



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

کاربرد اکسیداسیون پیشرفته فنتن در فنل زدایی از پساب استخراج روغن از زیتون

مجتبی احمدی^۱، الهام مفرح^۱، مجید علی آبادی^۱، فرزانه وهاب زاده^{۱*}

۱. دانشکده مهندسی شیمی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر

far@cic.aut.ac.ir

چکیده

تیمار پساب استخراج روغن از زیتون با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن بررسی شده است. تغییرات غلظت پساب، یون آهن و pH بر حذف COD، ترکیبات فنلی، رنگ و آروماتیسیتی بررسی شد و مقادیر هر یک از این متغیرها بهینه گردید. میزان حذف کل ترکیبات فنلی، ارتودی فنل، COD، رنگ و آروماتیسیتی به ترتیب ۹۰، ۹۵، ۴۰ و ۲۰ درصد بدست آمده است. pH بهینه برای تیمار این پساب با فنتن ۳ میباشد.

کلمات کلیدی: پساب استخراج روغن از زیتون، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فنتن و حذف ترکیبات فنلی

مقدمه

صنایع استخراج روغن از زیتون و فرآوری آن از جمله بخشهای تعیین کننده در مفاهیم کشت و صنعت است که از نظر اقلیمی و جغرافیایی در بخشهایی از کشورهای مدیترانه و شمال آفریقا و خاورمیانه تمرکز بیشتری دارد. در ایران نیز میزان تولید میوه زیتون ۳۸ هزار تن و میزان تولید روغن ۳۰۰۰ الی ۴۰۰۰ تن میباشد. فرآیند استخراج روغن از زیتون به دو روش فرآیند استخراج فشاری و فرآیند پیوسته سه فازی انجام میشود. در فرآیند سه فازی حدود ۲۵ الی ۷۵ درصد بیشتر از روش فشاری پساب تولید میگردد. در فرآیند استخراج از میوه به صورت معمول حدود ۲۰ درصد روغن حاصل میشود در حدود ۳۰ درصد ضایعات جامد و نیز ۵۰ درصد در پساب (OMW*) از فرآیند خارج میگردد.

مواد جامد ضایعاتی در استخراج روغن از زیتون عمدتاً حاوی ترکیبات چربی و روغن، پروتئینها، قندها، سلولز، همیسلولز، لیگنین و خاکستر است. در حالیکه پساب حاوی مقدار زیادی آب است که عمدتاً مشتمل بر آب میوه زیتون و آب مورد استفاده در عملیات شستشو و فرآیند استخراج میباشد. طبیعت شیمیایی این پساب بصورت میانگین حاوی حدود ۸۰ درصد آب، ۱۸ درصد مواد آلی و ۲ درصد مواد معدنی است که جزء آلی حاوی انواعی از چربیها، پروتئینها، اسیدهای آلی، پلی الکلهها، پکتین، تانن، و پلی فنلها میباشد. بخش Olive Oil Mill wastewater* مواد معدنی در اصل مشتمل بر کربناتها، سدیم و پتاسیم است. معمولاً به ازای هر کیلوگرم روغن زیتون حدود ۷،۵ کیلوگرم پساب تولید میشود که بدلیل حضور ترکیبات فنلی مقاوم در برابر تجزیه زیستی و همچنین بار آلودگی بسیار زیاد، جهت دفع ایمن آن به آبهای سطحی لازم است که حداقل به میزان ۵۰۰۰ برابر رقیق شود [۱].

از روشهایی چند جهت کاهش بار آلودگی این پساب استفاده شده است از جمله به تبخیر آن در حوضچههای مصنوعی میتوان اشاره داشت ضمن آنکه روشهایی از این قبیل بعلت انتشار بوی نامناسب حاصل از فرایندهای میکروبی بیهواری، روشهایی انتخابی در این زمینه شناخته نمیشود و همچنین منجر به آلودگی منابع آب میشود. تیمارهای هواری زیستی بدلیل زمان طولانی و تیمار مقدماتی که میبایست بروی پساب انجام گیرد مانند رقیق سازی زیاد، تنظیم pH و خو دادن میکروارگانیسرها با وجود سادگی و اقتصادی بودن، مناسب نیستند [۲،۳].

