مقاله پژوهشی

مجله سلامت و محیط، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره هفتم، شماره سوم، پاییز ۱۳۹۳، صفحات ۳۷۵ تا ۳۸۴

بهینه سازی حذف COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیر مایه با استفاده از اکسیداسیون فنتون

محسن اربابی*[۱]، محمد علی احمدی[۲]، مرتضی سدهی[۳]

دریافت: ۹۲/۰۹/۱۶ پذیرش:۹۲/۱۲/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: فاضلاب تولیدی خمیرمایه مخلوط پیچیده ای است و دارای اکسیژن مورد نیاز شیمیایی(COD) بالا، رنگ تیره، نیتروژن بالا، سولفات بالا و آلاینده های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی است. فاضلاب رها شده از این صنعت به علت وجود ترکیبات رنگی مقاوم به تجزیه و محلول به نام ملانوئیدین ها منبع اصلی آلودگی آب و خاک است. هدف این تحقیق بررسی کارایی اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از فرآیند فنتون برای حذف COD و رنگ فاضلاب خمیرمایه است.

روش بررسی: این تحقیق یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است. در این مطالعه اثر زمان واکنش، دوز پراکسید هیدروژن و Fe^{2+} برای حذف COD و رنگ فاضلاب خمیرمایه مورد آزمایش قرارگرفت. نمونه مورد استفاده برای این مطالعه، پساب خمیرمایه خروجی از واحد جداکننده ۲ با COD و رنگ با غلظت های اولیه به ترتیب ۵۳۰۰ mg/L و۶۹۵۰ pt-co بود. در این تحقیق برای به دست آوردن شرایط بهینه بهره برداری فرآیند، از آنالیز تاگوچی استفاده گردید. آزمایشات در ۵ مرحله و در زمان‌های ۳۰،۱۵ min، ۶۰،۴۵ و ۷۵ و با غلظت های پراکسید هیدروژن (۰/۰۲ M، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱)، غلظت های Fe^{2+} (۰/۰۱ M ، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵) در pH برابر با ۳ انجام گرفت. شرایط بهینه متغیرهای زمان واکنش، دوز پراکسید هیدروژن و Fe^{2+} با آزمایش جارتست تعیین شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج حاصل از روش تاگوچی و آنالیز نسبت S/N، بهترین نسبت مقدار پراکسید هیدروژن به آهن (II) برای حذف حداکثر COD و رنگ، ۰/۰۸ mol به ۰/ ۰۴ mol در pH برابر ۳ و زمان ۳۰ min حاصل شد. در این شرایط حداکثر راندمان حذف برای COD و رنگ به ترتیب ۰/۴± ۶۳٪ و ۰/۵± ۶۹٪ بود. نتایج نشان داد که با افزایش زمان واکنش، تغییر محسوسی در راندمان حذف مشاهده نمی‌گردد.

نتیجه‌گیری: می‌توان چنین نتیجه گیری نمود که روش اکسیداسیون فنتون می تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب به هنگام طراحی و انتخاب روش حذف رنگ و COD فاضلاب به منظور تصفیه فاضلاب‌های قوی صنعتی همچون فاضلاب صنعت خمیرمایه به عنوان پیش تصفیه با موفقیت بکار گرفته شود.

واژگان کلیدی: فاضلاب خمیرمایه، اکسیداسیون فنتون، رنگ، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

۱- (نویسنده مسئول): دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران. marbabi۴۷@yahoo.com
۲-دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.
۳- آمار زیستی، گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

