



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

مقاله پژوهشی

بررسی تصفیه و معدنی سازی فاضلاب صنعت روغن کشی زیتون با استفاده از فرایند تلفیقی الکتروکواگولاسیون و انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته: مطالعه سینتیکی

محمد رضا خانی^{۱*}، امیرحسین محوی^۲، محمدعلی ززولی^۳، ذبیح‌اله یوسفی^۴، یوسف دادبان شهامت^{۵*}

- ۱- مرکز تحقیقات پالایش آب، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۴- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
- ۵- مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
- ۶- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: فاضلاب کارخانه روغن‌کشی زیتون یکی از آلوده‌ترین فاضلاب‌های بهداشتی است که عدم تصفیه آن آلودگی شدید محیط‌زیست را به دنبال خواهد داشت. در این تحقیق تصفیه آن با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون و روش‌های نوین اکسیداسیون پیشرفته مورد تحقیق قرار گرفته است.

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۱۱
تاریخ ویرایش: ۹۸/۰۳/۰۵
تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۰۸
تاریخ انتشار: ۹۸/۰۳/۲۹

روش بررسی: تجزیه‌پذیری، راندمان و سینتیک حذف کدورت و مواد آلی پساب واقعی روغن زیتون با اعمال پارامترهای بهره‌برداری الکتروکواگولاسیون شامل دانسیته جریان (0.8 A/dm^2)، جنس الکترود آند، زمان واکنش ($0 - 45 \text{ min}$) بررسی شد. سپس انواع فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته برای تعیین راندمان و سینتیک حذف TOC و تصفیه پذیری بیولوژیکی (BOD/TOC) آن اعمال گردید.

واژگان کلیدی: سونو پروکسون کاتالیزوری، الکتروکواگولاسیون، معدنی سازی، فاضلاب، پساب روغن زیتون

یافته‌ها: شرایط بهینه راندمان حذف کدورت، BOD، TOC و الکترود مصرفی در الکتروکواگولاسیون به ترتیب معادل ۷۸ درصد، ۵۷ درصد، ۷۲ درصد و 583 mg به ازای هر لیتر پساب برای الکترود آند آهن سنجش شد؛ به طوری که سینتیک حذف TOC از درجه اول تبعیت نموده و معادل 0.27 min^{-1} سنجش شد. راندمان حذف TOC در فرایندهای US، H_2O_2 ، SOP، $\text{COP}/\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، COP/US ، $\text{COP}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ به ترتیب معادل ۸، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۶۱، ۶۸ و ۷۵ درصد سنجش گردید و بیشترین قابلیت تجزیه بیولوژیکی در فرایند $\text{COP}/\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ معادل ۱/۵ برابر افزایش یافت.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

نتیجه‌گیری: فرایند الکتروکواگولاسیون به همراه اکسیداسیون پیشرفته $\text{COP}/\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ سبب تصفیه مؤثر پساب روغن زیتون می‌گردد و تصفیه پذیری بیولوژیکی آن را افزایش می‌دهد، به طوری که می‌توان از این فرایند برای تصفیه مطمئن و با درجه بالای پساب‌های این صنعت و صنایع مشابه استفاده نمود.

dr.udadban@goums.ac.ir

مقدمه

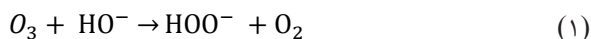
فاضلاب صنایع روغن زیتون به واسطه سمیت، جامدات و بار آلی بالا یکی از مهمترین عوامل آلوده کننده پیکره های آبی و محیط زیست هستند (۱). سالانه ۱/۸ میلیون مترمکعب روغن زیتون در جهان تولید می شود؛ به طوری که بار آلودگی آن معادل با بار آلودگی فاضلاب شهری ۲۲-۲۰ میلیون نفر در سال است (۲، ۳). گسترش بالای کارخانه های روغن کشی و فرآورده های جانبی زیتون در دهه های اخیر در ایران به همراه تولید پساب های فراوان این صنعت، اهمیت توجه به روش های مؤثر برای تصفیه این نوع پساب ها را مشخص می کند. هر چند که ویژگی های فیزیکی و شیمیایی فاضلاب زیتون به عواملی چون شرایط آب و هوایی و محلی پرورش زیتون، میکروفلور خاک زراعی، زمان کشت و برداشت، گونه زیتون، درجه بلوغ و رسیدگی میوه، مدت زمان ذخیره، سن و نوع درخت، تغییرات سالیانه و فناوری استخراج روغن بستگی دارد؛ ولی از مشخصات بارز این پساب ها سمیت و عدم قابلیت تجزیه بیولوژیکی به واسطه وجود ترکیبات پلی فنل در ترکیب آنها است (۴). در استخراج روغن زیتون حدود ۳۲ درصد مواد زائد نیمه جامد و ۴۵ درصد زائدات مایع تولید می شود که منشاء مواد زائد مایع، آب و گیاه و بافت های نرم زیتون است؛ که به آن فاضلاب روغن کشی زیتون یا (OMWW) Olive Mill Wastewater می گویند (۴، ۵). مقدار OMWW تولید شده به نوع فرایند استخراج روغن زیتون بستگی دارد و این مقدار ۲-۰/۵۵ لیتر به ازای هر کیلوگرم زیتون است و استخراج هر لیتر روغن زیتون منجر به تولید ۲/۵۱ L OMWW می شود (۴). از مشکلات فاضلاب روغن زیتون رنگ سیاه، بوی بد، pH اسیدی و بار آلودگی بالای آن است، به طوری که میزان COD و BOD آن به ترتیب حدود ۳۰۰ و ۱۵۰ برابر فاضلاب شهری است (۵، ۶). همچنین میزان پلی فنل ها موجود در OMWW از ۱۵-۲ g/L متغیر است و تصفیه پذیری بیولوژیکی آن براساس شاخص نسبت COD/BOD معادل ۲/۵ - ۱/۴ و گاهی ۵ نیز سنجش شده است؛ همچنین میزان چربی آن ۱-۰/۵ g/L گزارش شده است (۴، ۷). البته حدود

۱۴ درصد از COD این فاضلاب ها مربوط به ترکیبات فنولی و تمام سمیت آن مربوط به فنل است. همچنین برآورد شده است که بار سمی OMWW از نظر ترکیبات فنولی ۱۰۰۰ بار بیشتر از بار سمیت فاضلاب شهری است (۸). لیپیدهای موجود در فاضلاب ممکن است یک لایه غیر قابل نفوذی را در روی سطح رودخانه ها، سواحل آنها و اطراف کشتزارها تشکیل دهد. این لایه از ورود نور خورشید و اکسیژن به میکروارگانیسم های موجود در آب جلوگیری به عمل می آورد که در نتیجه منجر به کاهش رشد گیاه در خاک ها و سواحل رودخانه ها خواهد شد. این پیامد به نوبه خود ایجاد فرسایش در این نقاط را در پی خواهد داشت (۹). با توجه به سمیت و بار آلودگی بسیار بالای پساب صنعت روغن زیتون و خطراتی که بر اجزای محیط زیست از قبیل بد رنگ کردن یا تغییر رنگ دادن آب های طبیعی، تهدید حیات آبریان، تشکیل لایه غیر قابل نفوذی را در روی سطح رودخانه ها، سواحل آنها و اطراف کشتزارها، کاهش حاصلخیزی خاک، سمیت برای گیاهان، ایجاد بوهای ناخوشایند و اثرات سمی بر سلامت انسان ها دارد، و با توجه به پیشرفت صنعت روغن کشی زیتون در کشور در سال های اخیر، متأسفانه تاکنون تصفیه جامع و موثری برای رفع این معضل زیست محیطی در کشور ارائه نشده است و اکثر تصفیه خانه های مرکزی شهرک های صنعتی نیز به دلیل مشخصات فاضلاب مذکور از پذیرش این پساب ها سرباز می زنند و کارخانه ها نیز به روش هایی از قبیل رهاسازی در جنگل، تخلیه در چاه های جاذب و انتقال به محل های لندفیل روی آورده اند.