از جمله روشهای مورد اشاره در پساب زدایی از پساب فرآیند استخراج روغن از زیتون (OMW) به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) است و ملاحظاتی قابل توجه بر استفاده از معرف فنتن در این مقوله مطرح گردیده است. فرایندهای AOP جهت حذف مواد آلاینده تجزیه ناپذیر زیستی ارائه شدهاند. در فرایندهای فوق رادیکالهای آزاد هیدروکسیل (OH^{\cdot}) با قدرت اکسیدکنندگی بالا تولید میشود که پس از فلورین قویترین عامل اکسیدکننده شناخته شده است. به واقع عملکرد رادیکالهای آزاد هیدروکسیل در شکست و تخریب طیف وسیع و متنوعی از مواد آلاینده آلی بسیار موفق ارزیابی شده است [۴،۳].

در فرآیند AOP از پراکسید هیدروژن، ازن یا هوا به عنوان ماده اکسیدکننده و از نور خورشید، امواج ماورای بنفش (UV) به عنوان انرژی خارجی استفاده میشود. از میان فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته

استفاده از معرف فنتن بدلیل سهولت عملیاتی بودن آن و نیز توجیحات اقتصادی تیماری مناسب شناخته شده است.

در این تحقیق تیمار شیمیایی پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون با استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته (معرف فنتن) مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روشها

پساب مصرفی

پساب مصرفی در این تحقیق از کارخانه روغن زیتون وراویز واقع در رودبار گیلان که استخراج روغن به روش سانتریفوژ انجام می گیرد تهیه شده است. خواص پساب در جدول (۱) آورده شده است. پساب توسط یک صافی پارچه ای فیلتر شده سپس در ظرفهای کوچک فریز شده اند.

اندازه گیری COD

برای سنجش COD حجم مشخصی از پساب را به داخل ویالهای مخصوص سنجش ریخته و پس از به همزدن به مدت دو ساعت در دمای 150°C حرارت داده میشوند پس از آن ویالها را تا دمای اتاق خنک کرده و توسط دستگاه اسپکترومتر مقدار COD آنها سنجش میشود.

اندازه گیری مواد فنلی

برای اندازه گیری مواد فنلی پساب ابتدا نمونه پساب با اسید کلریدریک اسیدی میشود سپس سه بار با اتیل استات در نسبت حجمی برابر استخراج میگردد و توسط سولفات سدیم آبگیری میشود. در یک تبخیر کننده اتیل استات خارج میگردد و مخلوط باقیمانده در مخلوط متانول آب حل شده سپس با افزودن محلول کربنات سدیم و معرف فولین و جذب آن در طول موج ۷۲۵ نانومتر بدست آمده و با مقایسه با منحنی استاندارد مقدار غلظت مواد فنلی بدست میآید [۶].

برای اندازه گیری ترکیبات ارتودی فنلی ابتدا محلول مولیبدات سدیم در اتانول به نمونه افزوده شده سپس جذب آن در طول موج ۳۷۰ نانومتر بدست آمده و با مقایسه با منحنی استاندارد مقدار غلظت مواد ارتودی فنلی بدست میآید [۶].

اندازه گیری غلظت پراکسید هیدروژن

غلظت پراکسید هیدروژن از روش حجم سنجی و با استفاده از تیتراسیون با محلول تیوسولفات سدیم اندازه گیری میشود.

فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) با استفاده از معرف فنتن پساب زیتون در ارلن های مایر ۲۵۰ میلی لیتری به صورت ناپیوسته انجام میگردد. برای اینکار ابتدا پساب به نسبت معین با آب رقیق میشود سپس به این محلول، سولفات آهن هفت آبه و پراکسید هیدروژن اضافه میشود. در نهایت pH محلول در مقدار مشخص تنظیم شده و در داخل دستگاه شیکر مجهز به سیستم تنظیم دما و دور قرار میگیرد پس از اتمام فرایند

فرایند اکسیداسیون پیشرفته (۴ ساعت) ارلن ها از دستگاه خارج شده و مقدار پراکسید هیدروژن باقیمانده در محلول، جذب در طول موجهای ۲۸۸ و ۲۴۵، COD، غلظت کل ترکیبات فنلی اندازه گیری میشود. درصد تبدیل پراکسید هیدروژن نشاندهنده پیشرفت فرایند اکسیداسیون پیشرفته و درصد کاهش جذب در طول موجهای ۲۸۸ و ۲۴۵ به ترتیب نماینگر کاهش میزان رنگ و آروماتیسیتی محلول میباشد. از آنجا که بازدهی فرایند فوق به عواملی مانند غلظت پساب، پراکسید هیدروژن، یون آهن، pH و دما بستگی دارد، لذا با افزایش درصد حجمی پساب و غلظت یون آهن در محلول و تاثیر pH و دما بازدهی فرایند بررسی شده است.

نتایج و بحث

در یک سری آزمایشهای مقدماتی تیمار پساب OMW با درصد حجمی ۳۰ با استفاده از معرف فنتن بهینه شد. در این تیمارها غلظت پراکسید هیدروژن و یون آهن (II) به ترتیب ۰،۲۵ و ۰،۰۱ مولار بدست آمد. با افزایش غلظت پساب بیشتر از ۳۰ درصد حجمی در محلول و غلظت یون آهن ۰،۰۱ مولار پیشرفت فنتن ناچیز بود و این بدلیل خارج شدن یونهای آهن از فرایند فنتن بود لذا در غلظتهای بالاتر پساب مقدار آهن مصرفی نیز افزایش یافت.

تاثیر غلظت پساب و یون آهن (II)

پساب با درصد حجمی ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۸۰ با آب رقیق شده و همچنین پساب رقیق نشده، آزمایش فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن بر روی آنها انجام گرفت از آنجا که درصد تبدیل H_2O_2 نشاندهنده پیشرفت فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن می باشد در محلولهای تحت تیمار که غلظت یون آهن آنها ۰،۰۱ مولار بود پساب در درصدهای حجمی بیشتر از ۳۰ فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن در اثر خارج شدن یون آهن از چرخه تولید رادیکال آزاد متوقف می شد لذا در یک سری آزمایشهای تکمیلی با افزایش درصد حجمی پساب، غلظت یون آهن در محلول تحت تیمار نیز ۲، ۳، ۴ و ۵ برابر شد و با اندازه گیری مقدار هیدروژن پراکسید باقیمانده در محلول پیشرفت فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن بررسی شد. در نهایت بازدهی حذف COD، کل ترکیبات فنلی و ترکیبات ارتودی فنلی، رنگ و آروماتیسیتی محاسبه شد. نتایج بدست آمده از این آزمایشها در شکل (۱) آورده شده است.

از آنجا که غلظت یون آهن (II) نقش مهمی در فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن دارد لذا در شکلهای فوق علاوه بر تاثیر درصد حجمی پساب در محلول بر این فرایند تاثیر مقدار یون آهن نیز مورد آزمایش قرار گرفته است. در درصدهای حجمی ۴۰، ۵۰ و ۶۰ پساب و غلظت ۰،۰۱ مولار آهن تمام هیدروژن پراکسید در محلول باقیمانده و پیشرفت واکنش ناچیز است و با افزایش غلظت یون آهن به ۰،۰۲، ۰،۰۳ و ۰،۰۴ مولار کل هیدروژن پراکسید مصرف شده و درصدی از COD، ترکیبات فنلی و ارتوفنلی، رنگ و آروماتیسیتی از محلول حذف شده است و افزایش غلظت آهن تاثیر زیادی بر بازدهی حذف COD، ترکیبات فنلی و ارتوفنلی پارامترهای فوق نداشته و باعث کاهش بازدهی حذف، رنگ و آروماتیسیتی می شود.