Archive of SID
www.SID.ir

مقدمه

امروزه تصفیه موثر فاضلاب های صنعتی یک مسئله مهم است که محققان باید آن را مورد توجه ویژه قرار دهند (۱). صنعت غذا از تولید کننده اصلی فاضلاب های آلوده است. مقدار فاضلاب تولیدی در این صنایع خیلی بالا نیست ولی دارای آلودگی بالایی است (۲). بیشتر فاضلاب صنایع غذایی حاوی ترکیبات آلی قابل تجزیه بیولوژیکی هستند که عموما در فرآیندهای بیولوژیکی مانند: روش های بی هوازی و هوازی تجزیه می شوند. بخش مختلفی از ترکیبات مقاوم به تصفیه بیولوژیکی؛ حتی بعد از تصفیه بیولوژیکی پیشرفته نیز بدون تغییر باقی می ماند (۳). از میان صنایع غذایی کارخانه تولید خمیرمایه فاضلابی با آلودگی بالا تولید می کند. فاضلاب تولیدی خمیرمایه ترکیب پیچیده‌ای است و دارای COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) بالا، رنگ تیره، نیتروژن بالا، سولفات بالا و آلاینده های غیر قابل تجزیه بیولوژیکی است. بیشتر آلاینده ها در فاضلاب به علت استفاده از ملاس به عنوان مواد خام اولیه است (۴). ملاس محصول جانبی فرآیند کارخانه قند است و شامل ۵۰-۴۵٪ قند باقیمانده، ۲۰-۱۵٪ مواد غیر قندی، ۱۵-۱۰٪ خاکستر (معدنی) و۲۰٪ آب است. در طول فرآیند تخمیر خمیرمایه قند موجود در ملاس به عنوان منبع کربن و انرژی استفاده می شود (۵). قسمت عمده مواد غیرقندی ملاس در تولید خمیرمایه استفاده نشده و بدون تغییر به فاضلاب تخلیه می شود که جز مواد زاید اصلی فاضلاب خمیرمایه است. این فاضلاب همچنین شامل مواد شیمیایی مثل نمک های مختلف، کف‌زداها، اسید پروپیونیک، آب و متابولیت های تخمیری است (۶). ملاس به علت هزینه کم یکی از مهم‌ترین مواد خام مورد استفاده در صنایع تخمیر است. فاضلاب ملاس (Molasses wastewater) حاوی مقدار زیادی رنگ دانه سیاه رنگ؛ ملانوئیدین(melanoidins) بوده که با تصفیه بیولوژیکی معمول مثل سیستم لجن فعال، لاگون های هوادهی و برکه های بی هوازی حذف نمی شود. حذف ملانوئیدین ها با روش های فیزیکی، مثل کاربرد مستقیم فاضلاب ملاس برای کود سازی و یا تغذیه پلانکتون دریایی و روش های شیمیایی مانند کواگولاسیون یا رسوب دهی مورد استفاده قرار گرفته است (۷). با این وجود هیچ روش مناسبی برای تصفیه فاضلاب در مقادیر زیاد توسعه نیافته است. ملانوئیدین ها خاصیت آنتی اکسیدانت داشته و برای بیشتر میکروارگانیزم ها در تصفیه فاضلاب سمی هستند با این وجود بازیدیومیست‌ها مثل کورولوس اس پی، دترومیست‌ها مثل آسپرژیلوس فومیگاتوس و آسپرژیلوس اوریزا و رایزوکتونیا و باکتری ها مثل لاکتوباسیلوس هیلگاردیا این توانایی را دارند. پتانسیل این میکروارگانیزم ها برای رنگ زدایی از فاضلاب ملاس روشن است اما استفاده از آنها برای تصفیه فاضلاب مشکل است (۸). یکی از مهم‌ترین مراحل در عملیات تصفیه فاضلاب فرآیندهای اکسیداسیون (شیمیایی، بیولوژیکی، فیزیکی) است. اگرچه اکسیداسیون بیولوژیکی به نظر اقتصادی می‌رسد اما هنگامی‌که پساب شیمیایی تولیدی در زمان‌های مختلف ورود به تصفیه خانه متنوع است امکان تصفیه صرفا از طریق فرآیند بیولوژیکی غیرممکن است (۹). محققان زیادی سعی کرده اند با جداسازی میکروارگانیزم‌هایی که توانایی رنگ زدایی ملانوئیدین ها را داشته باشند، آنها را حذف کنند. اگر چه پتانسیل این میکروارگانیزم ها در حذف ملانوئیدین از فاضلاب ملاس روشن است ولی استفاده واقعی از آنها به دلیل پایداری و نگهداری آنها برای تصفیه ملاس مشکل است. روش های بیولوژیکی با باکتری‌های مشخص و قارچ‌ها در حذف رنگ کارایی کمی دارند (۲، ۱۰). روش های تصفیه بیولوژیکی به طور گسترده ای برای حذف ترکیبات آلی در فاضلاب به کار برده شده است با این وجود این روش ها برای حذف رنگ و مواد غیر قابل تجزیه بیولوژیکی موثر نیستند. بنابراین لازم است فرآیندهای موثرتری مانند اکسیداسیون فنتون برای تخریب رنگ و مواد آلی مقاوم مورد استفاده قرار گیرد (۶، ۹، ۱۱). در دهه اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بخصوص فرآیند فنتون، روشی موثر برای حذف آلاینده های با پایه آلی تشخیص داده شده‌اند (۱۲).

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، همواره منجر به تولید رادیکال های بسیار فعال هیدروکسیل می گردد که این رادیکال ها، پتانسیل بالایی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی دارند (۱۰). یکی از فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی، فنتون است که در آن یون آهن به عنوان کاتالیست در یک محیط اسیدی با اکسیدان وارد واکنش شده و تولید رادیکال هیدروکسیل می نماید. کارایی

Archive of SID
www.SID.ir

این روش تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند دما، غلظت آهن، پراکسید هیدروژن، pH و زمان واکنش است (۱۳، ۱۴). در فرآیند فنتون یون های آهن به ویژه فرم فرو با نقش کاتالیست در یک محیط اسیدی ضمن واکنش با ماده پراکسید هیدروژن، موجب تولید رادیکال های هیدروکسیل با قدرت اکسید کنندگی برابر ۲/۸ V می‌گردند (۱۵). مزایای فرآیند فنتون، بهره برداری ساده و قابلیت حمل ونقل مواد، عدم سمیت و تصفیه پذیری ساده یون های آهن و تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک کمتر، در مقایسه با سایر روش های اکسیداسیون است. معایب فرآیند فنتون، ایجاد رنگ و کمپلکس های آلی آهن، ترسیب و گرفتگی منافذ تاسیسات را می‌توان اشاره کرد (۱۶). Pala و همکاران (۲۰۰۵) حذف رنگ پساب تصفیه بیولوژیکی شده صنعت خمیرمایه را (با COD اولیه برابر ۶۲۰ mg/L) با استفاده از اکسیداسیون فنتون مورد بررسی قرار دادند؛ بهترین نسبت H_2O_2 به $Fe(II)$ برابر با ۱/۵ در pH برابر ۴ و زمان واکنش ۲۰ min بود که کارایی حذف رنگ و COD به ترتیب برابر ۹۹ و ۸۸ ٪ به دست آمد (۱۷). استفاده از سیستم فنتون برای کاهش مواد شبه قندی و رنگ زدایی ترکیبات غیرقندی قابل قبول بوده است. کاهش COD با توجه به نسبت‌های $COD:Fe(II):H_2O_2$ به همان اندازه نمک های آهن به کار برده شده وابسته است. برای غلظت آهن ۱۰۰۰-۴۰۰۰ mg/L با نسبت M [۱] : [۱۴-۲] =[H_2O_2 :Fe(II)] در pH برابر ۳/۴-۱/۱ ۳ میزان COD ۷۵٪ کاهش یافت (۶). از نقاط قوت این تحقیق نمونه فاضلاب مورد آزمایش، واقعی بوده و بدون رقت به کار برده شد؛ در حالی‌که در بیشتر مطالعات انجام یافته برای تصفیه فاضلاب خمیرمایه، نمونه سنتتیکی یا با رقیق سازی مورد آزمایش قرارگرفته است. با توجه به وجود تعداد ۸ کارخانه تولید خمیرمایه در کشور و نداشتن سیستم تصفیه پساب در اکثر این کارخانه ها لازم است راهکار مناسبی جهت تصفیه فاضلاب این صنایع در نظر گرفته شود. از آنجا که در کشور ما مطالعه جامعی در زمینه کاهش COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیرمایه توسط فرآیند فنتون صورت نگرفته است، لذا این مطالعه با هدف بررسی امکان کاهش COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیرمایه در غلظت های COD و رنگ بالا انجام شد. با توجه به حاد بودن مساله محیط زیست در کشور به خصوص در مناطق صنعتی، هرگونه تاخیر و تعلل در این مورد نه تنها موجب آلوده شدن محیط زیست که اثرات آن بعضا غیر قابل جبران است می شود، بلکه باعث هدر رفتن سرمایه‌های ملی نیز خواهد شد.

