دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

فرایند اکسیداسیون پیشرفته با تاکید برواکنش‌های فوتوکاتالیستی برشکست و تخریب آلاینده‌های صنایع غذایی

نگارش:
رضا رضایی

اساتید راهنما:
دکتر فرزانه وهاب زاده ـ مهندس شهرزاد فاضل

اسفند ۱۳۸۵

فهرست

عنوان	صفحه
چکیده	۱
مقدمه	۳
فصل اول: پساب حاصل از استخراج روغن زیتون و روشهای تصفیه آن	
مقدمه	۶
۱-۱ مشخصات پساب حاصل از استخراج روغن زیتون	۶
۱-۲ تصفیه پساب حاصل از استخراج روغن زیتون	۱۰
۱-۲-۱ فرآیندهای بیولوژیک	۱۰
۱-۲-۳ روش اکسیداسیون پیشرفته	۱۳
۱-۲-۴ ترکیب فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیک	۱۷
فصل دوم: مروری برفرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با ملاحظات فوتوکاتالیستی	
مقدمه	۱۹
۲-۱ فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آب و پساب	۲۲
۲-۲ فرایند فوتوکاتالیستی	۲۴
۲-۲-۱ اساس عملکرد فوتوکاتالیست‌ها	۲۴
۲-۲-۲ بررسی فوتوکاتالیست TiO_2	۲۷
۲-۲-۲-۱ بررسی ساختار کریستالی فوتوکاتالیست TiO_2	۲۹
۲-۲-۳ بررسی واکنشهای فوتوکاتالیستی	۳۰
۲-۲-۴ سینیتیک فرآیند فتوکاتالیستی نامتجانس	۳۱
۲-۲-۵ مدل سینیتیکی Langmir-Hinshelwood(LH)	۳۳
۲-۲-۶ بررسی فاکتورهای موثر بر فرآیندهای فوتوکاتالیستی	۳۵
۲-۲-۶-۱ بررسی فشار اکسیژن	۳۵
۲-۲-۶-۲-بررسی اثر PH	۳۶
۲-۲-۶-۳ بررسی اثر دما	۳۸
۲-۲-۶-۴ بررسی اثر فلزات و یون‌های فلزی	۳۸
۲-۲-۶-۵ بررسی غلظت فوتوکاتالیست	۳۹
۲-۲-۶-۶ بررسی شار تابش	۳۹
۲-۲-۶-۷ بررسی اثر H_2O_2	۳۹
۲-۲-۶-۸ بررسی اثر یون پراکسی دی سولفات	۴۰
۲-۲-۷- بررسی شاخص‌های فوتوراکتور نامتجانس	۴۱
۲-۲-۷-۱ ویژگی‌های فتورآکتور نامتجانس	۴۲

عنوان	صفحه
۲-۳-۱ مکانیسم انعقاد	۴۵
۲-۳-۲ مشخصات مواد منعقد کننده	۵۰
۲-۳-۳ کنترل آزمایشگاهی انعقاد	۵۱
۲-۳-۳-۱ روش تعیین پتانسیل زتا	۵۱
۲-۳-۳-۲ جارتست	۵۱
فصل سوم: مواد و روشها	
۳-۱ مشخصات پساب مصرفی حاصل از استخراج روغن زیتون	۵۳
۳-۲- مواد شیمیایی	۵۳
۳-۲-۱ مشخصات فوتوکاتالیست	۵۴
۳-۳ وسایل و تجهیزات	۵۵
۳-۴- عملیات آزمایشگاهی	۵۵
۳-۴-۱ اسیدکراکینگ	۵۵
۳-۴-۲- انعقاد شیمیایی	۵۶
۳-۴-۳- فرایند فوتوکاتالیستی	۵۶
۳-۴-۳-۱- شرح انجام فرآیند فوتوکاتالیستی	۵۶
۳-۴-۳-۲- مشخصات مخزن و اجزاء تشکیل دهنده آن	۵۷
۳-۴-۳-۳- مشخصات فوتو راکتور	۵۸
۳-۵ اندازه گیری‌ها	۵۹
۳-۵-۱ آنالیز ترکیبات فنلیک	۵۹
۳-۵-۲ اندازه گیری COD	۶۰
۳-۵-۳ تعیین کدورت	۶۱
۳-۶ بررسی ترتیب انجام آزمایشها	۶۱
فصل چهارم: بحث و تفسیر نتایج	
۴-۱ عملیات اسید کراکینگ	۶۳
۴-۱-۱ بررسی نقش دوگانه اسید کراکینگ	۶۳
۴-۱-۲ نقش اسیدکراکینگ در کاهش شاخص های آلایندگی	۶۵
۴-۲- عملیات انعقاد شیمیایی	۶۵
۴-۲-۱ تاثیر $FeCl_3$ باقیمانده از عملیات انعقاد در افزایش راندمان فرآیند فوتوکاتالیستی	۶۸
۴-۲-۱-۱ تاثیر رنگبری $FeCl_3$ در مجاورت TiO_2 در فرآیندهای فوتوکاتالیستی	۶۸