با توجه به این شکل‌های با افزایش درصد حجمی پساب، بازدهی حذف COD پساب کاهش می‌یابد و بازدهی حذف کل ترکیبات فنلی و ترکیبات ارتودی فنلی، رنگ و آروماتیسیتی تغییر چندانی نمی‌کند

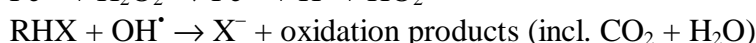
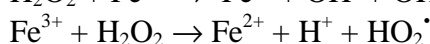
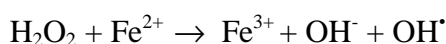
تأثیر pH

در این بخش تأثیر pH اولیه محلول حاوی پساب جهت فرایند تیمار با فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن مورد آزمایش و بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور با استفاده از نتایج مراحل قبل غلظت پساب ۱۰۰ درصد حجمی، غلظت پراکسید هیدروژن ۰،۲۵ مولار، غلظت یون آهن در محلول ۰/۰۳ مولار، دما ۲۵ °C و دور همزدن ۱۳۱ rpm بوده و مقادیر اولیه pH محلول ۳، ۳،۸، ۴،۵ و ۵،۵ تنظیم شد. پس از پایان فرایند مانند مرحله قبل بازدهی حذف COD، کل ترکیبات فنلی محاسبه شد که در شکل (۲) ارایه شده است. pH پساب پس از افزودن آهن و پراکسید هیدروژن ۳،۸ می‌باشد.

از آنجا که در pH های بزرگتر از ۶،۲ یون آهن (II) با اکسیژن واکنش داده و به یون آهن (III) تبدیل می‌شود و بصورت $Fe(OH)_3$ رسوب نموده و از سیستم واکنش خارج می‌شود در pH های اسیدی (کمتر از ۴،۵) وضعیت حل شدگی یون آهن (II) در محلول آبی بهتر ارزیابی می‌شود. لذا در فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن pH در محدوده اسیدی است و با افزایش pH زمان نیمه عمر یون آهن (II) در محلول کاهش یافته و منجر به رسوب آن به صورت $Fe(OH)_3$ و از طرف دیگر یون آهن (II) در تشکیل رادیکالهای آزاد و شکست مواد آلی موجود در پساب نقش اساسی داشته است. با توجه به شکل با تغییر pH در محدوده ۳-۵،۵ تغییر چندانی در بازدهی حذف کل ترکیبات فنلی نداشته و منجر به کاهش بازدهی در حذف COD می‌شود.