مواد و روش‌ها

– نمونه فاضلاب

نمونه فاضلاب خمیرمایه یکی از شرکت های تولید کننده خمیرمایه به آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد منتقل شد. نمونه برداری از پساب سپراتور ۲ کارخانه خمیرمایه به صورت مرکب برداشت شده و پارامترهای اصلی آن (COD و رنگ) تقریبا ثابت مانده و تغییر محسوسی در کیفیت آن در طول آزمایشات مشاهده نشد. دبی فاضلاب کارخانه حدود ۳۵۰-۴۰۰ m^3/day بود. پس از دریافت نمونه فاضلاب، آزمایشات کیفی اولیه روی آن انجام شد که نتایج این آزمایشات در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج حاصل از این تحقیق با استفاده از دو نرم افزار آماری $SPSS_{16}$ و $MINITAB_{15}$ (آزمون تاگوچی) مورد آنالیز قرارگرفتند. از ویژگی‌های این برنامه این است که اجازه می‌دهد عوامل اصلی با حداقل تعداد راه اندازی های تجربی ارزیابی گردند. برای تجزیه و تحلیل نتایج، روش تاگوچی از یک سنجش عملکرد آماری به نام نسبت Signal to Noise یا (S/N) ratio استفاده می کند. این نسبت به معیاری برای بهینه سازی مشخصه کیفیت بستگی دارد. در نمودارهای (S/N) ratio، حالات مختلف هر متغیر بر روی محور X ها قرار می گیرد و محور Y ها بر اساس حالت انتخاب شده با اعداد مثبت و یا منفی مشخص می گردد. داده های تحقیق با استفاده از نرم افزار تاگوچی نسبت به سه فاکتور، میزان حذف COD، میزان حذف رنگ و میزان حذف رنگ با COD به صورت جداگانه تحلیل و نمودارهای آنها ترسیم شد سپس نتایج بهینه به دست آمده را سه بار تکرار نموده و غلظت های بهینه پراکسید هیدروژن، آهن (II) و زمان واکنش برای حداکثر حذف رنگ و COD به دست آمده است. جدول ۲ طراحی مناسب برای انجام آزمایشات فرآیند اکسیداسیون فنتون بر اساس روش تاگوچی را نشان می دهد.

Archive of SID
www.SID.ir

جدول ۱: نتایج آنالیز فاضلاب خام (سپراتور۲) شرکت خمیرمایه پاک مایه کرمانشاه مورد استفاده در این تحقیق

پارامتر	مقدار	واحد	پارامتر	مقدار	واحد
TSS	۸۲۰۰±۱۰۰	mg/L	NH_3	۳۵±۵	mg/L
TDS	۶۹۰۰±۵۰	mg/L	Turbidity	۷۷۰۰±۱۵۰	NTU
COD	۵۳۰۰± ۳۰۰	mg/L	PO_4	۷٤±۵	mg/L
NO_2	۳±۰/۳	mg/L	BOD_5	۳۶۰۰±۳۰۰	mg/L
NO_3	۳۲۵±۱۰	mg/L	Color	۶۹۵۰±۴۰۰	Pt-co
SO_4	۱۰۰۰±۱۵۰	mg/L	pH	۵/۵۴±۰/۲	۰–۱۴

به طور خلاصه در این تحقیق فرایند فنتون به شرح زیر به کارگرفته شده است: (۱)تنظیم pH نمونه برروی۳ توسط اسید، (۲)اضافه کردن نمک سولفات آهن (II)، (۳)اضافه کردن پراکسید هیدروژن، (۴)تنظیم زمان واکنش ،(۵) خنثی سازی با محلول شیر آهک؛ (۶)جداسازی جامدات (ته نشینی یا سانتریفیوژ).

