

به نام آفریدگار بیداری

۱۱۱۷۹۷

تقدیم به

نازنینان همیشه خوب،

پدر و مادر عزیزه

و

تمام مهربانان زندگیم

با تقدیر و سپاسگزاری از

❖ استاد ارجمند جناب آقای دکتر سهیل عابر که سرپرستی این کار پژوهشی را برعهده داشتند و در طول این دوره از راهنمایی های علمی و اخلاقی ایشان کمال بهره را برده ام.

❖ استاد گرانقدر دکتر داریوش سالاری، مدیر گروه شیمی کاربردی، که به عنوان مشاور این کار پژوهشی نهایت تلاش و مساعدت خود را برای پیشرفت کار اینجانب مرحمت فرمودند.

❖ استاد محترم جناب آقای دکتر ختایی که کار داوری پروژه را برعهده داشتند.

❖ اساتید محترم گروه شیمی کاربردی و اساتید بزرگوار سایر گروههای آموزشی دانشکده شیمی که در مراحل مختلف از محضر علمی و همکاریهای آنان بهره مند گشته ام.

❖ تمامی دوستان عزیزم که همواره حضورشان قوت قلبی برای اینجانب بوده است.

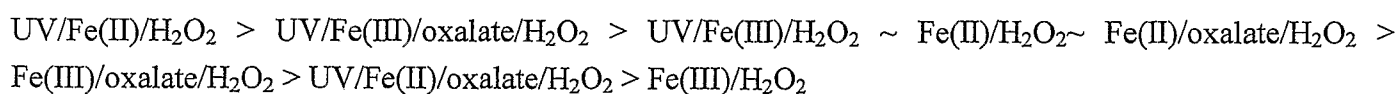
آرزومند بهروزی و سلامت برای تمامی این عزیزان

نام خانوادگی دانشجو: پارسا	نام: محمد رضا
عنوان پایان نامه: بررسی شرایط و بهینه سازی فرآیندهای انعقاد و لخته سازی و اکسیداسیون پیشرفته، جهت حذف آلاینده های پساب صنایع چرم سازی	
استاد راهنما: دکتر سهیل عابر استاد مشاور: دکتر داریوش سالاری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی کاربردی	دانشگاه: دانشگاه تبریز
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۷/۱۲/۲۰
تعداد صفحه: ۱۰۷	
کلید واژه ها: پساب چرم سازی، روش تاگوچی، انعقاد و لخته سازی، کمک منعقد کننده، COD، کروم، اکسایش پیشرفته، فتوفتون، شبه فتون، اگزالات	
چکیده:	
<p>صنعت چرم سازی به عنوان یکی از مصرف کننده های عمده آب شناخته می شود. متعاقب این مصرف بالای آب، مقادیر زیادی پساب حاوی غلظت های فراوانی از مواد شیمیایی، از قبیل: عوامل فعال سطحی، اسیدها، فلزات، سولفات ها، انواع گوناگونی از مواد شوینده، روغن، رزین و رنگ تولید می کند. از این رو صنعت چرم سازی مشکلاتی جدی برای محیط زیست و تکنولوژی تصفیه پساب به وجود آورده است.</p> <p>هدف مرحله اول این کار پژوهشی تعیین میزان تاثیر پارامترها و یافتن شرایط بهینه، برای رسیدن به بالاترین کارایی فرآیند انعقاد و لخته سازی در تصفیه پساب چرم سازی بود. بدین منظور روش های طراحی آزمایش تاگوچی و آنالیز واریانس (ANALYSIS OF VARIANCE) مورد استفاده قرار گرفت و یک سری از آزمایشات جارست برای بررسی تاثیر نوع و مقدار منعقد کننده، نوع و مقدار کمک منعقد کننده و pH بر روی کارایی فرآیند انعقاد و لخته سازی برای حذف مواد آلی (Chemical Oxygen Demand)، کروم، کل جامدات محلول (Total Dissolved Solids) و کدورت از پساب چرم سازی طراحی و انجام شد. تمامی این آزمایشات در دمای محیط تقریباً ۲۰°C، بدون کنترل دمایی، صورت پذیرفت.</p> <p>با توجه به نتایج بدست آمده نوع کمک منعقد کننده بیشترین تاثیر را بر روی حذف COD داشت و موثرترین پارامتر در حذف کروم pH محیط بود. در حذف TDS نوع کمک منعقد کننده و در حذف کدورت مقدار کمک منعقد کننده بیشترین تاثیر را نشان دادند. بیشترین حذف COD با استفاده از ۸۰۰ ppm FeCl<sub>3</sub> به همراه ۶۰۰ ppm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> در pH برابر با ۷/۵ بدست آمد. در شرایط ۱۶۰۰ ppm FeCl<sub>3</sub> به همراه ۱۰۰ ppm CaO در pH برابر با ۷/۵ بیشترین حذف کروم حاصل شد.</p>	

ادامه چکیده:

TDS حذف ۱۶۰۰ ppm FeCl<sub>3</sub> به همراه ۳۰۰ ppm Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> و pH برابر ۹، شرایط بهینه برای دستیابی به بیشترین مقدار حذف Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ۶۰۰ ppm به همراه ۷/۵ به pH برابر در ۸۰۰ ppm پلی آلومنیوم کلراید در pH برابر ۷/۵ به همراه ۶۰۰ ppm بود. بیشترین حذف کدورت با استفاده از ۸۰۰ ppm پلی آلومنیوم کلراید در pH برابر ۷/۵ به همراه ۶۰۰ ppm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> بدست آمد.