تاکنون روش های مختلفی مانند روش های تصفیه فیزیکی مانند رقیق سازی، ته نشینی، سانتریفوژ و فیلتراسیون، روش های شیمیایی مانند روش های اکسیداسیون و انعقاد، روش های گرمایی مانند خشک کردن، سوزاندن و پیرولیز و انواع روش های بیولوژیکی برای تصفیه فاضلاب زیتون مورد آزمایش قرار گرفته است. ولی تاکنون هیچ روش منحصر به فردی که از لحاظ اقتصادی و راندمان قابل قبول باشد پیشنهاد نشده است؛ به طوری که روش های اکسیداسیون به علت هزینه بالای مواد شیمیایی مصرفی و روش های بیولوژیکی به علت

رادیکال هیدروکسیل حاصل از تجزیه ازن، با ترکیب محلول صورت می‌گیرد (۱۶، ۱۷).

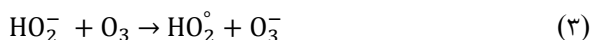
نیمه عمر تجزیه ازن در محیط‌های آبی به pH بستگی دارد و تجزیه ازن با حضور یون‌های OH⁻ تسریع می‌گردد. با این حال سرعت تجزیه، تحت تاثیر فرایند زنجیره‌ای رادیکال‌ها و سایر گونه‌های الکترون دهنده، پیچیده است. محققین نشان دادند که واکنش‌های تجزیه ازن با انتقال یک اتم اکسیژن برای تشکیل اکسیژن مولکولی و آنیون H₂O₂ شروع می‌گردد (معادله ۱) (۱۸):



با این حال سایر محققین پیشنهاد می‌کنند که محصولات واکنش فوق HOO[°] و O₂^{°-} است. در هر دو حالت محصول نهایی HO[°] است.

یکی از فرایندهای تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته پروکسون است که از ترکیب ازن زنی به همراه پراکسید هیدروژن تشکیل شده است و از مزایای این روش، حذف آلاینده‌های مقاوم به تجزیه توسط ازن است (۱۹).

پراکسید هیدروژن می‌تواند از طریق واکنش زیر سبب تجزیه ازن گردد (معادله ۲ و ۳):



در این فرایند پراکسید هیدروژن با از دست دادن پروتون به HO₂⁻ تبدیل شده و واکنش این باز با ازن سبب تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌گردد. همان‌طور که در معادله ۲ مشاهده می‌شود، میزان تجزیه ازن توسط H₂O₂ توسط H⁺ تولید شده محدود می‌گردد (۲۰). از طرفی برای افزایش کارایی از ناسیون از انواع کاتالیست‌های هموزنی نظیر Ru, Fe⁺³, Fe⁺², Co, Cu, Ni, RuO₂, Co₃O₄, MnO₂, TiO₂, Zn⁺² و Ag⁺ و نیز هتروژنی مانند CO₃O₄/CeO₂ مانند

خاصیت بازدارندگی ترکیبات فنولی فاضلاب زیتون برای میکروارگانیسم‌ها، در تصفیه این نوع فاضلاب بی‌اثر بوده‌اند (۷). برای مثال فرایندهای تصفیه بیولوژیکی هوازی و بی‌هوازی نیازمند نسبت BOD/COD معادل ۰/۶ است در حالی که پساب ناشی از صنایع استخراج روغن گیاهی کمتر از ۰/۲ بوده که نیازمند پیش‌تصفیه است (۱۰). در سال‌های اخیر فرایند الکتروکواگولاسیون توانسته است به‌عنوان یک روش موثر برای کاهش مواد جامد فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد. در این فرایند از یک جریان الکتریکی مستقیم و صفحات فلزی، مطابق با اصول الکتروشیمی (کاتد به‌عنوان اکسیدکننده و آند به‌عنوان احیاکننده)، برای تولید یون‌های فلزی محلول، به‌عنوان ماده منعقدکننده استفاده می‌شود. هنگامی که یون‌های فلزی توسط این فرایند فراهم می‌شوند توسط ذرات آلاینده با بار الکتریکی مخالف، موجود در فاضلاب خنثی می‌شوند و به‌صورت جامدات با مقاومت بالا ته‌نشین می‌گردند. از مزایای این روش حجم کم لجن تولیدی، عدم نیاز به مواد شیمیایی، نیاز به فضای کوچک، هزینه سرمایه‌گذاری اندک، کاربرد راحت و ساده در بهره‌برداری و کارایی بالا است (۱۱، ۱۲). از طرفی دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توانند به‌عنوان یک روش موثر برای تصفیه پساب صنایع، لجن و شیرابه و شکستن حلقه‌های بنزنی ترکیبات پلی‌فنل‌ها به‌کار روند و انجام مراحل تصفیه بیولوژیکی را تسهیل نمایند. رادیکال‌های آزاد به روش‌های مختلفی و با استفاده از موادی مانند اکسیدکننده‌های قوی مانند ازن، مواد اکسیدکننده شیمیایی، پرتوهای ماورای بنفش و نیمه‌هادی فعال شونده، واکنش‌های سونوشیمیایی و بمباران‌های الکترونی تولید می‌شوند (۱۳، ۱۴). روش اکسیداسیون با ازن از دیگر فرایندهای اکسیداسیون سنتی است که به دلیل هزینه بالای روش‌های شیمیایی می‌توان از این روش در ترکیب با دیگر روش‌های شیمیایی برای انجام اکسیداسیون پیشرفته بهره گرفت (۱۵). در اکسیداسیون ازن دو راه برای اکسیداسیون متصور است. یکی روش مستقیم که به دلیل واکنش بین ازن و ترکیب محلول اکسیداسیون انجام می‌شود و روش رادیکالی که در آن اکسیداسیون با واکنش

همچنین افزایش میزان تصفیه پذیری و معدنی سازی فاضلاب از فرایند الکتروکواگولاسیون (Electrocoagulation (EC)) استفاده شد. سپس تصفیه و معدنی سازی پساب حاصل با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون ازن زنی تنها (Single (SOP)) Ozonatio Process (SOP)، فرایند اولتراسونیک (Ultra Sound (US)) و H_2O_2 و همچنین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از ناسیون کاتالیزوری (Catalytic (COP)) Ozonatio Process (COP)، H_2O_2/O_3 ، $H_2O_2/COP/US$ و بررسی شد. شاخص تصفیه و معدنی سازی آلاینده در پساب به ترتیب BOB و TOC انتخاب شد و همچنین میزان تصفیه پذیری بیولوژیکی نمونه‌های پساب نیز با شاخص نسبت BOD_5/TOC اندازه‌گیری شد. در انجام آزمایش‌ها ابتدا شرایط بهینه حذف کدورت و TOC در فرایند الکتروکواگولاسیون با متغیرهای مختلف نوع الکتروود، زمان واکنش و دانسیته جریان تعیین گردید. سپس هفت فرایند مختلف اکسیداسیون شیمیایی و پیشرفته مذکور بر روی پساب پیش تصفیه شده انجام گرفت و میزان معدنی سازی پساب، بازدهی و سینتیک فرایند تصفیه آنها با اندازه‌گیری میزان مواد آلی کربنی (TOC) باقیمانده در زمان‌های واکنش (۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min) مورد سنجش و مقایسه با یکدیگر قرار گرفت.

مشخصات فرایند و راکتور الکتروکواگولاسیون

این فرایند با متغیرهای بهره‌برداری شامل نوع الکتروود (آهنی و آلومینیومی)، زمان واکنش (شامل ۵ سطح ۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ min) و سه سطح متغیر دانسیته جریان برای هر الکتروود شامل دانسیته‌های جریان ۰/۱، ۰/۵ و $0/5 A/dm^2$ برای آند خورده شده آلومینیوم و همچنین ۰/۰۸، ۰/۱۶ و $0/17 A/dm^2$ برای آند خورده شده آهن تحت ولتاژهای به ترتیب ۵، ۹ و ۱۲۷ برای آند آلومینیوم و همچنین ولتاژهای ۶، ۸/۵ و ۱۱۷ برای آند آهن انجام شد و شرایط بهینه حذف TOC، کدورت، BOD و شاخص تجزیه‌پذیری بیولوژیکی BOD/TOC تعیین گردید و مدل و مقدار سینتیک هر واکنش تعیین و محاسبه گردید.

