

## بررسی و مقایسه اثر پیش تصفیه‌های شکست اسیدی و انعقاد شیمیایی با کلروفریک در افزایش بازده تصفیه فوتوکاتالیستی پساب تولید روغن زیتون

رضا رضایی<sup>۱</sup> (مسئول مکاتبات)

فرزانه وهاب‌زاده<sup>۲</sup>

شهرزاد فاضل<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۸۶/۹/۲۰

تاریخ پذیرش: ۸۶/۱۱/۱۷

در مطالعه حاضر دو پیش تصفیه انعقاد شیمیایی کلروفریک ( $FeCl_3$ ) و شکست اسیدی پساب حاصل از عملیات استخراج روغن زیتون در طی فرآیند فوتوکاتالیستی با یکدیگر مقایسه شدند. فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از  $TiO_2$  به عنوان فوتوکاتالیست در یک راکتور ناپیوسته با جریان برگشتی انجام گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده عملیات انعقاد شیمیایی در مقایسه با شکست اسیدی از بازده بالاتری برخوردار بوده و یون‌های آهن به دلیل خاصیت کاتالیزوری در جذب ترکیبات فنلیک به سطح  $TiO_2$  در ابتدای فرآیند فوتوکاتالیستی از یک سو و با شرکت در فرآیند اکسیداسیون در کنار فرآیند فوتوکاتالیستی از سوی دیگر بازده فرآیند را افزایش دادند. در این بررسی تغییرات دو عامل غلظت  $TiO_2$  و pH در کاهش شاخص‌های آلاینده‌گی COD و کل ترکیبات فنلیک (TPh) مورد بررسی گرفت. نتایج نشان می‌دهد که شاخص‌های آلاینده‌گی در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش تصفیه انعقاد شیمیایی حدود ۶۹/۲۴٪ برای COD و ۸۸/۱۶٪ برای ترکیبات فنلیک کاهش یافته است در حالی که کاهش این شاخص‌ها برای فرآیند با پیش تصفیه شکست اسیدی به ترتیب ۶۲/۶۶٪ و ۵۷/۸۷٪ بوده است.

واژه‌های کلیدی: پساب روغن زیتون، انعقاد شیمیایی، شکست اسیدی، فرآیند فوتوکاتالیستی،  $TiO_2$ .

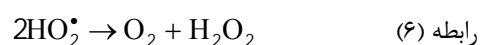
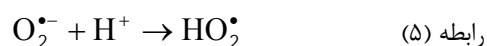
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۲- استاد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

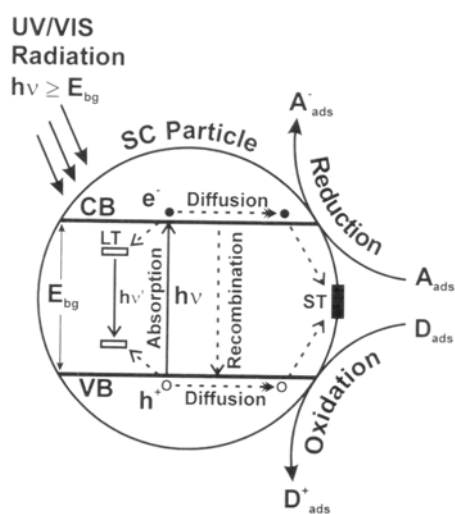
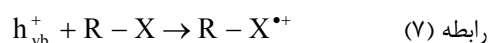
۳- مربی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

## مقدمه

در فرآیند فوتوکاتالیستی وجود مولکول اکسیژن غیر محلول به عنوان جاذب الکترون<sup>۲</sup> لازم می‌باشد. مولکول های اکسیژن با جذب الکترون ضمن جلوگیری از بازترکیب نوار ظرفیت و هدایت، با تولید آنیون های رادیکالی سوپراکساید و رادیکال هیدرو پروکسیل به بقای زنجیره اکسیداسیون فرآیند فوتوکاتالیستی کمک می‌کند.



از سوی دیگر مولکول های آلی با جذب بر روی نوار ظرفیت فوتوکاتالیست مستقیماً با انتقال الکترون به فوتوکاتالیست اکسید می‌گردد. (۸،۷)



شکل ۱- شمایی از ایجاد نوار ظرفیت و هدایت در سطح

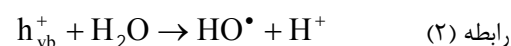
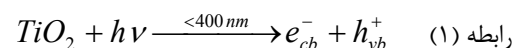
یک فوتوکاتالیست (۸)

دو عامل موثر در فرآیند فوتوکاتالیستی که در این مطالعه بررسی گردید غلظت فوتوکاتالیست و pH می‌باشد.

پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون به دلیل بار آلاینده‌گی بسیار بالا و وجود ترکیبات فنلیک، پلی‌فنل‌ها، پکتین‌ها، تینین‌ها و لپیدها سمی بوده و در برابر میکروارگانیسم‌ها بسیار مقاوم می‌باشند. میزان تولید این پساب در دنیا حدود  $30/000/000$  متر مکعب در سال می‌باشد (۳)، ۱، ۲ و میزان ترکیبات آروماتیک در این پساب (p-athecol, coumaric acid, 4-methylcathecol, phenyl ethyl alcohol, banzofurane) در حدود  $10-1 g/m^{-3}$  و بار آلاینده‌گی آن نیز در حدود  $300-100 g/m^{-3}$  است. رهاسازی این پساب بدون تصفیه کافی به محیط زیست علاوه بر ایجاد مشکلات حاصل از ترکیبات موجود در پساب، باعث آثار مخربی همچون رنگ دادن به آب های طبیعی، به خطر انداختن زندگی آب زیان، آلودگی آب های سطحی و زیرزمینی، تغییر در خواص خاک، ایجاد سمیت و پخش بوی بد در محیط اطراف می‌شود (۴ و ۵).

تاکنون روش های مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و حرارتی جهت تصفیه این پساب مورد آزمایش قرار گرفته ولی هنوز یک روش ساده تصفیه که از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد، مشخص نگردیده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) که بر مبنای تولید رادیکال های فعال به ویژه  $\bullet OH$  استوار است به دلیل قدرت بالای اکسیدکنندگی در تخریب آلاینده‌ها با استقبال گسترده ای روبرو شده است (۶).

