# بررسی و مقایسه عملکرد سولفات آلومینیوم و پلی آلومینیم کلراید (PAC) درتصفیه فاضلاب صنعت روغن‌کشی زیتون

**نویسندگان :احمدرضا یزدانبخش* فیاض مهدی پور** فرشید قنبری *** امان اله زمانی*** هاجر شریفی ملکسری***مهدی صفدری ******

* دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

** نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی Email: Tex_Fayaz@yahoo.com تلفن: ۰۹۱۲۱۸۱۱۱۲۹

*** دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

**** دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

**طلوع بهداشت**

**فصلنامهٔ علمی پژوهشی**
**دانشکده بهداشت یزد**
**سال یازدهم**
**شماره: دوم**
**تابستان ۱۳۹۱**
**شماره مسلسل: ۳۵**

تاریخ وصول: ۱۳۹۰/۸/۲۸
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۱/۱۹

## چکیده

**سابقه و اهداف:** استخراج روغن زیتون در جهان یک فعالیت مهم اقتصادی محسوب می شود. اثرات زیست محیطی فاضلاب صنعت روغن زیتون مربوط به محتویات شیمیایی و مواد آلی بوده که مقاوم به تجزیه بیولوژیکی هستند. فاضلاب زیتون به علت وجود ترکیبات بازدارنده فنولی، سمیت برای میکروارگانیسم ها در واحدهای تصفیه فاضلاب شهری، بوی نامطبوع ، COD بالا، BOD بالا، جامدات معلق بالا، ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، پتانسیل تهدیدی برای منابع آب سطحی و زیرزمینی محسوب می گردد. تاکنون مطالعات متعددی در زمینه تصفیه فاضلاب صنعت روغن زیتون انجام شده است. هدف از این مطالعه نیز تعیین کارآیی فرآیند انعقاد جهت کاهش بار آلودگی و بهبود قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی فاضلاب روغن زیتون می باشد.

**روش بررسی:** این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته بر روی فاضلاب واقعی انجام شد. فرآیند انعقاد با استفاده از مواد منعقد کننده آلوم و پلی آلومینیوم کلراید انجام گرفت و میزان حذف پارامترهای COD، کل ترکیبات فنلیک و TSS مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که بالاترین راندمان حذف آلاینده ها در pH و دوز بهینه پلی آلومینیوم کلراید به ترتیب ۷ و mg/L ۱۰۰۰ حاصل گردید و در این شرایط میزان حذف COD، کل ترکیبات فنلیک، TSS و کدورت توسط پلی آلومینیوم کلراید به ترتیب ۸۸/۳، ۹۰/۲ و ۹۹/۲ درصد حاصل گردید. همچنین اندازه گیری نسبت BOD/COD نشان داد که این مقدار بعد از فرآیند از ۰/۱۴ به ۰/۵۸ افزایش یافت.

**نتیجه‌گیری:** این مطالعه نشان داد که فرآیند انعقاد با استفاده از ماده منعقد کننده پلی آلومینیوم کلراید می‌تواند به عنوان روش پیش تصفیه موثر و اقتصادی در کاهش بار آلایندگی این نوع فاضلاب به کار گرفته شود.

