

# معضلات زیست محیطی فاضلاب صنایع چرم سازی حاوی کروم و مروری بر روش های مختلف تصفیه آن ها

لیلا داورپناه

استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۷/۲۴

پیام نگار: I.davarpanah@merc.ac.ir

## چکیده

صنعت دباغی چرم یکی از بخش های مهم اقتصادی در بسیاری از کشورهاست و پراکندگی آلاینده های خطرناک ناشی از این صنعت تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می آید. برای تصفیه این فاضلاب ها روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و زیستی را می توان به کار گرفت که هر یک می توانند، بسته به شرایط، به عنوان راه حل مناسب به منظور تصفیه و حذف کروم از این جریان های خطرناک مطرح باشند. بدیهی است که مقرون به صرفه بودن هر روش به عوامل مختلفی وابسته است. در این مقاله، نگاهی جامع بر روند کاربرد فناوری های مختلف در جهان، با مروری بر مقالات چاپ شده در این حوزه صورت می گیرد. نتایج حاکی از آنست که روش های ترکیبی برای کاهش بار آلودگی فاضلاب دباغی بسیار مطمئن و قابل انعطاف اند. حال آن که کاربرد روش تبادل یون به منظور بازیابی کروم از این گونه فاضلاب ها مؤثرترین روش به شمار می آید. فرایند انعقاد الکتریکی به دلیل سادگی عملیات پیش تصفیه فاضلاب های دباغی، نیز توجه پر دامنه ای را به خود جلب کرده است.

**کلیدواژه ها:** فاضلاب دباغی، کروم، تصفیه زیستی، انعقاد الکتریکی، ترسیب شیمیایی، اکسایش پیشرفته.

## ۱. مقدمه

افزایش آلودگی های ناشی از منابع نقطه ای و غیر نقطه ای<sup>۱</sup> حاصل از تراکم فعالیت های صنعتی و کشاورزی، روند رو به افزایش جمعیت، شهرسازی و تغییرات آب و هوایی، به کاهش کیفیت و کمیت منابع آبی انجامیده است. کاهش منابع آبی و قوانین مرتبط با خروجی فاضلاب های صنعتی، سبب کاهش میزان مجاز آلاینده ها در جریان های فاضلاب ها شده است. به دلیل تولید روزانه مقادیر زیاد فاضلاب، نیاز به تصفیه آن به عنوان یکی از روش های مؤثر مدیریت

منابع آبی محسوس است [۱]. از آنجا که هم اکنون حفاظت از محیط زیست یک مسئله جهانی محسوب می شود، کاهش آلودگی ناشی از صنایع در گرو کاربرد فناوری های پاک و سبز خواهد بود. مصرف آب در صنعت دباغی بسیار زیاد است (تقریباً ۳۰ مترمکعب بازی هر تن از پوست خام پرداخت شده) و مقدار زیادی فاضلاب هم تولید می کند [۲]. مثلاً، در کشور هند پوست خامی که تحت فرایند دباغی قرار می گیرد حدود ۷۰۰۰۰ تن در سال است که به تولید  $75000 \text{ m}^3$  فاضلاب می انجامد [۳].

صنعت دباغی یکی از قدیمی ترین صنایع جهان به شمار می آید که بر اثر عملیات فیزیکی، شیمیایی و یا گیاهی، پوست خام

\* پژوهشگاه مواد و انرژی، دپارتمان انرژی، گروه محیط زیست  
1. Point or Non-Point

به محصولی با ارزش به نام چرم می‌شود. فرایند دباغی شامل عملیات شیمیایی و مکانیکی مختلف برای حذف گوشت باقی مانده، چربی و مو از پوست است تا پوست کاملاً پاک شود و خواص آن بهبود یابد [۴]. طی این فرایند، فاضلابی با میزان بالای شوری، بارآلی اعم از خواست اکسیژن شیمیایی<sup>۱</sup> (COD) و خواست اکسیژن زیست‌شیمیایی<sup>۲</sup> (BOD)، ترکیبات غیرآلی، جامدات معلق، سولفیدها، ترکیبات نیتروژن‌دار، ترکیبات کلروآروماتیک، آلایندگی‌های خاصی چون سولفید، کروم، کلرید، و سایر نمک‌ها و نیز فلزات سنگین به محیط زیست تخلیه می‌شود که تهدیدی جدی برای آن به‌شمار می‌آید.

### ۱-۱ تولید و مشخصات فاضلاب

به‌طور میانگین، مقدار زیادی فاضلاب از پردازش هر تن ماده خام (چرم) تولید می‌شود و آلایندگی‌هایی با منشاء آلی (اجزای پروتئین و لیپیدی) از پوست یا طی فرایند دباغی تولید می‌شود (بنابر محاسبات، ۳۰ درصد از مواد آلی پوست خام در طول چرخه کار از دست می‌رود) [۵].