آزمایشات با استفاده از پراکسید هیدروژن ۳۰ ٪ و سولفات آهن هفت آبه انجام شد. pH اولیه فاضلاب خمیرمایه که ۵/۵۴ بود با استفاده از اسید سولفوریک ۹۸–۹۵ ٪ روی ۳ تنظیم شد. سپس دوزهای مختلفی از پراکسید هیدروژن و سولفات آهن هفت آبه به mL ۵۰۰ نمونه اضافه شد. مخلوط با دستگاه جار با دورrpm ۱۲۰ برای min ۳۰ و سپس به مدت min ۱۵ ته‌نشینی انجام شد. نمونه‌های ته‌نشین شده به یک ارلن مایر mL ۳۰۰ منتقل و pH آن با سود۲۰٪ به ۷/۵ تنظیم شد. این مخلوط min ۲۰ با دور rpm ۳۰ همزده شد. بعد از ته‌نشینیh ۴ ، نمونه ها در آون ^{o}C ۵۰ به مدت min ۳۰ برای حذف تداخلات پراکسید هیدروژن مربوط به اندازه گیری COD گذاشته شد و در نهایت نمونه ها پس از خنک شدن از کاغذ صافی به قطر µm ۰/۴۵ عبور داده شده و آنالیز مربوط به رنگ و COD آنها انجام گرفت (۱۷). آزمایشات در ۵ مرحله در زمان های min ۳۰،۱۵، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ و با غلظت های پراکسید هیدروژن (۰/ ۰۲M ، ۰/ ۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱) ، Fe^{2+} با غلظت های (۰/۰۱ M، ۰/۰۲، ۰/۰۳،۰/۰۴ و ۰/۰۵) مطابق جدول ۲ انجام گرفت. آزمایشات با روش جارتست برای دستیابی به بهترین زمان واکنش و دوز پراکسید هیدروژن و سولفات آهن هفت آبه برای حذف COD و رنگ انجام شد.

جدول ۲: طراحی انجام آزمایشات فرآیند اکسیداسیون فنتون برای بهینه سازی حذف رنگ وCOD از فاضلاب خمیرمایه با استفاده از روش تاگوچی

ردیف	H_2O_2(mol)	Fe^{2+}(mol)	Time(min)	ردیف	H_2O_2(mol)	Fe^{2+}(mol)	Time(min)
۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۱۵	۱۴	۰/۰۶	۰/۰۴	۱۵
۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۳۰	۱۵	۰/۰۶	۰/۰۵	۳۰
۳	۰/۰۲	۰/۰۳	۴۵	۱۶	۰/۰۸	۰/۰۱	۶۰
۴	۰/۰۲	۰/۰۴	۶۰	۱۷	۰/۰۸	۰/۰۲	۷۵
۵	۰/۰۲	۰/۰۵	۷۵	۱۸	۰/۰۸	۰/۰۳	۱۵
۶	۰/۰۴	۰/۰۱	۳۰	۱۹	۰/۰۸	۰/۰۴	۳۰
۷	۰/۰۴	۰/۰۲	۴۵	۲۰	۰/۰۸	۰/۰۵	۴۵
۸	۰/۰۴	۰/۰۳	۶۰	۲۱	۰/۱	۰/۰۱	۷۵
۹	۰/۰۴	۰/۰۴	۷۵	۲۲	۰/۱	۰/۰۲	۱۵
۱۰	۰/۰۴	۰/۰۵	۱۵	۲۳	۰/۱	۰/۰۳	۳۰
۱۱	۰/۰۶	۰/۰۱	۴۵	۲۴	۰/۱	۰/۰۴	۴۵
۱۲	۰/۰۶	۰/۰۲	۶۰	۲۵	۰/۱	۰/۰۵	۶۰
۱۳	۰/۰۶	۰/۰۳	۷۵				

