

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده :

فنی و مهندسی - تهران شمال

پایانامه برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته:

مهندسی شیمی - بیوتکنولوژی

عنوان پایانامه

تصفیه بیولوژیکی فاضلاب صنعتی با استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون

نام نویسنده

مهدی اورک چهارتنگی

استاد راهنما:

آقای دکتر خوشحال

استاد مشاور:

خانم دکتر احمدی

سال و ماه دفاع

بهمن ۹۳

استاد داور

خانم دکتر ابوالحسنی

تقدیم به:

پروردگاری که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید.

## تشکر و قدردانی

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، عاجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یابوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛

از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر خوشحال که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛

و از استاد فرزانه ؛ سرکار خانم دکتر ابوالحسنی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال

تشکر و قدردانی را دارم

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید

## چکیده

کارخانجات صنایع چوب و کاغذ به منظور تولید سالیانه چندین هزار تن کاغذ فلوتینگ، کاغذ روزنامه و چاپ و تحریر دارای واحدهای مختلفی می باشد که هر واحد به طور مستقل در زمینه تولید فاضلاب نقش دارند، به طور کلی فاضلابی از این واحدها تولید می شود که جهت تصفیه آن نیاز به واحدی در انتهای خط تولید به نام واحد تصفیه پساب می باشد. فرآیند تصفیه با استفاده از غشای حاوی منافذ در مقیاس نانومتری اهمیت ویژه ای دارد. بخشی عمده ای از فاضلاب ایجاد شده در صنعت چوب و کاغذ، ناشی از چسب های ایجاد شده جهت پیوند اجزاء چوب می باشند که تخریب ساختار آنها باعث آزادسازی آلاینده هایی از جمله رزورسینول و غیره می باشد که طبق گزارش سازمان غذا و دارو (FDA) در ایالات متحده در زمره اقلام خطرناک قرار می گیرد. در این گروه چسبهای اوره فرمالدئید (UF)، ملامین فرمالدئید (MF)، فنل فرمالدئید (PF)، رزورسینول فرمالدئید (RF)، فنل - رزورسینول فرمالدئید (PRF) و ترکیبی از آنها جای می گیرند که از میان آنها به ویژه ترکیب آلی رزورسینول طبق گزارش (FDA) در ایالات متحده در زمره اقلام خطرناک قرار می گیرد. غشای لایه نازک PES/ PVA (پلی اتر سولفون/پلی ونیل الکل) کراس لینک شده با پلی استر آمید به عنوان یک غشای نانو فیلتراسیون سنتز شده و کارایی آن مورد بررسی قرار گرفت. روش های تصفیه بیولوژیکی با استفاده از میکروارگانسیم ها و همچنین روش نانوفیلتراسیون غشایی جهت حذف و کاهش غلظت رزورسینول در پساب چوب مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج بیان می دارد در زمان های ماند متناظر با روش تصفیه بیولوژیکی، سرعت کاهش غلظت رزورسینول توسط غشا بیشتر بوده که به علت زیاد بودن سایت های جذب این ماده در غشای تازه می باشد. در ادامه، غشا از مواد جاذب اشباع شده و غلظت حداقل، کمتر از غلظت حداقل در روش تصفیه بیولوژیکی می باشد که می تواند ناشی از عدم تناسب اندازه

سایت های جذبی غشا و اندازه ماده جاذب رزورسینول باشد.

