

# کاربرد عملیات اسید کراینگ و فرآیند فنتون در تصفیه پساب روغن زیتون

مجید علی‌آبادی<sup>۱</sup> شهرزاد فاضل<sup>۲</sup> فرزانه وهاب‌زاده<sup>۳</sup>

(دریافت ۸۴/۱۱/۲۳ پذیرش ۸۵/۱/۱۹)

## چکیده

گسترش صنایع استخراج روغن از زیتون در سالهای اخیر، مسائل و مشکلات زیست محیطی بسیاری را به دنبال داشته است. پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون به دلیل بار آلایندگی بسیار بالا ( $L/g$ ,  $BOD \approx 50-220$ ,  $COD \approx 30-100$ ) و همچنین حضور ترکیبات فلیک، اسیدهای چرب فرار، کتچین ها و سایر بازدارنده ها به طور طبیعی تخریب پذیر نمی باشد. در سالهای اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته که معطوف به تشکیل رادیکال های فعال هیدروکسیل هستند و به منظور تخریب آلایندگها به کار می روند، مورد توجه ویژه محاذل علمی، تحقیقاتی و صنعتی قرار گرفته اند. در مطالعه حاضر ترکیبی از عملیات اسید کراینگ در همراهی با فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند عملیات اسید کراینگ می تواند به ترتیب ۹۷، ۴۷، ۳۰، ۶۳ و ۵۷ درصد از COD را حذف کند. ترکیبات فلیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در pH=۳ و در شرایط بهینه قادر است به ترتیب ۵۷، ۵۷، ۱۸، ۹۷ و ۳۲ درصد از COD را حذف کند. ترکیبات فلیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید. زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند، ساعت و غلظت بهینه هیدروژن پروکساید و یون های آهن به ترتیب ۵/۰ و ۰/۰۲ مولار تعیین گردید. نتایج آزمایشها نشان می دهند نوع نمک آهن و همچنین افزایش دما از ۲۵ درجه سانتی گراد تا ۳۵ درجه سانتی گراد تأثیر قابل توجهی در راندمان فرآیند ندارد.

**واژه های کلیدی:** پساب روغن زیتون، ترکیبات فلیک، اسید کراینگ، فرآیند اکسیداسیون پیشرفت، فرآیند فنتون.

## Application of Acid Cracking and Fenton Processes in Treating Olive Mill Wastewater

Majid Aliabadi<sup>1</sup>, Shahrzad Fazel<sup>2</sup>, Farzaneh Vahabzadeh<sup>3</sup>

(Received Feb. 12, 2006 Accepted Apr. 8, 2006)

### Abstract

In recent years, the growth in the industries of olive oil extraction has brought about a number of environmental problems. The waste water resulting from olive oil extraction can not be naturally degraded due to the presence of phenol, volatile fatty acids, catchin, and other recalcitrants. In recent years advanced oxidation processes based on hydroxyl radical are paid special attention by scientific, research and industrial centers to degrade the pollutants. In this study, a combination of acid cracking and advanced oxidation process in terms of Fenton process have been studied. Results showed that acid cracking can remove 97, 47, 30, 63 and 57 percent of Turbidity, COD, Total Phenols, Color and Aromaticity, respectively. Fenton process in pH=3 at optimal conditions can remove 57, 97, 18 and 32 percent of COD, Total Phenols, Color and Aromaticity, respectively. Necessary time of reaction was 4 hrs and optimum concentration of  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$  ions was determined 0. 5 M and 0.02 M, respectively. Increasing temperature in the range of 25-35°C and type of iron used(ferric or ferrous) has no considerable effect in the efficiency of the process.