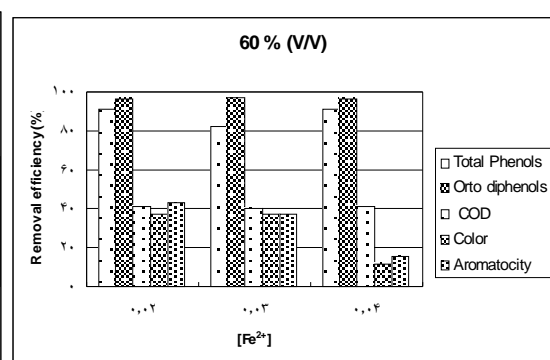
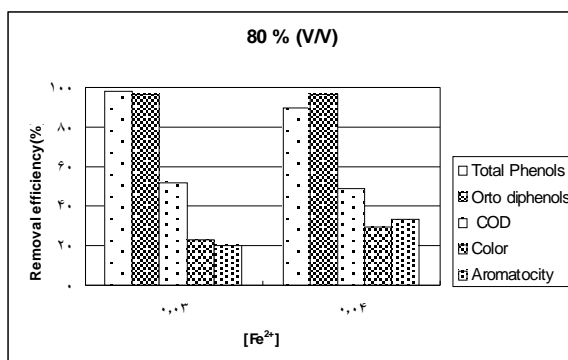
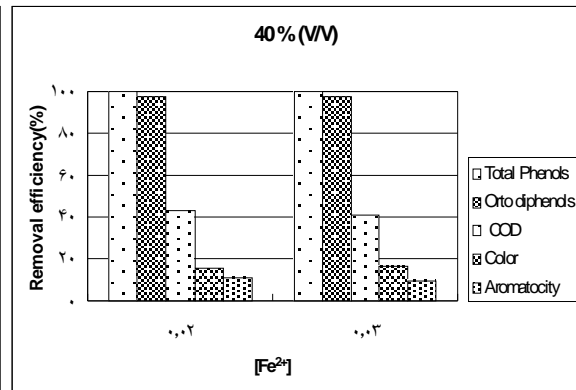
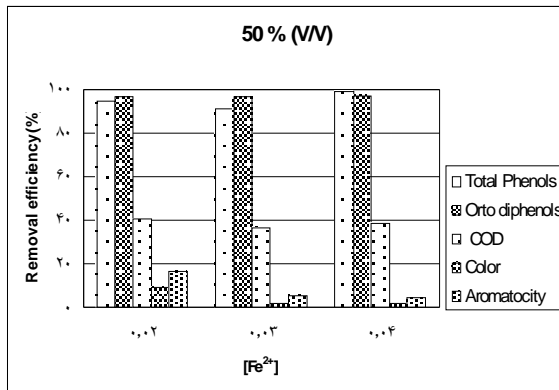
تأثیر دما

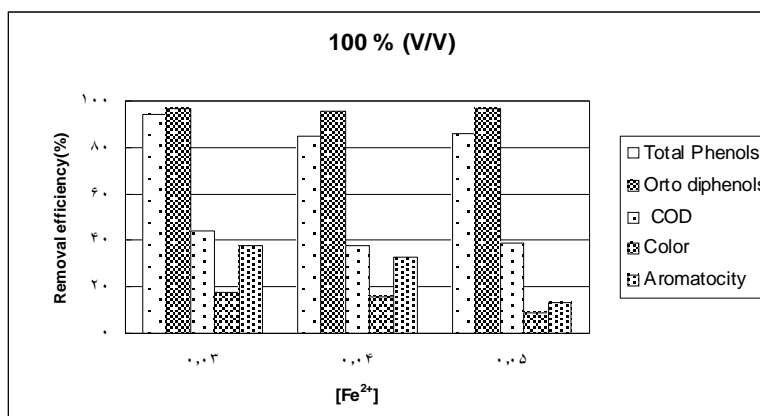
با افزایش دما بازدهی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن در حذف مواد آلاینده از پساب افزایش می‌یابد در این فرایند یک سری واکنشهای زنجیری که در آن رادیکالهای آزاد به ترکیبات آلی تجزیه ناپذیر زیستی حمله کرده و آنها را تجزیه می‌کنند وجود دارد لذا با افزایش دما سرعت واکنشهای فوق افزایش می‌یابد. فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن بر اساس واکنش Fenton و تولید رادیکالهای هیدروکسیل است. واکنش یون آهن (II) با هیدروژنپراکسید به تولید رادیکالهای هیدروکسیل، یون هیدروکسید و آهن (III) میانجامد رادیکالهای آزاد به ترکیبات آلی حمله کرده و آنها را تجزیه می‌کنند یون آهن (III) دوباره در اثر واکنش با رادیکالهای آزاد و هیدروژنپراکسید به یون آهن (II) تبدیل می‌شود. در صورتیکه غلظت پساب در محلول افزایش یابد ترکیبات موجود در پساب با یون آهن (III) واکنش داده و از چرخه فرایند فنتن خارج می‌شود به همین دلیل در صورت ثابت بودن غلظت بون آهن با افزایش درصد حجمی پساب در محلول فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن متوقف شده و هیدروژنپراکسید در محلول باقی میماند [۵،۲].