واژگان کلیدی: کروماتوگرافی - حذف رزورسینول - تصفیه بیولوژیکی - نانوفیلتراسیون - پساب صنعت

چوب

## پیش گفتار:

اثرات آلودگی آب مستقیم یا غیر مستقیم بر روی محیط اطراف، گیاهان و بقاء و تنوع زیستی جانوران و آبزیان تأثیر می گذارد. مشکلات زیست محیطی آب و وارد شدن آلودگی به زنجیره غذایی انسان، هر ساله هزاران ایرانی را مبتلا به بیماری های بهداشتی اجتماعی دچار کرده و میلیارد ها تومان به اقتصاد ملی و توسعه کشور خسارت وارد می نماید. امروزه در کشورهای پیشرفته از آب فاضلاب های شهری پس از عملیات دقیق تصفیه اولیه و جداسازی مواد جامد و رسوب کننده از مایع، بیشتر در شستشوی خیابان ها و آبیاری فضای سبز درون شهرها استفاده می کنند، یا با توجه به کیفیت آب تصفیه شده، بسته به جنس و بافت زمین، و نوع کشت محصولات، در توسعه کشاورزی نیز بکار می برند. در صنایع کاغذسازی نیز فرآیندهای مختلفی به کار می روند که بواسطه انرژی بر بودن تمام فرآیندهای موجود، این صنعت به عنوان یکی از صنایع بشدت انرژی بر شناخته شده است .

## ویژگی آلودگی های صنایع خمیر و کاغذ

پساب های تولید شده بوسیله کارخانجات به مشکلاتی بزرگی که در زیر به آنها اشاره شده وابسته می- باشند.

- آبهای دریافتی دارای رنگ قهوه ای تیره می باشد که نتایج حاکی از این است که نفوذ نور کاهش یافته و رنگی بودن به لیگنین و تخریب محصولاتش نسبت داده می شود.

- مقدار زیاد ماده آلی که در اکسیژن خواهی بیولوژیکی (BOD) و تخلیه اکسیژن حل شده در اکوسیستم

دریافت کننده شرکت می کند.

- حضور پایدار زیست جمع شونده (bio accumulative) و آلوده کننده های سمی

- حضور AOX یا هالیدهای آلی قابل جذب در اکوسیستم های دریافت کننده

مواد زائد جامد مهم کارخانه های خمیر و کاغذ شامل پوست، الیاف پس زده، لجن، گل آهک، لیکور سبز باقی مانده و خاکستر کوره و بویلر می باشد. مواد زائد جامد در طول تصفیه پساب تولید می شود. حضور لجن به خاطر جدا کردن ارگانیک های آغشته شده به کلر از پساب های جامد به عنوان یک مشکل جدی محیطی می باشد. عمده هوای منتشر شده از این کارخانجات دارای ذرات زیر کوره بازیابی، Sox (سولفور اکسید) از کارخانه های سولفیت، گازهای سولفور کاهش یافته و مشکل بو از خمیر سازی کرافت و عملیات بازیابی شیمیایی و ترکیبات آلی فرار<sup>1</sup> (VOC) از دیگ پخت چیپس، بخار لیکور آزاد شده، نیتروژن اکسیدها (NOx) و Sox از فرایند سوختن می باشد. ترکیبات آلی فرار شامل کربن دی سولفید، متانول، متیل اتیل کتون، فنول ها، ترپن ها، استن، الکل ها، کلروفرم، کلرومتان و تری کلرواتان می باشد. وسعت آلودگی و سمی بودن آن به ماده خام استفاده شده و روش خمیر سازی و فرایند رنگبری سازگار با کارخانه خمیر و کاغذ بستگی دارد.

بخش عمده ای از فاضلاب ایجاد شده در صنعت چوب و کاغذ، ناشی از چسب های ایجاد شده جهت پیوند اجزاء چوب می باشند که تخریب ساختار آنها باعث آزادسازی آلاینده هایی از جمله رزورسینول و غیره می باشد.

جهت بررسی کارایی تصفیه بیولوژیکی میکروارگانیسم های موجود در لجن فعال و همچنین تصفیه نانوفیلتراسیون غشای لایه نازک PES/ PVA (پلی اتر سولفون/پلی ونیل الکل) کراس لینک شده با پلی استر

---

<sup>1</sup> Volatile Organic Compunds (VOC)



آمید به عنوان یک غشای نانو فیلتراسیون سنتز شده، میزان ماده آلوده کننده رزورسینول قبل و بعد از زمان ماند و در معرض قرار گرفتن پساب توسط روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۱</sup> (HPLC) متصل شده به آشکارساز اسپکتروفوتومتر فرابنفش-مرئی<sup>۲</sup> (uv-vis) اندازه گیری شده و کارایی دو روش مذکور در حذف ماده رزورسینول مورد بررسی قرار گرفت.