**Keywords:** Olive Mill Wastewater, Phenolic Compounds, Acid Cracking, Advanced Oxidation Process, Fenton Process.

1- Graduate Student, Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology- far@aut.ac.ir

۱- دانشجوی دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

2- Faculty Member of Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology

far@aut.ac.ir

3- Professor of Chemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology

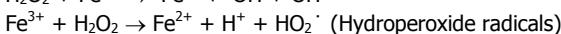
۲- عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

## ۱- مقدمه

آنچایی که روش‌های مذکور، تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می‌کنند و فرآیندهای تخریبی نیستند، تکنیک‌هایی فرآگیر به حساب نمی‌آیند. از این رو در سالهای اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌هه که بر مبنای تولید رادیکال‌های آزاد و فعال به ویژه OH<sup>-</sup> متمرکز می‌باشند به دلیل قدرت بالای اکسایش با پذیرش علمی نسبتاً گسترده‌ای روبرو شده‌اند [۷].

در تحقیق حاضر نقش محلول فنتون به عنوان یک روش از انواع فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌هه در ترکیب با عملیات اسیدکراینگ<sup>۴</sup>، در کاهش COD، ترکیبات فنیک، رنگ و ترکیبات آروماتیکی<sup>۵</sup> پساب حاصل از استخراج روغن از میوه زیتون (روش سانتریفوژی استخراج) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. اصول بنیادی فرآیند اکسیداسیون پیشرفت‌هه با به کارگیری محلول فنتون را می‌توان به شرح مختصر زیر بیان نمود [۱۰]



اجرای واکنش‌های شیمیایی زیر ناشی از حضور رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل است: اضافه گردیدن OH<sup>-</sup> به ترکیب آلی (غیر اشباع آلیفاتیک و آروماتیک) و تشکیل محصول آلی رادیکال آزاد، جذب هیدروژن، انتقال و جابجایی الکترون که با تشکیل یون‌هایی با ظرفیت الکترونی بالاتر و احیای رادیکال آزاد هیدروکسیل و نیز برخورد و واکنش میان رادیکال‌های آزاد منجر به تشکیل ترکیباتی پایدار می‌گردد.

## ۲- مواد و روشها

### ۱-۲- پساب مصرفی

پساب مصرفی در این تحقیق، از کارخانه روغن زیتون بهپاک واقع در شهرک صنعتی لوشن که از روش استخراج سانتریفوژ سه فازی استفاده می‌کند، تهیه گردید و پس از انتقال به آزمایشگاه در ظرفهای پلی اتیلنی با حجم ۵۰۰ CC بسته‌بندی و جهت انجام آزمایشها در فریزر نگهداری گردید. برخی مشخصه‌های فیزیکی - شیمیایی پساب در جدول ۱ قابل مشاهده است.

### ۲-۲- عملیات اسیدکراینگ

به منظور انجام عملیات اسیدکراینگ، نمونه پساب تا pH=۲/۵ به کمک اسید سولفوریک غلیظ، اسیدی شده و سپس به یک استوانه مدرج انتقال یافته و به مدت یک ساعت ته نشین گردید. محلول فوکانی دکانته شده و به منظور انجام آزمایشها

افزایش روزافرون تولیدات صنعتی، حضور مولکول‌های مقاوم و ترکیبات تخریب ناپذیر زیستی در پساب صنایع گوناگون را به دنبال داشته است که بسیاری از این ترکیبات، با فرآیندهای معمول در پساب زدایی قابل تصفیه نیستند [۱]. تحقیقات جدید به منظور تبدیل مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های پیچیده و مقاوم به معرفی روش‌های جدید تصفیه تحت عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌هه<sup>۱</sup> گردید. این فرآیندها به منظور تصفیه پسابهای صنعتی از جمله پساب کارخانه‌های تولید مواد شیمیایی، پالایشگاهها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر، با موفقیت به کار گرفته شده‌اند [۲]. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت‌هه از هیدروژن پروکساید، ازن یا هوا به عنوان اکسیدکننده و از اموج ماورای بنفس نور خورشید، به عنوان انرژی خارجی استفاده می‌شود. از میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفت‌هه، استفاده از فرآیند فنتون<sup>۲</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) به دلیل سهولت اجراء، امکان به کارگیری آن در مقیاسهای مختلف و ملاحظات اقتصادی، تیماری مناسب شناخته شده است [۳].