بهترین شرایط برای دستیابی به بالاترین کارایی فرآیند انعقاد و لخته سازی برای تصفیه پساب چرم سازی شرایط بهینه حذف COD بود. با استفاده از این شرایط بهینه ۸۲/۶٪ حذف COD، ۸۱٪ حذف کروم، ۳۶٪ حذف TDS و ۸۵/۹٪ حذف کدورت بدست آمد. نتایج نشان داد که روش تاگوچی روشی کارا برای بهینه سازی فرآیند انعقاد و لخته سازی برای تصفیه پساب چرم سازی می باشد. در مرحله دوم کار، فرآیندهای اکسایش پیشرفته بر پایه ترکیبات آهن، یعنی فرآیندهای فنتون، شبه فنتون، فنتون/اگزالات، شبه فنتون/اگزالات، فتوفنتون، فتوشبه فنتون، فتوفنتون/اگزالات و فتوشبه فنتون/اگزالات برای تصفیه COD باقی مانده پساب بعد از انجام فرآیند انعقاد و لخته سازی در شرایط بهینه، با یکدیگر مقایسه شدند. تاثیر میزان غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، FeSO<sub>4</sub>، نسبت این دو، مقدار pH و غلظت اگزالات در دمای محیط (۳۰° C) بدون کنترل دمایی، بر روی کاهش COD بررسی شد. نتایج آزمایشات نشان داد که این فرآیندها دارای قابلیت مناسبی برای کاهش COD از طریق معدنی کردن مواد آلی پساب چرم سازی تبریز می باشند. ترتیب میزان کارایی این فرآیندها در کاهش COD به صورت زیر بدست آمد:



بیشترین حذف COD با به کارگیری این روشها برابر با ۷۳٪ بود، که از فرآیند فتوفنتون بدست آمد. در نهایت با به کارگیری پیوسته شرایط بهینه بدست آمده از مرحله اول و شرایط مطلوب مرحله دوم بر روی پساب چرم سازی ۹۵/۲٪ حذف COD، ۹۲٪ حذف کروم، ۹۹٪ حذف کدورت، ۵۱٪ حذف TDS و ۹۹٪ حذف رنگ بدست آمد.

## فصل اول

۱	۱- مقدمه و بررسی منابع.....
۱	۱-۱- مقدمه.....
۴	۲-۱- صنعت چرم.....
۶	۳-۱- اثرات زیست محیطی پساب چرم سازی.....
۶	۱-۳-۱- اثرات کروم.....
۶	۱-۳-۱-۱- تاثیر و سمیت کروم (III) بر روی بدن انسان.....
۷	۲-۱-۳-۱- تاثیرات سرطان زایی کروم بر سلولهای بدن.....
۸	۳-۱-۳-۱- تاثیرات غیر سرطانی کروم بر روی بدن انسان.....
۸	۴-۱-۳-۱- تاثیرات کروم بر روی گیاهان.....
	۲-۳-۱- بررسی تاثیرات پساب و پسماند صنایع چرم سازی بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی خاک.....
۹	
۱۰	۳-۳-۱- تاثیر آبیاری زمینهای کشاورزی با آب حاوی فاضلاب چرم سازی.....
۱۱	۴-۳-۱- بررسی تاثیر تخلیه فاضلاب صنعت چرم سازی در رودخانه ها.....
۱۲	۴-۱- فرآیند انعقاد و لخته سازی.....
۲۲	۵-۱- واکنشگرهای فنتون و شبه فنتون.....
۲۷	۱-۵-۱- فتوفنتون.....
۲۸	۶-۱- مروری بر کارهای انجام گرفته.....
۳۰	۷-۱- معرفی محل نمونه برداری.....
۳۲	۸-۱- اهداف پروژه حاضر.....

## فصل دوم

۳۴	۲- مواد و روشها.....
۳۴	۱-۲- نحوه تهیه نمونه، نگهداری آن و مواد مصرفی.....
۳۵	۲-۲- وسایل استفاده شده.....
۳۵	۳-۲- انعقاد و لخته سازی.....
۳۵	۱-۳-۲- طراحی آزمایش؛ روش تاگوچی.....
۳۸	۲-۳-۲- نحوه انجام آزمایشهای جارتست.....
۳۹	۴-۲- فرآیند های اکسایش ترکیبات آهن.....
۳۹	۱-۴-۲- فرآیند فنتون.....
۴۰	۲-۴-۲- فرآیند شبه فنتون.....

