایند فتوکاتالیستی با لامپ با طول موج ۲۵۴ nm قادر به کاهش ۸۳/۱۴ درصد از COD و همچنین با حضور لامپ با نور مرئی تنها قادر به کاهش ۴۱/۹ درصد از COD را داشت.

براساس نتایج بدست آمده، کارایی فرایند فتوکاتالیستی در محدوده تعریف شده برای هر پارامتر، بین ۵۵ تا ۸۵ درصد است. براساس پیشنهاد مدل دو جمله‌ای، آنالیز آماری ANOVA بر روی مدل انجام شد و نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. برهمکنش بین متغیرهای مورد بررسی از قبیل pH، reaction time و catalyst dosage در نمودار ۲ نمایش داده شده است. در این فرایند، بیشترین تاثیر را در بین دو متغیر دیگر داشت ( $f=59/77$ ). با توجه به فرایند بهینه سازی نرم افزار Design-Expert، بهینه‌ترین نقطه این متغیر برابر با ۱۰۴/۷ min بدست آمد. این مقدار به حداکثر بازه انتخابی برای این متغیر نزدیک است، اما با افزایش یا کاهش نسبت به این مقدار، میزان COD نیز افزایش یافت. در ادامه، دومین متغیر تاثیرگذار غلظت کاتالیست بود ( $f=41/51$ ). بهینه‌ترین مقدار این متغیر نیز برابر با ۶۰/۴۱ mg/L پیش بینی شد. با توجه به مدل دو جمله‌ای پیشنهاد شده، با افزایش یا کاهش غلظت کاتالیست نسبت به این مقدار، افزایش مقدار COD را می‌توان مشاهده کرد. در آخر، میزان pH کمترین تاثیر را در فرایند داشت ( $f=0/42$ ). بهینه‌ترین حالت pH در راکتور فتوکاتالیستی برابر با ۶/۸۲ پیش بینی شد. این متغیر نیز مانند دو متغیر دیگر، با افزایش



نمودار ۲- تاثیر برهمکنش پارامترها بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی



جدول ۴- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) مدل دو جمله‌ای برای فرایند فتوکاتالیستی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	f	p
Model	۲۲۵۴/۴۳	۹	۲۵۰/۴۹	۱۶/۶۴	< ۰/۰۰۰۱
A-pH	۶/۲۵	۱	۶/۲۵	۰/۴۱۵۱	۰/۰۴۳۳۳
B-Catalist Dose	۶۲۵/۰۰	۱	۶۲۵/۰۰	۴۱/۵۱	< ۰/۰۰۰۱
C-Reaction Time	۹۰۰/۰۰	۱	۹۰۰/۰۰	۵۹/۷۷	< ۰/۰۰۰۱
AB	۱۲/۵۰	۱	۱۲/۵۰	۰/۸۳۰۲	۰/۰۳۲۱
AC	۱۲/۵۰	۱	۱۲/۵۰	۰/۸۳۰۲	۰/۰۳۹۸
BC	۱۲/۵۰	۱	۱۲/۵۰	۰/۸۳۰۲	۰/۰۳۸۳
A <sup>2</sup>	۶۵۷/۴۷	۱	۶۵۷/۴۷	۴۳/۶۷	< ۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۹۹/۴۳	۱	۹۹/۴۳	۶/۶۰	۰/۰۲۷۹
C <sup>2</sup>	۱۳/۷۲	۱	۱۳/۷۲	۰/۹۱۱۱	۰/۰۳۶۲
Residual	۱۵۰/۵۷	۱۰	۱۵/۰۶	-	-
Lack of Fit	۱۵۰/۵۷	۵	۳۰/۱۱	۳/۴۱	۰/۱۲
Pure Error	۰/۰۰۰۰	۵	۰/۰۰۰۰	-	-
Cor Total	۲۴۰۵/۰۰	۱۹	-	-	-

جدول ۵- نتایج بهینه سازی فرایند تلفیقی

فرایند	پارامتر	کد پارامتر	واحد	نقطه بهینه	کارایی تئوریک	کارایی تجربی
فتوکاتالیستی	pH	A	-	۶/۸		
	Reaction time	B	min	۱۰۴/۷	۸۵/۰	۸۱/۰
	Catalyst dosage	C	mg/L	۶۰/۴		
IFAS	DO	A	mg/L	۳/۰		
	HRT	B	min	۲۳/۹	۶۰/۶	۵۹/۲
	Media filling	C	%	۶۵/۷		

