Archi

ORIGINAL ARTICLE

# *Efficiency of Fenton Process in Olive Oil Mill Wastewater Treatment*

Mohammad Ali Zazouli[1],
Mohadese Shahmoradi[2],
Jamshid Yazdani Charati[3]

[1] Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[2] MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[3] Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Addiction Institute, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received January 22, 2018 ; Accepted June 25, 2019)

## *Abstract*

**Background and purpose:** Wastewater olive processing industries have significant amounts of organic compounds resistant to biodegradation which are hazardous if not treated and discharged to the environment. Advanced oxidation processes such as Fenton process have been considered to increase and improve the biological degradability of this type of wastewater. Current study aimed at investigating the efficiency of Fenton process in olive oil mill wastewater treatment.

**Materials and methods:** A laboratory-scale experimental study was carried out. Wastewater properties of olive oil such as COD, $BOD_5$, TOC, color, and turbidity were determined, then the efficiency of Fenton process in wastewater treatment was evaluated. The effects of parameters such as ferrous ion, hydrogen peroxide concentration, pH, time, etc. on the performance of the process were determined. Then, the optimal conditionswere found for the Fenton process. All examinations were done according to Standard Methods for the examination of Water and Wastewater.

**Results:** Concentrations of COD and BOD were 67427 and 22400 mg/L, respectively. The highest removal rates in optimum conditions for major pollutants such as COD, BOD, TOC, and color were 81.9%, 60.13%, 57.43%, 44.2%, and 91.7%, respectively obtained at 150 minutes.

**Conclusion:** Fenton process by producing hydroxyl radicals can highly remove pollutants resulting from olive oil waste and can be applied before biological processes.

***Keywords:*** olive oil wastewater, Fenton process, advanced oxidation process, industrial wastewater

**J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 29(176): 116-125 (Persian).**

*** Corresponding Author: Mohadese Shahmoradi -** Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran (E-mail: zfotoukian@gmail.com)

www.SID.ir

Archive of SID

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و نهم شماره ۱۷۶ شهریور سال ۱۳۹۸ (۱۲۵-۱۱۶)

# کارایی فرایند فنتون در تصفیه فاضلاب صنایع تولید روغن زیتون

محمدعلی زززولی[۱]
محدثه شهمرادی[۲]
جمشید یزدانی چراتی[۳]

## چکیده

**سابقه و هدف:** فاضلاب صنایع فراوری زیتون دارای مقادیر قابل توجهی ترکیبات آلی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می‌باشند که در صورت عدم تصفیه و تخلیه به محیط زیست مخاطرات جدی به همراه دارد. برای افزایش و بهبود قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی این نوع فاضلاب، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نظیر فرایند فنتون مورد توجه قرار گرفته است. لذا هدف از این مطالعه بررسی عملکرد فرایند فنتون در تصفیه فاضلاب صنایع تولید روغن زیتون می باشد.

**مواد و روش‌ها:** مطالعه حاضر از نوع تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه ابتدا خصوصیات فاضلاب روغن زیتون نظیر COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت را تعیین نموده، آنگاه کارایی فرایند فنتون در تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر پارامترهایی نظیر غلظت یون آهن، پراکسید هیدروژن، pH، زمان و ... برعملکرد فرایند تعیین شد. آنگاه شرایط بهینه فرایند فنتون مشخص شد. تمام آزمایشات مطابق با کتاب روش های استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب انجام گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج بررسی کیفیت فاضلاب روغن زیتون نشان داد که غلظت COD و BOD5 به ترتیب ۶۷۴۲۷ و ۲۲۴۰۰ میلی گرم در لیتر بود. بالاترین راندمان حذف در شرایط بهینه برای آلاینده های شاخص نظیر COD، BOD5، TOC، رنگ و کدورت به ترتیب ۸۱/۹، ۶۰/۱۳، ۵۷/۴۳، ۴۴/۲ و ۹۱/۷ درصد در زمان ۱۵۰ دقیقه، می باشد.

**استنتاج:** فرایند فنتون با تولید رادیکال های هیدروکسیل قادر به حذف درصد بالایی از آلاینده ها در پساب روغن زیتون می باشد لذا این فرایند می تواند به عنوان یک روش پیش تصفیه قبل از فرایندهای بیولوژیکی مورد توجه قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** فاضلاب روغن زیتون، فرایند فنتون، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فاضلاب صنعتی

## مقدمه

فرایندهای صنعتی موجب تولید و تخلیه انواع فاضلاب ها به محیط زیست می شوند. این نوع فاضلاب‌ها حاوی انواع آلاینده‌های آلی و معدنی نظیر مولکول‌های آلی پیچیده و فلزات سنگین می‌باشند(۱، ۲). مولکول های آلی پیچیده نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند که از اصلی ترین نگرانی‌های زیست محیطی آن ها به شمار می‌آید(۳، ۴). در این میان، پساب صنعت استخراج روغن زیتون جزء پساب های با درصد عوامل مخرب بالا در چرخه اکوسیستمی است(۵). روغن زیتون به دلیل خواص تغذیه ای ، از نظر اقتصادی و اجتماعی دارای اهمیت زیادی می‌باشد(۶)، به گونه‌ای که سالانه حدود ۲/۶ میلیون تن روغن زیتون در سراسر