فرآیند فوتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته با برانگیختگی در سطح  $TiO_2$  به عنوان فوتوکاتالیست و ایجاد نوار ظرفیت<sup>۱</sup> و هدایت<sup>۲</sup> در نزدیکی مولکول آب  $HO^{\bullet}$  تولید می‌کند (شکل ۱).



1-Potential band  
2-Conduction band

3-Electron acceptor

با توجه به میزان آلاینده‌گی و کدورت بالای پساب مورد مطالعه، دی اکسید تیتانیوم به تنهایی توانایی لازم را در تخریب آلاینده‌های پساب حاصل از استخراج روغن زیتون در طول فرآیند فوتوکاتالیستی نداشته (۷ و ۱۰) و به منظور افزایش بازده فرآیند از پیش تصفیه‌های شکست اسیدی و انعقاد شیمیایی استفاده می‌شود.

در این مطالعه اثر پیش‌تصفیه‌ها در فرآیند فوتوکاتالیستی با تغییر دو عامل pH و غلظت کاتالیست ارزیابی گردید. با توجه به اثر پیش‌تصفیه بر عامل‌های موثر در فرآیند فوتوکاتالیستی، بازده فرآیند فوتوکاتالیستی نیز متأثر از نوع پیش‌تصفیه می‌باشد. با مقایسه دو پیش‌تصفیه شکست اسیدی و انعقاد شیمیایی کلرورفریک میزان بازده و تاثیر این دو پیش‌تصفیه بررسی و مقایسه گردید.

### مواد و روش‌ها

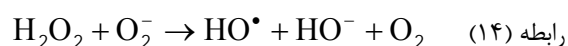
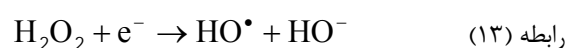
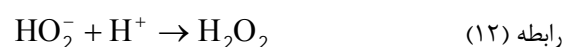
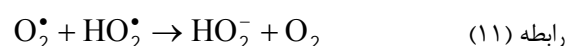
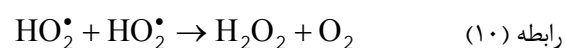
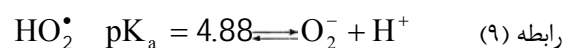
#### ۱- مشخصات پساب

پساب مورد نیاز در این تحقیق از کارخانه تولید روغن زیتون وراویز که به روش سانتیفریژ دو فازی عملیات استخراج را انجام می‌دهد و در شهر رودبار واقع شده است، در ماه آبان تهیه گردید. پساب مورد نظر در یخچال به سرعت به تهران منتقل شده و به ظروف نیم لیتری برای نگهداری در دمای ۲۰- درجه سانتی گراد برای انجام آزمایش‌ها انتقال یافت. میزان آلودگی این پساب در جدول ۱ قابل مشاهده است.

جدول ۱- خواص پساب مورد مطالعه

| شاخص آلاینده‌گی    | میزان |
|--------------------|-------|
| pH                 | ۴/۸۴  |
| COD(mg/l)          | ۸۲۵۰۰ |
| BOD(mg/l)          | ۲۴۲۰۰ |
| Total phenols(g/l) | ۱/۷۳  |

در فرآیند فوتوکاتالیستی، pH در مقدار  $\text{HO}^\bullet$  تولید شده تاثیرگذار خواهد بود. در کنار زنجیره اکسیداسیون منجر به تولید رادیکال‌های  $\text{HO}^\bullet$ ، زنجیره واکنش‌های دیگر که نتیجه برانگیختگی نوری با منابع اکسید کننده  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  یا  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یا هر اکسیدکننده دیگر وجود خواهد داشت:



مطابق واکنش (۹)، با افزایش pH با توجه به ثابت

تعادل اسیدی واکنش غلظت  $\text{HO}_2^\bullet$  و در نهایت غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  تولیدی نیز کاهش می‌یابد که یکی از منابع تولید  $\text{HO}^\bullet$  است. از سوی دیگر با توجه به رابطه (۲) با افزایش pH واکنش به سمت راست رفته و میزان تولید  $\text{HO}^\bullet$  افزایش می‌یابد. با توجه به این که میزان تولید  $\text{HO}^\bullet$  در رابطه (۲) وابسته به سطح مورد تابش فوتوکاتالیست می‌باشد، بنابراین در pH بالا میزان تولید  $\text{HO}^\bullet$  بیشتر معطوف به واکنش سطح فوتوکاتالیست با مولکول‌های آب و  $\text{OH}^-$  می‌شود (۹).

غلظت فوتوکاتالیست به عنوان یکی از عوامل موثر در این مطالعه در فرآیند فوتوکاتالیستی اثر دوگانه دارد. با افزایش مقدار فوتوکاتالیست از یک سو سطح قابل دسترسی در فوتوکاتالیست برای جذب و تخریب مواد آلاینده افزایش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش مقدار فوتوکاتالیست میزان تفرق نوری افزایش یافته و در نتیجه نفوذ نور به محلول کاهش یافته و در نهایت بازده فرآیند نیز کاهش می‌یابد. به همین منظور یافتن مقدار بهینه فوتوکاتالیست از اهمیت برخوردار است.

## ۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند، عبارتند از: معرف فولین<sup>۱</sup>، اسید سولفوریک غلیظ، هیدروکسید سدیم، کربنات سدیم و کلرید آهن شش آبه محصول شرکت MERCK، دی‌اکسید تیتانیوم محصول شرکت Degussa.

## ۳- آزمایش‌ها

## ۳-۱- شکست اسیدی

در فرآیند شکست اسیدی pH نمونه را با اسید سولفوریک به مقدار مشخص کاهش می‌دهیم. نمونه‌های اسیدی شده به استوانه مدرج انتقال داده می‌شود تا ته‌نشینی در طی حدود یک ساعت به انجام برسد. محلول فوقانی که دکانته شده است به منظور انجام تیمارهای بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۴).

## ۳-۲- انعقاد شیمیایی

آزمایش‌های مربوط به انعقاد شیمیایی به کمک دستگاه جار تست Lovibond- ET720 انجام گرفت. ابتدا به کمک آزمایش‌های مقدماتی، pH بهینه تعیین گردید و سپس با افزودن مقادیر مختلف مواد منعقد کننده، مقدار بهینه منعقدکننده معین شد.