**واژه های کلیدی:** فاضلاب روغن زیتون، قابلیت تجزیه بیولوژیکی، انعقاد، PAC

Archive of SID

www.SID.ir

**مقدمه**

از مهمترین عوامل آلوده کننده محیط زیست فاضلابهای صنعتی هستند که از میان آنها صنایع غذایی سهم زیادی دارند. یکی از آلوده کننده ترین فاضلاب صنایع غذایی، فاضلاب صنعت استخراج روغن زیتون می باشد که این صنعت یک فعالیت اقتصادی مهم محسوب می شود (۱). طبق آمار سازمان خواربار و کشاورزی ملل متحد (FAOSTAT) سالانه ۲/۷ میلیون تن زیتون در جهان تولید می شود که ۱۰/۵٪ آن مربوط به آسیاست (۲). جمهوری اسلامی ایران با سطح کشت ۱۵۰۰۰ هکتار و راندمان برداشت ۲۸۶۷ کیلو گرم در هر هکتار سالانه ۴۳۰۰۰ تن زیتون را تولید می کند که در جایگاه یازدهم تولید زیتون جهان قرار دارد (۳). مصرف روغن زیتون به علت خاصیت رژیمی و ارزش غذایی بالا در سراسر جهان در حال افزایش است (۳). استخراج هر لیتر روغن زیتون ،۲/۵۱ لیتر فاضلاب تولید می کند (۴). سالانه ۱/۸ میلیون متر مکعب روغن زیتون در جهان تولید می شود (۵). این مقدار ۳۰-۱۰ میلیون متر مکعب فاضلاب تولید می نماید که بار آلودگی آن معادل با بار آلودگی فاضلاب شهری ناشی از ۲۲-۲۰ میلیون نفر است (۶،۷). دفع غیر بهداشتی فاضلاب روغن زیتون در کشورهای تولیدکننده زیتون مشکلاتی را بر روی خاک و محیطهای آبی ایجاد کرده است (۲). اثرات زیست محیطی فاضلاب زیتون مربوط به محتویات شیمیایی و بار آلی بوده که مقاوم به تجزیه بیولوژیکی هستند (۲،۸). بیش از ۳۰ ترکیب فنولی با غلظتهای مختلف در فاضلاب صنعت زیتون شناسایی شده است که محدوده غلظت آنها g/L ۲۵-۰/۵ است (۲،۹). قابلیت تجزیه فنول موجود در فاضلاب روغن زیتون کم است و برآورد شده است که بار سمی فاضلاب زیتون از نظر ترکیبات فنولی ۱۰۰۰ بار بیشتر از بار سمیت فاضلاب شهری است (۲). به علت وجود ترکیبات بازدارنده فنولی، سمیت برای میکروارگانیسم ها در واحدهای تصفیه فاضلاب شهری، بوی نامطبوع ، COD بالا، BOD بالا، جامدات معلق بالا، ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، پتانسیل تهدید برای منابع آب سطحی و زیرزمینی، فاضلاب زیتون به عنوان مهمترین منبع آلودگی محیطی محسوب می شود و دفع مستقیم آن در محیط ممنوع است (۵،۹).محتویات ترکیبات فنلی فاضلاب زیتون با غلظت بالا که دارای خصوصیات ضد میکروبی هستند به عنوان ترکیبات مقاوم به تجزیه بیولوژیکی هستند (۱۰). تخلیه غیربهداشتی فاضلاب زیتون در محیط به علت بوی بد آزار دهنده است (۱۱). وجود مواد سمی مقاوم یک عامل بازدارنده در استفاده از انواع روشهای تصفیه بیولوژیکی است (۱۲). فرآیندهای متداول بیولوژیکی در تصفیه این نوع فاضلاب ناکارآمد هستند (۱۰).

مطالعه کریل مرت و همکاران در سال ۲۰۰۹ به منظور بررسی پیش تصفیه پساب روغن زیتون با استفاده از فرآیندهای فیزیکو شیمیایی نشان داده شد که تصفیه شیمیایی در بهبود تصفیه بیولوژیکی موثر بود و میزان COD و کل ترکیبات فنلیک را به ترتیب بیش از ۶۷ و ۷۲ درصد کاهش داد (۱۳). در مطالعه ای که علی آبادی و همکاران در سال ۲۰۰۶ به منظور کاربرد عملیات اسید کراکینگ و فرآیند فنتون در تصفیه پساب روغن زیتون انجام دادند نتایج حاصل از مطالعه نشان داد که عملیات اسید کراکینگ می تواند به ترتیب ۹۷، ۴۷، ۳۰، ۶۳، ۵۷ درصد از کدورت، COD ، کل ترکیبات فنلیک، رنگ و ترکیبات آروماتیک پساب را حذف نماید (۱۴). فرآیند انعقاد - لخته