۴۱	..... فرآیند فتوفتتون و فتو شبه فتتون.....
۴۱	.....(Chemical Oxygen Demand) COD اندازه گیری
۴۵	..... $H_2O_2$ در حضور مازاد COD اندازه گیری
۴۸	..... اندازه گیری کروم
۵۳	..... اندازه گیری سولفات
۵۵	..... اندازه گیری کدورت
۵۶	..... اندازه گیری رنگ
۵۷	..... اندازه گیری کل جامدات محلول (TDS)
۵۷	..... نحوه محاسبه میزان حذف

### فصل سوم

۵۸	.....۳- نتایج و بحث
۵۸	.....۳-۱- انعقاد و لخته سازی
۶۱	.....۳-۱-۱-۱- بررسی نتایج مربوط به کاهش COD
۶۱	.....۳-۱-۱-۱-۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۱	.....۳-۱-۱-۱-۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۳	.....۳-۱-۱-۱-۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۴	.....۳-۱-۱-۱-۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۴	.....۳-۱-۱-۱-۵- تاثیر pH بر روی کاهش COD
۶۵	.....۳-۱-۲- بررسی نتایج مربوط به حذف کروم
۶۵	.....۳-۱-۲-۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۶	.....۳-۱-۲-۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۷	.....۳-۱-۲-۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۸	.....۳-۱-۲-۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۹	.....۳-۱-۲-۵- تاثیر pH بر روی حذف کروم
۶۹	.....۳-۱-۳- بررسی نتایج مربوط به کاهش TDS
۶۹	.....۳-۱-۳-۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۰	.....۳-۱-۳-۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۱	.....۳-۱-۳-۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۲	.....۳-۱-۳-۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۲	.....۳-۱-۳-۵- تاثیر pH بر روی کاهش TDS
۷۳	.....۳-۱-۴- بررسی نتایج مربوط به کاهش کدورت

۷۳	..... ۱-۳-۱-۴-۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۳	..... ۱-۳-۱-۴-۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۴	..... ۱-۳-۱-۴-۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۵	..... ۱-۳-۱-۴-۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۵	..... ۱-۳-۱-۴-۵- تاثیر pH بر روی کاهش کدورت
	۱-۳-۵- جمع بندی نتایج و پیدا کردن شرایط بهینه برای حذف هر کدام از معیارهای مورد مطالعه
۷۶	..... تصفیه پساب (COD، TDS، کروم و کدورت)
۷۸	..... ۱-۳-۱-۶- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)
۷۸	..... ۱-۳-۱-۶-۱- مهمترین پارامتر موثر بر روی کاهش COD
۷۹	..... ۱-۳-۱-۶-۲- مهمترین پارامتر موثر بر روی کاهش کروم
۸۰	..... ۱-۳-۱-۶-۳- مهمترین پارامتر موثر بر روی کاهش TDS
۸۰	..... ۱-۳-۱-۶-۴- مهمترین پارامتر موثر بر روی کاهش کدورت
۸۱	..... ۱-۳-۱-۷- انتخاب بهترین شرایط برای دستیابی به کارایی مطلوب فرآیند انعقاد و لخته سازی
۸۳	..... ۱-۳-۱-۸- نتیجه گیری نهایی مرحله انعقاد و لخته سازی
۸۴	..... ۱-۳-۲- فرآیند های اکسایش و اکسایش پیشرفته
۸۴	..... ۱-۳-۲-۱- فرآیند فنتون
۸۴	..... ۱-۳-۲-۱-۱- تاثیر غلظت $FeSO_4$ بر روی کارایی فرآیند فنتون
۸۵	..... ۱-۳-۲-۱-۲- تاثیر غلظت $H_2O_2$ بر روی کارایی فرآیند فنتون
۸۶	..... ۱-۳-۲-۱-۳- تاثیر pH بر روی کارایی فرآیند فنتون
۸۸	..... ۱-۳-۲-۲- فرآیند شبه فنتون
۸۸	..... ۱-۳-۲-۲-۱- تاثیر غلظت $FeSO_4$ بر روی کارایی فرآیند شبه فنتون
۸۹	..... ۱-۳-۲-۲-۲- تاثیر غلظت $H_2O_2$ بر روی کارایی فرآیند شبه فنتون
۹۰	..... ۱-۳-۲-۲-۳- تاثیر pH بر روی کارایی فرآیند شبه فنتون
۹۱	..... ۱-۳-۲-۳- بررسی تاثیر اگزالات بر روی فرآیندهای فنتون و شبه فنتون
۹۲	..... ۱-۳-۲-۳-۱- فرآیند فنتون/اگزالات
۹۳	..... ۱-۳-۲-۳-۲- فرآیند شبه فنتون/اگزالات
۹۴	..... ۱-۳-۲-۴- بررسی تاثیر تابش نور UV بر روی فرآیندهای اکسایش گونه های آهن
۹۴	..... ۱-۳-۲-۴-۱- فرآیند فتوفنتون و فتو شبه فنتون
۹۶	..... ۱-۳-۲-۴-۲- فرآیند فتوفنتون/اگزالات و فتو شبه فنتون/اگزالات
۹۷	..... ۱-۳-۲-۵- نتیجه گیری نهایی مرحله اکسایش پیشرفته
۹۸	..... ۱-۳-۲-۶- اجرای پیوسته شرایط بهینه مراحل انعقاد و لخته سازی و اکسایش پیشرفته
۹۹	..... ۱-۳-۳- نتیجه گیری