از سوی دیگر پساب کارخانه‌های استخراج روغن از زیتون نیز از جمله پسابهایی است که با توجه به بار آلاندگی بسیار بالا و وجود ترکیبات فنیک، اسیدهای چرب فرار، کتچین‌ها و سایر بازدارنده‌ها به طور طبیعی تخریب پذیر نمی‌باشند [۴ و ۵]. COD این پساب در حدود ۲۲۰-۵۰ گرم بر لیتر، غلظت کل ترکیبات فنیک<sup>۳</sup> در آن تا ۱۰ گرم بر لیتر و میزان جامدات معلق در آن تا حدود ۱۹۰ گرم بر لیتر گزارش شده است [۵ و ۶]. رهاسازی این پساب در محیط زیست، باعث آثار زیانباری همچون رنگ دادن به آبهای طبیعی، به خطر انداختن زندگی آبزیان، آلودگی آبهای سطحی و زیرزمینی، تغییر در خواص خاک، ایجاد سمیت و پخش بوی بد در محیط اطراف می‌شود [۷]. تاکنون روش اقتصادی مناسب و جامعی جهت تصفیه این پساب معرفی نگردیده است و روش‌های متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که غالباً به منظور کاهش بار آلاندگی و حذف رنگ از پسابهای مختلف صنعتی به کار می‌روند، در حذف آلاندگی این نوع پساب با موفقیت اندکی همراه بوده‌اند [۸ و ۹]. روش‌های مختلف فیزیکی - شیمیایی نظیر اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعلی، زغال، تراشه‌های چوب و سیلیکاژل، به منظور حذف رنگ و COD از پساب به کار گرفته شده‌اند که در حوزه کاربردی بودن، از موفقیت نسبی برخوردار بوده‌اند. ولی از

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)

<sup>2</sup> Fenton Process

<sup>3</sup> Total Phenols

<sup>4</sup> Acid Cracking  
<sup>5</sup> Aromaticity

## جدول ۱- مشخصه های پساب استخراج سانتریفوژی روغن از زیتون

مقدار	شاخص آلایندگی
۵/۴	pH
۷۴۴۰۰ (mg/L)	COD
۲۶۶۵ (NTU)	کدورت*
۱/۸۳(g/L)	کل ترکیبات فلیک

\* (رقیق سازی به نسبت ۱:۵ صورت گرفته است.)

استات در نسبت حجمی برابر در دمای محیط استخراج گردید و توسط سولفات سدیم جامد آبگیری شد. در یک تبخیر کننده چرخشی، اتیل استات خارج گشت و مخلوط باقیمانده استخراج، در متابول ۶۰ درصد حل شد. سپس با افزودن محلول کربنات سدیم ۲۰ درصد و معرف فولین، جذب این مخلوط پس از ۶۰ دقیقه در طول موج ۷۲۵ نانومتر نسبت به محلول شاهد اندازه گیری شد و با مقایسه با منحنی استاندارد، غلظت ترکیبات فلیک تعیین گردید [۱۲].

### ۳- بررسی و تحلیل نتایج

#### ۱- اسید کراکینگ

پساب روغن زیتون به دلیل آلایندگی بسیار بالای آن و وجود ذرات بسیار ریز روغن، تشکیل یک امولسیون پایدار می دهد. شکستن امولسیون های پایدار اغلب به وسیله اضافه کردن مواد شیمیایی، عملیات حرارتی و یا تنظیم pH توسط اسید سولفوریک یا اسید کلریدریک صورت می پذیرد. در این میان تعیین pH بهینه و مصرف کمترین مقدار اسید از اهمیت ویژه ای برخوردار است. به منظور تعیین pH بهینه، نمونه های پساب تا pH های ۴، ۳/۵، ۴، ۳، ۲/۵ و ۱/۵ به وسیله اسید سولفوریک غلیظ، اسیدی شدند. نتایج آزمایشها نشان می دهند به منظور تکمیل عملیات اسید کراکینگ، بایستی پساب حداقل تا  $\text{pH}=2/5$  اسیدی گردد. کاهش بیشتر pH در راندمان عملیات بی تأثیر بوده و حجم NaOH مصرفی جهت تنظیم مجدد pH برای تیمارهای تکمیلی را افزایش می دهد. اسید سولفوریک مورد نیاز جهت عملیات اسید کراکینگ ۱/۵ میلی لیتر به ازای هر لیتر پساب بوده و زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند حدود یک ساعت می باشد. تأثیر عملیات اسید کراکینگ در کاهش شاخصهای آلایندگی، در جدول ۲ آمده است.