**مولف مسئول: محدثه شهمرادی**-ساری: کیلومتر ۱۷ جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت E-mail: shahmoradi.m.20@gmail.com
۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۲. دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۳. دانشیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، پژوهشکده اعتیاد، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۷/۱۱/۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات :۱۳۹۷/۱۱/۶ تاریخ تصویب : ۱۳۹۸/۴/۴

www.SID.ir

Archive of SID

جهان تولید می گردد(۷). میانگین فاضلاب کارخانه زیتون یا Olive Mill Wastewaters (OMW) در طی فرایند استخراج روغن آن ۱/۸ – ۱/۲ مترمکعب به ازای هر تن ماده خام برآورد شده است که سهم منطقه مدیترانه در تولید آن بیش از ۳۰ میلیون مترمکعب در سال می باشد(۸). تصفیه OMW یک چالش جدی این نوع صنایع می‌باشد(۹). فاضلاب آن‌ها حاوی مقادیر زیاد بار آلی به ویژه شامل ترکیبات حاوی مواد پلی‌فنولیک با وزن‌های مولکولی متفاوت ۱۰-۴ گرم در لیتر(۱۰)، پلی‌الکل‌ها، غلظت بالایی از نمک‌های منیزیم، فسفات و پتاسیم، ترکیبات آروماتیک و نیتروژن، اسیدهای آلی و پکتین ها است، به طوری که غلظت COD و $BOD_5$ آن‌ها به ترتیب در حدود ۲۰۰-۸۰ و ۱۰۰-۵۰ گرم بر لیتر گزارش شده است(۱۲،۱۱) که درصورت عدم تصفیه یا تصفیه ناقص و تخلیه آن به محیط، اثرات مخرب زیست محیطی در خاک، رودخانه‌ها و آب‌های زیرزمینی و حتی در هوا در پی خواهند داشت. لذا تصفیه این نوع فاضلاب‌ها به روش مناسب جهت رعایت استانداردهای زیست محیطی ضروری است(۱۳).

روش های متداول تصفیه این نوع فاضلاب ها عبارتند از: انعقاد شیمیایی(۱۴)، جذب سطحی(۱۵)، جداسازی غشایی(۱۶) و انواع فرایندهای بی‌هوازی و هوازی(۱۸،۱۷). امکان بهره گیری از این روش‌ها به دلیل بازدهی پایین، هزینه اولیه بالای تجهیزات و امکانات، و مشکلات بهره برداری، نگهداری و تولید حجم زیاد لجن با بارآلودگی بالا که منجر به مشکلات جدی در دفع آن خواهد شد، با موفقیت اندکی همراه بوده‌اند(۱۹). از عوامل بازدارنده در به کار بردن انواع فرایندهای زیستی نیز حضور برخی از اجزای موجود در بخش آلی OMW مانند ترکیبات پلی فنولیک ها که مقاوم و سمی برای میکروارگانیسم های فعال موجود در سیستم‌های بیولوژیکی است، می‌باشد(۲۰،۱۰). فاضلاب روغن زیتون به علت دارا بودن آلاینده‌های زیاد، وجود ذرات بسیار ریز روغن و تشکیل یک امولسیون پایدار تجزیه و تخریب آن‌ها نیازمند روش‌های شیمیایی است. یکی از فرایندهای مورد توجه در دهه‌های گذشته، فرایند اکسیداسیون پیشرفته یا Advanced Oxidation Processes (AOPs) است که به علت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با قدرت اکسیدکنندگی زیاد ($E^o$= 2/8 ev) قادر به اکسید نمودن آلاینده های پیچیده آلی می باشد(۲۱). یکی از این فرایندها، واکنش های فنتونی است که به دلیل سادگی و تنوع کاربرد توسعه زیادی یافته است(۲۲). بدین صورت که یون آهن به عنوان کاتالیست در یک محیط اسیدی با اکسیدان واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌نماید. بازده این فرایند تحت تاثیر پارامترهای مختلفی مانند pH محلول، غلظت یون آهن و پراکسید هیدروژن، غلظت آلاینده ورودی، دما و زمان واکنش می‌باشد(۲۳).

مطالعات متفاوتی در زمینه تصفیه فاضلاب صنایع پردازش زیتون با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر فرایند فنتون(۲۴،۱۰)، الکتروفنتون(۲۵)، فتوفنتون(۲۶) و کاربرد ازن همراه با کاتالیزور دی اکسیدتیتانیوم(۲۷) انجام شده است.