۱۰۰	..... ۳-۴- پیشنهادات
۱۰۱	..... مراجع

## فهرست جداول

۶	جدول ۱-۱- میزان تولید پارامترهای مختلف آلاینده‌گی در مراحل مختلف تولید چرم.....
۶	جدول ۱-۲- اثرات سمی کروم (III) و (VI) .....
۱۷	جدول ۱-۳- توان نسبی الکترولیت هایی در حذف ذرات کلوئیدی دارای بار مثبت و منفی.....
۲۰	جدول ۱-۴- رابطه میزان پتانسل زتا با کارایی فرآیند انعقاد.....
۲۲	جدول ۱-۵- میزان pH بهینه پیشنهادی برای منعقد کننده های متداول.....
۳۴	جدول ۱-۲- خصوصیات پساب خام تصفیه خانه مرکزی چرم سازی تبریز.....
۳۶	جدول ۲-۲- پارامترهای مورد بررسی و سطوح آنها.....
۳۷	جدول ۲-۳- ترتیب آزمایش یک آرایه L16 بر اساس طرح پیشنهادی تاگوچی.....
۳۹	جدول ۲-۴- مشخصات نمونه مورد استفاده در فرآیند اکسایش پیشرفته.....
۴۵	جدول ۲-۵- مقادیر غلظت‌های COD به کار گرفته شده برای رسم نمودار کالیبراسیون محدوده بالا.....
۴۵	جدول ۲-۶- مقادیر غلظت‌های COD به کار گرفته شده برای رسم نمودار کالیبراسیون محدوده پایین.....
۵۸	جدول ۳-۱- نتایج بدست آمده از آزمایشات جارست (طراحی شده توسط روش تاگوچی).....
۵۹	جدول ۳-۲- تاثیر سطوح هر فاکتور بر روی حذف COD.....
۶۰	جدول ۳-۳- تاثیر سطوح هر فاکتور بر روی حذف کروم.....
۶۰	جدول ۳-۴- تاثیر سطوح هر فاکتور بر روی حذف TDS.....
۶۰	جدول ۳-۵- تاثیر سطوح هر فاکتور بر روی حذف کدورت.....
۷۶	جدول ۳-۶- شرایط بهینه برای حذف معیارهای تصفیه پساب چرم سازی.....
۷۹	جدول ۳-۷- نتایج ANOVA برای حذف COD.....
۷۹	جدول ۳-۸- نتایج ANOVA برای حذف کروم.....
۸۰	جدول ۳-۹- نتایج ANOVA برای حذف TDS.....
۸۱	جدول ۳-۱۰- نتایج ANOVA برای حذف کدورت.....
۸۱	جدول ۳-۱۱- نتایج تجربی چهار شرایط بهینه بدست آمده برای حذف COD ، TDS ، کروم و کدورت..
۸۳	جدول ۳-۱۲- مشخصات پساب بعد از اجرای شرایط بهینه فرآیند انعقاد و لخته سازی.....
۹۱	جدول ۳-۱۳- انواع گونه های Fe(III) در شرایط pH گوناگون.....
۹۸	جدول ۳-۱۴- خصوصیات پساب تصفیه خانه مرکزی چرم سازی تبریز.....

## فهرست اشکال و نمودارها

۵	..... شکل ۱-۱-۱- نمایی از جریانهای ورودی و خروجی در مراحل مختلف فرآیند تولید چرم
۸	..... شکل ۱-۲-۱- کمپلکس سولفات بازی کروم با آب
۱۴	..... شکل ۱-۳-۱- ذره کلوئیدی با بار منفی به همراه یونهای با بار مثبت که در اطراف آن جمع شده است. لایه های نرس، استرن، و پتانسیل زتا
۱۵	..... شکل ۱-۴-۱- نیروهای موثر بر ذرات کلوئیدی
۳۸	..... شکل ۱-۵-۱- واکنشهای فنتون و شبه فنتون
۵۳	..... نمودار ۱-۲- نمودار کالیبراسیون برای کروم
۶۱	..... نمودار ۱-۳-۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۲	..... نمودار ۲-۳-۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۳	..... نمودار ۳-۳-۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۴	..... نمودار ۳-۴-۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش COD
۶۵	..... نمودار ۳-۵-۵- تاثیر pH بر روی کاهش COD
۶۶	..... نمودار ۳-۶-۶- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۶	..... نمودار ۳-۷-۷- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۷	..... نمودار ۳-۸-۸- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۸	..... نمودار ۳-۹-۹- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی حذف کروم
۶۹	..... نمودار ۳-۱۰-۱۰- تاثیر pH بر روی حذف کروم
۷۰	..... نمودار ۳-۱۱-۱۱- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۱	..... نمودار ۳-۱۲-۱۲- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۱	..... نمودار ۳-۱۳-۱۳- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۲	..... نمودار ۳-۱۴-۱۴- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش TDS
۷۲	..... نمودار ۳-۱۵-۱۵- تاثیر pH بر کاهش TDS
۷۳	..... نمودار ۳-۱۶-۱۶- تاثیر نوع منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۴	..... نمودار ۳-۱۷-۱۷- تاثیر مقدار منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۴	..... نمودار ۳-۱۸-۱۸- تاثیر نوع کمک منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۵	..... نمودار ۳-۱۹-۱۹- تاثیر مقدار کمک منعقد کننده بر روی کاهش کدورت
۷۵	..... نمودار ۳-۲۰-۲۰- تاثیر pH بر روی کاهش کدورت
	..... نمودار ۳-۲۱- بررسی تاثیر غلظت $FeSO_4$ بر روی حذف COD (در شرایط $H_2O_2 = 500 \text{ ppm}$ و $pH=4$ ) در فرآیند فنتون
۸۴	.....