Archive of SID

www.SID.ir

سازی به عنوان یک روش فیزیکی - شیمیایی، تکنیک نسبتا ساده ای است که بطور جامع در تصفیه آب و فاضلابهای صنعتی استفاده می شود. این فرآیند به عنوان پیش تصفیه جهت افزایش نسبت BOD/COD در فاضلابهای صنعتی پیشنهاد شده است در این فرآیند معمولا از نمکهای فلزات معدنی مانند سولفات آلومینیم(آلوم) سولفات فروس، کلرید فریک و سولفات کلروفریک استفاده می شود (۱۵).

فرآیند اسید کراکینگ جهت شکستن امولسیون پایدار فاضلاب روغن زیتون به دلیل محتویات ذرات بسیار ریز روغن در این نوع فاضلاب استفاده می شود (۱۱). با توجه به مطالعات اندک در زمینه تصفیه فاضلاب صنعت روغن زیتون در ایران و عدم توجه به نسبت BOD/COD، این مطالعه استفاده از فرآیندهای تلفیقی انعقاد و اسید کراکینگ جهت کاهش بار آلودگی و بهبود تجزیه پذیری بیولوژیکی فاضلاب روغن زیتون را بررسی می نماید.

## روش بررسی

این مطالعه از نوع تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. نمونه های مورد مطالعه مستقیماً از خروجی فاضلاب حاصل از فرآیند استخراج روغن زیتون ( روش استخراج سانتریفیوژ سه فازی ) از یک کارخانه واقع در شهرستان طارم استان زنجان، به صورت نمونه برداری مرکب ۲۴ ساعته تهیه و در ظروف پلی اتیلنی به آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی منتقل و تا زمان آزمایش در یخچال نگهداری گردید.

مشخصات اولیه نمونه فاضلاب خام شامل pH، TSS، COD، $BOD_5$ و کل ترکیبات فنلیک مطابق با روشهای توصیه شده در کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد (۱۶). جهت بررسی کارآیی فرآیند انعقاد بر روی نمونه ها با استفاده از مواد منعقد کننده آلوم $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ و پلی آلومینیم کلراید (PAC) آزمایشهای لازم انجام گرفت. فرآیند انعقاد توسط دستگاه جار تست PHIPPS & BIRD STIRRED مدل 7790-402 مجهز به شش پروانه با ظروف ۱۰۰۰ سی سی انجام شد.

در این مطالعه آزمایش جار با انجام سه مرحله متوالی اختلاط تند به مدت یک دقیقه و سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه، اختلاط کند به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۲۰ دور در دقیقه و ته نشینی به مدت ۱ ساعت استفاده گردید سپس بهترین ماده منعقد کننده بر اساس عملکرد و راندمان حذف آلاینده ها انتخاب گردید. همچنین در این pH و دوز بهینه برای عمل انعقاد نیز تعیین گردید.

pH توسط دستگاه pH Meter مدل Jenway 3305، کل جامدات معلق به روش 2540 D استاندارد متد و بر اساس وزن سنجی، COD به روش 5220 B استاندارد متد به صورت تقطیر برگشتی، BOD به روش 5210 D استاندارد متد به صورت manometric ( مانومتریک ) با استفاده از دستگاه Respirometric OxiTop ساخت شرکت WTW و کل ترکیبات فنلیک به روش 5530 D استاندارد متد با استفاده از دستگاه Spectrophotometer Vis مدل DR/2000 ساخت شرکت HACH آمریکا در طول موج ۵۰۰ نانومتر بر اساس رنگ سنجی با ۴- آمینو آنتی پیرین مورد آنالیز قرار گرفت.