Archive of SID

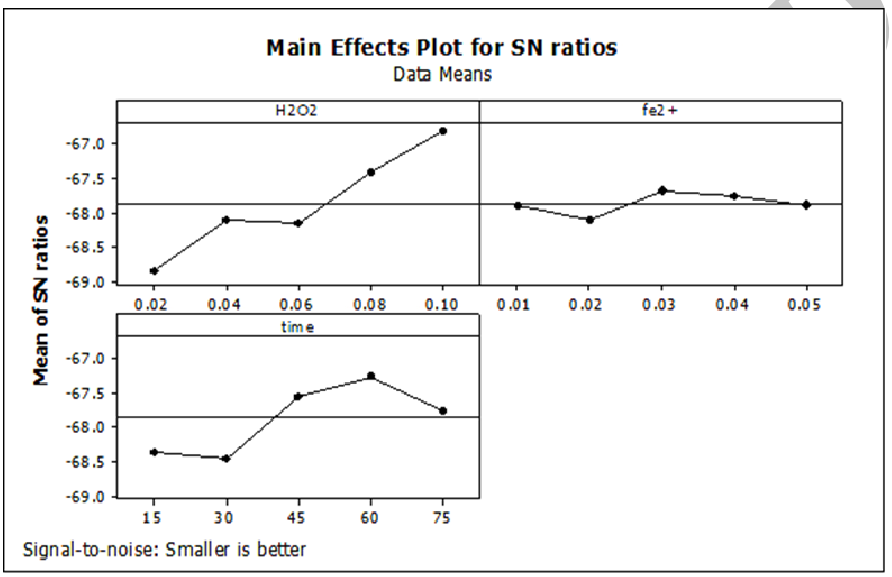
www.SID.ir

- روش‌های آنالیز

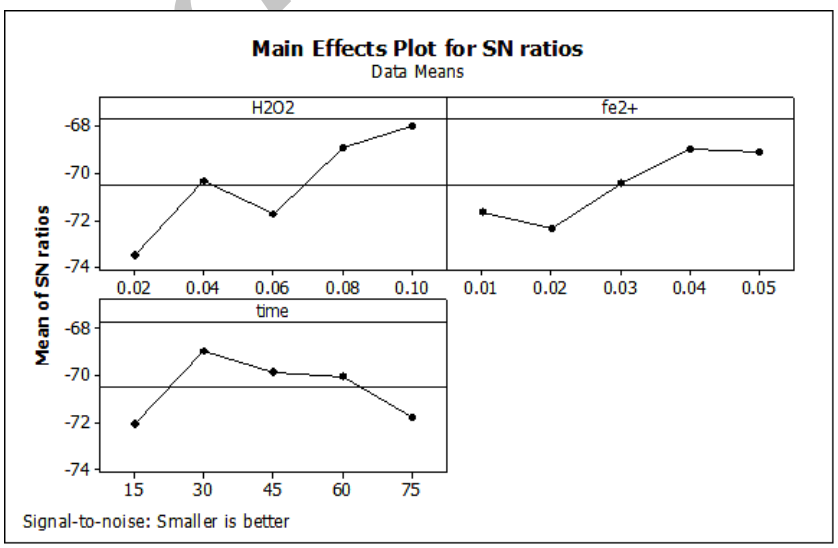
آزمایش pH با pH متر مدل Metrohm، pH Lab ۸۲۷، رنگ با دستگاه رنگ سنج (مدل DR/۲۰۰۰) در طول موج ۵۵۰ nm، ساخت کمپانی HACH آلمان، COD با استفاده از راکتور هضم دی کرومات (مدل DRB ۲۰۰) ساخت کمپانی HACH آلمان اندازه‌گیری شدند. همه آزمایشات با دستگاه جارتست (دستگاه جارتست مدل HACH ساخت آلمان، جهت هم‌زدن نمونه، با دور ۳۰ rpm و ۱۲۰) انجام شدند. انجام آزمایشات بر اساس کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب (Standard methods) صورت گرفت (۱۸).

یافته ها

غلظت های مختلف H_2O_2 و Fe^{2+} در زمان های مختلف برای حذف COD و رنگ به تنهایی، COD و رنگ تواما با استفاده از فرآیند فنتون مطابق جدول ۲ طراحی آنالیز تاگوچی؛ مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از این آزمایشات در نمودارهای ۱ الی ۳ نشان داده شده است این نمودارها به ترتیب تاثیر پارامترهای زمان، غلظت H_2O_2 وغلظت Fe^{2+} در حذف COD و رنگ به طور جداگانه و رنگ وCOD به صورت توام توسط فرآیند فنتون را نشان می دهند.