- نمودار ۳-۲۲- بررسی تاثیر غلظت  $H_2O_2$  بر روی حذف COD (در شرایط  $FeSO_4 = 600 \text{ ppm}$  و  $pH=4$ ) در فرآیند فنتون..... ۸۶
- نمودار ۳-۲۳- بررسی تاثیر  $pH$  بر روی حذف COD (در شرایط  $FeSO_4:H_2O_2 = 600:500$ ) در فرآیند فنتون..... ۸۷
- نمودار ۳-۲۴- تاثیر غلظت  $FeCl_3$  بر روی حذف COD (در شرایط  $H_2O_2 = 600 \text{ ppm}$  و  $pH=4$ ) در فرآیند شبه فنتون..... ۸۸
- نمودار ۳-۲۵- تاثیر غلظت  $H_2O_2$  بر روی حذف COD (در شرایط  $FeCl_3 = 800 \text{ ppm}$  و  $pH=4$ ) در فرآیند شبه فنتون..... ۸۹
- نمودار ۳-۲۶- تاثیر  $pH$  بر روی حذف COD (در شرایط  $FeCl_3 = 800$  و  $H_2O_2 = 800 \text{ ppm}$ ) در فرآیند شبه فنتون..... ۹۰
- نمودار ۳-۲۷- تاثیر اگزالات بر روی کارایی فرآیند فنتون..... ۹۲
- نمودار ۳-۲۸- تاثیر اگزالات بر روی کارایی فرآیند شبه فنتون..... ۹۳
- نمودار ۳-۲۹- بررسی تاثیر فرآیند فتوفنتون بر روی حذف COD در طول یک ساعت به همراه تابش نور UV (در شرایط  $pH=4$ ،  $H_2O_2 = 500 \text{ ppm}$  و  $FeCl_2 = 600$ )..... ۹۵
- نمودار ۳-۳۰- بررسی تاثیر فرآیند فتوشبه فنتون بر روی حذف COD در طول یک ساعت به همراه تابش نور UV (در شرایط  $pH=3$ ،  $H_2O_2 = 800$  و  $FeCl_3 = 800$ )..... ۹۵
- نمودار ۳-۳۱- بررسی تاثیر فرآیند فتوفنتون/اگزالات بر روی حذف COD در طول یک ساعت به همراه تابش نور UV (در شرایط  $pH=4$ ،  $H_2O_2 = 500 \text{ ppm}$  و  $FeCl_2 = 600$ )..... ۹۶
- نمودار ۳-۳۲- بررسی تاثیر فرآیند فتوشبه فنتون/اگزالات بر روی حذف COD در طول یک ساعت به همراه تابش نور UV (در شرایط  $pH=3$ ،  $H_2O_2 = 800$  و  $FeCl_3 = 800$ )..... ۹۷

## فهرست واژگان

Coagulation and flocculation .....	انعقاد و لخته سازی
Sweep coagulation .....	انعقاد جارویی
Oxalate .....	اگزالات
Surface phenomena .....	پدیده های سطحی
Nernst potential.....	پتانسیل نرست
Zeta potential .....	پتانسیل زتا
Vegetable tannins .....	تانین های گیاهی
Clay .....	خاک رس
Daphni magna .....	دافنی مگنا
Fenton .....	فتتون
Fenton-like .....	شبه فتتون
Coagulant aid .....	کمک منعقد کننده
Velocity gradient .....	گردیان سرعت
Stern layer.....	لایه استرن
Double-layer .....	لایه دوتایی
Power input .....	توان مصرف شده
Dynamic (absolute) viscosity of water .....	ویسکوزیته دینامیک آب