#### ۲- فرآیند اکسیداسیون پیشرفتہ فنتون

تأثیر اکسیداسیون پیشرفتہ فنتون در کاهش بار آلایندگی پساب پس از عملیات اسید کراکینگ مورد بررسی قرار گرفت. دما

بعدی کنار گذاشته شد.

#### ۳- فرآیند اکسیداسیون پیشرفتہ فنتون

کلیه آزمایشها مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفتہ فنتون به صورت ناپیوسته و در ارلن مایرهاي ۲۵۰ میلی لیتری صورت پذیرفت. برای این کار ابتدا نمونه پساب به درون ظرف منتقل شد و سپس سولفات آهن هفت آبه و هیدروژن پروکساید به آن اضافه گردید و pH مخلوط تنظیم شد و نمونه داخل دستگاه همنز<sup>۱</sup> مجهر به تنظیم دما و دور (۲۵°C, ۹۰ rpm) قرار گرفت. نمونه های مورد آزمایش در زمانهای معین از همزن خارج شده و آنالیز گردیدند.

#### ۴- اندازه گیری COD

سنجه COD به کمک دستگاه ET108 ساخت شرکت Lovibond صورت پذیرفت. برای سنجش COD، حجم مشخصی از پساب را داخل ویال های مخصوص ریخته و پس از همزدن، به مدت دو ساعت در دستگاه هاضم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پس از آن ویال ها را تا دمای محیط خنک کرده و مقدار COD آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر سنجیده شد.

#### ۵- تعیین کدورت

تعیین کدورت کلیه نمونه های پساب، با دستگاه کدورت سنج N 2100 ساخت شرکت Hach صورت گرفت.

#### ۶- تعیین رنگ و آروماتیسیتی

برای تعیین میزان رنگ و آروماتیسیتی، ابتدا نمونه پساب به میزان ۱۰۰ برابر رقیق گردید و سپس میزان جذب آن به ترتیب در طول موج ۲۸۸ و ۲۵۴ نانومتر تعیین شد [۱۱].

#### ۷- اندازه گیری کل ترکیبات فلیک

برای اندازه گیری ترکیبات فلیک (TP)، ابتدا نمونه پساب به کمک اسید کلریدریک تا  $\text{pH}=2$  اسیدی شده و سپس سه بار با اتیل

<sup>1</sup> Shaker

#### ۴-۳- تأثیر غلظت هیدروژن پروکساید

به منظور بررسی اثر غلظت هیدروژن پروکساید در بازدهی فرآیند، نمونه های مختلفی با غلظتهای  $0/005$ ،  $0/01$ ،  $0/02$  و  $0/03$  مولار هیدروژن پروکساید و غلظتهای مختلف یون آهن  $0/005$ ،  $0/01$ ،  $0/02$  و  $0/03$  مولار تهیه گردید. کلیه آزمایشها در  $pH=3$  و دمای  $25^{\circ}C$  صورت پذیرفت. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود با افزایش میزان هیدروژن پروکساید، شاهد یک کاهش پایدار در میزان COD هستیم، در حالی که کاهش ترکیبات فنلیک چندان زیاد نیست. با افزایش غلظت هیدروژن پروکساید به  $0/03$  مولار، نرخ تخریب ترکیبات فنلیک به شدت افزایش یافته و قابلیت تخریب پذیری پساب بهبود می یابد.