در مطالعه Nietoو همکاران با استفاده از فرایند فنتون توانستند COD و کل ترکیبات فنولیک فاضلاب صنایع زیتون را به ترتیب حدود ۹۲/۶ درصد و ۹۹/۸ درصد حذف نمایند(۲۸). همچنین García و همکارانش با این فرایند ۹۵/۷ درصد COD و مواد آلی فاضلاب زیتون را کاهش دادند(۱۱). در مطالعه دیگری دوستی و همکارانش با استفاده از فرایند فنتون $BOD_5$، COD، رنگ، کل ترکیبات فنولیک این فاضلاب را به ترتیب حدود ۸۷، ۹۳/۸، ۴۲/۸۵ و ۷۰/۴ درصد حذف نمودند(۲۹).

با افزایش روز افزون استخراج روغن زیتون در ایران و با توجه به فصلی بودن و وجود کارگاه های سنتی و کوچک که اغلب به صورت غیربهداشتی اقدام به دفع پساب حاصل می‌نمایند، در صورت عدم مدیریت صحیح، فاضلاب تولیدی این صنعت باعث بروز

www.SID.ir

Archive of SID

نگرانی‌های جدی زیست محیطی می‌گردد. لذا به کارگیری یک روش اقتصادی و کارا با فضای اشغال کم تر، بازده بالا، لجن تولیدی کم تر که توانایی حذف موادغیرقابل تجزیه بیولوژیکی را دارا باشد، جهت رفع این مشکل ضرورت می یابد. از طرفی با توجه به متفاوت بودن کیفیت فاضلاب صنایع زیتون به دلیل متغیر بودن شیوه فراوری و ابهاماتی در زمینه تاثیر بعضی از پارامترها و عدم ارائه مقادیر بهینه بهره برداری، لازم است مطالعه‌ای جهت روشن شدن این موارد انجام شود. لذا هدف اصلی از این پژوهش، مطالعه فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در تخریب و تصفیه فاضلاب کارخانه استخراج روغن زیتون تا حد تصفیه بیولوژیکی و همچنین تعیین تاثیر پارامترهای مختلف بر راندمان تصفیه صنایع روغن زیتون جهت دستیابی به بهترین و اقتصادی ترین راه حل، می باشد.

## مواد و روش ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی- کاربردی است که در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام گرفت. نمونه فاضلاب مورد نیاز از یک کارگاه سنتی استخراج روغن زیتون واقع در شهرستان مینودشت در استان گلستان تحت شرایط ویژه ،نمونه برداری شده و به دانشکده انتقال داده شد. نمونه‌ها تا آنالیز تهیه در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

جهت بررسی راندمان فرایند فنتون از دستگاه جارتست مدل M.K.2001 استفاده گردید. فرایند فنتون متاثر از پارامترهایی نظیر غلظت هیدروژن پراکسید، یون‌های آهن، pH و زمان واکنش می‌باشد. برای انجام این فرایند به منظور دستیابی به مقادیر بهینه پارامترها، ابتدا نمونه های مختلفی با غلظت های ۰/۱۲، ۰/۲۵، ۰/۳۶، ۰/۵ و ۰/۷ مولار هیدروژن پروکسید تهیه شد. پس از آن به منظور بررسی تاثیر غلظت یون‌های آهن در بازدهی فرایند، با ثابت نگه داشتن غلظت هیدروژن پراکسید در سطح ۰/۵ مولار و تغییر در غلظت یون های آهن در مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۰۴ مولار تنظیم شد. سپس pH نمونه ها در مقادیر متفاوت(۸،۷،۴،۳،۲) و زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه جهت دستیابی به pH و زمان بهینه آزمون، در مقادیر بهینه هیدروژن پراکسید و کلرید آهن مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به غلظت بالای فاضلاب خام در تمامی مراحل آزمایش، رقیق سازی به نسبت ۱:۴ صورت پذیرفت. همواره در هنگام افزودن، ابتدا آهن و سپس اکسیدان $H_2O_2$ به فاضلاب افزوده می شد و بلافاصله به منظور اختلاط در دستگاه جارتست قرار داده می‌شد. عمل اختلاط در دستگاه جار با سرعت rpm ۱۲۰ به مدت ۲ دقیقه در اختلاط تند و با سرعت rpm ۳۰ به مدت ۱۵ دقیقه در اختلاط آرام انجام شد. بعد از عمل لخته سازی نمونه ها به مدت یک ساعت در حالت سکون بوده تا لجن تشکیل شده، ته نشین گردد و سپس از مایع رویی نمونه برداری و کاهش شاخص های آلایندگی پساب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه نیز شامل اسیدسولفوریک ۱۰مولار و هیدروکسیدسدیم ۵مولار جهت تنظیم میزان pH و هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۰ درصد و کلرید آهن تهیه شده از شرکت مرک آلمان بود. آنالیز پارامترهای مورد بررسی از جمله BOD5 به روش ۵۲۱۰ D، COD به روش ۵۲۲۰C و رنگ براساس روش ۲۱۲۰ C با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Dr-2800 ساخت کشور آلمان، در طول موج ۴۵۹ نانومتر منطبق با کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت. سنجش TOC نیز با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر شیماتسو ژاپن(TOC-5000 Shimadzu analyzer) با حد تشخیصی ۴ میکروگرم در لیتر، کدورت به وسیله دستگاه نفلومتری پرتابل HACH 2100P ساخت کشور آمریکا و pH نیز با دستگاه pH متر مدل HANNA instruments 8521 ساخت کشور آلمان، انجام شد.