Archive of SID

www.SID.ir

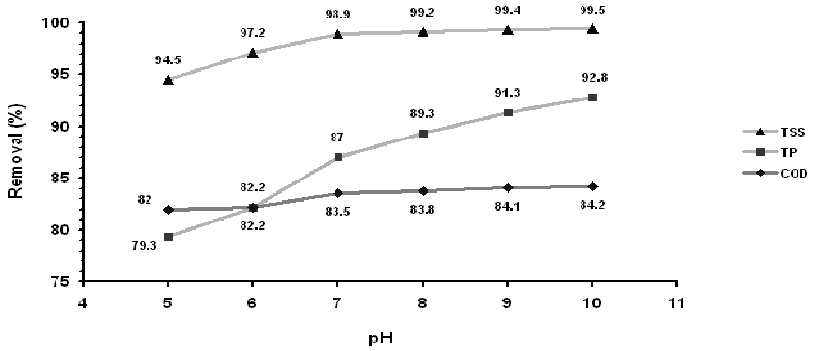
نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ و آزمون آماری ضریب همبستگی پیرسون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**یافته‌ها**

میانگین نتایج مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب خام در جدول ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ تا ۴ نمودارهای مربوط به نتایج تاثیر تغییرات pH و غلظت هر ماده منعقد کننده بر حذف COD، TSS، TP و کدورت در مرحله انعقاد را نشان می دهد. در شکل ۵ نتیجه مربوط به مقایسه نسبت $BOD_5/COD$ در نمونه فاضلاب خام و نمونه های حاصل از فرآیندهای انعقاد با مواد منعقد کننده پلی آلومینیم کلراید و آلوم نشان داده شده است.

**جدول ۱: آزمایشات فیزیکوشیمیایی و شیمیایی فاضلاب تصفیه نشده روغن کشی زیتون**

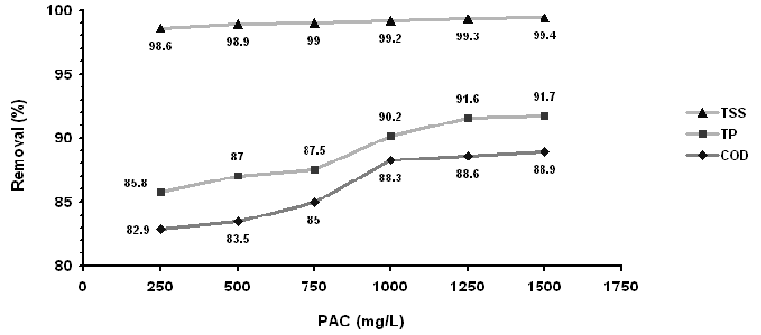
| پارامتر | غلظت | واحد |
|---|---|---|
| pH | ۵/۰۷ | ---- |
| TSS | ۲۸۴۷۷ | mg/L |
| COD | ۵۸۸۰۰ | mg/L |
| $BOD_5$ | ۸۲۵۰ | mg/L |
| $BOD_5/COD$ | ۰/۱۴ | ---- |
| TP | ۴۴۴ | mg/L |
| EC | ۱۰۲۳۰ | µS/cm |