Ru/Al_2O_3 و کربن فعال مغناطیسی استفاده می‌کنند که آن را ازن زنی کاتالیزوری (Catalytic Ozonation (COP)) می‌گویند (۲۱). کربن فعال به تجزیه ازن کمک می‌کند و منجر به تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن‌دار که مسئول بهبود معدنی سازی ترکیبات آلی هستند، می‌شود. همچنین ازن می‌تواند مواد به دام افتاده در کربن فعال را پس از فرایند جذب، اکسید نماید. در نتیجه کاربرد همزمان کربن فعال و ازن می‌تواند سبب افزایش راندمان حذف گردد (۲۱)، (۲۲). از خصوصیات استفاده از کربن فعال به‌عنوان کاتالیزور می‌توان به عدم تاثیر درجه حرارت در عملکرد فرایند، مصرف کمتر و استفاده بهینه ازن، عدم تاثیر عوامل رایبند رادیکال‌ها مثل بی‌کربنات که یکی از عوامل اصلی مداخله‌گر در فرایندهای تصفیه پیشرفته است و همچنین عدم تاثیر pH در فرایند اشاره کرد (۲۲). ترکیب فرایند تلفیقی ازن در مجاورت کربن فعال باعث اثر هم‌افزایی تولید رادیکال هیدروکسیل شده است. در بررسی حذف آلاینده‌های مختلف از قبیل فتالات هیدروژن مشخص شده که فرایند تلفیقی باعث افزایش راندمان حذف این آلاینده می‌شود. بدین صورت که کربن فعال باعث تجزیه ازن به گونه‌های اکسیدکننده بسیار فعال می‌شود.

در این مطالعه، از فرایند نوین تلفیقی الکتروکواگولاسیون به همراه دو الکتروود آهن و آلومینیوم در ترکیب با چند روش اکسیداسیون پیشرفته موثر متشکل از ناسیون کاتالیزوری با کاتالیست کربنی به همراه امواج ماورای صوت و H_2O_2 برای تصفیه، درجه تصفیه پذیری و معدنی سازی فاضلاب واقعی روغن زیتون استفاده شد.

مواد و روش‌ها

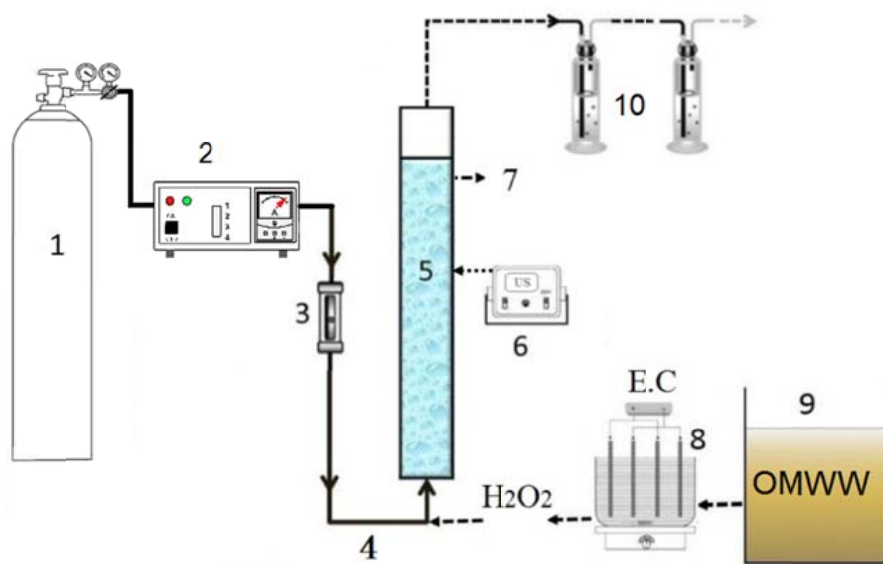
در این تحقیق از نمونه‌های واقعی پساب روغن زیتون در حوض متعادل‌ساز کارخانه روغن‌کشی زیتون واقع در استان گلستان تهیه شد و سپس مشخصات فیزیکوشیمیایی آن مانند pH، BOD، TOC، کل جامدات و کل ترکیبات فنولی آن مطابق روش‌های کتاب استاندارد متد تعیین شد (۲۳). برای کاهش بار جامدات و کدورت ورودی به فرایند اکسیداسیون و

مقدار ۳/۵ درصد حجمی (۷ mL) پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۵ درصد در (۲۰۰ mL نمونه) مورد استفاده قرار گرفت. راکتور مورد استفاده از جنس ایمپینجر شیشه‌ای به حجم ۲۵۰ mL با جریان Semi Batch بود؛ بدین صورت که گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان پساب سنتتیک به صورت منقطع وارد راکتور می‌گردید. جریان گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از تخریب توسط دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد) خارج می‌گردید. برای اتصالات بین اجزای راکتور از شیلنگ با جنس سیلیکون، که مقاوم به تاثیر توسط ازن هستند، استفاده شد. شکل ۱ نمای شماتیک و تصویر واقعی پیلوت و متعلقات آن را نشان می‌دهد. جریان گاز ورودی به راکتور توسط روتامتر نصب شده در قسمت انتهایی فلودیگرام پیلوت (با ظرفیت اسمی ۵ L/min) با جریان ۱ L/min تنظیم شد، به طوری که با استفاده از روش یدید پتاسیم (۲۳) مقدار ازن ورودی به راکتور بر روی ۴۰ mg/(L.min) تنظیم گردید.

سلول الکتروکاتالیزور از جنس پلکسی گلاس با منبع تغذیه برق مستقیم (DC) و به حجم ۱۶۰۰ mL ساخته شد که در آن از ۴ الکتروده به فواصل ۲ cm از یکدیگر، شامل ۲ الکتروده آهن به ابعاد ۸/۲ dm² و وزن مجموع ۳۲۰/۰۲ g و دو الکتروده آلومینیوم به ابعاد ۸/۲ dm² و وزن مجموع ۹۴/۳۱ dm² استفاده گردید.

مشخصات فرایند و راکتور پروکسون کاتالیزوری

در فرایند پروکسون کاتالیزوری و COP از کاتالیست کربنی استفاده شده است. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند کربن فعال مغناطیسی است که در آزمایشگاه سنتز شد. این کاتالیست از پیش سازهای اولیه کربن فعال پودری (PAC) کلرید آهن III و سولفات آهن II تحت شرایط ورود گاز نیتروژن خالص به آن در دمای ۸۰°C و احیاء توسط محلول آمونیوم ۲۵ درصد، براساس روش هم‌رسوبی تولید شد و نانو ذرات Fe₃O₄ بر روی کربن فعال سنتز گردید (۲۲) و براساس شرایط بهینه حاصل از گزارش‌ها به مقدار ۴ g/L مورد استفاده قرار گرفت (۲۴). همچنین مقدار پراکسید هیدروژن برای فرایند اکسیداسیون به



شکل ۱- فلودیگرام پیلوت فرایند الکتروکاتالیزور با کاتد آهن و اکسیداسیون پیشرفته فاضلاب روغن زیتون؛ ۱- کپسول اکسیژن، ۲- ازن ژنراتور، ۳- روتامتر، ۴- شیلنگ سیلیکون، ۵- ستون تماس ازن و نمونه، ۶- اولتراسونیک، ۷- محل نمونه برداری، ۸- سلول الکتروکاتالیزور، ۹- نمونه فاضلاب خام روغن زیتون، ۱۰- به دام انداز گاز ازن خروجی

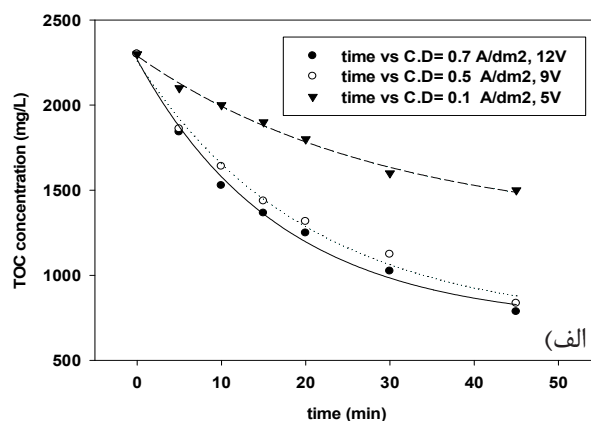
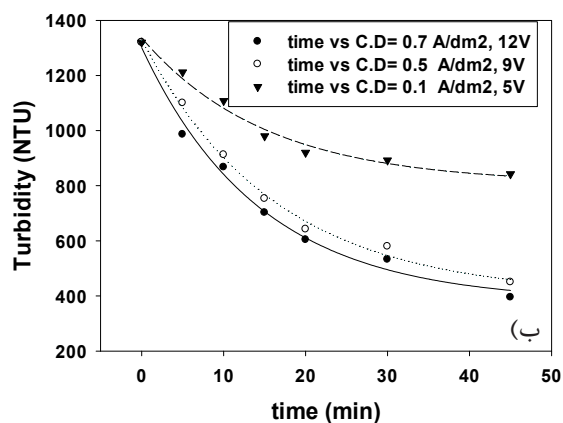
تجهیزات و روش انجام آزمون‌های تجربی