www.SID.ir

Archive of SID

## یافته ها

*مشخصات فاضلاب خام*

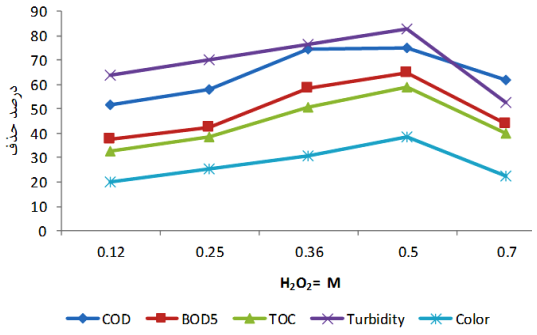
برخی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نمونه فاضلاب خام در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

**جدول شماره ۱:** مشخصات فاضلاب خام حاصل از استخراج روغن زیتون

| شاخص آلایندگی | واحد | حداقل | میانگین | حداکثر | انحراف معیار |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | - | ۴/۱ | ۵/۰۷۵ | ۵/۸ | ۰/۸۳ |
| COD | mg/L | ۶۵۳۰۰ | ۶۷۴۲۷/۷۵ | ۷۰۴۵۰ | ۲۳۹۳/۶ |
| BOD5 | mg/L | ۲۰۹۰۷ | ۲۳۳۲۹/۵ | ۲۵۷۲۰ | ۲۲۸۸ |
| TOC | mg/L | ۱۹۶۲۰ | ۲۱۲۵۰/۵ | ۲۳۹۹۱ | ۲۰۰۴/۲ |
| کدورت | NTU | ۲۳۳۹ | ۲۴۱۵ | ۲۵۲۳ | ۸۵/۶۳ |
| رنگ | mg/L | ۱۲۹ | ۱۷۵ | ۲۴۵ | ۵۰/۱۵ |

*تعیین دوز بهینه هیدروژن پراکسید*

در این بخش از مطالعه به منظور تعیین دوز بهینه هیدروژن پراکسید، آزمایش جارتست با غلظت‌های متفاوت هیدروژن پراکسید مطابق با مطالعات مشابه(۳۰،۱۹) (۰/۱۲، ۰/۲۵، ۰/۳۶، ۰/۵ و ۰/۷) مولار در pH ثابت ۴ و غلظت ۰/۰۳ مولار کلریدآهن انجام شد. نتایج تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر کارایی فرایند فنتون در نمودار شماره ۱ آمده است. همان طوری که در این نمودار نمایش داده شد با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید از ۰/۱۲ به ۰/۵ مولار، راندمان حذف افزایش یافت. غلظت بهینه هیدروژن پراکسید برابر ۰/۵ مولار به دست آمد.

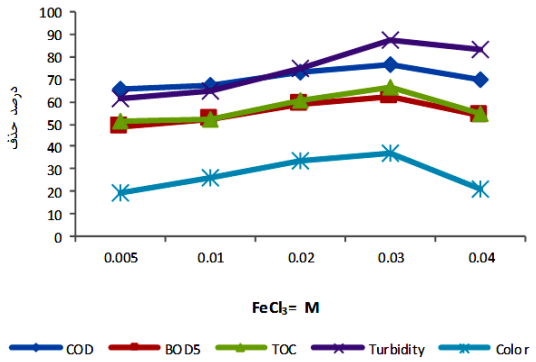



**نمودار شماره ۱ :** نتایج حاصل از تغییرات غلظت هیدروژن پراکسید بر کارایی فرایند فنتون

( COD اولیه = ۷۰۴۵۰ mg/l ، $BOD_5$ اولیه = ۲۵۷۵۰ mg/l ، TOC = ۲۳۹۹۱mg/l ، کدورت = ۲۵۲۳ NTU و رنگ= ۱۷۴ mg/l )

*تعیین دوز بهینه یون های آهن*

برای تعیین تاثیر غلظت یون های آهن بر فرایند، آزمایش جارتست در pH ثابت۴، غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر بهینه ۰/۵ مولار و آهن در ۵ غلظت برابر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳ و ۰/۵ مولار انجام شد. نتایج بهینه سازی غلظت کلرید آهن در نمودارشماره ۲ آمده است. همان‌گونه که مشخص است بالاترین کارایی فرایند در غلظت کلرید آهن ۰/۰۳ مولار می‌باشد که در این غلظت فرایند فنتون قادر است، ۷۶/۲، ۶۲/۵۵، ۶۶/۰۲، ۳۷/۲ و ۸۷/۵ درصد به ترتیب COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت را حذف نماید و با افزایش میزان غلظت کلرید آهن کارایی فرایند کاهش نموده است.