عملیات انعقاد در ۶ ظرف دستگاه جار تست در pH های مختلف صورت پذیرفت. پس از افزودن ماده منعقدکننده ابتدا نمونه به مدت یک دقیقه با دور ۱۲۰ rpm و سپس به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۲۰ rpm هم زده شده، سپس ۲۰ دقیقه به نمونه زمان داده می‌شود تا ته نشین شود (۱۱).

## ۳-۳- فرآیند فوتوکاتالیستی

کلیه آزمایش‌های مربوط به فرآیند فوتوکاتالیستی در یک فوتوراکتور ناپیوسته با جریان برگشتی<sup>۲</sup> انجام گرفت که

شامل لامپ UV (Philips, 15W) با روکش کوآرتز و یک مخزن دو جداره شیشه‌ای به حجم ۱/۵ lit با قابلیت تنظیم و تثبیت دما توسط حمام ترموستات و تنظیم و شناسایی pH می‌باشد. در طول آزمایش فرآیند هوادهی و تامین اکسیژن نامحلول به همراه نمونه‌برداری در مخزن انجام گرفت (شکل ۲). در این عملیات ابتدا نمونه پس از پیش‌تصفیه به درون مخزن منتقل شده و سپس دی‌اکسید تیتانیوم با مقدار معین به آن اضافه گردید. سپس در وضعیت تاریک (پیش از شروع عملیات پرتودهی) مخلوط نامتجانس موجود به مدت ۳۰ دقیقه که زمان لازم برای جذب تمام ترکیبات آلی قابل جذب بروی سطح دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد، توسط هم زن مغناطیسی هم زده شد (۲). پس از تنظیم pH مخلوط مورد نظر در درون راکتور در معرض تابش لامپ UV قرار گرفت. در طول مدت انجام فرآیند ضمن هم زدن مخلوط درون مخزن توسط هم زن مغناطیسی هوا دمیده شده و در بازه‌های زمانی مشخص نمونه برداری توسط فیلتر ۰/۴۵ μm از درون مخزن انجام گرفت (۲۰۷، ۱).

## ۳-۴- اندازه‌گیری‌ها

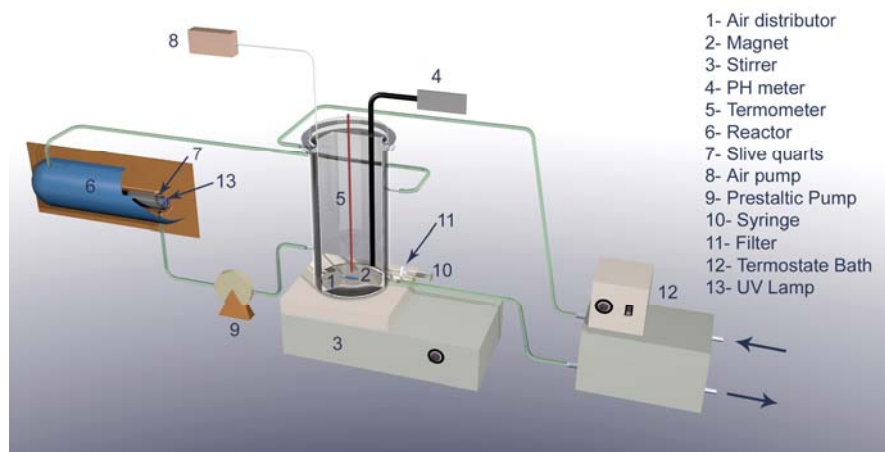
کمیت‌های COD و کل ترکیبات فنلیک نمونه‌ها طبق روش‌های استاندارد مورد ارزیابی قرار گرفت (۱۲). برای سنجش COD از دستگاه ET108 - Lovibond استفاده شد. در این سنجش ابتدا ۲ میلی لیتر از پساب را داخل و یال‌های مخصوص با دامنه (۱۵۰۰-۰) ریخته شده و پس از هم زدن، به مدت دو ساعت در دستگاه هاضم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود. پس از آن و یال‌ها را تا دمای محیط خنک کرده و توسط اسپکتوفتومتر، مقدار COD نمونه تعیین می‌گردد. با توجه به نوع ویال‌های مورد استفاده، بایستی ابتدا نمونه پساب به میزان ۱ به ۲۵ رقیق گردد تا در محدوده سنجش دستگاه قرار گیرد.

برای سنجش مقدار کل ترکیبات فنلیک ۰/۵ ml معرف فولین به ۰/۱ ml نمونه استخراج شده از پساب افزوده می‌شود.

1-Folin-Ciocalteu reagent  
2-Batch recirculation photoreactor

شاهد تمام مراحل قبل تکرار می شود با این تفاوت که به جای نمونه ۰/۱ ml از آب مقطر استفاده می گردد (۱۳). میزان کدورت حاصل از فرایند انعقاد شیمیایی با  $FeCl_3$  توسط دستگاه کدورت سنج Hach - 2100 P اندازه گیری شد. پساب اولیه به دلیل کدورت بسیار بالا ۱۰ مرتبه رقیق گردید.

پس از ۵ دقیقه ۰/۱ ml از محلول کربنات سدیم  $g/l$  ۲۰۰ به نمونه اضافه شده و پس از ۳۰ دقیقه، جذب نمونه در ۷۲۵ nm نسبت به محلول شاهد توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر JASCO - V550 اندازه گیری می شود. برای تهیه محلول



شکل ۲- نمایی از اجزا و تجهیزات مرتبط باهم در فرآیند فوتوکاتالیستی

است. از آن جایی که اسید سولفوریک خود یک اکسیدکننده قوی است، می تواند برخی ترکیبات موجود در پساب را اکسید کرده و COD پساب را کاهش دهد. از سوی دیگر با کاهش pH پساب، در پیش تصفیه شکست اسیدی به جهت عملکرد انعقادی نیز مورد تامل است.