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایش‌ها و سنتز کاتالیست مانند کلرید آهن، سولفات آهن، اسید کلریدریک، اسیدسولفوریک، کربن فعال پودری، پراکسید هیدروژن، هیدروکسید سدیم و یدید پتاسیم با درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. TOC نمونه‌ها توسط دستگاه TOC آنالایزر براساس برنامه NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) با برنامه دمایی شامل لوله احتراق با دمای ۸۰۰ °C، دمای پلتیر ۱۰ °C و جریان گاز اکسیژن ۵ لگاریتم خالص به مقدار ۲۰۰ mL/min سنجش شد. همچنین ازن تولیدی از دستگاه

ازن ژنراتور با ظرفیت اسمی ۵ g/h بود که توسط سنگ بستر سرامیکی ازن را به راکتور تزریق می‌گردید. برای انجام فرایند اولتراسونیک از حمام اولتراسونیک با فرکانس ثابت ۲۲ kHz و با قدرت خروجی ۱۶۰ W استفاده شد.

یافته‌ها

سنجش مشخصات فیزیکوشیمیایی فاضلاب روغن زیتون مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب زیتون حاصل از کارخانه مورد مطالعه به صورت جدول ۱ است؛ که در مقایسه با مشخصات پساب‌های سایر کارخانه‌های روغن زیتون قرار گرفته است.



نمودار ۱- الف) نمودار حذف TOC در فرایند الکتروکواگولاسیون با TOC اولیه ۲۳۰۰ mg/L؛ ب) نمودار حذف کدورت پساب در فرایند الکتروکواگولاسیون با کدورت اولیه ۱۳۲۰ NTU؛ دانسیته‌های جریان ۰/۷، ۰/۵ و ۰/۱ A/dm²؛ الکتروکواگولاسیون

جدول ۱- مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب زیتون حاصل از کارخانه زیتون گلستان و مقایسه با فاضلاب سایر مطالعات

پارامترهای فیزیکوشیمیایی	واحد سنجش	رفرنس (۲۵)	رفرنس (۲۶)	رفرنس (۲۷)	مطالعه حاضر
pH	-	۵/۲۶	۴/۰۱	۳/۸	۶/۵
TOC	g/L	۴۳/۳۵	۶۶/۸	۴۵/۳۳	۲/۳۰
BOD ₅	g/L	۳۸/۱۶	۲۰/۲	۱۲/۰۰	۱/۷۲
نسبت BOD ₅ /TOC	-	۰/۸	۰/۳	۰/۵	۰/۷۵
کل جامدات	g/L	۵۵/۵۹	۳۵/۹	۱۷/۷۱	۳/۴
فنل کل	g/L	۲/۸۴	۱۸/۹	۱۹/۸۷	-

به بیشترین دانسیته جریان 0.77 A/dm^2 و در زمان 45 min سنجش شد. در این واحد کدورت اولیه از 1320 NTU به 240 mg/L رسید و همچنین مقدار TOC اولیه از 2300 به 574 کاهش یافت. از طرفی دیگر بیشترین الکتروود مصرفی نیز مربوط به بیشترین دانسیته جریان و معادل 634 mg الکتروود آند آهن به ازای هر لیتر پساب سنجش شد.

کارایی و سینتیک تجزیه پذیری پساب توسط الکتروود آهن و آلومینیوم

نتایج مقایسه الکتروود آند آهن و آلومینیوم در معدنی سازی و تجزیه پذیری پساب با استفاده از شاخص های TOC و نسبت BOD/TOC در نمودار ۳ نشان داده شده است. شرایط بهره برداری سلول الکتروکواگولاسیون در حالت متوسط دانسیته جریان و ولتاژ است، به طوری که مقدار آن برای الکتروود آلومینیوم به ترتیب 0.5 A/dm^2 و 97 و برای الکتروود آهن 0.61 A/dm^2 و 7 است.

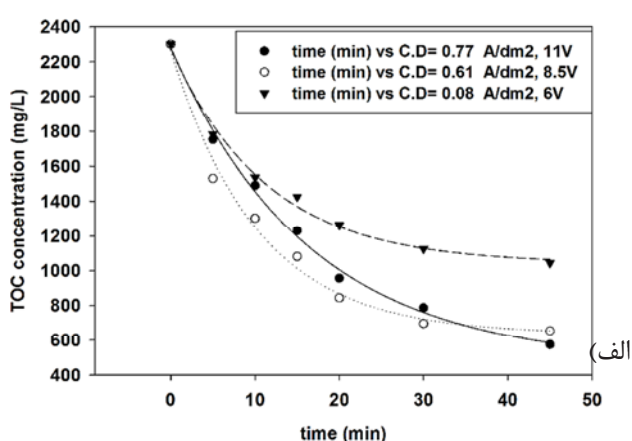
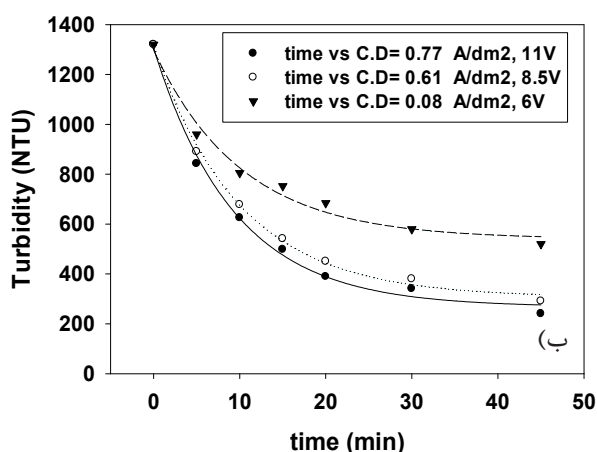
نتایج نشان داد که نسبت BOD/TOC از مقدار اولیه 0.75 در انتهای واکنش برای الکتروود آهن و آلومینیوم به ترتیب به $1/14$ و $1/0.5$ افزایش یافته است. این در حالی است که سینتیک درجه اول این شاخص نیز به ترتیب 0.084 و 0.077 min^{-1} بوده است.

اثر دانسیته جریان در حذف کدورت و TOC در فرایند EC با الکتروود آلومینیوم

نتایج میزان راندمان حذف کدورت و TOC به ازای کاربرد الکتروود آلومینیوم به عنوان الکتروود آند مصرفی در زمان های مختلف و تحت ولتاژهای به ترتیب 9.5 و 127 با دانسیته جریان مختلف در نمودار ۱ نشان داده شده است. بیشترین راندمان حذف کدورت و TOC به ترتیب معادل 70 و 66 درصد مربوط به بیشترین دانسیته جریان 0.7 A/dm^2 و در زمان 45 min سنجش شد. در این واحد کدورت اولیه از 1320 NTU به 395 NTU رسید و همچنین مقدار TOC اولیه از 2300 mg/L به 786 mg/L کاهش یافت. از طرفی دیگر بیشترین الکتروود مصرفی نیز مربوط به بیشترین دانسیته جریان و معادل 681 mg الکتروود آند آلومینیوم به ازای هر لیتر پساب سنجش شد.

اثر دانسیته جریان در حذف کدورت و TOC در فرایند EC با الکتروود آهن

نتایج میزان راندمان حذف کدورت و TOC به ازای کاربرد الکتروود آهن به عنوان الکتروود آند مصرفی در زمان های مختلف و تحت ولتاژهای به ترتیب 6 ، $8/5$ و 117 با دانسیته جریان مختلف در نمودار ۲ نشان داده شده است. بیشترین راندمان حذف کدورت و TOC به ترتیب معادل 82 و 75 درصد مربوط



نمودار ۲- الف) نمودار حذف TOC در فرایند الکتروکواگولاسیون با TOC اولیه 2300 mg/L ؛ ب) نمودار حذف کدورت پساب در فرایند الکتروکواگولاسیون با کدورت اولیه 1320 NTU ؛ دانسیته های جریان 0.77 ، 0.61 و 0.08 A/dm^2 ؛ الکتروود آهن

و میزان معدنی سازی در زمان‌های مختلف سنجش شد. مطابق نمودار ۴، نتایج نشان داد در فرایند SOP با جریان گاز ازن ۴۵ mg/L.min، بیشترین راندمان حذف TOC پس از ۹۰ min معادل ۲۰ درصد است که با افزودن کاتالیست کربن فعال مغناطیسی (COP) به مقدار ۴ g/L و نیز فرایند اولتراسونیک (COP/US) با توان ۱۶۰ W، راندمان معدنی سازی به ترتیب به ۶۱ و ۶۸ درصد افزایش یافت.