**نمودار شماره ۲ :** نتایج حاصل از تاثیر تغییرات غلظت یون های آهن بر کارایی فرایند فنتون

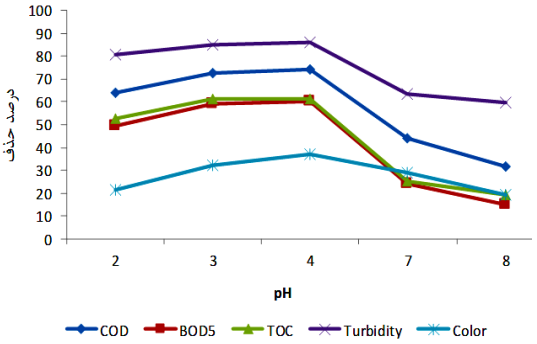
( COD اولیه = ۶۵۳۰۰ mg/l ، $BOD_5$ اولیه = ۲۰۹۰۷ mg/l ، TOC = ۲۱۴۹۱ mg/l ، کدورت = ۲۳۳۹ NTU و رنگ= ۱۵۲ mg/l )

*تعیین pH بهینه*

در این مرحله از آزمایش با تزریق کلرید آهن و هیدروژن پراکسید در مقادیر بهینه خود به ترتیب به میزان ۰/۰۳ و ۰/۵ مولار در pH های ۲، ۳، ۴، ۷ و ۸ تاثیر pH بر کارایی فرایند تعیین شد. همان طور که در نمودار شماره۳ نیز دیده می‌شود، بالاترین راندمان تصفیه در pH برابر ۴ برای پارامترهای COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت به ترتیب برابر ۷۴/۰۵، ۶۰، ۶۱/۲۵، ۳۶/۹ و ۸۶/۳۲ درصد و پایین ترین راندمان در pH برابر ۸ می باشد. بنابراین pH بهینه در این فرایند برابر ۴ بود.

www.SID.ir

Archive of SID

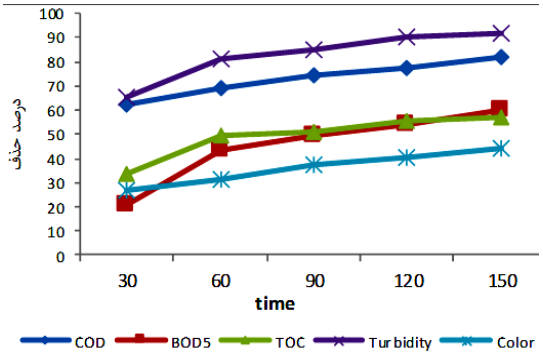



**نمودار شماره ۳:** نتایج حاصل از تاثیر pH های مختلف بر کارایی فرایند فنتون

( COD اولیه = ۶۵۷۳۰mg/l ، $BOD_5$ اولیه = ۲۱۹۱۰mg/l ، TOC = ۱۹۶۲۰mg/l ، کدورت = ۲۳۵۴ NTU و رنگ= ۲۴۵ mg/l )

*تعیین زمان واکنش بهینه*

در این مرحله با شرایط بهینه (غلظت هیدروژن پراکسید و کلرید آهن به ترتیب ۰/۵ و ۰/۰۳ مولار و میزان pH برابر ۴) جهت یافتن بهترین زمان تصفیه، زمان از ۳۰ دقیقه تا ۱۵۰ دقیقه تغییر داده شد .مطابق با نمودار شماره ۴ مشاهده می گردد که راندمان حذف آلاینده ها با افزایش زمان ،روندی صعودی را طی نموده به طوری که در زمان ۱۵۰ دقیقه بالاترین بازده حذف برای پارامترهای COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت به ترتیب برابر ۸۲، ۶۰، ۵۷/۴۳، ۴۴ و ۹۱/۷ درصد به دست آمد.




**نمودار شماره ۴:** نتایج حاصل از زمان‌های واکنش متفاوت بر کارایی فرایند فنتون

( COD اولیه = ۶۸۲۳۱mg/l ، $BOD_5$ اولیه = ۲۴۷۸۱mg/l ، TOC = ۱۹۹۰۰mg/l ، کدورت = ۲۴۴۴ NTU و رنگ= ۱۲۹ mg/l )