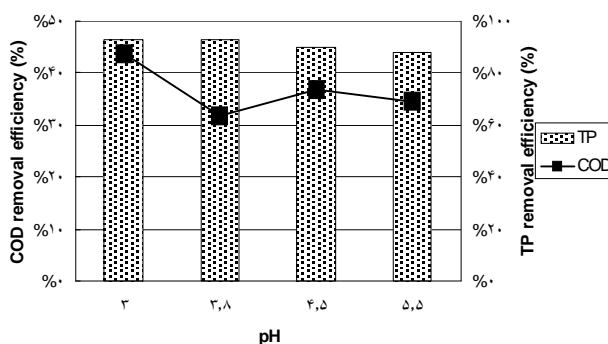
جدول ۱- تعدادی از مشخصه های اصلی پساب واحد استخراج روغن از زیتون

مشخصه	مقدار
pH	۵.۳۸
کل مواد جامد معلق (g/L)	۳۶-۳۹
(g/L) COD	۱۶۷-۱۸۱
کدورت (NTU)	۱۴.۶-۱۴.۸
کل ترکیبات فنلی (g/L)	۵.۲
(mg/L) Na ⁺	ناچیز
(mg/L) K ⁺	۶۰۰۰-۷۰۰۰





شکل ۱- کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از معرف فنتن - غلظتهای مشخصی ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد حجمی از OMW مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۲- تاثیر pH بر بازدهی حذف COD و TP

نتیجه گیری

با توجه به نتایج آزمایشگاهی بدست آمده استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتن برای تیمار پساب استخراج روغن از زیتون روشی مناسب میباشد. با افزایش غلظت و مقدار پساب OMW در محلول مورد تیمار افزایش غلظت یون آهن الزامی است و حداقل مقدار آن برای غلظتهای مختلف پساب متفاوت است به طوری که از ۰،۰۱ تا ۰،۰۳ مولار میباشد و نیز پراکسید هیدروژن در غلظت ۰،۲۵ مولار استفاده شد. زمان بهینه فرایند ۴ ساعت است. در مجموع فرایند فنتن در حذف ترکیبات فنلی و ارتودی فنل موثرتر است.

قدردانی

تحقیق حاضر به عنوان بخشی از یک پروژه تعریف شده نزد سازمان گسترش و نوسازی صنایع ایران است و از حمایت مالی این سازمان و هماهنگی های انجام شده با دفتر ارتباط با صنعت دانشگاه صنعتی امیرکبیر تشکر و قدردانی می شود.

منابع و مراجع

1. Rivas, F. J., Beltran, F. J. Gimeno, O. and Frades, J., "Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent", J. Aric. Food Chem., 49, 1873-1880 (2001).
2. Bigda, R., "Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment", Chemical Engineering Progress, 62-66 (1995)
3. Sing, G. O., Britz, T. J. and Fouri, P. C., "Combining UASB technology and advanced oxidation process (AOPs) to treat food processing wastewaters", Water Science and Technology, 45 (10), 329-334 (2002).
4. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J. and Garcia, J., "Degradation of olive mill wastewater by the combination Fenton's reagent and ozonation process with an aerobic biological treatment", Water Science and Technology, 44 (5), 103-108 (2001).
5. Beltran, J. and Joaquin, T., "Oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modeling of reaction kinetic", Journal of Hazardous Materials, B83, 255-264(2001).
6. Box JD., "Investigation of the Folin- Ciocaletau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters", Water Res, 17(5),1983, 511-25.