---

<sup>۱</sup> High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

<sup>۲</sup> Ultraviolet-visible spectrophotometer

## فهرست مطالب

فصل اول	مقدمه	۱
۱-۱-۱	مقدمه کلی	۲
۲-۱-۱	مقدمه	۲
۱-۲-۱	منابع تولید فاضلاب در صنایع چوب و کاغذ	۵
۲-۲-۱	منابع تولید فاضلاب در کارخانه	۶
۳-۱	تقسیم بندی انواع فاضلاب های تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ	۸
۱-۳-۱	فاضلاب قلیایی کارخانه	۸
۲-۳-۱	فاضلاب الیافدار کارخانه	۹
فصل دوم	اصول کلی در تصفیه پساب های صنایع چوب و کاغذ	۱۰
۱-۲	پارامترهای فیزیکی - شیمیایی فاضلابها	۱۱
۱-۱-۲	غلظت کل جامدات (TDS)	۱۱
۲-۱-۲	بو	۱۱
۳-۱-۲	رنگ	۱۱
۴-۱-۲	درجه حرارت	۱۱

- ۱۲..... ۵-۱-۲- چربی و روغن
- ۱۲..... PH-۶-۱-۲
- ۱۲..... ۷-۱-۲- اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)
- ۱۲..... ۸-۱-۲- ترکیبات نیتروژن و فسفر
- ۱۲..... ۹-۱-۲- قلیائیت
- ۱۳..... ۱۰-۱-۲- اکسیژن محلول
- ۱۳..... ۲-۲- تصفیه فیزیکی
- ۱۳..... ۱-۲-۲- آشغالگیرها
- ۱۳..... ۲-۲-۲- واحد چربی گیری
- ۱۷..... ۳-۲-۲- مخازن متعادل ساز
- ۱۷..... ۳-۲- تصفیه شیمیایی
- ۱۸..... ۱-۳-۲- انعقاد در فرآیندهای شیمیایی و تعیین ماده شیمیایی مناسب
- ۲۰..... ۲-۳-۲- واحد اختلاط سریع و پارامترهای طراحی
- ۲۲..... ۳-۳-۲- واحد فلوکولاسیون یا لخته سازی و پارامترهای طراحی
- ۲۲..... ۴-۳-۲- مخازن ته نشینی
- ۲۶..... ۴-۲- تصفیه بیولوژیکی

- ۲-۴-۱- تقسیم بندی سیستمهای بیولوژیک از نظر محیط شیمیایی ..... ۲۶
- ۲-۴-۲- تقسیم بندی سیستمهای بیولوژیک از نظر نوع رشد میکروارگانیسمها ..... ۲۶
- ۲-۴-۳- سیستمهای مهم تصفیه فاضلاب از طریق بیولوژیک ..... ۲۷
- ۲-۴-۴- سیستمهای هوازی- رشد تعلیقی ..... ۲۸
- ۲-۴-۵- فرآیند لجن فعال و انواع مختلف آن ..... ۳۰
- ۲-۴-۵- مطالعات انجام شده در رابطه با تصفیه پساب در صنایع چوب و کاغذ ..... ۳۴
- فصل سوم** آزمایشات رایج مربوط به فرآیند تصفیه در کارخانه چوب و کاغذ ..... ۴۰
- ۳-۱- آشنایی با نحوه انجام آزمایشات مربوط به فرآیند تصفیه در کارخانجات صنایع چوب و کاغذ .... ۴۱
- ۳-۲- اندازه گیری COD ..... ۴۲
- ۳-۳- اندازه گیری رنگ ..... ۴۳
- ۳-۴- اندازه گیری MLSS و MLVSS ..... ۴۳
- ۳-۵- اندازه گیری TS ..... ۴۳
- ۳-۶- اندازه گیری SVI ..... ۴۴
- ۳-۷- اندازه گیری BOD ..... ۴۴
- ۳-۸- تیمار اولیه و ثانویه پساب صنعت چوب و کاغذ ..... ۴۴
- ۳-۹- سابقه و ضرورت انجام تحقیق ..... ۴۶