## بحث

با توجه به نتایج آزمایشگاهی به دست آمده در این مطالعه، فاضلاب حاصل از فراوری تولید روغن زیتون جزء فاضلاب های بسیار آلوده محسوب می شود. مقدار COD و $BOD_5$موجود در فاضلاب خام در حدود ۶۷۴۲۷و ۲۱۳۰۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. که در مطالعه انجام شده توسط علی آبادی و همکارانش نیز مقدار COD و $BOD_5$موجود در فاضلاب خام (به ترتیب ۸۲۵۰۰ mg/l و ۲۴۲۰۰)(۱۹) و نیز در مطالعه Ozbey-Unal (COD= ۶۷۸۴۰mg/l)(۳۱) در همین محدوده گزارش شده بود. همچنین نتایج، بیانگر اسیدی بودن فاضلاب این صنایع بودکه طبق پژوهش انجام شده توسط یاری و همکارانش این اسیدیته پایین باعث اختلال در تعادل شیمیایی خاک و آب های زیرزمینی شده و لذا ورود چنین فاضلابی به محیط زیست توان خودپالایی اکوسیستم های آبی و خاک را مختل می کند(۵). از آن جایی که بار آلودگی پساب حاصل از عملیات استخراج روغن زیتون بسیار زیاد بوده و وجود ترکیبات مقاوم موجب عدم دستیابی به استانداردهای زیست محیطی در فرایندهای بیولوژیکی و فیزیکی شده است استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌تواند با کاهش شاخص های آلاینده، به عنوان یک روش نوین تصفیه کارامد باشد. فرایند فنتون با تولید رادیکال های هیدروکسیل، ذرات امولسیون موجود در پساب را شکسته و شرایط را برای افزایش راندمان تصفیه مهیا می سازد. راندمان فرایند فنتون به پارامترهای متعددی از جمله pH، غلظت هیدروژن پراکسید و یون های آهن و همچنین زمان واکنش بستگی دارد. باتوجه به نمودار شماره ۳ مشاهده می شود که این فرایند در شرایط اسیدی pH=4 می تواند به ترتیب ۷۴، ۶۰، ۶۱/۲۵، ۳۶/۹ و ۸۶/۳۲ درصد از آلاینده های COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت را حذف نماید. دلایل اصلی افزایش راندمان با کاهش pH را می توان به تولید بیش تر محلول یون فرو در pH اسیدی و افزایش قدرت

www.SID.ir

Archive of SID

اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل نسبت داد. براساس واکنش‌های رخ داده در فرایند فنتون طبق رابطه $Fe^{3+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Oh^o + 2H_2O$ با افزایش یون هیدروژن میزان یون هیدروکسیل بیش‌تری ایجاد شده، لذا سبب افزایش بازدهی این فرایند خواهد گردید. از طرف دیگر در شرایط بسیار اسیدی (pH کم‌تر از ۳) یون‌های هیدروژن نقش یک عامل رباینده برای الکترون و هیدروژن دراکساید عمل کرده و بنابراین منجر به کارایی پایین حذف آلاینده خواهد شد(۳۲، ۳۳) طبق مطالعه علی آبادی و همکاران در مورد کاربرد عملیات اسیدکراکینگ و فرایند فنتون در تصفیه پساب روغن زیتون نشان داد که بالاترین راندمان حذف برای COD، فنل کل، رنگ و آروماتیسیتی به ترتیب ۵۷، ۹۷، ۱ و ۳۲ درصد در pH برابر ۳ به دست آمد(۱۹).

Kallel و همکاران نیز در مطالعه خود با هدف حذف بارآلی و ترکیبات فنلی از فاضلاب صنعت روغن زیتون با فرایند اکسیداسیون فنتون به این موضوع اشاره داشته اند که کارایی واکنش فنتون با میزان pH رابطه معکوس داشته به گونه ای که بهترین نتیجه حذف COD (بیش از ۹۲ درصد) در pH حدود ۲ و۴ به دست آمده است(۱۰) که با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مطابقت دارد. هیدروژن پراکسید از دیگر پارامترهای تاثیرگذار در فرایند فنتون می باشد که با تولید رادیکال هیدروکسیل طبق رابطه ی ($H2O2 + Fe2+ \rightarrow Fe3+ + OHo + OH-$) سبب افزایش بازده این فرایند می‌گردد. در این مطالعه نیز با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا مقدار ۰/۵ مولار، راندمان حذف افزایش یافته ولی با اضافه نمون مقدار بیش‌تر، مشاهده شد که سرعت تجزیه روندی نزولی داردکه این موضوع را می توان به علت تولید رادیکال پراکسید دانست که نقش رباینده را برای رادیکال هیدروکسیل ایفا می کند.

براساس یافته های فوق چنین تفسیر می‌شود که فرایند فنتون در بهترین شرایط بهینه (غلظت هیدروژن پراکسید و یون های آهن به ترتیب برابر ۰/۵ و ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۴ و زمان واکنش برابر ۱۵۰ دقیقه) به بالاترین راندمان تصفیه برای پارامترهای COD، $BOD_5$، TOC، رنگ و کدورت به ترتیب ۸۱/۹، ۶۰/۱۳، ۵۷/۴۳، ۴۴/۲ و ۹۱/۷ درصد، دست یابد گوهری و همکاران در تصفیه فاضلاب کارخانه زیتون به روش ترکیبی فرایند فنتون و تصفیه بی هوازی به این نتیجه دست یافتند که فرایند فنتون با قابلیت حذف بخش قابل توجهی از ترکیبات سمی منجر به افزایش بهره وری هضم بی هوازی OMW می‌گردد(۸). در بررسی دیگری که توسط Hodaifa و همکاران در مورد تصفیه صنعت استخراج روغن زیتون با فرایند فنتون در مقیاس پایلوت مشاهده نمودند که در شرایط بهینه راکتور، این فرایند توانایی حذف ۹۷ درصد از مواد آلی و ۹۹ درصد از ترکیبات فنل را دارا بوده و در نهایت پساب حاصله را می توان به طور مستقیم برای آبیاری و یا به سیستم فاضلاب شهری برای تصفیه ثالثیه منتقل نمود(۳۴).