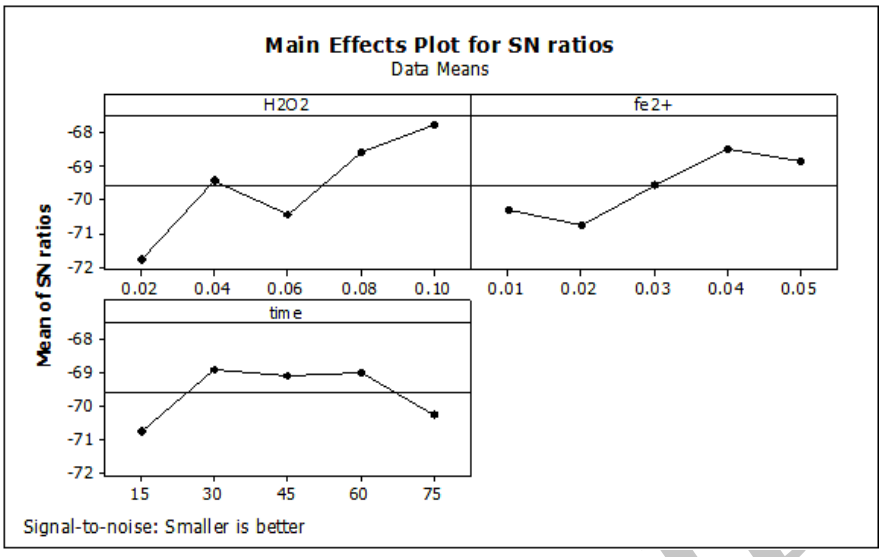


نمودار ۱: آنالیز داده‌ها به منظور بررسی میزان حذف COD



نمودار۲: آنالیز داده‌ها به منظور بررسی میزان حذف رنگ

www.SID.ir



نمودار ۳: آنالیز داده ها به منظور بررسی میزان حذف COD و رنگ

بحث

میزان pH بهینه در فرآیند فنتون بین ۲ تا ۴ است در pH بیش از ۴، یون‌های Fe^{2+} ناپایدار شده و به یون‌های Fe^{3+} تبدیل می‌شوند. همچنین در محدوده قلیایی قدرت اکسایشی پراکسید هیدروژن به علت تبدیل شدن به آب و اکسیژن کاهش می یابد (۱۹) بنابراین در این تحقیق مقدار pH ثابت در نظر گرفته شد (pH برابر با ۳) . پیش آزمایش های (Pre test) متعددی با غلظت های مختلف آهن، پراکسید هیدروژن و زمان انجام شد. نهایتا حالت های بهینه عوامل مختلف موثر در حذف به شرح زیر بدست آمد: پراکسید هیدروژن در دامنه غلظت ۰/۰۲ تا ۰/۱، سولفات آهن (II) در گستره M ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ و زمان در دامنه min ۱۵ تا ۷۵ (بهینه سازی تاگوچی). با کاربرد غلظت های M ۰/۰۲، ۰/۰۸، ۰/۱ پراکسید هیدروژن در زمان min ۱۵ میزان حذف COD و رنگ به ترتیب ۴۵، ۵۱، ۵۵ و ۲۴، ۲۰، ۳۸٪ و در غلظت های M ۰/۰۴، ۰/۰۶ پراکسید هیدروژن میزان COD و رنگ به ترتیب ۴۸، ۵۲ و ۵۶، ۶۱ ٪ حذف شد. بیشترین درصد حذف COD و رنگ در غلظت ۰/۰۶ پراکسید هیدروژن و M ۰/۰۴ آهن بوده که COD، ۴۸ ٪ و ۶۱ ٪ رنگ در زمان min ۱۵ به دست آمد در صورتی‌که در غلظت های ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ پراکسید هیدروژن و غلظت های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵ آهن در زمان min ۳۰ مقدار COD و رنگ به ترتیب ۴۳ ، ۴۷، ۳۹ ٪ و ۳۳، ۶۰، ۳۱ ٪ حذف گردید. بیشترین مقدار حذف COD و رنگ در غلظت ۰/۰۸ پراکسید هیدروژن و ۰/۰۴ آهن در زمان min ۳۰ بود که مقدار COD، ۶۰ ٪ و ۶۵٪ رنگ حذف گردید. با افزایش زمان واکنش به min ۴۵ در غلظت های ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ پراکسید هیدروژن و غلظت های ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۵ آهن، COD، ۵۲ ٪ حذف شد. تنها در غلظت ۰/۱ آهن و ۰/۰۴ پراکسید هیدروژن میزان حذف COD و رنگ به ترتیب ۶۰ و ۶۴ ٪ در زمان min ۴۵ به دست آمد و به دلیل افزایش زمان واکنش نسبت به زمان min ۳۰ و کارآیی کمتر توصیه نمی شود. در زمان واکنش min ۶۰ با غلظت های M ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶ پراکسید هیدروژن و غلظت های M ۰/۰۴، ۰/۰۳، ۰/۰۲ آهن حذف COD و رنگ به ترتیب ۴۷، ۵۸، ۵۴ و ۳۷، ۵۹، ۳۵ ٪ حاصل شد. در غلظت ۰/۱ و ۰/۰۵ پراکسید هیدروژن میزان حذف COD برابر ۶۲ ٪ و حذف رنگ ۶۴ ٪ به دست آمد. بیشترین میزان حذف COD و رنگ در غلظت ۰/۱ پراکسیدهیدروژن و ۰/۰۵ آهن در زمان min ۶۰ بود که میزان COD، ۶۲ ٪ و۶۴ ٪ رنگ حذف گردید. در زمان min ۷۵ با کاربرد غلظت های M ۰/۰۲،۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ پراکسید هیدروژن میزان حذف COD و رنگ به ترتیب ۵۴ و ۴۵ ٪ به دست آمد. افزایش

Archive of SID
www.SID.ir

زمان واکنش به min ۷۵ و با غلظت های مشابه پراکسید هیدروژن و آهن مورد استفاده در زمان min ۳۰ کارایی حذف پارامترهای COD و رنگ کاهش می یابد بنابراین زمان واکنش min ۳۰ بهینه بوده و در غلظت پراکسیدهیدروژن ۰/۰۸ و آهن ۰/۰۴ بیشترین میزان COD و رنگ در این زمان حذف گردید.

برای حذف COD فاضلاب خمیر مایه، میزان بهینه پراکسید هیدروژن: M ۰/۰۸ و ۰/۱،بهینه آهن (II): M ۰/۰۳ و میزان بهینه زمان min ۶۰ است. با توجه به مقادیر پراکسید هیدروژن، آزمایشات با غلظت های M ۰/۰۸ ،۰و ۰/۱ و زمان min ۶۰ انجام شد چون در غلظت M ۰/۱ مقدار رنگ تولیدی بیشتر شد؛ بنابراین همان غلظت M ۰/۰۸ پراکسید هیدروژن و زمان min ۶۰ در نظرگرفته شد و غلظت بهینه آنها به دست آمد (نمودار ۱).

میزان بهینه فاکتورها برای حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفتند. میزان بهینه پراکسید هیدروژن: M ۰/۰۸ و ۰/۱ ، آهن (II): M ۰/۰۴ و زمان min ۳۰ به دست آمد (در غلظت M ۰/۱ پراکسید هیدروژن رنگ تولیدی افزایش می‌یابد؛ بنابراین همان غلظت M ۰/۰۸ پراکسید هیدروژن بهینه است) (نمودار ۲).

در این مرحله سه فاکتور زمان، غلظت آهن (II) و غلظت پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرارگرفتند تا مشخص شود که در چه زمان و غلظتی، COD و رنگ (هر دو) کمترین مقدار را دارند. همانطور که گفته شد سطحی از فاکتورها که بیشترین (S/N) ratio را دارد در آن سطح مقدار بهینه متغیر پاسخ اتفاق می افتد. برای مثال پراکسید هیدروژن درسطح M ۰/۰۸ و ۰/۱ بیشترین مقدار را داشته است که این مقدار سنجش سه بار تکرار گردیده و میزان بهینه مشخص گردید. در نمودار نشان داده شده زمان تماس min ۳۰ بهینه بوده و حداکثر حذف COD و رنگ با این زمان به دست آمد (نمودار۳). به منظور روایی و پایایی نتایج حاصل، نتایج بهینه به دست آمده از نمودارهای تاگوچی (نمودارهای ۱ تا ۳) سه بار تکرار گردید. در غلظت های بهینه پراکسید هیدروژن و Fe^{2+} به ترتیب M ۰/۰۸ و ۰/۰۴ در زمان min ۳۰ ، میزان حذف COD و رنگ به ترتیب ۰/۴± ۶۳ ٪ و ۰/۵± ۶۹ ٪ حاصل شد. براساس نتایج حاصل بهترین شرایط حذف COD و رنگ در این پژوهش، در نسبت بهینه H_2O_2 بـه $Fe(II)$ برابر M ۲، pH برابر ۳ و زمان واکنش min ۳۰ حاصل شد (جدول ۳).