تعیین مقدار دقیق هیدروژن پروکساید در فرآیند تصفیه اهمیت ویژه ای دارد، زیرا با قیمانده هیدروژن پروکساید در پساب خروجی باعث افزایش COD می گردد. همچنین حضور هیدروژن پروکساید برای فعالیت بسیاری از میکروارگانیسم ها مضر است و بازدهی کلی فرآیند تصفیه را، هنگامی که از فرآیند بیولوژیک پس از فرآیند فتوکسیفاده می شود، تحت تأثیر قرار می دهد. از سوی دیگر، حضور بیش از حد هیدروژن پروکساید نقش بازدارندگی از تشکیل رادیکال های هیدروکسیل را در پی دارد و بازدهی فرآیند را کاهش می دهد.

#### ۴-۴- تأثیر pH

pH سیستم، به طور مشخص تخریب آلاینده ها را تحت تأثیر قرار می دهد. pH بهینه در اغلب موارد در حدود  $5-6$  گزارش شده

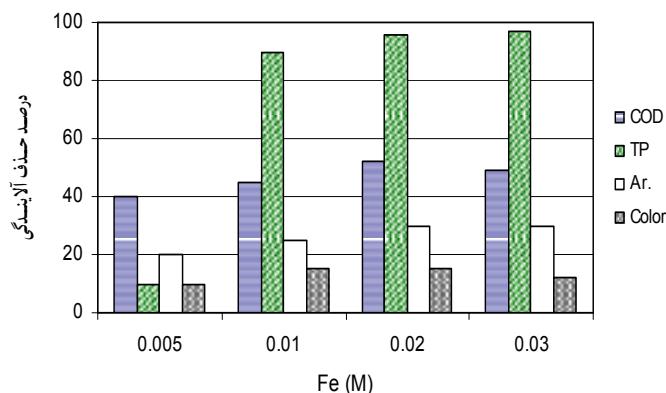
و pH بهینه فرآیند تعیین شد و غلظت هیدروژن پروکساید و یون های آهن بهینه گردید.

#### ۴-۵- تأثیر غلظت یون های آهن

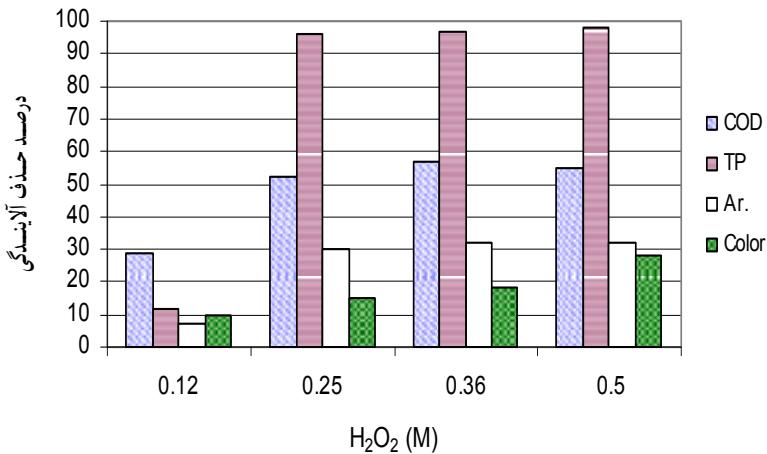
غلظت یون های آهن تأثیر بسیاری در بازدهی فرآیند فتوکسیفیل تشكیل دارد. بدون حضور یون های آهن، رادیکال های هیدروکسیل نمی شوند و کاهشی در سطح ترکیبات فنلیک صورت نمی گیرد. با اضافه کردن آهن، حذف مواد فنلیک تا نقطه ای شتاب می گیرد که افزایش بیشتر آهن، تأثیری در بازدهی فرآیند ندارد. به منظور بررسی تأثیر غلظت یون های آهن در بازدهی فرآیند، pH نمونه های پساب در مقدار  $3$  و غلظت هیدروژن پروکساید در سطح  $0/005$  مولار تنظیم شد و سپس غلظت یون های آهن در مقدار  $0/005$ ،  $0/01$ ،  $0/02$  و  $0/03$  مولار تنظیم شد. نمونه ها در دستگاه همزن  $90 rpm$  و  $25^{\circ}C$  ترتیب در  $25^{\circ}C$  و دور همزن به ترتیب در  $0/005$ ،  $0/01$ ،  $0/02$  و  $0/03$  ساعت، نمونه های آزمایشی خارج شدند و کاهش شاخصهای آلاینده کمتر از  $10\%$  نداشتند. نتایج به دست آمده از این آزمایشها در شکل ۱ آمده است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود در غلظتهای کمتر از  $0/005$  مولار از یون های آهن، بازدهی حذف شاخصهای آلاینده نظیر TP در سطح نسبتاً پایینی قرار دارد. با افزایش غلظت یون های آهن بازدهی حذف آلاینده ها افزایش می یابد ولی افزایش غلظت یون های آهن بیش از  $0/01$  مولار تأثیر چندانی در بازدهی فرآیند نداشته و باعث کاهش بازدهی حذف COD می گردد.