به منظور مطالعه نقش انعقادی و اکسیدکنندگی عملیات شکست اسیدی، به یکی از نمونه های پساب که تا  $pH=2$  اسیدی شده اجازه داده شد تا ته نشین شود و نمونه دیگر در همان pH روی هم زن قرار گرفت. پس از یک ساعت COD هر یک از این دو نمونه تعیین گردید. نتایج نشانگر نقش انعقادی شکست اسیدی بوده است. با توجه به نزدیک بودن میزان درصد کاهش کل ترکیبات فنلیک و COD در پیش-تصفیه شکست اسیدی، می توان دریافت آنچه که در کاهش بار آلاینده های تاثیرگذار است. عملکرد انعقادی شکست اسیدی می-باشد. میزان کاهش بار آلاینده های و میزان کدورت در فرآیند شکست اسیدی در  $pH=2$  در نمودار ۱ بررسی شده است.

## بررسی و تحلیل نتایج

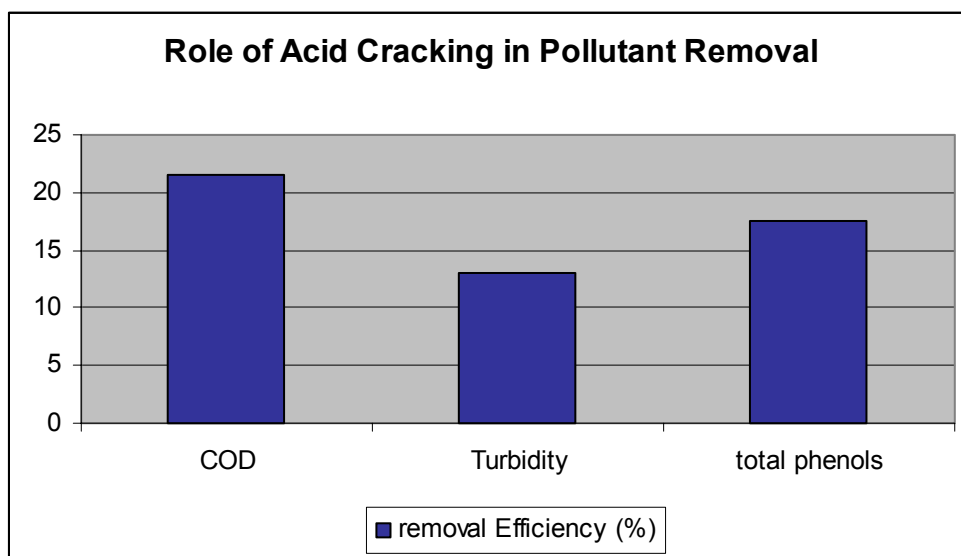
### ۱- بررسی پیش تصفیه شکست اسیدی

در فرآیند شکست اسیدی با افزایش اسید سولفوریک و کاهش pH میزان  $H^+$  افزایش یافته و فرآیند ته نشینی با خنثی شدن بار منفی ترکیبات آنیونی انجام می گیرد. تعیین pH بهینه و مصرف کمترین مقدار اسید در این فرآیند مهم است. به منظور تعیین pH بهینه، نمونه های پساب توسط اسید سولفوریک غلیظ تا pH های ۱/۵، ۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵ کاهش می یابند. نتایج نشان می دهند  $pH=2$  بیشترین بازده را داراست (جدول ۲). کاهش بیشتر pH در بازده عملیات بی تاثیر بوده و حجم مصرفی در تنظیم مجدد pH برای تیمارهای تکمیلی را افزایش می دهد. اسید سولفوریک مورد نیاز جهت عملیات شکست اسیدی ۱/۵ میلی لیتر به ازای هر لیتر پساب بوده و زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرایند حدود یک ساعت می باشد.

نقش تصفیه شکست اسیدی از دو جنبه قابل بررسی

جدول ۲- نتایج کاهش بار آلاینده‌گی حاصل از فرآیند شکست اسیدی

| درصد حذف کدورت | درصد حذف COD | درصد حذف TPh <sup>۱</sup> | زمان مورد نیاز (دقیقه) | pH شکست اسیدی |
|----------------|--------------|---------------------------|------------------------|---------------|
| ۱۵             | ۲۰/۵۱        | ۱۸/۸                      | ۵۰                     | ۱/۵           |
| ۱۳             | ۲۰/۵۷        | ۱۷/۶۱                     | ۵۰                     | ۲             |
| ۱۲/۴           | ۲۰/۵۵        | ۱۷/۲۱                     | ۶۰                     | ۲/۵           |
| ۱۱             | ۲۱/۳۲        | ۱۷/۳۳                     | ۱۵۰                    | ۳             |
| ۱۰/۲           | ۲۰/۶۷        | ۱۶/۷۲                     | >۳۶۰                   | ۳/۵           |



نمودار ۱- بررسی اثر شکست اسیدی در کاهش بار آلاینده‌گی در pH=۲

<sup>۱</sup> Total Phenols

نوسانات موجود در فرآیند تخریب ترکیبات فنلیک (نمودار ۲- b) در طول فرآیند پرتودهی به دلیل ایجاد ترکیبات جدید در نتیجه شکست ترکیبات فنلیک ابتدایی بوده که افزایش بار آلاینده‌گی را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار ۲- a زمان لازم برای اتمام واکنش را می‌توان ۱۲۰ دقیقه از آغاز پرتودهی منظور نمود. در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی در نهایت شاخص‌های آلاینده‌گی  $62/66\%$  برای COD و  $57/87\%$  برای ترکیبات فنلیک کاهش یافته است.

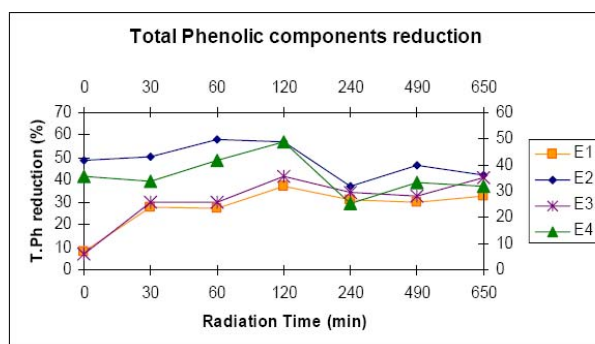
جدول ۳- آزمایش‌های فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی

| Experiment     | TiO <sub>2</sub> content | pH |
|----------------|--------------------------|----|
| E <sub>1</sub> | ۲                        | ۲  |
| E <sub>2</sub> | ۲                        | ۴  |
| E <sub>3</sub> | ۳                        | ۲  |
| E <sub>4</sub> | ۳                        | ۴  |