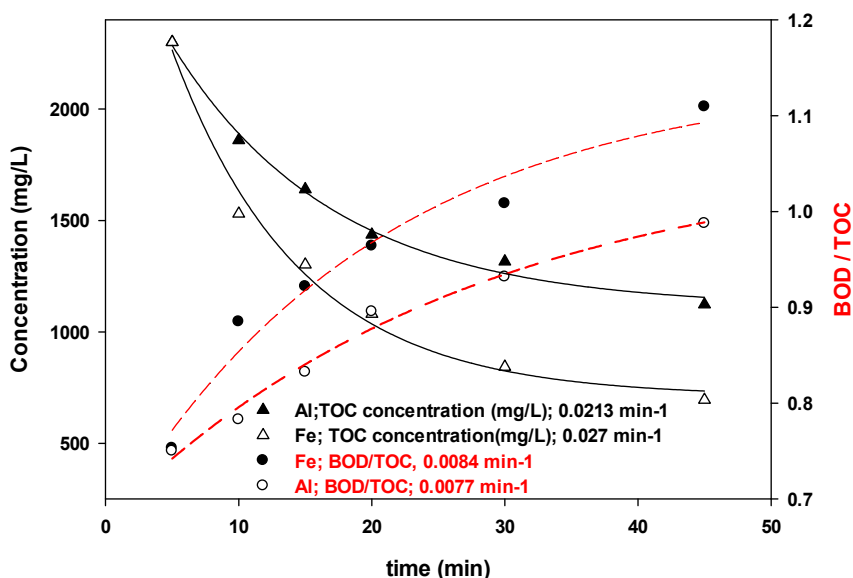
همچنین نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف TOC در فرایندهای اکسیداسیون اولتراسونیک (۱۶۰ W) و پراکسید هیدروژن، با غلظت پراکسید هیدروژن ۵۲۲ mM، پس از ۹۰ min واکنش، به ترتیب معادل ۸ و ۱۵ درصد است. در فرایند پروکسون (H_2O_2/O_3) با غلظت پراکسید هیدروژن ۵۲۲ mM و جریان گاز ازن ۴۵ mg/L.min، بیشترین راندمان معدنی سازی معادل ۲۵ درصد اندازه‌گیری شد و در نهایت در فرایند سونو پروکسون کاتالیزوری ($COP/US/H_2O_2$) این راندمان به ۷۵ درصد افزایش یافت. بیشترین و کمترین مقدار نسبت BOD/TOC نیز معادل ۱/۱۴ و ۰/۷۶ سنجش شد که به ترتیب مربوط به فرایند تلفیقی $COP/US/H_2O_2$ و فرایند US بودند.

نتایج نشان داد که در فرایند الکتروکواگولاسیون با الکتروده آهن راندمان حذف TOC و کدورت نسبت به الکتروده آلومینیوم به ترتیب ۱۲ و ۹ درصد افزایش یافته است و میزان مصرف الکتروده نیز ۷ درصد کمتر شده است.

راندمان معدنی سازی الکتروده آهن و آلومینیوم نیز به ترتیب ۶۴ و ۷۲ درصد سنجش شد که سینتیک‌های آنها نیز به ترتیب 0.27 min^{-1} و 0.21 min^{-1} محاسبه گردید. همچنین میزان BOD در سطح میانی دانسیته جریان الکترودهی و الکترودهای به ترتیب آلومینیوم و آهن با راندمان ۴۹ و ۵۷ درصد از غلظت اولیه ۱۷۲۵ و ۱۷۳۲ mg/L به مقادیر ۸۷۹ و ۷۴۳ mg/L رسیدند.

سینتیک تجزیه و معدنی سازی پساب در فرایندهای مختلف اکسیداسیون

براساس نتایج بهینه به دست آمده از واحد الکتروکواگولاسیون، پساب پیش تصفیه شده با الکتروده آهن با دانسیته جریان متوسط 0.61 A/dm^2 و زمان فرایند ۴۵ min که دارای کدورت، BOD و TOC به ترتیب ۲۹۱ NTU، ۷۴۳ mg/L و 653 mg/L است؛ بدون اعمال تغییرات pH وارد فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی و اکسیداسیون پیشرفته مذکور گردید



نمودار ۳- نمودار تغییرات غلظت TOC و شاخص BOD/TOC پساب و سینتیک آن با الکترودهای آهن و آلومینیوم در دانسیته جریان و ولتاژ متوسط فرایند الکتروکواگولاسیون؛ BOD اولیه ۱۷۳۲ mg/L و TOC اولیه ۲۳۰۰ mg/L

این نوع پساب‌ها دارای pH اسیدی شدید هستند، pH پساب کارخانه مورد مطالعه معادل ۶/۵ است و نسبت به سایر مطالعات اسیدیته کمتری دارد. علت این قضیه می‌تواند اختلاط تمام پساب‌های تولیدی کارخانه از قبیل بخش شستشوی زیتون، شستشوی دستگاه‌ها، سرویس‌های بهداشتی با پساب غلیظ بخش روغن‌کشی حوض متعادل ساز آن کارخانه باشد. لازم به ذکر است که فاضلاب واحد کنسروسازی زیتون به علت افزودن سود به هنگام فراورش محصول دارای یدید سدیم بالا است در این تثبیت pH نقش داشته است.

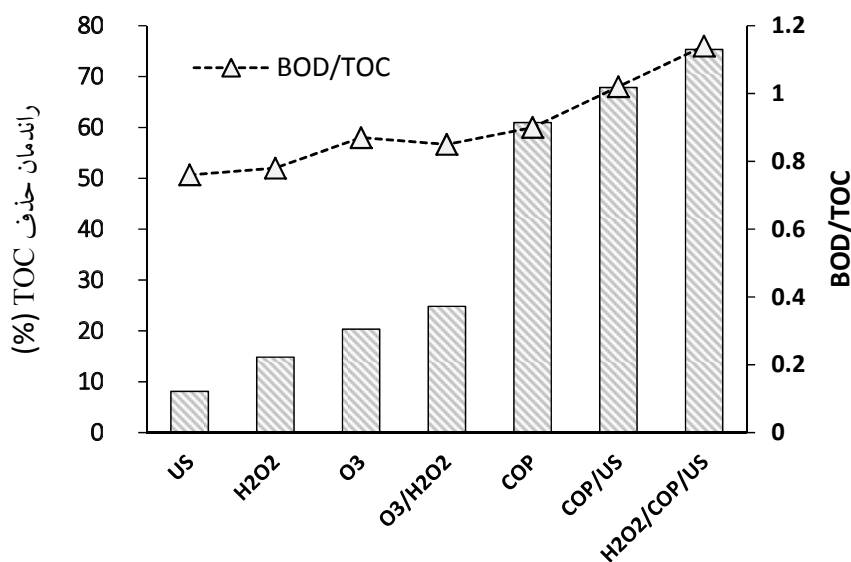
یکی از پارامترهای سنجش تجزیه‌پذیری پساب محاسبه نسبت BOD/TOC است (۲۸) که این نسبت برای پساب خام معادل ۰/۷۵ سنجش گردیده است. از طرفی مطالعات نشان داده است که پساب با نسبت BOD/TOC پایین قابلیت تجزیه بیولوژیک به روش‌های متداول را ندارد (۲۹) که علت اصلی آن وجود مواد بازدارنده رشد بیولوژیکی ترکیبات فنولی مانند پلی فنل‌ها، کتکول، کروزل و کینون‌ها در آن است (۳۰). بنابراین نیاز است که پیش‌تصفیه مناسب برای شکستن حلقه بنزنی این آلاینده صورت گیرد و سپس به مرحله تصفیه تکمیلی بیولوژیک وارد گردد.