جدول ۲- تأثیر عملیات اسید کرایینگ در کاهش شاخصهای آلاینده

کد دورت	COD	کل ترکیبات فنلیک	رنگ	آروماتیسیتی	شاخص آلاینده
۹۷	۴۷	۳۰	۶۳	۵۷	درصد حذف



شکل ۱- تأثیر غلظت یون های آهن در کاهش شاخصهای آلاینده



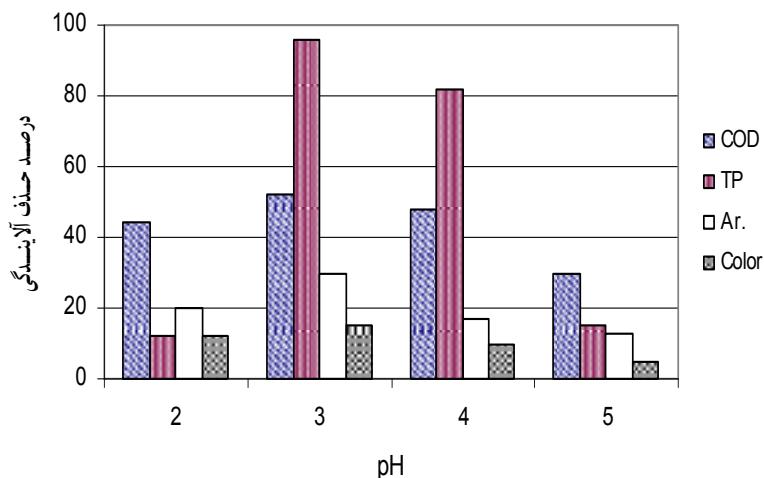
شکل ۲- اثر غلظت هیدروژن پروکساید در کاهش شاخصهای آلایندگی پساب

محلول کاهش یافته و به تدریج از چرخه کاتالیستی خارج شده که منجر به کاهش راندمان فرآیند در حذف آلایندگی ها می شود. تأثیر pH در حذف شاخصهای آلایندگی در شکل ۳ آمده است.

### ۶-۳- تأثیر دما

به منظور بررسی اثر دما یک سری آزمایشهاي تكميلی صورت پذيرفت. در اين آزمایشها با توجه به نتایج به دست آمده در مراحل قبل، غلظت آهن در نمونه هاي مورد آزمایش ۰/۰۲ مولار و غلظت هیدروژن پروکساید ۵/۰ مولار تنظيم گردید و فرآيند فنتون در دو سطح دماي ۲۵°C و ۳۵°C صورت پذيرفت. نتایج آزمایشها نشان دادند افزایش دما از ۲۵°C به ۳۵°C تأثیر چندانی بر راندمان فرآيند نداشت و تنها سرعت واکنش را افزایش می دهد. تأثیر دما بر راندمان حذف آلایندگها در جدول ۳ آمده است.