عنوان	صفحه
۴-۳ فرآیند فتوکاتالیستی	۶۹
۴-۳-۱ بررسی تاثیر همزمان مقدار TiO_2 و pH در فرآیند فوتوکاتالیستی	۶۹
۴-۳-۲ بررسی اثر غلظت TiO_2	۷۱
۴-۳-۳ بررسی اثر یون پروکسی دی سولفات	۷۱
۴-۳-۴ بررسی اثر دما	۷۴
۴-۳-۵ بررسی اثر pH	۷۴
۴-۳-۶ مطالعه همزمان فاکتورهای موثر بر فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی	۷۵
فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۵-۱ نتیجه گیری نهایی	۸۳
۵-۲ پیشنهادات	۸۴
پیوست ۱	۸۵
پیوست ۲	۸۶
پیوست ۳	۸۸
منابع و ماخذ	۹۰

چکیده

پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از میوه زیتون به دلیل حضور ملکولهای مقاوم و تخریب ناپذیر زیستی با روشهای معمول بیولوژیک قابل تصفیه نمی‌باشد. از سوی دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر فرایندهای فوتوکاتالیستی که بر مبنای تشکیل رادیکالهای فعال هیدروکسیل قرار دارند قادر به تخریب این نوع آلاینده‌ها می‌باشند. در پروژه حاضر ترکیبی از تیمارهای مختلف فیزیکوشیمیایی به منظور دستیابی به یک راه حل مناسب و اقتصادی جهت تصفیه پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به نتایج آزمایشگاهی به دست آمده، ترکیبی از عملیات انعقاد شیمیایی و فرآیند فوتوکاتالیستی می‌تواند به منظور کاهش بار آلایندگی پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون با موفقیت کامل به کار گرفته شود.

با توجه به آزمایشهای انجام شده بخش عمده مشکلات پساب مورد مطالعه حضور ترکیبات فنلیک موجود در آن بوده و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که بر پایه تشکیل رادیکال‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل قرار دارند، از مناسب ترین روش های تصفیه و تخریب آلاینده ها به شمار می‌روند و می‌توانند زیست تخریب پذیری پساب را بطور چشمگیری افزایش دهند.

انعقاد شیمیایی پیش از فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از کلرور فریک به میزان ۵ گرم بر لیتر و در pH=۶/۵ می‌تواند به ترتیب بیش از ۳۷ و ۴۲ درصد از COD و کل ترکیبات فنلیک موجود در پساب را حذف نماید.

نتایج آزمایشها نشان می‌دهند، فرایند فوتوکاتالیستی در شرایط بهینه به ترتیب می‌تواند ۵۴/۲ و ۸۴ درصد از COD و کل ترکیبات فنلیک پساب را حذف نماید. زمان مورد نیاز برای تکمیل فرایند ۲ ساعت می‌باشد و از میان چهار فاکتور غلظت TiO_2 ، غلظت پروکسی‌دی‌سولفات، دما و pH تنها دو فاکتور

غلظت TiO_2 و غلظت پروکسی‌دی‌سولفات فاکتورهای موثر در فرآیند می‌باشند. وجود یون پروکسی‌دی‌سولفات، در فرآیند فوتوکاتالیستی الزامی بوده و TiO_2 به تنهایی توانایی حذف آلاینده‌ها را ندارد. با ترکیب این دو روش در نهایت مقادیر COD و کل ترکیبات فنلیک به ترتیب به میزان ۷۱/۲ و ۹۱ درصد کاهش می‌یابد.