## فهرست اختصارات

<b>ACGIH</b> .....	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
<b>BOD</b> .....	Biochemical Oxygen Demand
<b>COD</b> .....	Chemical Oxygen Demand
<b>CAT</b> .....	Catalase
<b>CEC</b> .....	Cation Exchange Capacity
<b>EC</b> .....	Electrolytic Conductivity
<b>Fr.wt</b> .....	Fraction weight
<b>Glutathione</b> .....	tri-peptide amino acide
<b>GR</b> .....	Glutathione Reductase
<b>IARC</b> .....	International Agency for Research on Cancer
<b>LD</b> .....	Lethal Dose
<b>MAK</b> ...Maximale Arbeitsplatz Konzentrationen (Maximum Allowable Concentrations)	
<b>MSD</b> .....	Minimum Signification Difference
<b>NE</b> .....	No Effect
<b>ND</b> .....	None Detect
<b>NHE</b> .....	Normal Hydrogen Electrode
<b>NIOSH</b> .....	National Institute for Occupational Safety and Health
<b>NOM</b> .....	Natural Organic Matter
<b>OX</b> .....	Peroxidase
<b>ROS</b> .....	Reactive Oxygen Species
<b>SD</b> .....	Significant Difference
<b>SOD</b> .....	Superoxide Dismutase
<b>TCMTB</b> .....	2- (thiocyanomethylthio)-benzothiazole
<b>TDS</b> .....	Total Dissolved Solid
<b>TWE</b> .....	Tannin Water Extract
<b>U.S. EPA</b> .....	United States Environmental Protection Agency
<b>WHC</b> .....	Water Holding Capacity

# فصل اول

## مقدمه و بررسی منابع

## ۱- مقدمه و بررسی منابع

## ۱-۱- مقدمه:

صنعت چرم سازی یکی از صنایع مهم فعال در بسیاری از کشورهای در حال توسعه است که وابستگی مستقیمی به صنعت دامپروری دارد. تخمین زده می شود که سالانه ۱۸ میلیون فوت مربع چرم در جهان تولید می شود که ارزش تجاری آن بالغ بر ۷۰ بیلیون دلار است [۱].

صنعت چرم به عنوان یکی از مصرف کننده های عمده آب شناخته می شود. پساب این صنایع به دلیل به همراه داشتن مقادیر فراوانی از عوامل فعال سطحی، اسیدها، فلزات، سولفات ها و انواع گوناگونی از مواد شوینده، روغن، رزین و رنگ دارای بار آلایندهی بالایی می باشد [۲].

با توجه به قابلیت پایین تخریب پذیری زیستی، سمیت بالا و غلظت فراوان این مواد، می توان پساب صنایع چرم سازی را یکی از مشکلات حاد زیست محیطی به شمار آورد، که تصفیه آن سرمایه گذاری کلانی را طلب می کند. از این رو معضلات عمده ای را برای صاحبان این صنایع و متخصصین حوزه تصفیه ایجاد نموده است، به طوری که بعضی از صاحب نظران معتقدند که فاضلاب چرم سازی یکی از ۱۰ خطر جدی برای سلامت محیط زیست است [۳].

علاوه بر حجم زیاد پساب، پسماندهای جامد پروتئینی و شیمیایی نیز در این صنعت حاصل می شود که کار ساماندهی و تصفیه آنها بسیار پر هزینه و دشوار است. از یک تن پوست خام تنها ۲۰۰ کیلوگرم چرم حاصل می شود اما بیش از ۶۰۰ کیلوگرم پسماند جامد به وجود می آید. این در حالی است که هر ساله بیش از ۶۰۰،۰۰۰ تن پسماند جامد به وسیله صنعت چرم سازی در جهان تولید می گردد و تقریباً ۴۰ الی ۵۰٪ از پوست خام طی مراحل برش و تنظیم ضخامت چرم از بین می رود [۴].

در فرآیند چرم سازی، از پوست خام گاو و گونه های مختلف گوسفند، بز و خوک استفاده می شود، که در آن طی یک سری از فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی همچون پاکسازی پوست خام از مواد



زائد، مرحله اسیدی کردن و در پی آن مرحله آماده سازی پوست از طریق دباغی- به منظور جلوگیری از فساد در برابر عوامل میکروبی، رطوبت و گرما- پوست به یک محصول فاسد نشدنی و تغییر ناپذیر تبدیل می شود. مرحله دباغی معمولاً از طریق یکی از سه روش: دباغی به وسیله کروم، دباغی با استفاده از مواد دباغی سنتتیک و دباغی از طریق به کارگیری مواد دباغی گیاهی، (که متداول ترین این روشها، روش دباغی به وسیله کروم و به کارگیری سولفات کروم بازی است) انجام می شود و نیازهای بازار همچون یک دستی، سلامت و رنگ چرم از طریق مراحل پایانی تامین می شود [۱، ۲].