طبق نظر Martín و همکارانش، به نظر می رسد که فرایند فنتون در مقایسه با سایر فرایندهای AOP مناسب تر می باشد، زیرا از نظر تکنولوژیکی ساده بوده و هیچ محدودیت انتقال جرم (طبیعت همگن) وجود ندارد و هم آهن و هم هیدروژن پراکسید، موادی ارزان قیمت و غیرسمی هستند. اما فرایند فنتون نیاز به pH کم دارد و تغییر این پارامتر قبل از انجام فرایند ضروری است(۳۵). در مطالعه حاضر، با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و یون های آهن به مقادیر ۰/۵ و ۰/۰۳ مولار، میزان حذف آلاینده ها حداکثر تا ۸۰ درصد افزایش یافت که نشان دهنده این است که افزایش غلظت اکسیدان و معرف در این مقادیر می تواند آلاینده ها را تا کم تر از حدود ۸۰ درصد کاهش دهد و درصد حذف آلاینده ها هیچگاه با افزایش بیش از حد غلظت اکسیدان و معرف به ۱۰۰ درصد نخواهد رسید، زیرا افزودن بیش از حد هیدروژن پراکسید و اسیدسولفوریک جهت تنظیم pH در مقدار موادآلی مداخله ایجاد می نماید و همچنین به دلیل

www.SID.ir

Archive of SID

پیچیدگی ترکیبات موجود در فاضلاب روغن زیتون، برخی مواد مقاوم هم توسط فرایند فنتون قادر به حذف نیستند. لذا فرایند فنتون با توجه به بازده بالا در حذف و تجزیه ترکیبات مقاوم و تجزیه ناپذیر می تواند به عنوان یکی از روش های پیش تصفیه موثر و اقتصادی در کاهش بار آلایندگی پساب صنایع استخراج روغن زیتون کارامد باشد.

## سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم محدثه شهمرادی است که با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران باکد اخلاق به شماره IR.MAZUMS.REC.1396.3129 اجراشده است، بدینوسیله قدردانی می گردد.

## References

1. Yari A, Mahvi A, Mahmudiyan M, Ghomi J, Safdari M, Emamiyan M. The process of coagulation, flocculation and advanced oxidation in effluent treatment of second refinery oil industries. Qom Univ Med Sci J 2012; 6(2): 69-75 (Persian).
2. Shahamat YD, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of rapid purification of high concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in wastewater using catalytic ozonation with carboneus nanocomposite. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
3. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO2) nanoparticles for removal of furfural from water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
4. Zazouli MA, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Balarak D. Phytodegradation potential of bisphenolA from aqueous solution by Azolla Filiculoides. J Environ Health Sci Eng. 2014; 12(1): 66.
5. Yari A, Mahvi A, Mahmudiyan M, Safaiye Ghomi J, Safdari M, Emamiyan M. The Process of Coagulation, Flocculation and Advanced Oxidation in Effluent Treatment of Second Refinery Oil Industries. Qom Univ Med Sci J 2012; 6(2): 69-75 (Persian).
6. Değermenci N, Cengiz İ, Yildiz E, Nuhoglu A. Performance investigation of a jet loop membrane bioreactor for the treatment of an actual olive mill wastewater. J Environ Manage 2016; 184(2): 441-447.
7. Sousa D, Costa A, Alexandre M, Prata JV. How an environmental issue could turn into useful high-valued products: The olive mill wastewater case. Sci Total Environ 2019; 647: 1097-1105.
8. El-Gohary F, Badawy M, El-Khateeb M, El-Kalliny A. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. J Hazard Mater 2009; 162(2-3): 1536-1541.
9. Gunay A, Karadag D. Recent developments in the anaerobic digestion of olive mill effluents. Process Biochem 2015; 50(11): 1893-1903.
10. Kallel M, Belaid C, Boussahel R, Ksibi M, Montiel A, Elleuch B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. J Hazard Mater 2009; 163(2-3): 550-554.
11. García CA, Hodaifa G. Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. Process

www.SID.ir

Archive of SID

Biochem 2017; 162: 743-753.