مقدمه

مقدمه

افزایش روزافزون تولیدات صنعتی، حضور ملکولهای مقاوم و ترکیبات تخریب ناپذیر زیستی در پساب صنایع گوناگون را به دنبال داشته است که بسیاری از این ترکیبات با فرایندهای معمول در پساب زدایی قابل تصفیه نیستند. تمرکز بر کاهش ضایعات و کاهش مصرف آب در سالهای اخیر، موجب تولید پسابهای غلیظ تر با حضور مواد سمی بیشتر شده است. از این رو دفع مناسب ضایعات و پسابهای صنعتی و کاهش آلاینده ها به منظور دستیابی به استانداردهای زیست محیطی روز به روز اهمیت بیشتری می یابد. تحقیقات جدید به منظور تبدیل ملکولهای پیچیده و مقاوم به ملکولهای ساده‌تر منجر به معرفی روشهای جدید تصفیه تحت عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته[1] گردیده که به منظور مقابله با عوامل آلوده کننده آبهای سطحی و زیرزمینی بصورت گسترده ای مورد توجه قرار گرفته است[۱۲].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با موفقیت برای تیمار پسابهای صنعتی از جمله پساب کارخانجات تولید مواد شیمیایی ، پالایشگاهها، صنایع لاستیک، صنایع کاغذسازی و بسیاری از صنایع دیگر به کار گرفته شده اند. در این فرایندها از هیدروژن پروکساید، ازن یا هوا به عنوان اکسیدکننده و از نور خورشید، امواج ماورای بنفش(UV) به عنوان انرژی خارجی استفاده می شود.

از سوی دیگر پساب کارخانجات استخراج روغن از زیتون که با نامهای OMW[1] و OME[2] شناخته می‌شود، از جمله پسابها با میزان بالای صدمه به محیط زیست به شمار می رود، که با توجه به بار آلایندگی بسیار بالا و وجود ترکیبات فنلیک، اسیدهای چرب فرار، کتچین ها و سایر بازدارنده ها بطور طبیعی تخریب پذیر نمی باشند[۲۸،۲۹]. میزان و کیفیت پساب تولیدی در عملیات استخراج روغن از زیتون به روش استخراج بستگی دارد. روش فشاری متداول عموما پسابی معادل با ۵۰٪ وزن زیتون فرآوری شده تولید می کند. در حالیکه روش پیوسته سانتریفوژی به دلیل استفاده از آب گرم در

[1] Olive Mill Wastewater
[2] Olive Mill Effluent

جریان عملیات استخراج، پسابی معادل با ٪۱۱۰-۸۰ وزن زیتون فراوری شده تولید می کند[۲۸]. COD این پساب تا حدود ۲۲۰ گرم برلیتر و غلظت کل ترکیبات فنلیک در آن تا ۱۰ گرم بر لیتر گزارش شده است. علاوه بر این، پساب حاوی مقادیر قابل توجهی جامدات معلق است که ممکن است به میزان ۱۹۰ گرم بر لیتر برسد. رهاسازی این پساب بدون تصفیه کافی به محیط زیست باعث آثار مخربی 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 می شود[۷]. تاکنون هیچ روش اقتصادی مناسبی جهت تصفیه این پساب معرفی نگردیده است. شدت آلایندگی پساب در کشورهای عمده تولیدکننده نظیر ایتالیا، اسپانیا، پرتقال و یونان به حدی بوده است که هم اکنون به عنوان یک معضل عمده در اتحادیه اروپا مطرح گردیده است.

تاکنون روشهای متعدد فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که غالبا به منظور کاهش بار آلایندگی و حذف رنگ از پسابهای مختلف صنعتی به کار می روند، در حذف آلایندگی این نوع پساب با موفقیت اندکی همراه بوده اند. تبخیر در حوضچه های سطحی در مناطقی که زمین کافی در اختیار است بیش از سایر روشهای تصفیه مورد توجه قرار گرفته است که به دلیل پخش بوی بد و خطر آلودگی آبهای زیرزمینی کنار گذاشته شده اند. روشهای تجاری مختلف فیزیکوشیمیایی نظیر اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه های چوب و سیلیکاژل، بطور موثر به منظور حذف رنگ و COD از پساب بکار گرفته شده اند. با وجود این، از آنجایی که آنها تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می کنند و فرایندهای تخریبی نیستند، چندان مناسب به نظر نمی رسند، از این رو فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که بر مبنای تولید رادیکالهای فعال به ویژه $OH^{\cdot}$ استوار هستند به دلیل قدرت بالای اکسندگی با اسقبال گسترده ای روبرو شده اند[۷].

هدف از اجرای پروژه حاضر، مطالعه نقش تیمارهای فیزیکو شیمیایی نظیر اسیدکراکینگ و انعقاد شیمیایی بر روند اکسیداسیون پیشرفته فوتوکاتالیستی به همراه بررسی عوامل موثر در فرآیند فوتوکاتالیستی است و این مهم در رابطه با پساب حاصل از استخراج روغن از میوه زیتون مورد ملاحظه قرار گرفته است. تیمارهای مختلف فیزیکوشیمیایی به تنهایی و به همراه یکدیگر جهت دستیابی به بهترین و اقتصادی ترین راه حل مورد توجه قرار گرفته است.