۳-۱۰- مطالعه موردی تحقیق حاضر..... ۴۷

## فصل چهارم مطالعه موردی حذف رزورسینول توسط روش های تصفیه بیولوژیکی و نانوفیلتراسیون

در پساب صنایع چوب و کاغذ..... ۵۲

۴-۱- دستگاه های مورد استفاده..... ۵۳

۴-۲- مواد شیمیایی..... ۵۵

۴-۳- رزورسینول..... ۵۵

۴-۴- پایداری رزورسینول..... ۵۷

۴-۵- روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)..... ۵۸

۴-۶- شرایط بهینه استخراج..... ۵۹

۴-۶-۱- بررسی اثر pH نمونه آبی بر راندمان استخراج..... ۵۹

۴-۶-۲- بررسی اثر دما بر راندمان استخراج..... ۶۰

۴-۶-۳- بررسی شرایط بهینه فاز متحرک (استونیتریل و بافر فسفات)..... ۶۱

۴-۷- منحنی کالیبراسیون و بدست آوردن غلظت رزورسینول..... ۶۲

۴-۸- تصفیه بیولوژیکی..... ۶۴

۴-۹- مطالعه فرآیند نانوفیلتراسیون..... ۶۶

۴-۱۰- مقایسه فرآیند نانوفیلتراسیون با روش تصفیه بیولوژیکی..... ۷۱

۴-۱۱- مطالعات جهت بررسی مناسب بودن غشای مذکور جهت حذف ماده آلی رزورسینول از طریق

مقایسه آن با غشاهای مورد استفاده در مطالعات قبلی..... ۷۲

۷۵.....۴-۱۲- برآورد فشار جریان ورودی

۷۷..... **فصل پنجم** نتیجه گیری و پیشنهادها

۷۸..... ۵-۱- نتیجه گیری

۷۸..... ۵-۲- پیشنهادها

۷۹..... **منابع**

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲- نمای کلی از یک واحد چربی گیری ..... ۱۶
- شکل ۲-۲- ساختار شماتیک تانک اختلاط سریع ..... ۲۱
- شکل ۳-۲- یک نمونه از فرایند لجن فعال ..... ۳۱
- شکل ۴-۲- ساختار شماتیک یک راکتور لجن فعال ..... ۳۲
- شکل ۴-۱: دستگاه کروماتوگرافی متصل به آشکارساز فرابنفش-مرئی (HPLC-UVVIS) ..... ۵۳
- شکل ۴-۲- دستگاه اولتراسونیک ..... ۵۴
- شکل ۴-۳- دستگاه سانتیفریوژ ..... ۵۴
- شکل ۴-۴: دستگاه pH متر ..... ۵۴
- شکل ۴-۵: a- کروماتوگرام محلول بلانک آب شهری b- کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه آب شهری اسپایک شده به ماده رزورسینول با غلظت ppm در شرایط بهینه ..... ۵۶
- شکل ۴-۶- b- کروماتوگرام محلول بلانک پساب صنعتی b- کروماتوگرام حاصل از آنالیز نمونه محلول بلانک پساب صنعتی اسپایک شده به ماده رزورسینول با غلظت ppm در شرایط بهینه ..... ۵۷
- شکل ۴-۷- تاثیر pH در راندمان استخراج ..... ۵۹
- شکل ۴-۸- تاثیر دما در راندمان استخراج ..... ۶۰
- شکل ۴-۹- ترکیب ۷۵ به ۲۵ بافر فسفات به استونیتریل ..... ۶۰
- شکل ۴-۱۰- ترکیب ۹۰ به ۱۰ بافر فسفات به استونیتریل ..... ۶۱
- شکل ۲-۱۱- منحنی کالیبراسیون تحت شرایط بهینه ..... ۶۳