از معایب استفاده از فرآیند فنتون ایجاد رنگ و هزینه مربوط به تهیه مواد اولیه، است. در این بررسی سعی شده است با کاربرد حداقل این مواد، در بیشترین میزان کارایی و قابل کاربرد از لحاظ اقتصادی از تشکیل آن تا حدودی جلوگیری شود. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه و نتایج مطالعات انجام یافته توسط Trugill، Bianco، Blonskaja ، Coelho، Stasnakis، Lee Deng، Zhang و Mandal (۶، ۱۵، ۱۹–۲۵) می‌توان اظهار نمود که روش اکسیداسیون فنتون روش نسبتا مناسبی برای حذف رنگ وCOD است. بنابراین با در نظر گرفتن ملاحظات اقتصادی و شرایط فنی و تکنولوژی‌های محلی می‌توان این روش را به عنوان گزینه ای مناسب به هنگام طراحی برای حذف رنگ و COD مد نظر قرار داد. کارایی حذف رنگ و COD در مطالعه Pala و همکاران بر روی فاضلاب خمیر مایه به ترتیب برابر ۹۹ و ۸۸ ٪ به دست آمد (۱۷) درصد کارآیی پایین‌تر به دست آمده در این تحقیق نسبت به تحقیق یاد شده ناشی از غلظت بالای بارآلی نمونه فاضلاب مورد آزمایش بوده است (COD نمونه مورد آزمایش برابر ۵۳۰۰ mg/L). نتایج مشابهی توسط Lee و همکاران برای حذف رنگ و COD از فاضلاب احشام دارای آلودگی مشابه نمونه مورد آزمایش با روش فنتون انجام گردید. نسبت بهینه H_2O_2 بـه $Fe(II)$ برابر M ۲، pH برابر ۳/۵–۴ و زمان واکنش min ۳۰؛ میزان حذف رنگ و COD به ترتیب

جدول ۳: نتایج حاصل از آزمایش فنتون برای حذف COD و رنگ با سه مرتبه تکرار (زمان و غلظت بهینه)

Time(min)	H_2O_2 (mol)	Fe^{2}+ (mol)	COD (mg/L)	Color (pt-co)
۰ (نمونه خام)	–	–	۵۳۰۰±۳۰۰	۶۹۵۰±۴۰۰
۳۰	۰/۰۸	۰/۰۴	۱۹۸۳/۳۳ ±۷۶/۳۷	۲۲۱۶/۶۶ ±۷۶/۳۷
٪ حذف	–	–	٪۶۳	٪۶۹

Archive of SID
www.SID.ir

برابر با ۹۵ و ۸۸ ٪ به دست آمد (COD اولیه برابر mg/L ۵۰۰۰) (۲۳). کارایی حذف رنگ و COD بیشتر ممکن است به علت طبیعت مقاوم فاضلاب خمیرمایه با وجود رنگدانه ملانوئیدین نسبت به فاضلاب قابل تجزیه بیولوژیکی احشام باشد. Zorpas و همکاران با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فنتون توانستند COD را حدود ۷۰٪ در فاضلاب کارخانه تولید رنگ با این روش حذف کنند (۲۶).

Martínez (۲۰۰۳) و همکاران پیش تصفیه فاضلاب صنعتی با بار آلی بالا با فنتون را مورد بررسی قرار دادند؛ میزان حذف COD فاضلاب در شرایط بهینه با روش فنتون ۵۶/۴ ٪ شد. با وجود نسبت های مولی بالای مورد استفاده پراکسید هیدروژن و سولفات آهن (به ترتیب M ۳ و ۰/۳) کاهش COD بالا نبود و نتیجه گرفتند که ضرورتا کاربرد غلظت بالای عوامل فنتون حذف بیشتر COD را باعث نمی شود (۲۷).

نتیجه گیری

با توجه به نتایج حاصل از کاربرد فرآیند فنتون برای تصفیه فاضلاب خمیرمایه با بارآلی بالا در این پژوهش می‌توان نتیجه گیری کرد که: میزان بهینه؛ H_2O_2 به COD اولیه برابر ۰/۴۵، نسبت مولی H_2O_2 /Fe^{2+} برابر ۲ و زمان واکنش ۳۰ min است. تحت شرایط بهینه میزان COD و رنگ به ترتیب ۶۳ و ۶۹ ٪ حذف شد. بنابراین، فرآیند فنتون را می‌توان به منظور تصفیه فاضلاب‌های قوی صنعتی همچون فاضلاب صنعت خمیر مایه به کاربرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان بهینه سازی حذف COD و رنگ حاصل از فاضلاب خمیرمایه با استفاده از اکسیداسیون فنتون مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی چهارمحال و بختیاری در سال ۱۳۹۰ با کد شماره ۵۴۳-۷۳-۰۷-۱۳۹۰ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی چهارمحال و بختیاری اجرا شده است.

بدینوسیله نویسندگان این مقاله از کمک‌های صمیمانه خانم دکتر رضایی مدیر عامل محترم و خانم مهندس کریمی مسئول محیط‌زیست کارخانه خمیر مایه پاک مایه کرمانشاه به خاطر ارسال به موقع نمونه های لازم و حمایت های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی چهارمحال و بختیاری تقدیر و تشکر می نماید.

Archive of SID

www.SID.ir

منابع

1–Mantzavinos D, Psillakis E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2004;79(5):431-54.

2-Blonskaja V, Kamenev I, Zub S, editors. Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry; 2006; Estonia.

3-Sirbu A, Begea M. Wastewaters quality in the anaerobic stage of a treatment plant from a baker's yeast factory. Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. 2011;17(4):375-80.