در نتیجه این فرآیند ها، حتی با به کارگیری مقادیر پایینی از مواد شیمیایی، حجم زیادی از پساب (۳۰ تا ۳۵ لیتر بازای هر کیلوگرم پوست خام) حاوی مقادیر بسیار چشمگیری از نمک، مواد آلی و معدنی، جامدات محلول و معلق، مواد ساختگی و طبیعی دباغی (کروم، مواد دباغی گیاهی،...)، آمونیاک، سولفید، روغنهای سولفونات و رسوبات فلزی تولید می شود، که در صورت عدم تصفیه به دلیل قابلیت پایین تخریب پذیری زیستی منجر به آلودگی های بسیاری در محیط زیست می شود. کنترل آلاینده های ناشی از فرآیند های دباغی در صنایع چرم، یک اولویت ضروری است که برای بقای این صنعت باید مورد توجه قرار گیرد [۳].

مسئولین بین المللی در تلاش اند که با اطلاع رسانی کافی به صاحبان صنایع پیش از اجرای طرح های صنعت چرم سازی، آنها را از اثرات زیست محیطی فاضلاب این صنعت، اثرات مخرب کروم و مقادیر بالای مواد آلی و ترکیبات فنلی حاصل از فرآیند های تولید چرم آگاه کنند و با رسیدگی به ضعف قوانین مربوط به صنایع چرم سازی به همراه ارائه راه کارهای مناسب و موثر در کاهش بار آلاینده های ناشی از تهدیداتی که تخلیه پساب این صنعت متوجه سلامت محیط زیست می کند، بکاهند [۲].

فرآیند های معمول مرحله پاکسازی پوست منجر به تولید مقادیر قابل توجهی از لجن، آهک، سولفید و BOD<sup>۱</sup> می شوند و فرآیند های مرحله آماده سازی همچون دباغی و اسیدی کردن منجر به تولید مقادیر زیادی پساب حاوی کروم، سدیم کلرید و اسید سولفوریک می گردند. در این مرحله، پساب حاوی غلظتهای بسیار بالای کروم معمولاً بیش از ۱۵۰۰ برابر غلظت مجاز کروم (۲ppm) می باشد. تنها ۶۰ درصد از کروم با پوست خام وارد واکنش می شود و حدود ۴۰ درصد از کروم در پسماند جامد و پساب حاصله باقی می ماند [۳].

پس از این مقدمه در پایانامه حاضر در فصل بررسی منابع به معرفی صنعت چرم سازی و بیان خطراتی که به دلیل تخلیه پساب این صنعت در محیط زیست ایجاد می شود خواهیم پرداخت همچنین اساس و پایه های نظری و کاربردی روشهای به کار گرفته شده در این پژوهش به تفصیل بیان خواهد شد. در فصل روشها به بیان انواع روشها و مواد به کار گرفته شده در طول انجام این پروژه خواهیم پرداخت و در نهایت بحث و نتیجه گیری داده های بدست آمده ارائه خواهد شد.

انگیزه های اصلی برای انجام این تحقیق را می توان به صورت زیر بیان کرد:

۱) برطرف کردن نیاز زیست محیطی منطقه که به جهت عدم تصفیه پساب چرم سازی با مشکلات جدی رو به رو است.

۲) بررسی طیف گسترده ای از عوامل موثر جهت دستیابی به بالاترین کارایی فرآیند انعقاد و لخته سازی، که با توجه به مطالعات کتابخانه ای و مقالات موجود، قبلاً صورت نگرفته است.

۳) بررسی و مقایسه اثر انواع کمک منعقد کننده ها در فرآیند انعقاد و لخته سازی در تصفیه پساب چرم سازی که با توجه به مطالعات کتابخانه ای و مقالات موجود قبلاً صورت نگرفته است.

<sup>۱</sup> Biochemical Oxygen Demand

۴) بررسی توانایی روش تاگوچی که یکی از روشهای شناخته شده طراحی آزمایش می باشد، جهت طراحی و بهینه سازی فرآیند انعقاد و لخته سازی

۵) بررسی و بهینه سازی روشهایی از فرآیند های اکسایش پیشرفته برای حذف آلایندهای پساب چرم سازی که با توجه به مطالعات کتابخانه ای و مقالات موجود پیش از این برای تصفیه پساب این صنعت به کارگرفته نشده اند و از لحاظ صنعتی قابل اجرا می باشند.

## ۱-۲- صنعت چرم

فرآیند تولید چرم شامل ایجاد پایداری در بافتهای فسادپذیر کلاژن پوست حیوانات برای جلوگیری از تخریب آنها در برابر عوامل میکروبی و استرس های دمایی است. به طور معمول فرآیند تولید چرم به مراحل کلی: پیش دباغی، دباغی، دباغی نهایی و فرآیند پایانی تقسیم می شود. فرآیندهای دباغی مقدماتی برای پاک کردن کلاژن پوست از مو و چربی و مهیا کردن آن برای دباغی صورت می پذیرد، مواد دباغی باعث پایدار شدن پروتین در برابر فسادپذیری می شود و در نهایت مسایل ظاهری و زیبایی پوست در مراحل دباغی نهایی و پایانی<sup>۱</sup> تامین می شود. در شکل ۱-۱ جریانهای ورودی و خروجی به مراحل مختلف فرآیند چرم سازی نشان داده شده است.