## بحث

## IFAS راکتور

در این مطالعه، بهینه سازی فرایند تلفیقی راکتور IFAS و فتوکاتالیستی با نانوساختارهای  $Fe_3O_4/TiO_2$  در تصفیه فاضلاب داروسازی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مطالعه مشخص نمود که افزایش میزان مدیای معلق در داخل راکتور باعث افزایش کارایی فرایند می شود. براساس مطالعات انجام شده مشخص شد که *media filling* از چند جنبه می تواند بر روی کارایی فرایند تاثیرگذار باشد. اصلی ترین دلیل این است که با افزایش تعداد مدیا در واحد حجم، باعث افزایش مساحت قابل دسترس برای رشد میکروبی و تشکیل لایه بیولوژیک خواهد شد. طی مطالعه‌ای که توسط McQuarrie و همکار در سال ۲۰۱۱ انجام شده است، *media filling* جز اصلی ترین پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان تصفیه توسط راکتور قید شده است و براساس نوع مدیای مورد استفاده، درصدهای مختلفی پیشنهاد شده است (۱۷). در این مطالعه اشاره شد که براساس نحوه بهره برداری راکتور (هوای، بی اکسیژنی و بی هوای)، درصد پرشدگی متفاوت است. نویسندگان، *media filling* ۶۷ درصد برای برخی فاضلاب‌ها را پیشنهاد دادند که به درصد بهینه در این مطالعه بسیار نزدیک است. با افزایش میزان سطح قابل دسترس برای رشد میکروارگانیسم‌ها، *media filling* می تواند برای کاهش میزان انرژی مورد نیاز برای هم زدن و هوادهی، کاهش یابد. از آنجا که میزان سطح قابل دسترس در مدیاها بین  $400-1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$  متفاوت است، بنابراین در مطالعات مختلف، درصدهای مختلفی بعنوان درصد بهینه انتخاب شده است.

نتایج مطالعه جاری در بخش فرایند IFAS مشخص نمود که با افزایش میزان HRT کارایی فرایند در تصفیه فاضلاب افزایش پیدا می کند. در فرایندهای IFAS، زمان ماند هیدرولیکی از مهمترین عوامل تاثیرگذار بر کارایی تصفیه بیولوژیک است. افزایش این متغیر باعث بوجود آمدن زمان لازم برای تصفیه کامل آلاینده‌ها می شود، از سویی با بهره برداری از راکتور بصورت پیوسته، زمان ماند میکروبی در راکتور کاهش می یابد و جریان خروجی باعث شسته شدن جمعیت میکروبی آداپته

شده می شود (۱۸). Zinatizadeh و همکار در سال ۲۰۱۵، حذف نیتروژن و کربن از فاضلاب را در فرایند MBBR، در شرایط مختلف بهره برداری مورد مطالعه قرار دادند. آنها با استفاده از RSM، برای HRT، سه سطح ۰،۴ و ۸ h را مورد مطالعه قرار دادند که مشاهده کردند، بیشترین راندمان کاهش COD (متغیر وابسته) در حداکثر مدت HRT حاصل می شود که این امر، نتایج مطالعه حاضر را پشتیبانی می کند. (۱۹). در مطالعه‌ای که توسط Trojanowicz و همکار در سال ۲۰۱۹ انجام شد، تصفیه پساب فاضلاب از طریق نیتراته کردن (nitritation) و فرایند اکسیداسیون بی هوای آمونیوم (anammox) در MBBR مورد مطالعه قرار گرفت (۲۰) آنها غلظت DO را در RSM با مقادیر ۰،۲۵، ۱/۵ و  $3 \text{ mg/L}$  بهینه سازی کردند و مشاهده کردند که بهینه ترین راندمان فرایند در حداکثر بازه انتخابی ( $3 \text{ mg/L}$ ) بدست آمد که دقیقاً با مقدار بدست آمده در این مطالعه همخوانی دارد. از طرفی، Shokoohi و همکاران در سال ۲۰۱۷، باکتری‌های غالب در فرایند MBBR که حاوی فاضلاب بیمارستانی بود را مطالعه کردند. آنها، غلظت اکسیژن ورودی را بین ۲/۵ تا  $3/5 \text{ mg/L}$  نگه داشتند تا روی سطح مدیا، بیوفیلم تشکیل شود (۲۱) این به این معنی است که غلظت اکسیژن بهینه شده در این مطالعه در بازه انتخابی آنها است.