به‌طورکلی افزایش راندمان حذف TOC فرایندهای اکسیداسیون به ترتیب شامل فرایندهای US، H₂O₂، SOP، COP/US/H₂O₂ و فرایند COP/US، O₃/H₂O₂ است؛ که به‌استثناء فرایند از ناسیون روند افزایش درجه تصفیه پذیری BOD/TOC نیز به همین ترتیب است. نتایج نمودار ۵ سینتیک کاهش TOC پساب را نشان می‌دهد که از درجه اول تبعیت نموده و بیشترین و کمترین مقدار آن معادل ۰/۰۱۳۳ و ۰/۰۰۱ min⁻¹ سنجش شد که به ترتیب مربوط به فرایند تلفیقی COP/US/H₂O₂ و فرایند US بودند.

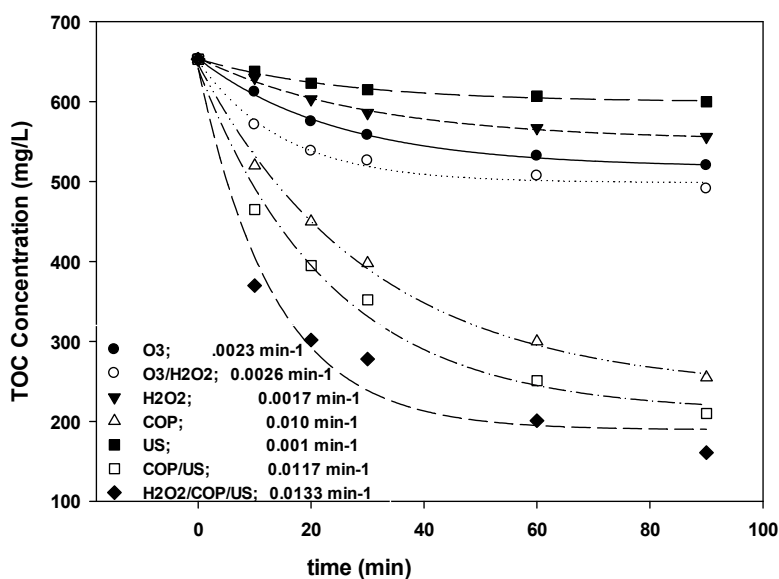
بحث

مقایسه مشخصات فیزیکوشیمیایی پساب

مطابق نتایج آزمایش‌ها فیزیکوشیمیایی فاضلاب روغن زیتون، مقادیر مواد آلی و جامدات پساب این کارخانه در مقایسه با پساب سایر کارخانه‌ها کمتر است. همان‌طوری که در جدول ۱ مشاهده می‌شود تغییرات مقدار پارامترهای مختلف در مطالعات زیاد است که دلیل آن در نوع و مکانیسم فرایند روغن‌کشی و همچنین محل نمونه برداری است. با توجه به این که به‌طور کلی



نمودار ۴- نمودار مقایسه درجه تصفیه پذیری پساب (BOD/TOC) در فرایندهای مختلف اکسیداسیون؛ زمان واکنش ۹۰ min، غلظت اولیه TOC معادل ۶۵۳ mg/L



نمودار ۵- نمودار مقایسه راندمان و سینتیک فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته در حذف TOC با غلظت اولیه TOC معادل ۶۵۳ mg/L

با دانسیته جریان میانی و پایین به ترتیب ۴ و ۳۱ درصد بوده و در خصوص کدورت به ترتیب ۴ و ۳۴ درصد است. این در حالی است این اختلاف راندمان در خصوص الکتروکود آهن برای TOC به ترتیب ۳ و ۲۰ درصد بوده و در خصوص کدورت به ترتیب ۴ و ۲۱ درصد است. با مقایسه صورت گرفته دانسیته جریان سطح میانی به عنوان شرایط بهینه برای انجام مراحل تصفیه بعدی پساب انتخاب گردید.

مقایسه راندمان و سینتیک تجزیه پذیری پساب توسط الکتروکود آهن و آلومینیوم

نتایج نمودار ۳ نشان داد که در شرایط بهینه دانسیته جریان سطح میانی، 0.05 A/dm^2 و 0.097 و برای الکتروکود آلومینیوم و 0.061 A/dm^2 برای الکتروکود آهن، شاخص تجزیه بیولوژیکی BOD/TOC از مقدار اولیه 0.075 در انتهای واکنش برای الکتروکود آهن و آلومینیوم به ترتیب به 0.014 و 0.05 افزایش یافته است. این در حالی است که مقدار سینتیک درجه اول این شاخص نیز به ترتیب 0.0084 min^{-1} و 0.0077 min^{-1} بوده است. نتایج نشان داد که فرایند الکتروکودگولاسیون با الکتروکود آهن دارای راندمان بهتری نسبت به الکتروکود آلومینیوم است به طوری که به ترتیب سبب افزایش ۱۲ و ۹ درصدی حذف

اثر دانسیته جریان در حذف کدورت و TOC در فرایند الکتروکودگولاسیون

یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر کارایی سلولهای الکتروکودگولاسیون دانسیته جریان الکتریکی است؛ که در واقع مقدار شدت جریان الکتریسیته اعمال شده بر حسب آمپر به ازای واحد سطح الکتروکود بر حسب دسی متر مربع است.

مطابق نتایج نشان داده شده در نمودارهای ۱ و ۲، مطابق با نتایج سایر مطالعات، میزان راندمان تصفیه پارامترهای کدورت و TOC در انتهای زمان واکنش به ازای افزایش میزان دانسیته جریان در هر دو الکتروکود آلومینیوم و آهن بیشتر شد.

در دانسیتههای بالای جریان مقدار یونهای آلومینیوم و آهن حل شده در محلول در قسمت آند افزایش می یابد که با افزایش میزان گاز هیدروژن در کاتد و در نتیجه افزایش راندمان شناورسازی سبب ناپایداری و حذف بیشتر ذرات کلئیدی و در نتیجه افزایش راندمان الکتروکودگولاسیون می گردد (۳۱). با توجه به اعمال سه سطح دانسیته جریان بالا، میانی و پایین، نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف کدورت و TOC مربوط به بیشترین دانسیته جریان هستند، به طوری در خصوص راندمان حذف TOC با الکتروکود آلومینیوم اختلاف آن

دانسیتته جریان را سبب افزایش مصرف برق و افزایش حجم لجن تولیدی بدون افزایش راندمان تصفیه مواد آلی و حتی کاهش آن به دلیل باز انحلال لجن تولیدی در محلول پساب ذکر کرده‌اند (۳۱، ۳۳).

مقایسه سینتیک تجزیه و معدنی سازی پساب در فرایندهای مختلف اکسیداسیون

در فرایند SOP نتایج نشان دادند که بیشترین میزان حذف TOC با مقدار اولیه 653 mg/L پس از 90 min با راندمان 20% درصد به 520 mg/L رسید. این در حالی است که با افزایش 4 g/L کاتالیست در فرایند COP میزان درصد تجزیه مواد آلی با افزایش حدود 3 برابری در انتهای زمان واکنش مواجه گردید. مطابق نتایج مطالعات مشابه با افزایش میزان غلظت این کاتالیست میزان تجزیه مواد آلی بیشتر می‌گردد که با توجه به شرایط بهینه مقدار غلظت کاتالیست 4 g/L انتخاب گردید. علت این پدیده را می‌توان در سطح گسترده کاتالیست نسبت به مقدار آلاینده و دسترسی آسان مولکول‌های ازن به سایت‌های فعال برای تبدیل به رادیکال‌های هیدروکسیل (۳۴) و همچنین جذب سریع یون‌های فنل‌ها موجود در پساب روغن زیتون به سطح کاتالیست به علت اختلاف بار الکتریکی جستجو نمود. همچنین سطح بالای کاتالیست در مقابل غلظت اندک آلاینده از عوامل جذب و سپس حذف مؤثر آلاینده با تشکیل رادیکال‌های فعال در فرایند COP است (۳۵).

البته بعضی از تحقیقات نیز اشاره نموده‌اند که افزایش بیش از حد کاتالیست، مخصوصاً کاتالیست‌های هموزن، خود به به‌عنوان به دام انداز رادیکال عمل می‌کند و همچنین با چسبیدن آنها به یکدیگر، افزایش سطح کاتالیست حاصل نمی‌گردد و این مانع از دستیابی سریع‌تر به راندمان‌های بالاتر می‌گردد (۳۶).