با توجه به کار انجام شده، در بخش انعقاد شیمیایی به عنوان پیش تیمار فرآیند فوتوکاتالیستی، تاثیر متغیرهای pH و زمان واکنش، بر کاهش شاخص های آلایندگی نظیر COD ، کل ترکیبات فنلیک[۶]، مورد مطالعه قرار گرفت. قسمت دیگر پروژه حاضر بر روند فرایند فوتوکاتالیستی متمرکز بوده و تاثیر متغیرهایی همچون غلظت فوتوکاتالیست، غلظت یون پروکسی‌دی‌سولفات، pH و دما در کاهش شاخص های آلایندگی مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل اول

بررسی پساب حاصل از استخراج روغن زیتون

مقدمه

مصرف روغن زیتون به دلیل خواص تغذیه‌ای ارزشمند آن در سراسر جهان در حال گسترش است. روغن زیتون به دلیل محتوای اولئیک اسید و همچنین خواص آنتی اکسیدانی آن که باعث جلوگیری از بسیاری از بیماریها می شود، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است[۳۲ و۳۱]. میزان تولید روغن زیتون در جهان سالانه ۳/۵ میلیون تن تخمین زده می‌شود که در این میان اسپانیا، ایتالیا و یونان تولید کنندگان عمده آن به شمار می‌روند. اگرچه روغن زیتون خود در تامین سلامت نقش بسزایی دارد ولی رها سازی پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون، اثرات زیانباری در طبیعت به دنبال دارد[۳۳]. از سوی دیگر گسترش صنایع استخراج روغن از زیتون با تکیه بر کاهش ضایعات و کاهش در مصرف آب، ایجاد پسابهای غلیظ با حضور ترکیبات تخریب ناپذیر زیستی را به دنبال داشته است. از این رو به منظور دستیابی به توسعه پایدار، بایستی علاوه بر بهبود و افزایش کارایی عملیات استخراج، نگرش ویژه‌ای به مقوله پساب زدایی در این صنعت داشت. شدت آلایندگی این پساب در کشورهای عمده تولیدکننده به حدی بوده است که اکنون به عنوان یکی از معضلات عمده اتحادیه اروپا مطرح گردیده است و توجه بسیاری از محافل علمی و تحقیقاتی سراسر دنیا را به خود معطوف ساخته است.

۱-۱ مشخصات پساب حاصل از عملیات استخراج روغن زیتون

پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون که با نام اختصاری OMW[1] یا OME[2] شناخته می‌شود مایعی قهوه‌ای رنگ و حاوی مواد آلی فراوان است (۱۴-۱۰ درصد) که pH اسیدی دارد. COD این پساب بین ۵۰ تا ۲۲۰ گرم بر لیتر و BOD آن حدود ۱۰۰ گرم بر لیتر گزارش شده است. این پساب به دلیل وجود فنل ها، اسیدهای چرب فرار، کتچین ها و سایر بازدارنده‌ها بطور طبیعی

[1] Olive Mill Wastewater
[2] Olive Mill Effluent

تخریب پذیر نمی‌باشند. استفاده از این پساب جهت آبیاری نیز به دلیل غلظت بالای یون پتاسیم باعث شوری خاک و تغییر در ماهیت آن می‌گردد. اسیدهای فنولیک موجود در پساب تغییر دهنده غیر ویژه هورمون‌های گیاهی هستند و مانع بیوسنتز اسیدهای آمینه اصلی بوده و تخریب آنها را تسریع می‌کنند و باعث بازدارندگی در رشد گیاهان می‌شوند.

جدول شماره(۱-۱): خطرات ناشی از تخلیه مستقیم پساب به محیط زیست[۳۰]

Pollutant	Medium / environment	Effects
Acid	soil	Destroys the cationic exchange capacity of soil
Oil		Reduction of soil fertility
Suspended solids		Bad odors
Organics	water	Consumption of dissolved oxygen
Oil		Eutrophication phenomena
Suspended solids		Impenetrable film Aesthetic damage
Acids	Municipal wastewater sewerage	Corrosion of concerete and metal canals/pipes
Suspended solids		Flow hinderance Anaerobic fermentation
Acids	Municipal wastewater treatment plants	Corrosion of concerete and metal canals/pipes
Oil		Sudden and long shocks to activated sludge and trickling filter system
Organics		
Nutrient imbalance		Shock to sludge digester

جدول (۱-۱) خطرات ناشی از تخلیه مستقیم پساب به محیط زیست را نشان می دهد که برخی از آنها به شرح زیر می‌باشند[۳۰]:

الف ـ ایجاد رنگ در آبهای طبیعی: این اتفاق ساده‌ترین و روشن‌ترین اثر آلایندگی پساب است. تانن‌ها که در پوسته زیتون وجود دارند وارد جریان پساب می شوند. اگرچه تانن‌ها برای انسان، حیوان

و گیاه مضر نیستند، ولی باعث رنگین کردن آبهای طبیعی (قهوه ای تیره) می‌شوند. این پدیده عموماً درمنطقه مدیترانه مشاهده شده است.