## فرایند فتوکاتالیستی

استفاده از امواج UV در فعال سازی نانوکامپوزیت جهت تولید رادیکال هیدروکسیل دلیل اصلی افزایش کارایی فرایند است. در این مطالعه تاثیر متغیرهای pH اولیه محلول، reaction time و مقدار نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از پراهمیت ترین پارامترهای تاثیرگذار در فرایندهای فتوکاتالیستی pH محیط است، بنابراین بررسی اثر آن در این مطالعه نیز حائز اهمیت است. همانطور که در بخش نتایج اشاره شد، کارایی فرایند در محیط‌های نسبتاً اسیدی ( $\text{pH}=6/8$ ) برای کاهش COD موثر است. pH محیط در فرایند فتوکاتالیستی بر روی میزان جذب آلاینده بر روی کاتالیست و همچنین نرخ تجزیه پذیری آلاینده تاثیرگذار است (۲۲). ترکیبات دارویی به دلیل حضور گروه‌های عاملی بر پایه

95 min پیش بینی شد که بسیار نزدیک به نتیجه بهینه شده در این مطالعه است (۲۷).

### نتیجه گیری

براساس نتایج مشخص شد که فرایند مورد استفاده دارای کارایی مناسبی در تصفیه فاضلاب صنعت داروسازی است و امکان استفاده از این فرایندها، به عنوان یک فرایند تصفیه کامل فراهم است. در شرایط بهینه فرایند IFAS که عبارت است از غلظت DO برابر ۳/۰ mg/L، HRT برابر ۲۴ h و media filling برابر ۶۵/۷ درصد، کارایی فرایند ۵۹/۲ درصد گزارش شد. با غلظت اولیه COD برابر ۱۷۲۵ mg/L و راندمان مذکور، غلظت COD پساب خروجی از واحد IFAS برابر با ۷۰۴/۷ mg/L گزارش شد. همچنین در فرایند فتوکاتالیستی، در شرایط بهینه فرایند که عبارت است از pH برابر ۶/۸، reaction time برابر ۱۰۴/۷ min و catalyst dosage برابر ۶۰/۴ mg/L، کارایی فرایند ۸۱/۰ درصد تعیین شد که با در نظر گرفتن COD ورودی برابر ۷۰۴/۷ mg/L، غلظت خروجی برابر ۱۳۳/۹ mg/L کاهش یافت. براساس استانداردهای ارائه شده توسط سازمان حفاظت محیط زیست، پساب خروجی از این پساب را می توان بدون ایجاد مشکل، به محیط زیست از جمله آب های سطحی یا زیرزمینی تخلیه نمود.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند.

### تشکر و قدردانی

این مطالعه، نتایج حاصل از پایان نامه با عنوان "بهینه سازی فرایند تلفیقی راکتور بیولوژیکی بستر متحرک و فوتوکاتالیستی با نانوساختارهای  $Fe_3O_4/TiO_2$  در ارتقا کیفیت فاضلاب صنعت داروسازی (مطالعه موردی)" مقطع کارشناسی ارشد مهندسی عمران در دانشگاه آزاد تهران غرب می باشد. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را از عوامل تاثیرگذار بر انجام پژوهش را دارند.