مطابق نتایج به‌دست آمده راندمان حذف TOC در فرایندهای اکسیداسیون $US, H_2O_2, SOP, O_3/H_2O_2, COP, COP/US, COP/US/H_2O_2$ به ترتیب معادل $8, 15, 20, 25, 61, 68$ و 75% درصد است. که به‌استثنا فرایند ازناسیون روند افزایش درجه تصفیه پذیری BOD/TOC نیز به همین ترتیب است. نتایج نشان داد بیشترین و کمترین شاخص تجزیه‌پذیری

TOC و کدورت شده است. این در حالی است که میزان مصرف الکتروود نیز 7% درصد کمتر از الکتروود آلومینیوم است. به‌عبارت دیگر مقدار راندمان و سرعت معدنی سازی با الکتروود آهن به ترتیب $1/12$ و $1/28$ برابر نسبت به الکتروود آلومینیوم است.

نتایج نشان می‌دهد که راندمان الکتروود آهن در دانسیته جریان حداکثر در حذف کدورت و TOC در همه حالت‌ها بیشتر از آلومینیوم است. همچنین مقدار مصرف الکتروود، قیمت واحد وزنی الکتروود و دانسیته جریان و برق مصرفی در الکتروود آلومینیوم بیشتر است که سبب تحمیل هزینه‌های اضافی برای تصفیه می‌گردد. با این توصیف و اینکه راندمان حذف پارامترها در دانسیته جریان متوسط در الکتروود آهن تفاوت چندانی با دانسیته جریان حداکثر ندارد، در مقایسه الکتروود آهن با الکتروود آلومینیوم، الکتروود آهن با دانسیته جریان $0/61 \text{ A/dm}^2$ و $8/57$ و زمان فرایند 45 min به‌عنوان گزینه برتر فرایند الکتروود کواگولاسیون فاضلاب خام روغن زیتون انتخاب و تعیین گردید. بنابراین پساب پیش تصفیه شده پس از این فرایند وارد فرایندهای بعدی اکسیداسیون و اکسیداسیون پیشرفته شد. هرچند در سایر مطالعات EC الکتروود آلومینیوم را مناسب برای حذف رنگ، ولی الکتروود آهن را مناسب برای حذف فنل و COD از پساب صنعت چوب دانسته‌اند (۱۲). این در حالی است که در سایر مطالعات EC برای پساب روغن زیتون، حداکثر راندمان حذف در دانسیته جریان $7/5 \text{ A/dm}^2$ برای COD، پلی فنل و رنگ به ترتیب $76, 91$ و 95% درصد، در زمان واکنش 25 min اندازه‌گیری شد (۳۲). از طرفی دیگر میزان الکتروود مصرفی آلومینیوم و آهن در دانسیته جریان به ترتیب $0/77 \text{ A/dm}^2$ و $0/61 \text{ A/dm}^2$ معادل 681 g و 583 g به ازای هر مترمکعب در انتهای زمان 45 min سنجش شد؛ که این مقدار برای الکتروودهای آلومینیوم و آهن در مطالعات دیگر به ترتیب معادل 1600 و 1060 گرم به ازای هر مترمکعب اندازه‌گیری شده است (۱۲)؛ که در این مطالعه الکتروود انتخابی آهن کاهش مصرف 55% درصدی نسبت به مطالعه مشابه مشاهده گردید. هرچند بعضی مطالعات افزایش بیش از حد

نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که کاربرد الکتروُد آهن در مقایسه با آلومینیوم دارای راندمان بهتری نسبت به حذف کدورت، مواد آلی و تجزیه پذیری زیستی است. در فرایند از ناسیون نیز با افزایش کاتالیست راندمان پارامتر معدنی سازی پساب افزایش یافت. همچنین راندمان حذف و سینتیک معدنی سازی و تجزیه پذیری زیستی پساب با افزودن سایر عوامل تولیدکننده یون هیدروکسیل مانند حمام اولتراسونیک و پراکسید هیدروژن افزایش یافت؛ به طوری که در فرایند تلفیقی $COP/US/H_2O_2$ مقدار راندمان به ۷۵ درصد رسید که در تلفیق با فرایند الکتروکواگولاسیون معادل ۹۳ درصد شد. همچنین در این فرایند سینتیک و تجزیه پذیری زیستی پساب نیز افزایش ۶ برابری نسبت به فرایند ازن زنی تنها و ۳۲ درصدی نسبت به پساب خام یافت. به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان دادند که فرایند الکتروکواگولاسیون به همراه اکسیداسیون پیشرفته $COP/US/H_2O_2$ سبب تصفیه مؤثر پساب روغن زیتون می گردد و تلفیق فرایندهای اکسیداسیون سبب افزایش راندمان معدنی سازی، سینتیک آن و بهبود شاخص تصفیه پذیری بیولوژیکی آن می گردد، به طوری که می توان از این فرایند برای تصفیه مطمئن با راندمان بالا برای پساب های صنعت و صنایع مشابه استفاده نمود. از طرفی کاربرد روش های شیمیایی اکسیداسیون، سنتز کاتالیست و انرژی مصرفی یکی از محدودیت های این نوع روش ها در تصفیه فاضلاب های صنعتی است که بهتر است در تحقیقات بعدی این پارامترها نیز مورد تحقیق قرار گیرند.

ملاحظات اخلاقی

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

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی تصفیه فاضلاب صنعت روغن کشی زیتون توسط فرایند

زیستی BOD/TOC نیز معادل ۱/۱۴ و ۰/۷۶ سنجش شد که به ترتیب مربوط به فرایند تلفیقی $COP/US/H_2O_2$ و فرایند US بودند که نشان دهنده هم افزایی فرایندهای اکسیداسیون در جهت افزایش رادیکال های هیدروکسیل است. در مجموع با افزایش فرایندهای تسریع کننده تولید رادیکال هیدروکسیل، راندمان حذف مواد آلی و تجزیه پذیری زیستی آن بیشتر می گردد (۱۳، ۳۷).

به طور کلی راندمان کلی معدنی سازی فرایند $COP/US/H_2O_2$ در تلفیق با EC، معادل ۹۳ درصد است که TOC اولیه ۲۳۰۰ را به ۱۶۱ mg/L رسانید که راندمان این روش در مقایسه با سایر روش های اکسیداسیون مشابه مانند UV/O_3 به همراه تجزیه بیولوژیکی (۹۱ درصد)، فنتون (۸۱ درصد)، فنتون / ازن (۴۱ درصد)، و اکسیداسیون تر کاتالیزوری (۲۸ درصد) بیشتر است (۱، ۱۰). از آنجائی که برای تصفیه کامل، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست نیاز به تصفیه تکمیلی بیولوژیکی است، نتایج شاخص قابلیت تجزیه بیولوژیکی در ابتدا و انتهای فرایندهای اکسیداسیون نشان داد که این ویژگی با استفاده از شاخص BOD_5/TOC ، برای پساب خام معادل ۰/۷۵ بود که با افزایش راندمان حذف TOC در طی فرایند اکسیداسیون مقدار تصفیه پذیری زیستی افزایش یافت، به طوری که بیشترین مقدار آن برای فرایند $COP/US/H_2O_2$ به مقدار ۱/۱۱ به اندازه ۳۲ درصد در انتهای زمان واکنش افزایش یافت، که نشان می دهد پساب نهایی دارای قابلیت تجزیه بیولوژیکی مناسب تری است. همچنین مطابق تحقیقات انجام گرفته علت اصلی افزایش تصفیه پذیری شکستن حلقه بنزنی آلاینده های فنولی موجود در پساب است (۳۸).

سینتیک معدنی سازی پساب نشان می دهد که واکنش از درجه اول تبعیت نموده و بیشترین و کمترین مقدار آن معادل 0.133 و 0.001 min^{-1} است که به ترتیب مربوط به فرایند تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته $COP/US/H_2O_2$ و فرایند US هستند. به عبارت دیگر سرعت فرایند اکسیداسیون پیشرفته تلفیقی $COP/US/H_2O_2$ به ترتیب $1/3$ ، $5/7$ ، $7/8$ و $13/3$ برابر سرعت اکسیداسیون فرایندهای COP، SOP، H_2O_2 و US است.