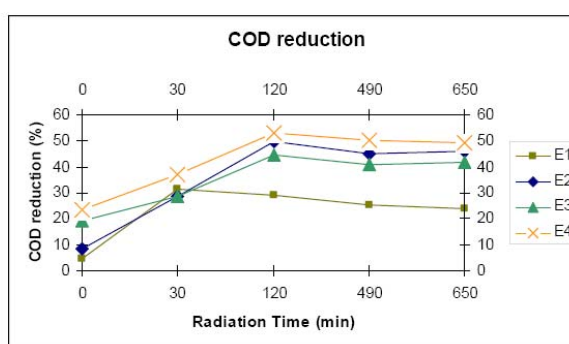
## ۲- بررسی فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی

پس از پیش‌تصفیه شکست اسیدی پساب و جداسازی لجن، پساب به منظور تکمیل تصفیه توسط فرآیند فوتوکاتالیستی به مخزن نمونه برداری منتقل شد تا در بازه‌های زمانی مشخص نمونه برداری انجام گیرد.

در این بررسی با تغییر غلظت فوتوکاتالیست و pH کاهش بار آلاینده‌گی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). این آزمایش‌ها نشان می‌دهند، کاهش بار آلاینده‌گی در ابتدای پرتودهی مربوط به جذب مواد آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست در وضعیت تاریک می‌باشد که با افزایش pH افزایش می‌یابد (نمودار ۲). میزان جذب مواد آلاینده در وضعیت تاریک به هردو عامل میزان غلظت فوتوکاتالیست و pH بستگی داشته و با افزایش هردو عامل (E<sub>4</sub>) افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت فوتوکاتالیست در طول پرتودهی از یک سو میزان جذب مواد آلاینده به دلیل افزایش سطح جذب افزایش می‌یابد و از سوی دیگر تولید  $HO^{\bullet}$  مطابق Eq. ۲ با افزایش pH افزایش می‌یابد.

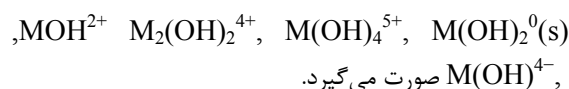


b



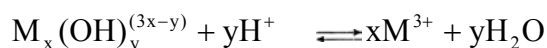
a

نمودار ۲- تغییرات کاهش درصد COD (a) و TPh (b) در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی



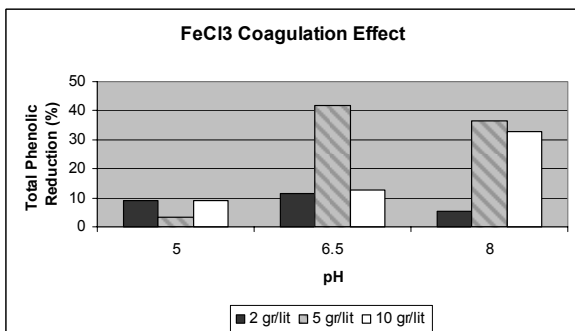
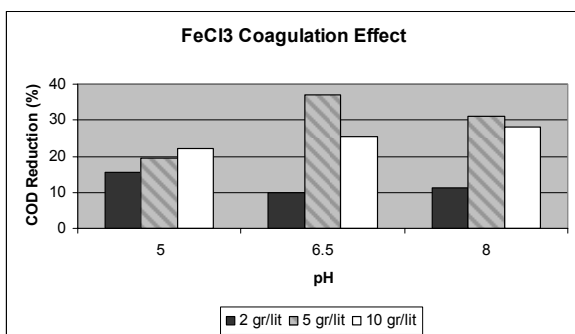
شکل عمومی فرآیند هیدرولیز فلزات ۳ ظرفیتی به صورت زیر است.

رابطه (۱۶)



## ۳- بررسی پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی

در این فرآیند اثر منعقدکننده کلرور فریک  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  در کاهش بار آلاینده‌گی مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند انعقاد در نتیجه هیدرولیز یون فلزی ماده منعقدکننده و رسوب این ترکیب به صورت‌های مونومر یا پلیمر  $M(OH)^+$



نمودار ۳- بررسی هم زمان اثر pH و مقدار منعقدکننده-های بنتونیت، آلوم و کلروفریک در کاهش بار آلاینده

۴- بررسی فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش تصفیه انعقاد شیمیایی

یون های آهن حاصل از پیش تصفیه انعقاد شیمیایی موجود در پساب با شرکت در فرآیند اکسیداسیون و شکست ترکیبات آلاینده از یک سو و با کمک به افزایش جذب ترکیبات آلاینده بر سطح  $TiO_2$  از سوی دیگر بازده فرآیند فوتوکاتالیستی را افزایش می دهند. در آزمایش های  $E_5$  تا  $E_8$  با تغییر دو عامل موثر pH و غلظت  $TiO_2$  اثر انعقاد شیمیایی کلروفریک بر فرآیند فوتوکاتالیستی بررسی گردید. بررسی ابتدایی نتایج (نمودار ۴) نشان می دهد عامل موثر در فرآیند فوتوکاتالیستی تنها غلظت  $TiO_2$  می باشد و تغییرات pH تاثیری در بازده فرآیند ندارد. در حالی که عامل pH به عنوان عامل کنترل کننده در تغییر نقش یون های آهن بر فرآیند اثر می گذارد.

پلیمرهای هیدروکسیدهای فلزی ساختار آمورف، سطح ویژه بالا و بار الکتریکی مثبت دارند. این هیدروکسیدها خاصیت آب گریزی داشته و با جذب بر روی سطوح ذرات آنیونی مواد آلی باعث ته نشینی این مواد می گردند. کاتیون های آهن تمایل دارند با مولکول های قطبی و گروه های دارای اکسیژن مانند گروه های هیدروکسیل، فنلیک و کربوکسیلیک کمپلکس تشکیل دهند. بار منفی ترکیبات آنیونی با وجود کاتیون های فلزی خنثی شده و کمپلکس های ایجاد شده ته- نشین می گردند. (۱۴)

عوامل موثر در عملیات انعقاد شیمیایی مورد بررسی در این مطالعه میزان قلیائیت و مقدار ماده منعقدکننده می باشد. با توجه به نتایج آزمایشات (جدول ۴ و شکل ۵) کلور فریک در  $pH=6.5$  با مقدار  $5 \text{ g/lit}$  بهترین بازده را در کاهش شاخص های آلاینده دارد.