خاصیت اسیدی یا بازی بشدت تحت تاثیر pH هستند. نتایج مطالعه با نتایج Song و همکاران در سال ۲۰۱۸ همخوانی دارد (۲۳). آنها با استفاده از فتوکاتالیست های  $Ag/g-C_3N_4$ ، با حضور نور مرئی، تجزیه سولفامتوکسازول را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که بیشترین میزان تجزیه این دارو، در pH برابر با ۶ صورت گرفت که نزدیک به مقدار بهینه شده در این مطالعه است. همچنین Oh و همکاران در سال ۲۰۱۷، طی مطالعه ای با استفاده از کاتالیست Ag-SCN و SCN سعی در ارتقای کارایی فرایند فتوکاتالیستی در حذف و تخریب آنتی بیوتیک سولفاتازول پرداختند. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف در pH برابر با ۶/۵ اتفاق افتاد (۲۴). بازه pH انتخابی آنها بین ۳ تا ۱۱ بود که با توجه به نتیجه بدست آمده، مقدار pH پیش بینی شده در این مطالعه نیز پشتیبانی می شود. یکی دیگر از متغیرهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت اثر غلظت های مختلف کاتالیست بر کارایی فرایند است. همانطور که در نتایج ارائه شده مشاهده می شود، با افزایش غلظت کاتالیست راندمان حذف COD تا مقدار بهینه کاتالیست افزایش می یابد که این امر به دلیل تشکیل گونه های اکسیدکننده زیاد نظیر رادیکال هیدروکسیل است (۲۵). ثابت ماندن راندمان حذف در غلظت های بالای کاتالیست به این دلیل رخ می دهد که حضور غلظت زیاد کاتالیست در محلول مانع از عملکرد موثر UV در داخل راکتور شده و این امر منجر به افت راندمان می شود. علاوه بر این غلظت بالای کاتالیست می تواند منجر به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل شود که این عمل خود نیز می تواند به عنوان یک روبنده رادیکال (radical scavenger) عمل کند و رادیکال هیدروکسیل های تشکیل شده در محیط از بین بروند و در نتیجه افت کارایی را شاهد خواهیم بود (۲۶). به همین دلیل، مقدار بهینه در بازه انتخابی در این مطالعه در مقدار حداکثر پیش بینی نشد. در ارتباط با متغیر reaction time، Darvishi و همکاران در سال ۲۰۱۳ میزان حذف رنگ در فرایند فتوکاتالیستی با نانوکامپوزیت های کربن سیاه-اکسید روی را مورد مطالعه قرار دادند. یکی از متغیرهای مورد مطالعه در reaction time بود که با توجه به بهینه سازی RSM، این مقدار در مدت

## References

- Von Sperling M. Wastewater characteristics, treatment and disposal: IWA publishing; 2017.
- Shahbeig H, Mehrnia MR, Mohammadi AR, Moghaddam PE, Rouini MR. Pharmaceutical wastewater treatment using membrane bioreactor-ozonation system. *Water and Environment Journal*. 2017;31(1):57-63.
- Fent K, Weston AA, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*. 2006;76(2):122-59.
- Wang J, Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *Journal of environmental management*. 2016;182:620-40.
- Cai Q, Wu M, Li R, Deng S, Lee B, Ong S, et al. Potential of combined advanced oxidation–Biological process for cost-effective organic matters removal in reverse osmosis concentrate produced from industrial wastewater reclamation: Screening of AOP pre-treatment technologies. *Chemical Engineering Journal*. 2020;389:123419.
- Barwal A, Chaudhary R. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2014;13(3):285-99.
- Andreottola G, Foladori P, Ragazzi M, Tatano F. Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater. *Water science and technology*. 2000;41(4-5):375-82.
- Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light. *Chemistry letters*. 2003;32(4):364-65.
- Xuan S, Jiang W, Gong X, Hu Y, Chen Z. Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres: fabrication and photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(2):553-58.
- Chen C-T, Chen Y-C. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles as affinity probes for the analysis of phosphopeptides using TiO<sub>2</sub> surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Analytical chemistry*. 2005;77(18):5912-19.
- Reghioua A, Barkat D, Jawad AH, Abdulhameed AS, Al-Kahtani AA, AlOthman ZA. 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.
- Chavan A, Fulekar M. Integration of photocatalytic oxidation and biodegradation treatment processes to enhance degradation efficiency of CETP wastewater contaminants. *BioNanoScience*. 2018;8(3):761-68.
- Escolà Casas M, Nielsen TK, Kot W, Hansen LH, Johansen A, Bester K. Degradation of mecoprop in polluted landfill leachate and waste water in a moving bed biofilm reactor. *Water Res*. 2017;121:213-20.
- Svojitka J, Dvořák L, Studer M, Straub JO, Frömel H, Wintgens T. Performance of an anaerobic membrane bioreactor for pharmaceutical wastewater treatment. *Bioresource Technology*. 2017;229:180-89.
- Verma M, Haritash AK. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101072.
- Mufti N, Munfarriha U, Fuad A, Diantoro M. Synthesis and photocatalytic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell for degradation of Rhodamine B. *AIP Conference Proceedings*. 2016;1712(1):050009.
- McQuarrie JP, Boltz JP. Moving bed biofilm reactor technology: process applications, design, and performance. *Water Environment Research*. 2011;83(6):560-75.