الکتروکواگولاسیون / از ناسیون کاتالیزوری و راکتور بیولوژیک" مصوب واحد پزشکی تهران دانشگاه آزاد اسلامی در سال ۱۳۹۴ و کد ۱۷۸۲۶ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی واحد پزشکی تهران دانشگاه آزاد اسلامی اجرا شده است؛ که نویسندگان از همکاری آن معاونت کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

1. Ochando-Pulido JM, Pimentel-Moral S, Verardo V, Martinez-Ferez A. A focus on advanced physico-chemical processes for olive mill wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:161-74.
2. Aber S, Khataee A, Sheydaei M. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K₂HPO₄ as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource Technology*. 2009;100(24):6586-91.
3. Zhang J, Sun Z, Li Y, Peng X, Li W, Yan Y. Biodegradation of p-nitrophenol by *Rhodococcus* sp. CN6 with high cell surface hydrophobicity. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):723-28.
4. Niaounakis M, Halvadakis CP. *Olive Processing Waste Management: Literature Review and Patent Survey*. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press; 2006.
5. Stamatelatos K, Kopsahelis A, Blika P, Paraskeva C, Lyberatos G. Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR) followed by further effluent purification via membrane separation technologies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2009;84(6):909-17.
6. Goswamee DS, Shah P, Patel Y. Analysis of Quality of Ground Water and Its Suitability for Irrigation Purpose in Visnagar Taluka, Mehsana District, Gujarat. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*. 2015;4(16):2907-11.
7. Regni L, Gigliotti G, Nasini L, Agrafioti E, Galanakis CM, Proietti P. Chapter 5 - Reuse of olive mill waste as soil amendment. In: Galanakis CM, editor. *Olive mill waste*. Academic Press; 2017. p. 97-117.
8. Morillo JA, Antizar-Ladislao B, Monteoliva-Sánchez M, Ramos-Cormenzana A, Russell NJ. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2009;82(1):25-39.
9. Ao Y, Xu J, Shen X, Fu D, Yuan C. Magnetically separable composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2-3):295-300.
10. Lafi WK, Shannak B, Al-Shannag M, Al-Anber Z, Al-Hasan M. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology*. 2009;70(2):141-46.
11. Aziz ARA, Asaithambi P, Daud WMABW. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016;99:227-35.
12. Katal R, Pahlavanzadeh H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*. 2011;265(1-3):199-205.
13. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(43):20447-56.
14. Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasserli S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic ozonation of phenolic wastewater: Identification and toxicity of intermediates. *Journal of Engineering*. 2014;2014:10.
15. Li B-z, Xu X-y, Zhu L. Catalytic ozonation-bi-

- ological coupled processes for the treatment of industrial wastewater containing refractory chlorinated nitroaromatic compounds. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*. 2010;11(3):177-89.
16. Dijkstra A, Borland R. Residual outcome expectations and relapse in ex-smokers. *Health Psychology*. 2003; 22(4):340-46.
17. Beltran FJ, Aguinaco A, Garcia-Araya JF. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. *Water Research*. 2009;43(5):1359-69.
18. Yu H, Huang G-h, An C-j, Wei J. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil-water system. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;190(1):883-90.
19. Pocostales JP, Sein MM, Knolle W, von Sonntag C, Schmidt TC. Degradation of ozone-refractory organic phosphates in wastewater by ozone and ozone/hydrogen peroxide (peroxone): the role of ozone consumption by dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*. 2010; 44(21):8248-53.
20. Yin H, Qiang J, Jia Y, Ye J, Peng H, Qin H, et al. Characteristics of biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* S6 isolated from oil-containing wastewater. *Process Biochemistry*. 2009; 44(3):302-308.
21. Rahimi E, Shahamat YD, Kamarehei B, Zafarzadeh A, Khani M. Rapid decolorization and mineralization of molasses by catalytic ozonation process with a nanocomposite from fermentation industry wastewater. *International Journal of Environmental Science And Technology*. 2018;15(9):1941-48.
22. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):1.
23. APHA/AWWA/WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
24. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(43):20447-56.
25. Hoyos SG, Nieto LM, Rubio FC, Cormenzana AR. Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process Biochemistry*. 2002;37(10):1169-76.
26. Eroğlu E, Eroğlu İ, Gündüz U, Yücel M. Comparison of physicochemical characteristics and photofermentative hydrogen production potential of wastewaters produced from different olive oil mills in Western-Anatolia, Turkey. *Biomass Bioenergy*. 2009; 33(4):706-11.
27. El-Gohary FA, Badawy MI, El-Khateeb MA, El-Kalliny AS. Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2):1536-41.
28. Contreras S, Rodríguez M, Momani FA, Sans C, Esplugas S. Contribution of the ozonation pretreatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Water Research*. 2003; 37(13):3164-71.
29. Contreras Iglesias S. Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone [dissertation]. Barcelona: Universitat de Barcelona; 2003.
30. Yangui A, Njimou JR, Cicci A, Bravi M, Abderrabba M, Chianese A. Competitive adsorption, selectivity and separation of valuable hydroxytyrosol and toxic phenol from olive mill wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(4):3581-89.
31. Mirzamohammadi H, Daraei H, Shahmoradi B, Gharibi F, Maleki A. An investigation of electrocoagulation-flotation process and alternating pulse

- currentin diazinon removal from aqueous solutions. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2017; 27(147):322-38 (in Persian).
32. Adhoum N, Monser L. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2004;43(10):1281-87.
33. Yavuz Y, Ögütveren ÜB. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. Journal of Environmental Management. 2018;(207):151-58.
34. Dadban Shahamat Y, 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. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2016;25(133):138-49 (in Persian).
35. Soeder C, Papaderos A, Kleespies M, Kneifel H, Haegel F-H, Webb L. Influence of phytogenic surfactants (quillaya saponin and soya lecithin) on biodegradation of phenanthrene and fluoranthene by three bacteria. Applied Microbiology and Biotechnology. 1996;44(5):654-59.
36. Subbaramaiah V, Srivastava VC, Mall ID. Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. Journal of Hazardous Materials. 2013;248-249:355-63.
37. Hosseini G, Maleki A, Daraei H, Faez E, Shahamat YD. Electrochemical Process for diazinon removal from aqueous media: Design of experiments, optimization, and DLLME-GC-FID method for diazinon determination. Arabian Journal for Science and Engineering. 2015;40(11):3041-46.
38. Hsu Y-C, Yang H-C, Chen J-H. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization. Chemosphere. 2004;56(2):149-58.



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

Original Article



Investigating the treatment and mineralization of olive oil mill wastewater by using electrocoagulation and novel various advanced oxidations: a kinetic study

MR Khani^{1,2}, AH Mahvi³, MA Zazouli⁴, Z Yousefi⁴, Y Dadban Shahamat^{5,6,*}

1- Water Purification Research Center, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

5- Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

6- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 2 March 2019

Revised: 26 May 2019

Accepted: 29 May 2019

Published: 19 June 2019

ABSTRACT

Background and Objective: Olive Mill Wastewater (OMWW) is one of the most polluted sanitary wastewaters that its ineffective treatment will cause severe pollution of the environment. In this study, OMWW treatment was investigated using combined electrocoagulation and novel advanced oxidation process.

Materials and Methods: Biodegradability, efficiency and kinetics of removal of turbidity and organic matter from the OMWW by applying the operational parameters of electrocoagulation such as current density ($0-0.77 \text{ A/dm}^2$), type of anode electrode, reaction time ($0-45 \text{ min}$) were investigated. Various types of advanced oxidation processes were performed to determine the efficiency of removal of TOC and kinetics and biodegradability.

Results: The optimum condition for removing turbidity, BOD, TOC and consumed Iron anode electrode in electrocoagulation were 78%, 57%, 72% and 583 mg/ per liter of wastewater, respectively. Thus, the kinetic of TOC removal was first-order and was 0.027 min^{-1} . The TOC removal efficiency of pretreated OMWW in oxidation processes of US, H_2O_2 , SOP, $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$, COP, COP/US and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COP/US}$ were measured as 8%, 15%, 20%, 25%, 61%, 68% and 75%, respectively. The highest biodegradability index (BOD/TOC) in the COP/US/ H_2O_2 process was increased 1.5 times.

Conclusion: The advanced oxidation process of COP/US/ H_2O_2 followed by electrocoagulation demonstrated an effective treatment of OMWW and improved its biodegradability. Therefore, this process can be used for efficient treatment of OMWW in olive and similar industries.

Keywords: Catalytic sonoperoxone, Electrocoagulation, Mineralization, Wastewater, Olive mill wastewater

***Corresponding Author:**

dr.udadban@goums.ac.ir

Please cite this article as: Khani MR, Mahvi AH, Zazouli MA, Yousefi Z, Dadban Shahamat Y. Investigating the treatment and mineralization of olive oil mill wastewater by using electrocoagulation and novel various advanced oxidations: a kinetic study. Iranian Journal of Health and Environment. 2019;12(1):47-62.