- شکل ۴-۱۲- نمودار غلظت رزورسینول به دست آمده در زمان ماندهای متفاوت در تصفیه بیولوژیکی.... ۶۵
- شکل ۴-۱۳- قطعات محفظه تصفیه پساب..... ۶۶
- شکل ۴-۱۴- قطعات محفظه تصفیه پساب..... ۶۷
- شکل ۴-۱۵- اورینگ های مورد استفاده به شعاع ۱/۵ و ۲ سانتی متر..... ۶۷
- شکل ۴-۱۶- قطعات محفظه تصفیه پساب در حالت به هم ضمیمه شده..... ۶۸
- شکل ۴-۱۷- غشای لایه نازک PES/ PVA (پلی اتر سولفون/پلی ونیل الکل)..... ۶۹
- شکل ۴-۱۸- نمودار غلظت رزورسینول به دست آمده در زمان ماند متفاوت در فرایند نانوفیلتراسیون..... ۷۰
- شکل ۲-۱۹- راندمان حذف آلاینده رزورسینول و ترکیبات مشابه توسط NF۷۰ در اسیدیتته های متفاوت. ۷۲
- شکل ۲-۲۰- راندمان حذف آلاینده رزورسینول و ترکیبات مشابه توسط NF۲۷۰ در اسیدیتته های متفاوت. ۷۳
- شکل ۲-۱- راندمان حذف ماده آلاینده رزورسینول توسط غشاء PES/ PVA در اسیدیتته های متفاوت.... ۷۳



## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲- مبانی طراحی چربی گیرهای ثقلی API..... ۱۵
- جدول ۲-۲- مبانی طراحی چربی گیر با هوای محلول DAF..... ۱۶
- جدول ۳-۲- منعقد کننده های متداول ..... ۲۰
- جدول ۴-۲- پارامترهای طراحی مخازن ته نشینی اولیه ..... ۲۵
- جدول ۵-۲- مقایسه فرایند لجن فعال متداول با فرایند لجن فعال از نوع هوادهی ممتد ..... ۳۳
- جدول ۶-۲- مقایسه فاضلاب خام وفاضلاب تصفیه شده با استفاده از مواد منعقد کننده شیمیایی ..... ۳۵
- جدول ۷-۲- تاثیر عوامل منعقد کننده بر فاضلاب..... ۳۷
- جدول ۴-۱- ویژگی های عمومی رزورسینول..... ۵۵
- جدول ۴-۲- شرایط بهینه استخراج..... ۶۲
- جدول ۲-۳- پارامترهای ساختاری و شیمیایی رزورسنول و گونه های مشابه جهت فرآیند نانوفیلتراسیون. ۷۱
- جدول ۲-۴- پارامترهای جریان ورودی جهت محاسبه فشار جریان ورودی به غشاء فانوفیلتراسیون..... ۷۵

# فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- مقدمه کلی

اهمیت کاغذ و محصولات ساخته شده در دنیای مدرن امروز برای همه معلوم و مشهود است. هیچ محصولی تاکنون به اندازه کاغذ و مشتقات آن در کلیه فعالیت های بشر امروزی نقش موثر و تداوم بخشی نداشته است. محصولات کاغذ در بایگانی و ذخیره اطلاعات، تحریر، چاپ، هنر، تبلیغات، بسته بندی و ... به صورت نامحدود بکار گرفته می شود. به همین دلیل شاهد تحقیقات و پیشرفت در تمام زمینه های تکنولوژی تولید خمیر و کاغذ در جهان می باشیم و امروزه کمپانی های بزرگ در این صنعت رقابت تنگاتنگی در رابطه با ارائه محصولات متنوع تر و قابل عرضه تر به بازار مصرف داشته و در عین حال با کم کردن هزینه در مصارف انرژی مواد و نیروی انسانی سعی در دست گرفتن بازار و کنار زدن رقبای دیگر می باشد. علاوه بر اینها صنعت کاغذسازی در ایجاد فرصتهای جدید شغلی و بکارگیری نیروهای مجرب و نیمه مجرب نقش موثری را ایفا می نماید.

## ۱-۲- مقدمه

یکی از فاکتورهای شاخص پیشرفت یک کشور مصرف سرانه کاغذ می باشد. برای مثال آمار موجود گویای آن است که کشور آمریکا با مصرف سرانه ۲۲۶ کیلوگرم بیشترین مصرف و کشور کنیا با مصرف سرانه زیر ۰/۱ کیلوگرم کمترین مصرف را داشته اند. کشور ما با مصرف سرانه ۱۴ کیلوگرم در ردیف نیمه پایین این جدول قرار دارد [۱].

همه صنایع، هم به صورت جامد و هم به صورت مایع، فاضلاب تولید می کنند. بخش مایع این فضولات،

یا فاضلاب اساساً همان آب مصرفی جامعه است که در نتیجه کاربردهای مختلف آلوده شده است. از نظر منابع تولید، فاضلاب را می توان ترکیبی از مایع یا فضولاتی دانست که توسط آب از مناطق مسکونی، اداری و تاسیسات تجاری و صنعتی حمل شده و، بر حسب مورد، با آبهای زیرزمینی، آبهای سطحی و سیلاب ها آمیخته است. اگر فاضلاب تصفیه نشده انباشته شود، تجزیه مواد آلی آن ممکن است منجر به تولید مقدار زیادی گازهای بدبو شود. علاوه بر آن، فاضلاب تصفیه نشده معمولاً حاوی میکروارگانیسم های بیماری زای فراوانی است که در دستگاه گوارش انسان زندگی می کنند و یا در برخی فضولات صنعتی موجودند. فاضلاب، شامل مواد مغذی نیز هست که می تواند سبب تحریک رشد گیاهان آبی شود، و ممکن است ترکیبات سمی نیز داشته باشد، بنابه این دلایل انتقال سریع و بدون دردسر فاضلاب از منابع تولید، و سپس تصفیه و دفع آن نه فقط مطلوب بلکه در جوامع صنعتی ضروری است [۲].

فاضلابی که از شهرها جمع آوری می شود در نهایت باید به آب های موجود و یا به زمین بازگردد. باید در هر حالت به سوال پاسخ داده شود که چه مواد آلوده کننده ای در فاضلاب و به چه مقدار باید حذف شود تا سلامت محیط حفظ گردد، این عمل مستلزم بررسی شرایط و نیازهای محلی همراه با کاربرد اطلاعات علمی و قضاوت مهندسی بر اساس آخرین تجارب و رعایت شرایط و مقررات ایالتی و کشوری می باشد.

اگر چه از زمان های قدیم به جمع آوری آب های سطحی و زهکشی مبادرت ورزیده شده است ولی جمع آوری فاضلاب به اوایل قرن ۱۸ میلادی مربوط می شود. تصفیه اصولی فاضلاب از اواخر قرن ۱۸ و اوایل قرن ۱۹ میلادی آغاز شد. در نیمه دوم قرن نوزدهم با تکامل تئوری میکروبی توسط کوچ<sup>۱</sup> و پاستور<sup>۲</sup> و عصر جدیدی در زمینه بهداشت آغاز گشت قبل از این تاریخ اثر آلودگی در ایجاد بیماری ها ناشناخته بوده و از علم

---

<sup>۱</sup> -Koch

<sup>۲</sup> - Pasteur