18. Leiknes T, Ødegaard H. The development of a biofilm membrane bioreactor. *Desalination*. 2007;202(1-3):135-43.
19. Zinatizadeh A, Ghaytooli E. Simultaneous nitrogen and carbon removal from wastewater at different operating conditions in a moving bed biofilm reactor (MBBR): process modeling and optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;53:98-111.
20. Trojanowicz K, Plaza E. Combining numerical simulation with response surface modelling for optimization of reject water partial nitrification/anammox in moving bed biofilm reactor. *Environmental Technology*. 2021;42(18):2823-35.
21. Shokkahi R, Alikhani MY, Torkashvand Z, Sedighi Hemmat M. Isolation and Identification of Dominate Bacteria in MBBR for Hospital Wastewater Treatment. *Journal of Student Research Committee Sabzevar University of Medical Sciences*. 2017;22(1);1-9. (in Persian)
22. Shi S, Gondal M, Al-Saadi A, Fajgar R, Kupcik J, Chang X, et al. Facile preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified BiOCl hybrid photocatalyst and vital role of frontier orbital energy levels of model compounds in photoactivity enhancement. *Journal of colloid and interface science*. 2014;416:212-19.
23. Song Y, Qi J, Tian J, Gao S, Cui F. Construction of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysts with visible-light photocatalytic activity for sulfamethoxazole degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2018;341:547-55.
24. Oh W-D, Chang VWC, Hu Z-T, Goei R, Lim T-T. Enhancing the catalytic activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> through Me doping (Me=Cu, Co and Fe) for selective sulfathiazole degradation via redox-based advanced oxidation process. *Chemical Engineering Journal*. 2017;323:260-69.
25. Chen G, Feng J, Wang W, Yin Y, Liu H. Photocatalytic removal of hexavalent chromium by newly designed and highly reductive TiO<sub>2</sub> nanocrystals. *Water Research*. 2017;108:383-90.
26. Saeedi S, Godini H, Almasian M, Shams-Khorramabadi G, Kamarehie B, Mostafaie P, et al. Photocatalytic degradation of phenol in water solutions using ZnO nanoparticles immobilized on glass. *Journal of Advances in Environmental Health Research*. 2015;3(3):204-13.
27. Soltani RDC, Rezaee A, Khataee AR, Safari M. Photocatalytic process by immobilized carbon black/ZnO nanocomposite for dye removal from aqueous medium: Optimization by response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014.1861-68:(4)20



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Optimization of the combined integrated fixed film activated sludge and photocatalytic process via iron oxide-titanium dioxide nanocomposite in treating pharmaceutical wastewater

Narjes Khodaygani, Roya Mafigholami\*

Department of Environment, West Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 05 December 2021  
**Revised:** 19 February 2022  
**Accepted:** 22 February 2022  
**Published:** 12 March 2022

**Keywords:** Moving bed biological process, Photocatalytic process, Box-Banken design, Pharmaceutical wastewater

**\*Corresponding Author:**  
r.mafigholami@wtiau.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Pharmaceutical wastewater has a high level of pollution load that should be treated before discharging to the environment. Integrated processes using different mechanisms are one of the most fruitful methods in wastewater treatment. In this study, combined Integrated Fixed Film Activated Sludge (IFAS) and photocatalytic processes are utilized using of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanocatalysts to decrease the COD value of pharmaceutical wastewater.

**Materials and Methods:** In this study, the variables of each process are optimized using Response Surface Methodology (RSM). In the IFAS process, the variables were dissolved oxygen (DO), media filling percentage and hydraulic retention time (HRT); while in the photocatalytic process, the effects of pH of wastewater, catalyst dose and reaction time were investigated.

**Results:** In optimal conditions (DO 3 mg/L, HRT 24 h and media filling percentage 65%), COD removal rate was obtained 59.15%. With the initial concentration of 1725 mg/L COD and the mentioned efficiency, the concentration of COD in the effluent diminished to 704 mg/L. However, in the photocatalytic process, during optimal conditions (pH 6.8, reaction time 105 min and catalyst dose 60 mg/L), The efficiency of the process was determined 81%, which by considering the input COD (704 mg/L), the output concentration was reduced to 134 mg/L.

**Conclusion:** According to the standards provided by the Environmental Protection Agency (EPA), the effluent from the combined process can be discharged into the environment.

Please cite this article as: Khodaygani N, Mafigholami R. Optimization of the combined integrated fixed film activated sludge and photocatalytic process via iron oxide-titanium dioxide nanocomposite in treating pharmaceutical wastewater. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;14(4):719-32.