ب ـ به خطر افتادن زندگی آبزیان: پساب، حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای قندهای احیاکننده است که در صورت ورود به محیط‌زیست، باعث افزایش جمعیت میکروارگانیسم هایی می‌گردد که از آن به عنوان سوبسترا استفاده می‌کنند که متعاقب آن مقدار اکسیژن برای سایر موجودات زنده کاهش می‌یابد که باعث عدم توازن در اکوسیستم محیط زیست می‌گردد. از سوی دیگر وجود فسفر باعث رشد جلبک‌ها در آبهای طبیعی گردیده که توازن اکولوژیک در آبهای طبیعی را به هم می‌زند. حضور مواد مغذی بسیار در پساب، محیط مناسبی برای رشد پاتورن‌ها فراهم می‌آورد که این امر برای آبزیان و انسان‌ها خطرات زیادی را به دنبال دارد.

ج ـ تشکیل لایه نفوذناپذیر: چربی‌های موجود در پساب لایه نفوذ ناپذیری روی سطح رودخانه و زمین‌های اطراف به وجود می‌آورند که مانع نفوذ نور خورشید و اکسیژن به قسمت های زیرین می‌شود که این امر باعث کاهش رشد گیاهان و فرسایش خاک می‌گردد.

د ـ کاهش کیفیت خاک: پساب عمدتا شامل اسیدها، مواد معدنی و مواد آلی هست که می‌تواند ظرفیت تبادل کاتیونی خاک را دچار اختلال نماید که این امر باعث اختلال در رشد میکروارگانیسم‌ها و به هم خوردن توازن خاک- هوا و هوا-خاک و به دنبال آن کاهش حاصلخیزی خاک می‌گردد.

هـ ـ فیتوتوکسیتیته[1]: ترکیبات فنلیک و اسیدهای آلی می‌توانند اثرات نامطلوبی روی درختان زیتون داشته باشند. این امر از اهمیت خاصی برخوردار است زیرا در پی بارندگی‌های فصلی، پساب می‌تواند وارد مزارع کشاورزی گردد. از سوی دیگر مواد فنلیک، ترکیبات آلی و غیرآلی می‌توانند باعث بازدارندگی در گندزدایی طبیعی آب رودخانه‌ها شوند.

[1] Phytotoxicity

و ـ پخش بوی بد: تخمیر بی هوازی پساب باعث تولید متان و سایر گازها نظیر سولفور هیدروژن می‌شود که باعث پخش بوی بد در اطراف حوضچه‌های تبخیر و پساب های جاری می‌گردد.

استخراج روغن از زیتون یا با روش فشاری ساده و یا به وسیله روش سانتریفوژی دو فازی یا سه فازی صورت می‌گیرد که شمای کلی این روشها در پیوست ۱ آمده است. حجم و ترکیب پساب حاصله به نوع فرایند استخراج بستگی دارد. در روش فشاری، میزان پساب تولیدی حدود ۰/۹ کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم زیتون بوده و پساب حاصله غلیظ تر است در حالیکه در روش سانتریفوژ سه فازی، حدود ۵۰ درصد آب بیشتری در فرایند مصرف می شود (حدود ۸۰ تا ۱۰۰ لیتر آب به ازای ۱۰۰ کیلوگرم میوه زیتون) و به دنبال آن ۵۰ درصد پساب بیشتری تولید می‌شود که شاخص آلایندگی پایین‌تری دارد[۳۴]. این روش در دهه ۷۰ میلادی به منظور کاهش هزینه‌های عملیاتی و تسریع در روغن‌کشی ابداع شد که هم اکنون اکثر واحدهای استخراج روغن از زیتون در ایران نیز از این روش استفاده می‌کنند. خصوصیات پساب حاصل از روشهای مختلف استخراج در جدول (۱-۲) مقایسه شده است.