جدول ۴- بررسی میزان کدورت\* (NTU) در فرآیند انعقاد شیمیایی با کلروفریک

| کدورت (NTU) | pH  | مقدار منعقدکننده (gr/lit) |
|-------------|-----|---------------------------|
| ۱۵/۲        | ۵   | ۱۰                        |
| ۲۲/۷        | ۶/۵ |                           |
| ۳۰/۵        | ۸   |                           |
| ۲۳/۲        | ۵   | ۵                         |
| ۲۵/۹        | ۶/۵ |                           |
| ۲۸/۵        | ۸   |                           |
| ۴۴۰         | ۵   | ۲                         |
| ۵۷۷         | ۶/۵ |                           |
| ۷۰۷         | ۸   |                           |

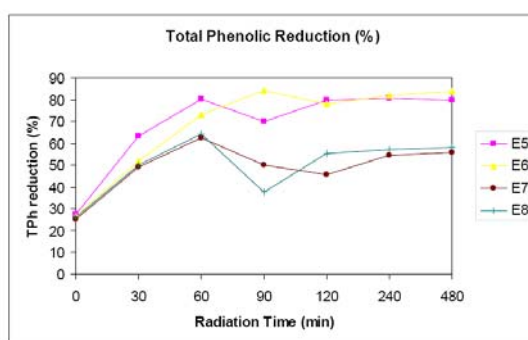
\*: در بررسی فوق محصول حاصل از انعقاد به نسبت ۱/۱۰ رقیق شده است.



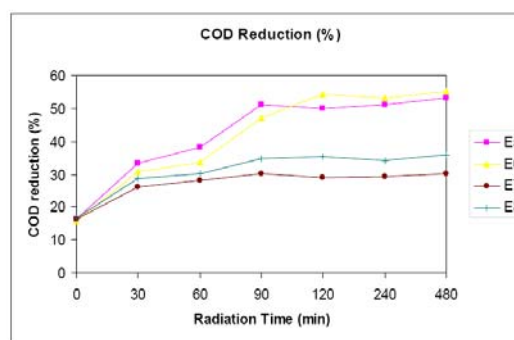
## جدول ۵- آزمایش های فرآیند فوتوکاتالیستی با

## پیش تصفیه انعقاد شیمیایی

| Experiment     | TiO <sub>2</sub> content | pH |
|----------------|--------------------------|----|
| E <sub>5</sub> | ۳                        | ۵  |
| E <sub>6</sub> | ۳                        | ۳  |
| E <sub>7</sub> | ۲                        | ۳  |
| E <sub>8</sub> | ۲                        | ۵  |



b



a

نمودار ۴- تغییرات کاهش درصد COD (a) و TPh (b) در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش تصفیه

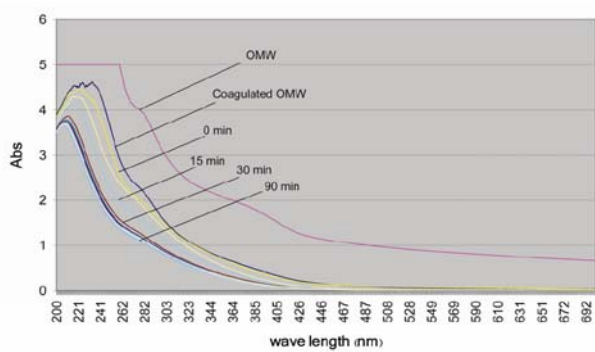
انعقاد شیمیایی کلرور فریک

پرتو در محیط آزمایش را افزایش داده که خود موجب افزایش بازده فرآیند فوتوکاتالیستی می‌شود (۱۶). میزان جذب در آزمایش های E<sub>5</sub> و E<sub>6</sub> اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان می‌دهد (نمودار ۴a, b) در آزمایش های E<sub>5</sub> و E<sub>6</sub> بخش عمده‌ای از کاهش رنگ در ۳۰ دقیقه ابتدایی در وضعیت تاریک پیش از پرتو دهی قرار دارد که نتیجه حضور یون های H<sup>+</sup> حاصل از پیش تصفیه انعقاد شیمیایی است. نزدیکی میزان کاهش بار آلاینده‌گی در وضعیت تاریک در آزمایش های E<sub>5</sub> تا E<sub>8</sub> (نمودار ۵) نشان می‌دهد تغییرات غلظت فوتوکاتالیست و pH اثر چندانی بر فرآیند جذب ندارد.

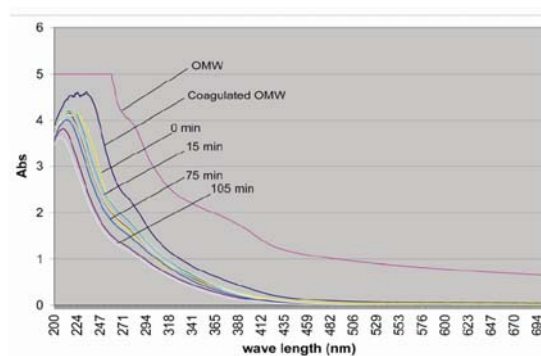
## ۴-۱- بررسی نقش کاتالیزوری یون های آهن در جذب

## ترکیبات آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست

پیش از شروع پرتو دهی و در آغاز فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی ترکیبات آلاینده با جذب بر سطح TiO<sub>2</sub> تخریب می‌شوند. فرآیند جذب از مدل Langmuir تبعیت کرده و دو عامل pH و سرعت آمیختگی در مطالعات انجام گرفته بررسی شده‌اند (۱۵). یون های آهن حاصل از پیش تصفیه انعقاد شیمیایی به عنوان کاتالیزور نه تنها امکان تخریب ترکیبات آلاینده را با افزایش میزان جذب ترکیبات آلاینده بر سطح فوتوکاتالیست افزایش می‌دهد بلکه با جذب ترکیبات آنیونی بر سطح فوتوکاتالیست و خاصیت رنگبری میزان نفوذ



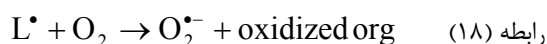
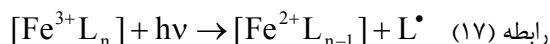
a



b

نمودار ۵- بررسی کاهش میزان جذب نمونه های آزمایش های E<sub>5</sub> (a) و E<sub>6</sub> (b)

در فرآیند احیای درون مولکولی یون Fe(III) با ایجاد کمپلکس و اکسید ترکیبات آلی بازده فرآیند را افزایش می‌دهد (روابط (۱۷) و (۱۸)). واکنش اکسیداسیون ترکیبات آلی در معرض امواج UV تکمیل می‌گردد (۱۸). (شکل ۳).