12. Oz YB, Mamane H, Menashe O, Cohen-Yaniv V, Kumar R, Kruh LI, et al. Treatment of olive mill wastewater using ozonation followed by an encapsulated acclimated biomass. J Environ Chem Eng 2018; 6(4): 5014-5023.
13. Dinarvand M, Sohrabi M, Royaee SJ, Zeynali V. Degradation of phenol by heterogeneous Fenton process in an impinging streams reactor with catalyst bed. Asia Pacific Journal of Chemical Engineering 2017; 12(4): 631-639.
14. Meyssami B, Kasaeian A. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. Bioresour Technol 2005; 96(3): 303-307.
15. Bouharat D, Yousfi FE, Ellaghdach A, Souhail BD, Alaoui NS. Physico-chemical characterization of olive-oil mill wastewaters of Ben Karrich area (Tetouan province, North of Morocco) and optimization study of their treatment using activated carbon. Mediterr J Chem 2018; 7(4): 253-258.
16. Pulido JMO. A review on the use of membrane technology and fouling control for olive mill wastewater treatment. Sci Total Environ 2016; 563: 664-675.
17. Katsoni A, Mantzavinos D, Diamadopoulos E. Sequential treatment of diluted olive pomace leachate by digestion in a pilot scale UASB reactor and BDD electrochemical oxidation. Water Res 2014; 57: 76-86.
18. Maragkaki A, Vasileiadis I, Fountoulakis M, Kyriakou A, Lasaridi K, Manios T. Improving biogas production from anaerobic co-digestion of sewage sludge with a thermal dried mixture of food waste, cheese whey and olive mill wastewater. Waste Manag 2018; 71: 644-651.
19. Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F. Application of Acid Cracking and Fenton processes in treating Olive Mill wastewater. Journal of Water and Wastewater 2006; 17(1): 30-36.
20. Lucas MS, Peres JA. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. J Hazard Mater 2009; 168(2-3): 1253-1259.
21. Daneshvar N, Khataee A, Rasoulifard MH, Dorraji SM. Removal of Organic Dyes from Industrial Wastewaters Using UV/H2O2, UV/H2O2/Fe (II), UV/H2O2/Fe (III) Processes. Journal of Water and Wastewater 2007; 18(1): 34-42.
22. Reis PM, Martins PJ, Martins RC, Gando-Ferreira LM, Quinta-Ferreira RM. Integrating Fenton's process and ion exchange for olive mill wastewater treatment and iron recovery. Environ Technol 2018; 39(3): 308-316.
23. Mousavi SA, Mahvi AH, Mesdaghinia A, Nasseri S, Honari HR. Fenton oxidation efficiency in removal of detergents from water. Journal of Water and Wastewater 2010; 20(4):16-23.
24. Esteves BM, Rodrigues CS, Madeira LM. Wastewater Treatment by Heterogeneous Fenton-Like Processes in Continuous Reactors. In: The Handbook of Environmental Chemistry (Vol: 67 ) Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. Gil A, Galeano L, Vicente M (Ed). Springer, Cham. 2017. p. 211-255 .
25. Mostafa H, Iqdiam BM, Abuagela M, Marshall MR, Pullammanappallil P, Goodrich-Schneider R. Treatment of olive mill wastewater using High Power Ultrasound (HPU) and Electro-Fenton (EF) method. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification 2018; 131: 131-136.
26. Hodaifa G, Calderón N. Heterogeneous catalysis based on photo-Fenton reaction for

www.SID.ir

Archive of SID

olive oil mill wastewater treatment. Biosaia: Revista de los másteres de Biotecnología Sanitaria y Biotecnología Ambiental, Industrial y Alimentaria. 2017;1(6).

27. Zhou Z, Zhang Y, Wang H, Chen T, Lu W. The comparative photodegradation activities of pentachlorophenol (PCP) and polychlorinated biphenyls (PCBs) using UV alone and TiO2-derived photocatalysts in methanol soil washing solution. PloS One 2014; 9(9): e108765.
28. Nieto LM, Hodaifa G, Rodríguez S, Giménez JA, Ochando J. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. Chem Eng J 2011; 173(2): 503-510.
29. Doosti F, Ghanbari R, Jamali HA, Karyab H. Optimizing fenton process for olive mill wastewater treatment using response surface methodology. Fresenius Environmental Bulletin 2017; 26(10): 5942-5953.
30. Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. Water Research 2006; 40(10): 2007-2016.
31. Ozbey-Unal B, Balcik-Canbolat C, Dizge N, Keskinler B. Treatability studies on optimizing coagulant type and dosage in combined coagulation/membrane processes for table olive processing wastewater. Journal of Water Process Engineering 2018; 26: 301-307.
32. Zazouli MA, Dianati Tilaki RA, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(113): 151-161 (Persian).
33. Zazouli MA, Yousefi Z, Eslami A, Ardebilian MB. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. Iranian Journal Environmental Health Sci Engineering 2012; 9: 3.
34. 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. Chem Eng J 2013; 220: 117-124.
35. Martín MB, López JC, Oller I, Malato S, Pérez JS. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. Ecotoxicol Environ Saf 2010; 73(6): 1189-1195.

www.SID.ir