جدول (۱-۲) : مقایسه مشخصه های پساب حاصل از عملیات استخراج روغن از زیتون[۳۴]

شاخص آلایندگی	روش فشرده سازی	روش سانتریفوژی
pH	۴/۷-۵/۷	۴/۷-۵/۹
COD(g/l)	۴۲-۳۸۶	۱۵-۱۹۹
BOD(g/l)	۹۰-۱۰۰	۳۰-۵۰
Oil(g/l)	۰/۲-۱۱/۵	۰/۴-۲۹/۸
total phenols(g/l)	۱/۴-۱۴/۳	۰/۴-۷/۱
O-diphenols(g/l)	۰/۹-۱۳/۳	۰/۳-۶/۰
Suspended solids(g/l)	۰/۲-۱۱/۵	۰/۴-۲۹/۸
Reducing sugar (g/l)	۰/۲-۱۱/۵	۰/۴-۲۹/۸
Ash(g/l)	۴/۰-۴۲/۶	۰/۴-۱۲/۵

مواد پیچیده موجود در پساب به گروههای شیمیایی مختلف تعلق دارند و این امر لزوم ترکیب تیمارهای مختلف فیزیکو شیمیایی به طریقه مناسب را ضروری می‌سازد.

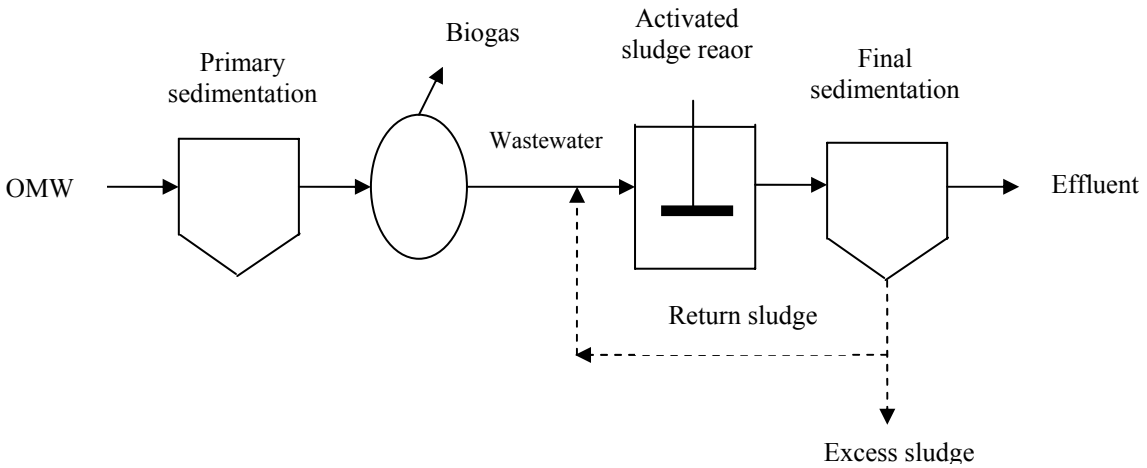
۱-۲ تصفیه پساب حاصل از استخراج روغن از زیتون

تاکنون بسیاری از روشهای مکانیکی، فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و حرارتی جهت تصفیه OMW مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. ولی هنوز یک روش ساده تصفیه که از نظر اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه باشد مشخص نگردیده است. تصفیه پساب روغن زیتون عموما شامل روشهای فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیک به منظور جداسازی مواد آلی از فاز آبی می‌باشد که شامل عملیات انعقاد شیمیایی، استفاده از حوضچه‌های تبخیر، تصفیه‌های بیولوژیک هوازی و غیر هوازی و جداسازی غشایی (اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون) می‌باشد که اغلب به دلیل بازدهی پایین، هزینه بالا و مشکلات مربوط به دفع لجن با موفقیت چندانی همراه نبوده‌اند. روشهای تجاری مختلف فیزیکوشیمیایی نظیر اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی مواد مختلف نظیر کربن فعال، زغال، تراشه های چوب، سیلیکاژل، چوب ذرت و جو بطور موثر به منظور حذف رنگ و COD پساب بکار گرفته شده‌اند. با وجود این، از آنجایی که این روش‌ها تنها آلودگی را از فاز آبی به شبکه جامد منتقل می‌کنند و فرایندهای تخریبی نیستند، چندان مناسب نبوده و مورد استقبال قرار نگرفته‌اند. برخی از مهمترین روشهایی که تاکنون به منظور تصفیه این پساب بکار گرفته شده اند به شرح زیرند:

۱-۲-۱ فرایندهای بیولوژیک

بدون شک فرایندهای بیولوژیک از بهترین و ارزان‌ترین روشهای تصفیه به شمار می آیند. در این میان تصفیه بی‌هوازی پساب روغن زیتون بنا به دلایل متعددی، بیش از تصفیه هوازی آن مورد توجه قرار گرفته است. تصفیه بی‌هوازی به انرژی کمتری نیاز داشته و لجن کمتری را نسبت به تصفیه هوازی

ایجاد می‌کند و علاوه بر آن در طی فرایند بیوگاز تولید می‌شود که می‌تواند مورد استفاده قرارگیرد. فصلی بودن پساب نیز از عواملی است که تصفیه بی‌هوازی را در اولویت قرار می‌دهد، زیرا فرایندهای بی هوازی می‌توانند پس از ماهها وقفه مجددا به آسانی راه اندازی شوند.