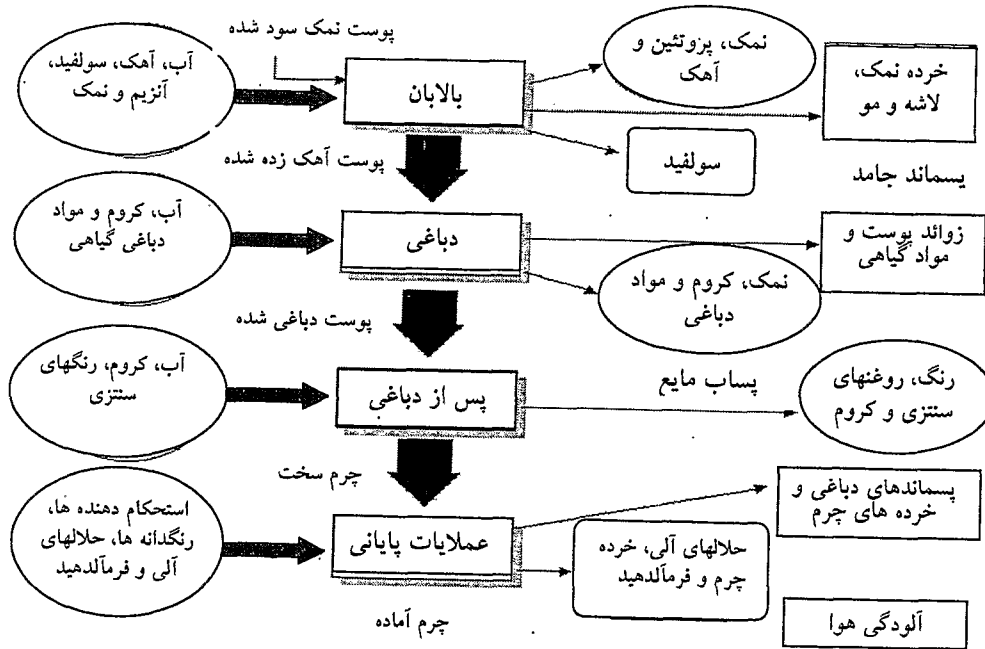
همانطور که پیداست آب نقش اصلی را در انتقال و فعالیت مواد ایفا می کند و بسیاری از مراحل فرآیند تولید چرم وابسته به مصرف بالای آب می باشند. به طور متوسط بین ۳۰ الی ۴۰ لیتر آب به ازای هر کیلوگرم پوست خام به کارگرفته می شود. به طور مثال سالانه حدود ۰/۹ بلیون کیلوگرم پوست خام در هند برای تولید چرم به کار گرفته می شود یعنی بیش از ۳۰ الی ۴۰ بلیون لیتر پساب از صنایع چرم سازی در این کشور تولید می شود. میزان تولید جهانی پساب چرم سازی در هر سال

<sup>۱</sup> finishing

در حدود ۳۰۰ الی ۵۰۰ بیلیون لیتر می باشد [۳]. این نشان می دهد که دو مشکل مهم برای صنعت چرم وجود دارد:

(۱) تامین آبی با کیفیت خوب برای فرآیند تولید چرم

(۲) تصفیه مناسب مقادیر بسیار زیاد پساب تولید شده



شکل ۱-۱- نمایش از جریانهای ورودی و خروجی در مراحل مختلف فرآیند تولید چرم [۱]

تمام اینها نشان از اهمیت اعمال مدیریت تخصصی و مناسب بر مراحل تولید و ساختار تصفیه

خانه ها در این صنعت دارد [۱، ۴، ۵].

جدول ۱-۱- میزان تولید پارامترهای مختلف آلایندهی در مراحل مختلف تولید چرم [۱]

معیارها	خیساندن	آهکزنی	آهکزدایی	اسیدی کردن	دباغی کروم	رنگ و محلولهای چربی	مخلوطی از مواد (ناشی از شستشو)
pH	7.5-8.0	10.0-12.8	7.0-9.0	2.0-3.0	2.5-3.0	3.5-4.5	7.0-9.0
BOD	1100-2500	5000-10,000	1000-3000	400-700	350-800	1000-2000	1000-3000
COD	3000-6000	10,000-25,000	2500-7000	1000-3000	1000-2500	2500-7000	2500-8000
جامدات کل	25,000-40,000	25,000-35,000	3000-8000	30,000-70,000	25,000-60,000	3000-8000	15,000-25,000
جامدات محلول	22,000-33,000	20,000-25,000	1500-4000	29,000-67,000	24,000-57,500	2400-7000	13,000-21,000
جامدات معلق	3000-7000	5000-10,000	1500-4000	1000-3000	1000-2500	600-1000	2000-4000
یون کلراید کل کروم	15,000-30,000	4000-8000	1000-2000	20,000-30,000	15,000-25,000	500-1000	6000-9500
					2000-5000	40-100	100-250

<sup>a</sup> All values except pH are in mg/l.