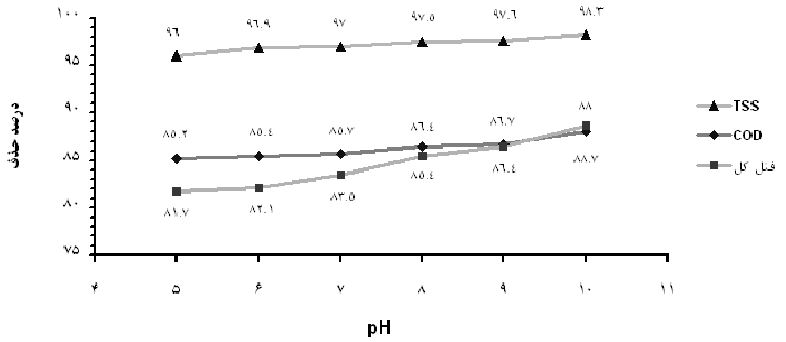

**شکل ۱: نمودار تاثیر مقدار pH برای حذف COD، TP و TSS در فرآیند انعقاد (PAC=۵۰۰ mg/L)**

Archive of SID

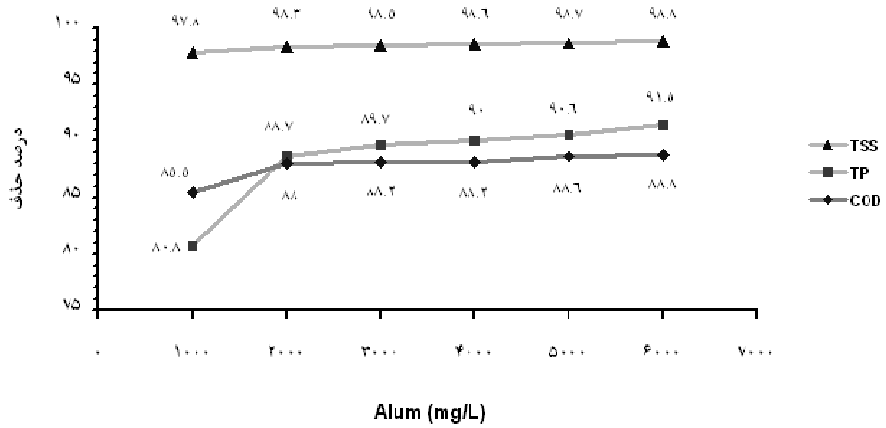
www.SID.ir




**شکل ۲: نمودار تاثیر غلظت PAC برای حذف COD، TP و TSS در فرآیند انعقاد (pH=۷ )**

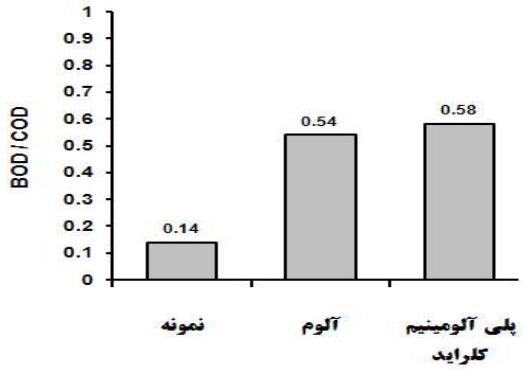



**شکل ۳: نمودار تاثیر مقدار pH برای حذف COD، TP و TSS در فرآیند انعقاد (mg/L ۲۰۰۰= آلوم)**




**شکل ۴: نمودار تاثیر غلظت آلوم برای حذف COD، TP و TSS در فرآیند انعقاد (pH=۱۰ )**

www.SID.ir




**شکل ۵: نمودار مقایسه نسبت BOD/COD در پساب حاصل از فرآیند انعقاد در شرایط بهینه**

## بحث و نتیجه‌گیری

همانگونه که در نمودارهای ۱ و ۳ مشاهده می شود، pH بهینه برای فرآیند انعقاد پلی آلومینیم کلراید ، ۷ و برای فرآیند انعقاد با آلوم، ۱۰ انتخاب گردید. در pH بهینه با دوز ثابت۵۰۰mg/L حداکثر میزان حذف آلاینده هایCOD ، TP و TSS با پلی آلومینیم کلراید به ترتیب ۸۳/۵، ۸۷ و ۹۸/۹ درصد و با آلوم (دوز ثابت۲۰۰۰mg/L) به ترتیب ۸۸، ۸۸/۷ و ۹۸/۳ درصد حاصل گردید. دوز بهینه برای پلی آلومینیم کلراید برابر mg/L ۱۰۰۰ و آلوم mg/L ۲۰۰۰ تعیین گردید که در این مقادیر میزان حذف COD، TP و TSS توسط پلی آلومینیم کلراید به ترتیب ۸۸/۳، ۹۰/۲ و ۹۹/۲ درصد حاصل گردید در حالیکه با افزایش میزان مواد منعقد کننده در مقادیر بیش از مقدار بهینه تعیین شده راندمان حذف افزایش می یافت ولی این افزایش محسوس نبود و مقبولیت اقتصادی ندارد. نتایج نشان می دهد که با استفاده از پلی آلومینیم کلراید بین pH و میزان حذف TP یک رابطه خطی و معنی دار وجود دارد، بطوریکه با افزایش میزان pH میزان حذف TP افزایش می یابد. که نتایج مطالعه میخائیل ماوروس و همکاران در سال ۲۰۰۸ (۱۷)؛ موید نتایج این مطالعه می باشد. همچنین در مطالعه ژینوس و همکاران در سال ۲۰۰۶ میزان حذف COD و فنل کل کمتر از مقادیر اندازه گیری شده حذف COD و فنل کل در این مطالعه بود (۱۸). بر اساس نمودار شماره ۵ نسبت BOD/COD فاضلاب خام از ۰/۱۴ با عمل انعقاد توسط پلی آلومینیم کلراید به ۰/۵۸ و توسط آلوم به ۰/۵۴ افزایش یافت.