است. در pH های پایین تر از ۵/۲، تشکیل  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  که با هیدروژن پروکساید به آرامی واکنش می دهد باعث کاهش مقدار رادیکال های OH شده و در نتیجه بازدهی فرآیند کاهش می یابد. در pH های قلیایی نیز  $\text{Fe}^{3+}$  به  $\text{Fe}^{2+}$  تبدیل شده و به صورت  $\text{Fe(OH)}_3$  رسوب می کند و از چرخه کاتالیستی خارج می شود. این مسئله، خود باعث تجزیه هیدروژن پروکساید و کاهش بازدهی فرآیند می شود. همچنین تحقیقات نشان داده اند که پتانسیل اکسایشی رادیکال های هیدروکسیل نیز با افزایش pH کاهش می یابد [۱۰]. به منظور بررسی تأثیر pH در راندمان حذف آلایندگی، غلظت یون آهن در مخلوط پساب ۰/۰۲ مولار و غلظت هیدروژن پروکساید ۵/۰ مولار تنظیم گردید و سپس فرآیند در pH های ۲، ۳، ۴ و ۵ انجام پذیرفت. نتایج حاصله نشان دادند که pH بهینه فرآیند، برابر ۳ می باشد. با افزایش pH، زمان نیمه عمر  $\text{Fe}^{2+}$  در



شکل ۳- تأثیر pH بر راندمان حذف شاخصهای آلایندگی

### جدول ۳- تأثیر دما در کاهش شاخص آلایندگی

شاخص آلایندگی	پساب	درصد حذف آلایندگی	درصد حذف آلایندگی
		۲۵ درجه سانتی گراد	۳۰ درجه سانتی گراد
COD		۵۲	۵۱
کل ترکیبات فنیک		۹۶	۹۸
آروماتیسیتی		۳۰	۲۷
رنگ		۱۵	۱۸

۱۸ و ۳۲ درصد از COD، کل ترکیبات فنیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید. زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند، ۴ ساعت و حداقل غلظت یون‌های آهن جهت پیشرفت فرآیند  $10/0$  مولار تعیین گردید. غلظت بهینه هیدروژن پروکساید و یون‌های آهن به ترتیب  $0/5$  و  $0/02$  مولار تعیین گردید. از سوی دیگر افزایش دما از  $25$  تا  $35$  درجه سانتی گراد تأثیر قابل ملاحظه‌ای در بازدهی فرآیند ندارد و تنها اندکی سرعت واکنشها را افزایش می‌دهد. همچنان استفاده از  $Fe^{3+}$  یا  $Fe^{2+}$  در بازدهی فرآیند تأثیر قابل توجهی ندارد. مطالعه اخیر نشان می‌دهد ترکیب عملیات اسیدکراینگ و فرآیند فنتون می‌تواند به ترتیب  $21/22$  و  $66/69$  درصد از COD، کل ترکیبات فنیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید که در مقایسه با دیگر روشها، از بازدهی بالایی برخوردار است [۱۳، ۱۴]. از آنجایی که اکثر روش‌های تصفیه‌ای که تاکنون ارائه شده‌اند، نیاز به رقیق سازی زیاد پساب دارند، استفاده از عملیات اسیدکراینگ علاوه بر اینکه خود سهم عده‌ای در کاهش شاخصهای آلایندگی پساب دارد، نیاز به رقیق سازی پساب قبل از فرآیند فنتون را نیز مرفوع می‌سازد. استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفت فنتون پس از عملیات اسیدکراینگ، در کاهش ترکیبات فنیک کاملاً مؤثر بوده و قادر است با حذف ترکیبات فنیک موجود در پساب، زیست تخریب پذیری آن را به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش دهد.

طبق برخی تحقیقات انجام گرفته، در غالب موارد نوع آهن (آهن دو ظرفیتی یا سه ظرفیتی) تأثیر چندانی در بازدهی فرآیند ندارد، ولی برخی محققان استفاده از آهن دو ظرفیتی را توصیه نموده‌اند. به منظور بررسی تأثیر نوع آهن بر بازدهی فرآیند، از نمکهای  $FeCl_3$  و  $FeSO_4$  استفاده گردید. نتایج نشان دادند نوع یون‌های آهن تأثیر قابل توجهی بر بازدهی فرآیند ندارد.