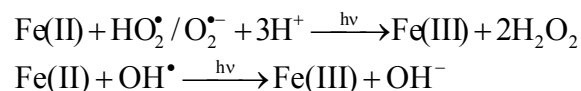


یون های Fe(II) منتج از فرآیند هیدرولیز انعقاد شیمیایی (رابطه (۱۹)) با جذب رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  ترکیبات آلاینده را اکسید می‌کند. با افزایش pH میزان یون های Fe(II) برای شرکت در واکنش افزایش می‌یابد.



یون های Fe(II) در حضور نور UV با انجام واکنش برگشت یون Fe(III) و پراکسید تولید می‌کند.

رابطه (۲۰)



به موازات واکنش (۲۰) اکسیژن نیز در تولید  $\text{H}_2\text{O}_2$  شرکت می‌کند. این مکانیزم شامل کاهش اکسیژن مولکولی به محصولات میانی یون های سوپراکسید است که این محصولات میانی با تولید  $\text{H}_2\text{O}_2$  و  $\text{O}_2$  در فرآیند فنتون برای تولید رادیکال آزاد شرکت می‌کنند. در این واکنش کاهش pH میزان تولید یون پراکسید را افزایش داده و بازده فرآیند فنتون را نیز افزایش می‌دهد.

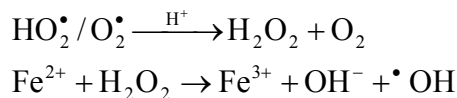
#### ۴-۲- بررسی نقش یون های آهن موجود در تخریب ترکیبات آلاینده

مطالعات نشان می‌دهند یون های آهن، نقره، منگنز و... بازده فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند (۱۷). فرآیند فوتوکاتالیستی به دنبال پیش تصفیه انعقاد شیمیایی می‌تواند بخش عمده‌ای از ترکیبات آلاینده را در پساب تصفیه کند. زمانی که فرآیند فوتوکاتالیستی بدون فرآیند انعقاد انجام شود، تعداد بسیاری از ترکیبات آلی با جرم مولکولی بالا در پساب حضور خواهند داشت که به عنوان عامل محدود کننده در فرآیند فوتوکاتالیستی عمل می‌کنند. پیش تصفیه انعقاد شیمیایی با شکستن ترکیبات آلی با وزن مولکولی بالا، ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین تولید می‌کند که به سادگی توسط فرآیند فوتوکاتالیستی از بین می‌روند (۱۸). یون های آهن پیش از فرآیند فوتوکاتالیستی و در درون فرآیند به سه صورت با تخریب ترکیبات آلاینده در افزایش بازده فرآیند فوتوکاتالیستی تاثیرگذارند.

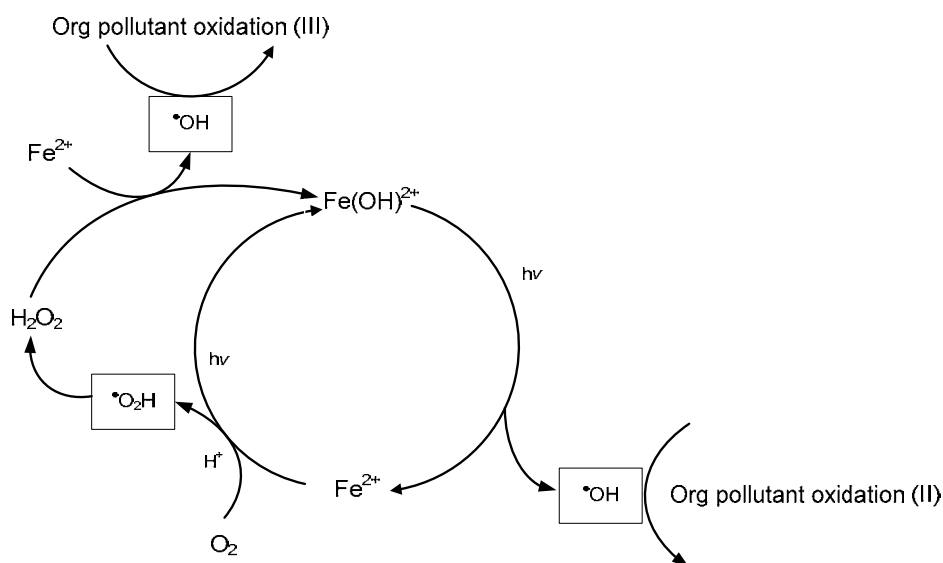
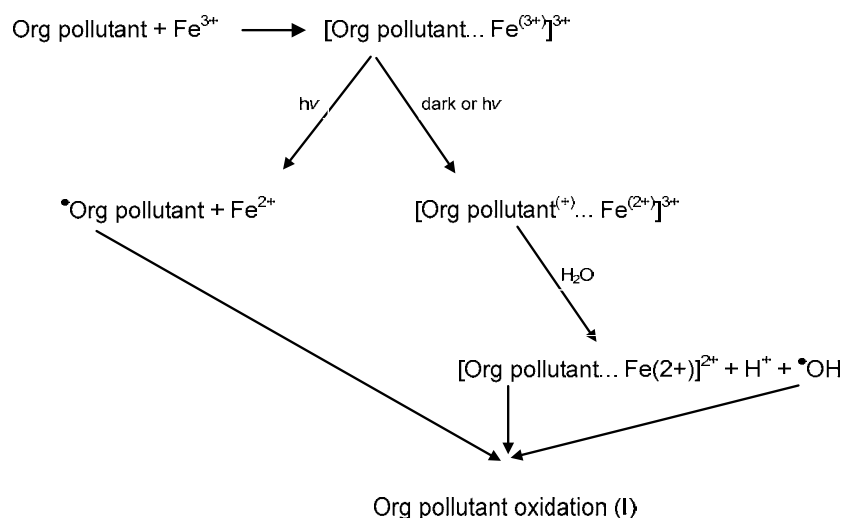
- فرآیند احیای درون مولکولی: کمپلکس احیای شده می‌تواند با جذب یک الکترون از مولکول آب رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  ایجاد نماید.
- برخورد رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  تولید شده از فرآیند اول با  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$
- شرکت رادیکال  $\text{OH}^\bullet$  تولید شده در فرآیند فنتون و فوتوفنتون