پائین بودن نسبت BOD/COD در فاضلاب خام که بیانگر غیر قابل تجزیه بودن پساب از لحاظ بیولوژیکی است (۰/۲< BOD/COD>۰/۱)، استفاده از فرآیند انعقاد به عنوان پیش تصفیه ویژگی پساب حاصله را جهت ورود به تصفیه در فرآیندهای بیولوژیکی در تحقق و رعایت استانداردهای تخلیه بهبود بخشید. تلفیق فرآیندهای شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی می توانند به عنوان روش‌های پیش تصفیه موثر و اقتصادی در کاهش بار آلایندگی این نوع پساب به کار گرفته شود. این روش از نظر سادگی اجرا و ملاحظات اقتصادی و زیست محیطی از جایگاه ویژه ای برخوردار است.

Archive of SID

www.SID.ir

## References

1- Shayegan J, Afshari A. The Treatment Situation of Municipal and Industrial Wastewater in Iran. Sharif University of Technology; 2004. [Persian]

2- Morillo JA, Antizar-Ladislao B, Monteoliva-Sánchez M and etal. biovalorisation of olive-mill wastes. Journal of Appl Microbiol Biotechnol 2009; 82: 25-39.

3- Niaounakis M, Halvadakis CP. Olive Processing Waste Management. 2nd ed. New York: Elsevier Ltd. 2006.

4- Galiatsatou P, Metaxas M, Arapoglou D and etal. Treatment of olive mill waste water with activated carbons from agricultural by-products. Journal of Waste Management. 2002; 22: 803-812.

5- Khatib A, Aqra F, Yaghi N, et al. Reducing the Environmental Impact of Olive Mill Wastewater. Journal of American of Environmental Sciences 2009; 5: 1-6.

6- Akta E.S, Imr S, Ersoy L. Characterization and Lime Treatment of Olive Mill Wastewater. Journal of Water Research 2001; 35(9): 2336-2340.

7- Aggelis G, Iconomou D, Christou M and etal. Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using Pleurotus ostreatus in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. Journal of Water Research 2003; 37: 3897-3904.

8- Olivieri G, Marzocchella A, Salatino P and etal. Olive mill wastewater remediation by means of Pleurotus ostreatus. Journal of Biochemical Engineering 2006; 31: 180-187.

9- McNamara CJ, Anastasiou CC, O'Flaherty V and etal. Bioremediation of olive mill wastewater. Journal of International Biodeterioration & Biodegradation. 2008; 61: 127-134.

10- Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B and etal. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. Journal of Hazardous Materials B123. 2005; 187–195.

11- EVCIL H. Pretreatment of olive oil mill wastewater. Graduate School of Natural and Applied Sciences of Dokuz Eylül University; 2005.

12- Rivas FJ, Kolaczkowski S, Beltran FJ and etal. Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 1999; 74: 390-398.

Archive of SID

www.SID.ir

13- Mert BK, Yonar T, Kilic MY and et al. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. Journal of Hazardous Materials 2010; 174: 122–128.

14- Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F. Application of Acid Cracking and Fenton Processes in Treating Olive Mill Wastewater. Journal of water & Wastewater 2006; 57: 30-36. [Persian]

15- Ghafari S, Abdul Aziz H, Bashir MJK. The use of poly-aluminum chloride and alum for the treatment of partially stabilized leachate. Journal of Desalination 2010; 257:110–116.

16- Eaton AD, Clesceri L.S, and Greenberg AE. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, washing American public Health Association, 19 Th ed. 1995.

17- Mavros M, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D and etal. Complete treatment of olive pomace leachate by coagulation, activated-carbon adsorption and electrochemical oxidation. Journal of water Research 2008;42: 2883 – 2888.

18-Ginos A, Manios T, Mantzavinos D and et al. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. Journal of Hazardous Materials. 2006; 133: 135 -142.

Archive of SID

www.SID.ir

# Survey and Comparison of Aluminum Sulfate and Poly Aluminum Chloride (PAC) in Olive Oil Mill Wastewater Treatment

**Yazdanbakhsh AR (Ph.D)* Mahdipour F (MS.c)** Ghanbari F (MS.c)*** Zamani A (MS.c) ***Sharifimaleksari H(MS.c) ***Safdari M (MS.c) ****

*Associate Professor of Environmental Health Engineering, School of Health - shahid Beheshti University of Medical Sciences – Tehran-Iran

** Master of Sciences student in Environmental Health Engineering, School of Health - shahid Beheshti University of Medical Sciences– Tehran-Iran

Corresponding author.

*** Master of Sciences student in Environmental Health Engineering, School of Health - shahid Beheshti University of Medical Sciences– Tehran-Iran

**** Master of Sciences student, Department of Health Services, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences-Yazd- Iran

## Abstract

**Background:** Olive oil extraction in the world is considered an important economic activity. Environmental impacts of olive oil wastewater is related to the chemical contents and organic materials load that are resistant to biodegradation. Olive wastewater due to phenolic compounds, inhibitors, toxicity to microorganisms in municipal wastewater treatment units, unpleasant odor, high COD, high BOD, high suspended solids, high resistant compounds to biodegradation, the threat potential to surface and underground water resources is to be considered and paid attention to. So far, several studies in olive oil mill wastewater treatment are carried out. This study aimed to determine efficiency of coagulation process in olive oil wastewater treatment to reduce pollution load and improve the biological degradability.

**Methods:** This study was conducted in laboratory scale and Batch reactor on the real wastewater. Coagulation process using alum and polyaluminum chloride (PAC) coagulants was done and the removal value of COD, TSS and total phenolic compounds was investigated.

**Results:** The results demonstrated that the highest removal efficiency of pollutants in the optimum pH and dose of PAC achieved turned out to be 7 and 1000 mg/L respectively. In these conditions, the removal values of COD, TSS and total phenolic compounds by PAC achieved were 88.3, 90.2 and 99.2%, respectively. Also analysis of the ratio of BOD/COD showed that after coagulation process, the value could increase from 0.14 up to 0.58.

**Conclusion:** This process can be regarded an effective and economical method in the reduction of pollution of this type of wastewater.

**Keywords:** Olive oil wastewater, Biodegradability improvement, Coagulation, PAC

Archive of SID

www.SID.ir