### ۴- بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمایشگاهی به دست آمده بر روی پساب استخراج سانتریفوژی روغن از زیتون، عملیات اسیدکراینگ می‌تواند به عنوان روشی مؤثر و اقتصادی در کاهش بار آلایندگی این نوع پساب به کار گرفته شود. این روش از نظر سادگی اجرا و ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. عملیات اسیدکراینگ می‌تواند به ترتیب  $21/22$ ،  $30/47$ ،  $63/57$  درصد از کدورت، COD، کل ترکیبات فنیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید. اسید سولفوریک مورد نیاز،  $1/5$  میلی لیتر به ازای هر لیتر پساب و زمان مورد نیاز جهت تکمیل فرآیند، حدود یک ساعت است. جهت تکمیل عملیات تصفیه می‌توان از معرف فنتون استفاده نمود. فرآیند اکسیداسیون پیشرفت فنتون در  $pH=3$  و در شرایط بهینه قادر است به ترتیب  $21/22$ ،  $30/47$  درصد از کدورت، COD، کل ترکیبات فنیک، رنگ و آروماتیسیتی پساب را حذف نماید.

### ۵- مراجع

- 1- Feigelson, L., Muszkat, L., Bir, L., and Muszkat, K.A. (2000). "Dye photo-enhancement of  $TiO_2$ -photocatalyzed degradation of organic pollutants: The organobromine herbicide bromacil." *J. Water Sci. Technol.*, 42 (1-2), 275-279.
- 2- Gogate, P. R., and Pandit, A. B. (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." *J. Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501–551.
- 3- Ahmadi, M., Vahabzade, F., Mofarrah, E. , and Aliabadi , M. (2004). "Application of advanced oxidation of dephenolization of olive oil mill wastewater processing by Fenton's reagent." *Proc., 9<sup>th</sup> National Congress of Chem.Eng*, Iran, Tehran, 23-25.

- 4- Hamdi, M. (1996). "Anaerobic digestion of olive oil wastewaters." *J. Process Biochem*, 31(2), 105–110.
- 5- Zouari, N. (1998). "Decolourization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion." *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 73, 297–303.
- 6- Mantzavinos, D., and Kalogerakis, N. (2005). "Treatment of olive oil mill effluents part I. organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview." *J. Environmental International*, 31, 289-295.
- 7- Kestioğlu, K., Yonar, T., and Azbar, N. (2005). "Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent." *J. Process Biochemistry*, 40, 2409 – 2416.
- 8- Balcioğlu, I.A., and Arslan, I. (1997). "Treatment of textile wastewater by heterogeneous photocatalytic oxidation processes." *J. Environ. Technol.*, 18, 1053–9.
- 9- Wu, J., Eitaman, M.A., and Law, S.E. (1998). "Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater." *J. Environ. Eng.*, 124, 272.
- 10- Parson, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*, 1<sup>th</sup> Ed., IWA Publishing.
- 11- Peres, J., A., Heredia, J.B.D., and Dominguez, J. R. (2004). "Integrated fenton's reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of Crock processing wastewater." *Journal of Hazardous Materials*, B 107, 115-121.
- 12- Box, J. D. (1983). "Investigation of the Folin-Ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters." *J. Water Research*, 17(5), 511-525.
- 13- Gernjak, W., Maldonado, M.I., Malato, S., Caceres, J., Krutzler, T., and Glaser, A. (2003). "Degradation of polyphenolic content of olive mill wastewater (OMW) by solar photocatalysis." *Proc., 3<sup>rd</sup> International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment*, Vogelphole, A., editor, 879-84.
- 14- lyssides, A., Loukasis, H., Israilides, C., Barampouti, E.M., and Mai, S. (2003). "Detoxification of olive mill wastewater using a fenton process." *Proc., 2<sup>nd</sup> European Bioremediation*, Kalogerakis, N., editor, 531-4.
- 15- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., and Frades, J. (2001). "Treatment of olive mill wastewater by fenton's reagent." *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1873-1880.