4-Kobya M, Delipinar S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials. 2008;154(1):1133-40.

5-Deveci N, Çiftçi G. A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. Waste Management. 2001;21(1):99-103.

6-Blonskaja V, Zub S. Possible ways for post treatment of biologically treated wastewater from yeast factory. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. 2009;17(4):189-97.

7-Sirianuntapiboon S, Prasertsong K. Treatment of molasses wastewater by acetogenic bacteria BP103 in sequencing batch reactor (SBR) system. Bioresource Technology. 2008;99(6):1806-15.

8-Sirianuntapiboon S, Zohsalam P, Ohmomo S. Decolorization of molasses wastewater by Citeromyces sp. WR-43-6. Process Biochemistry. 2004;39(8):917-24.

9-Pena M, Coca M, Gonzalez G, Rioja R, Garcia M. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. Chemosphere. 2003;51(9):893-900.

10-Thanh BX, Quyen VTK, Dan NP. Removal of non-biodegradable organic matters from membrane bioreactor permeate by oxidation processes. Journal of Water Sustainability. 2011;1(3):31-41.

11-Zhou Y, Liang Z, Wang Y. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. Desalination. 2008;225(1):301-11.

12-Pliego G, Zazo JA, Casas JA, Rodriguez JJ. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. Journal of Hazardous Materials. 2013;252:180-85.

13-Masomboon N, Ratanatamskul C, Lu M-C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials. 2010;176(1):92-98.

14-Choi J-W, Song HK, Lee W, Koo K-K, Han C, Na B-K. Reduction of COD and color of acid and reactive dyestuff wastewater using ozone. Korean Journal of Chemical Engineering. 2004;21(2):398-403.

15-Mandal T, Maity S, Dasgupta D, Datta S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. Desalination. 2010;250(1):87-94.

16-Hodaifa G, Ochando-Pulido J, Rodriguez-Vives S, Martinez-Ferez A. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. Chemical Engineering Journal. 2013;220:117-24.

17-Pala A, Erden G. Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation. Journal of Hazardous Materials. 2005;127(1):141-48.

18-APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.

19-Deng Y, Englehardt JD. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. Water Research. 2006;40(20):3683-94.

20-Trujillo D, Font X, Sánchez A. Use of Fenton reaction for the treatment of leachate from composting of different wastes. Journal of Hazardous Materials. 2006;138(1):201-14.

21-Bianco B, De Michelis I, Vegliò F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. Journal of Hazardous Materials. 2011;186(2):1733-38.

22-Coelho A, Castro AV, Dezotti M, Sant'Anna G. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. Journal of hazardous materials. 2006;137(1):178-84.

23-Lee H, Shoda M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. Journal of Hazardous Materials. 2008;153(3):1314-19.

24-Stasinakis A. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: A review. Global NEST Journal. 2008;10(3):376-85.

25-Zhang H, Choi HJ, Huang C-P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. Journal of Hazardous Materials. 2006;136(3):618-23.

26-Zorpas AA, Costa CN. Combination of Fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mile wastewater from the olive oil industry in Cyprus. Bioresource Technology. 2010;101(20):7984-87.

27-Martínez NSS, Fernández JF, Segura XF, Ferrer AS. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. Journal of Hazardous Materials. 2003;101(3):315-22.

Archive of SID

www.SID.ir

Optimization of removal of COD and color from baker's yeast wastewater by Fenton oxidation

M. Arbabi[1]*, MA. Ahmadi[2], M. Sedehi[3]

[1] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

[2] MSc Student of Environmental Health Eng., School of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran

[3] Assistant Professor, Department of Statistic and Epidemiology, School of Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, Iran.

Received; 7 December 2013 Accepted; 4 March 2014

Abstract

Background and Objectives: Bakery's yeast industry wastewater contains various pollutants and is generally characterized with high chemical oxygen demand (COD), dark color, high-nitrogen and sulfate and non-biodegradable organic pollutants. Having persistent soluble colored compounds (called melanoidins), effluent from yeast industry is a major source of water and soil pollution. The aim of this study was to evaluate advanced oxidation efficiency using Fenton process for COD and color removal from bakery's yeast wastewater.

Materials and Methods: This was an experimental- laboratory scale study. In this study, the effect of time and Fenton concentrations were tested for COD and color removal from bakery's yeast wastewater. The sample used for this study was yeast effluent from Separator 2 with initial concentrations of COD and color of 5300 mg/L and 6950 pt-co respectively. In order to obtain the optimum operating conditions of the process, Taguchi analysis method was used. Experiments were carried out in five stages of the time in the range of 15, 30, 45, 60 and 75 min with various concentrations of hydrogen peroxide (e.g., 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.1 molar) and concentrations of Fe^{2+} (e.g., 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, and 0.05 molar) at pH = 3. Jar test method was used to determine the best operating conditions including: reaction time, dosages of hydrogen peroxide and Fe^{2+}.

Results: According to Taguchi method and SN-ratio analysis, the best H_2O_2/Fe^{2+} dosages were 0.08/0.04 molar at pH 3 and in reaction time of 30 min for removal of COD and color. For these conditions, the maximum COD and color removal efficiencies were 63 and 69 percent respectively. Based on the results, with increasing reaction time, there was no perceptible change in the removal efficiency.

Conclusion: It can be concluded that Fenton's oxidation method can be used successfully, as an alternative option to the design and choice of color and COD removal from strength industrial wastewaters e.g., bakery's yeast industry.

Keywords: Bakery's yeast industry wastewater, Fenton's oxidation, Color, COD

***Corresponding Author**: *marbabi47@yahoo.com*
Tel: +983833333710

Archive of SID

www.SID.ir