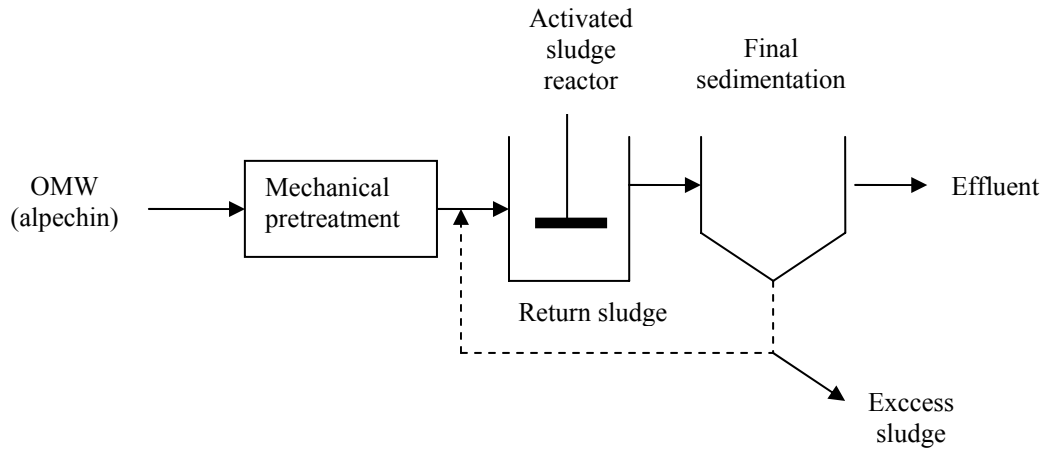


شکل(۱-۱):دیاگرام تصفیه بی‌هوازی OMW [۳۰]

از سوی دیگر هر دو فرایند هوازی و بی‌هوازی نمی‌توانند با غلظت بالای این پساب سازگار باشند و اغلب بایستی قبل از تصفیه بیولوژیک، پساب چندین بار با آب رقیق شود که این امر هزینه‌ها را بخصوص در مورد تصفیه هوازی بالا می برد زیرا عموما جهت تصفیه بیولوژیک، پساب بایستی بین ۷۰ تا ۱۰۰ برابر رقیق گردد تا COD پساب تا حدود چند گرم بر لیتر کاهش یابد. از سوی دیگر حضور ترکیبات بازدارنده و سمی در پساب نظیر پلی فنل‌ها و چربی‌ها آن را برای تصفیه بیولوژیک نامناسب می‌سازند. با این حال تاکنون مطالعات بسیاری در این زمینه صورت گرفته است و فرایند تصفیه بی‌هوازی نیز در مقیاس صنعتی به کار گرفته شده است. شمای کلی تصفیه بی‌هوازی OMW در شکل (۱-۱) آمده است.

غالبا به منظور افزایش بازدهی فرایندهای بی‌هوازی، از فرایندهای هوازی به عنوان پیش تیمار استفاده می‌شود. مطالعات علمی نشان داده‌اند که این روش می‌تواند بازدهی عملیات را بین ۲ تا ۵ برابر

افزایش دهد. پیش تصفیه هوازی سهم قابل توجهی در حذف COD و ترکیبات فنلیک و سمی از پساب را بر عهده دارد و آن را جهت تصفیه بی هوازی آماده می سازند. در این زمینه مطالعات بسیاری صورت گرفته که برخی از آنها در جدول (۱-۳) آمده است.



شکل(۱-۲):دیاگرام تصفیه هوازی OMW [۳۰]

در مقیاس صنعتی نیز فرایند تصفیه هوازی مورد توجه قرارگرفته است که شمای کلی آن در شکل (۱-۲) آمده است.