در این فرآیند شاخص های آلاینده های ۶۹/۲۴٪ برای COD و ۸۸/۱۶٪ برای ترکیبات فنلیک کاهش یافته است. کاهش قابل توجه ترکیبات فنلیک در این فرآیند نسبت به فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش تصفیه شکست اسیدی به نقش دوگانه یون های آهن در فرآیند فوتوکاتالیستی برمی گردد.

رابطه (۲۱)



با توجه به نتایج حاصل می توان دریافت اثر عامل pH بر فرآیند مثبت بوده و افزایش آن همراه با افزایش غلظت فوتوکاتالیست بر بازده فرآیند اثر مثبت دارد.



شکل ۳- بررسی اثر یون آهن در فرآیند اکسیداسیون ترکیبات آلی

## نتیجه گیری

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد بیشینه بازده با مقدار بیشینه دو عامل غلظت فوتوکاتالیست و pH متناسب است. در فرآیند فوتوکاتالیستی با دو پیش‌تصفیه شکست اسیدی و انعقاد شیمیایی، افزایش غلظت فوتوکاتالیست به دلیل افزایش میزان جذب مواد آلاینده اثر مثبت بر بازده فرآیند دارد. افزایش pH نیز در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی اثر مثبت داشته و موجب افزایش میزان جذب مواد آلاینده در وضعیت تاریک در ابتدای فرآیند فوتوکاتالیستی می‌شود در حالی که عامل pH در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش-تصفیه انعقاد شیمیایی اثر دوگانه‌ای دارد. در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی تغییرات pH در وضعیت تاریک تاثیر چندانی بر فرآیند ندارد. در حالی که با توجه به نتایج افزایش pH با افزایش بازده اکسیداسیون ترکیبات آلاینده توسط یون های آهن در طول فرآیند پرتودهی تاثیرگذار است. در ارزیابی دو پیش‌تصفیه با بررسی میزان کدورت می‌توان دریافت یون های آهن نسبت به اسید سولفوریک در فرآیند انعقاد عملکرد بهتری دارند. از سوی دیگر پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی به دلیل شکست ترکیبات آلاینده با جرم مولکولی بالا می‌تواند بر بازده فرآیند فوتوکاتالیستی تاثیرگذارتر باشد. شرکت یون های آهن در فرآیند اکسیداسیون نیز یکی از دلایل مهم در افزایش بازده فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی نسبت به فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی است.

در نهایت، نتایج نشان می‌دهد کاهش درصد ترکیبات فنلیک در فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی به میزان ۳۰٪ بیش از فرآیند فوتوکاتالیستی با پیش‌تصفیه شکست اسیدی است.

## منابع

1. Parag R.Gogate, Aniruddha B.Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions" *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501–551
2. Adria'n M.T. Silva , Ekaterini Nouli , Nikolaos P. Xekoukoulotakis b, Dionissios Mantzavinos, Effect of key operating parameters on phenols degradation during H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters, *Applied Catalysis*, 73 (2007), 11-22
3. Elena De Marco, Maria Savarese, Antonello Paduano, Raffaele Sacchi, Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters, *Food Chemistry*, 2006
4. Kadir Kestioglua, Taner Yonara, Nuri Azbar, Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME); *Process Biochemistry* 40 (2005) 2409–2416
5. P. Can' izares, J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sa'ez, Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater, *Chemosphere*, 2007
6. Dionissios Mantzavinos ,Nicolas Kalogerakis, " Treatment of olive oil mill effluents part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview, *Environmental International* 31 (2005) 289-295

14. Parmesh Kumar Chaudhari, Indra Mani Mishra, Shri Chand, Decolourization and removal of Chemical Oxygen Demand (COD) with energy recovery: Treatment biodigester effluent of a molasses-based alcohol distillery using inorganic coagulants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 296 (2007) 238–247
15. S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N. Hadj Salah, F.Z. Meghlaoui, Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO<sub>2</sub>), *Desalination* 166 (2004) 355–362
16. Wojciech Baran, Andrzej Makowski, Władysław Wardas, The influence of FeCl<sub>3</sub> on the photocatalytic degradation of dissolved azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions, *Chemosphere* 53 (2003) 87–95
17. Sarria, V., Kenfack, S., Guillod, O., Pulgarin, C., 2003. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *J. Photochem. Photobiol. A* 159 (1), 89–99
18. H.K. Shona, S. Vigneswarana, H.H. Ngoa, J.-H. Kim, Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter, *J. Water Research* 39 (2005) 2549–2558
19. V. Sarria, M. Deront, P. Péringier, C. Pulgarin, Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment, *Applied Catalysis B: Environmental* 40 (2003) 231–246
7. Margarita Hincapie´ Pe´rez, Gustavo Pen˘uela, Manuel I. Maldonado, Octavio Malato, Pilar Ferná´ndez-Iba´n˘ez, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato, Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 272–281
8. Thomas Oppenlander, *Photochemical Purification of Water and Air*, WILEY-VCH, 64-69, 2003
9. O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177
10. W. Gernjak, M.I. Maldonado, S. Malato, J. Caceres, T. Krutzler, A. Glaser, R. Bauer, Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton, *Solar Energy* 77 (2004) 567–572
11. Kadir Kestioglu, Taner Yonara, Nuri Azbar, Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME); *Process Biochemistry* 40 (2005) 2409–2416
12. APHA, AWWA, WPCF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19th ed. Washington, DC: American Public Health Association; 1995.
13. Box JD, Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters, *Water Res*, 17(1983), 511–25.