جدول(۱-۳):برخی مطالعات انجام شده در زمینه تصفیه OMW به کمک فرایندهای هوازی

Reference	Culture	Efficiency
Aggelis et al.، 2003	Pleurotus ostreatus	Nearly complete removal of phenols after 20 days in batch fermenter. Phytotoxicity and toxicity to marine and soil bacteria were reduced following treatment. Toxicity to freshwater bacteria did not change
Tsioulpas et al.، 2002	Various strains of Pleurotus	69–76% removal of phenols after 12–15 days in shake flasks. Phytotoxicity was reduced following treatment but not proportionately to phenols removal
Bla´nquez et al.، 2002	Phanerochaete flavido-alba	70% color and 52% aromatic compounds removal after 14 days in batch fermenter

		92% phenols، 100% o-diphenols and 75% COD removal after 6 days with
Garcı´a Garcı´a et al.، 2000	Phanerochaete chrysosporium، Aspergillus niger، Aspergillus terreus، Geotrichum candidum	P. chrysosporium in batch fermenter. Respective values were 76%، 82% and 73% after 4.8 days with A. niger and 64%، 76% and 63% after 4.7 days with A. terreus. No phenols and only 10% o-diphenols removal after 9.3 days with G. candidum
Robles et al.، 2000	Various strains of Penicillium	32–45% removal of phenols and 25–38% COD removal after 20 days in flasks.
D' Annibale et al.، 1999	Lentinula edodes	40% total phenols، 60% o-diphenols and 50% color removal with immobilized cultures in fixed bed reactor with recirculation. Toxicity to soil bacteria decreased following treatment
Ehaliotis et al.، 1999	Azotobacter vinelandii	Elimination of phytotoxicity following treatment for 5 days in rotating biowheel Fermenter
D' Annibale et al.، 1998	Lentinula edodes	84% total phenols، 90% o-diphenols، 73% TOC and 75% color removal after 8 days with immobilized cultures in shake flasks
Yesilada et al.، 1998	Coriolus versicolor، Funalia trogii	93% phenols، 81% color and 70% COD removal after 6 days with F. trogii in shake flasks. Respective values were 90%، 65% and 63% with C. versicolor.

۱-۲-۳ روش های اکسیداسیون پیشرفته

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که بر پایه تشکیل رادیکال‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل قرار دارند از مناسب‌ترین روش‌های تصفیه پساب و تخریب آلاینده‌ها به شمار می‌روند. این فرایندها شامل ازناسیون، تصفیه فتوکاتالیستی، فرایند فنتون (H_2O_2/Fe^{2+})، اکسیداسیون الکتروشیمیایی و اکسیداسیون هوا مرطوب[۱۴] می‌باشند و در بسیاری از موارد نیز به صورت ترکیبی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

این فرایندها می‌توانند به منظور تصفیه کامل پساب و تبدیل کلیه آلاینده‌ها به دی اکسید کربن، آب و نمک های معدنی به کارگرفته شوند و یا بطور انتخابی به منظور حذف برخی ترکیبات زیست تخریب ناپذیر و تبدیل آنها به ترکیبات ساده تر به کار گرفته شود. در سالهای اخیر فرایندهای اکسیداسیون

پیشرفته به دلیل بازدهی بالا، به منظور تصفیه پساب روغن زیتون مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند که برخی از آنها در جدول (۱-۴) آمده است.

الف- فرایند فنتون

فرایند فنتون می‌تواند برای گستره وسیعی از پساب‌ها بدون توجه به غلظت و منبع تولید آنها به کار گرفته شود. این فرایند عموما به دلیل سادگی و تنوع کاربرد مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که کارخانه های تولید روغن زیتون کوچک هستند و به صورت فصلی کار می‌کنند، استفاده از فرایند فنتون در عملیات تصفیه جایگاه ویژه‌ای پیدا می‌کند. تجربه نشان داده است این فرایند می‌تواند حدود ۸۰ تا ۹۰ درصد COD پساب را در زمان کوتاهی حذف نماید.

هزینه این نوع تصفیه حدود ۳/۲ دلار به ازای هر متر مکعب پساب و حذف یک گرم COD می‌باشد که در مقایسه با روشهای متداول بیولوژیک اندکی گران‌تر به نظر می‌رسد. از آنجایی که بخش عمده این هزینه مربوط به مصرف هیدروژن پروکساید است، تعیین مقدار بهینه مواد شیمیایی مصرفی اهمیت ویژه‌ای می‌یابد.

ب- تصفیه فتوکاتالیستی

تصفیه فتوکاتالیستی پساب به کمک نور خورشید نیز با توجه به اینکه در اغلب مناطقی که زیتون استخراج می‌شود، نور مناسب وجود دارد به عنوان یک انتخاب مناسب اقتصادی مورد توجه قرار می‌گیرد. این فرایند که اغلب در آن از کاتالیست TiO_2 استفاده می‌شود از بازدهی کافی برخوردار است و می‌تواند با فرایند فنتون نیز ترکیب گردد. از آنجایی که حضور مواد معلق مانعی در مقابل عبور نور به شمار می آید، اغلب از عملیات انعقاد شیمیایی به عنوان پیش تیمار استفاده می‌گردد.