فرایند دباغی در برزیل و در سراسر جهان اهمیت اقتصادی زیادی دارد. برزیل دارای بزرگترین گله قابل فروش در جهان، شامل حدود ۲۱۰ میلیون رأس گاو، است. این کشور دومین تولیدکننده و صادرکننده چرم نیز به‌شمار می‌آید و هدف آن دستیابی به برتری در صنعت چرم از طریق سرمایه‌گذاری، احراز صلاحیت و کاربرد فناوری است [۶].

فرایندهای تولید چرم را می‌توان به چهار بخش عمده نگهداری پوست، عملیات دباغی، فرایندهای پس از دباغی و عملیات تکمیلی تقسیم کرد. صنعت تولید چرم از جمله صنایعی است که سهم ویژه‌ای در اقتصاد یک جامعه ایفا و فرصت‌های شغلی برای بخش‌هایی از جامعه ایجاد می‌کند که از نظر اقتصادی ضعیف‌اند. دباغی چرم شامل مجموعه‌ای پیچیده از فرایندهای مکانیکی و شیمیایی است. نمودار جریان متداول فرایند تولید چرم را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. نگهداری و فراوری پوست خام طی فرایند دباغی، به وارد آمدن صدمات زیاد بر انسان و محیط زیست منجر می‌شود. حجم آب مصرفی نیز در فرایند دباغی چشمگیر است و در حدود ۹۰٪ آن به صورت فاضلاب تخلیه می‌شود. حدود ۴۰٪ از

نمک‌های کروم مصرف نشده در طی فرایند دباغی کرومی، نیز در فاضلاب یافت می‌شود که معضلی جدی برای محیط زیست فراهم می‌آورد [۵]. در عملیات دباغی مواد آلی و غیرآلی (عموماً کروم یا برخی ترکیبات گیاهی نظیر عصاره پوست درختان مانند شاه بلوط) با پوست پیوند شیمیایی برقرار و آن را از تخریب و تجزیه محافظت می‌کند. از این‌رو، بر اساس نوع عامل به کار رفته در فرایند دباغی، این فرایند را می‌توان به دو نوع دباغی گیاهی و دباغی کرومی تقسیم‌بندی کرد. معمولاً چرم محصول دباغی کرومی در مقایسه با نوع حاصل از دباغی گیاهی از کیفیت بهتری برخوردار و زمان فرایند نیز کوتاه‌تر است [۳، ۷]. صنایع چرم‌سازی به عنوان تولیدکننده مقدار زیادی فاضلاب (۳۵-۳۰ L/kg) به ازای هر کیلوگرم پوست خام)، دارای pH متغیر، مقادیر زیاد جامدات معلق، (BOD)، کروم و سولفید و نیز تجزیه‌پذیری زیستی پایین شناخته می‌شوند [۱]. در جدول (۱) برخی مشخصه‌های فاضلاب‌های بخش‌های مختلف تولید چرم درج شده است.

از مناطق ویژه اقتصادی تولید چرم در ایران می‌توان به شهرک صنعتی چرم‌شهر ورامین اشاره کرد. این منطقه ویژه اقتصادی در سال ۱۳۶۴، به منظور ساماندهی صنایع چرم و دباغی که به صورت پراکنده در سطح استان تهران فعالیت می‌کردند در ۳۵ کیلومتری جنوب شرق شهرستان ورامین احداث شد و هم‌اکنون بیش از یکصد واحد صنعتی در آن مستقرند که بیشتر در حوزه تولید چرم طبیعی فعالیت می‌کنند. غیر از صنایع چرم، صنایع شیمیایی (صابون‌سازی)، فلزی (ماشین‌سازی) و خدماتی نیز در این شهرک، واقع در ۸۵ کیلومتری تهران و جنوب شهر ورامین، فعالیت دارند. شاید مهم‌ترین مشکل این شهرک صنعتی را می‌توان در دفع پسماندهای جامد ناشی از فعالیت صنایع چرم آن عنوان کرد. بدلیل افزودن آهک به فاضلاب به منظور انعقاد و لخته‌سازی شیمیایی، یون‌های کروم در لجن فاضلاب به شکل ترکیبات کلوئیدی ترسیب می‌شوند، به طوری که این جامدات ویژه حاوی غلظت بالای کروم، خطرات بسیاری را برای محیط‌زیست مجاور این شهرک صنعتی که اراضی ملی و حفاظت شده را شامل می‌شوند، پدید آورده است [۸ و ۹].

در صورتی که بتوان جریان‌های فاضلاب حاوی کروم را از جریان‌های دیگر در کارخانجات چرم‌سازی جدا کرد، علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوب هیدروکسید کروم در لوله‌های انتقال فاضلاب، امکان

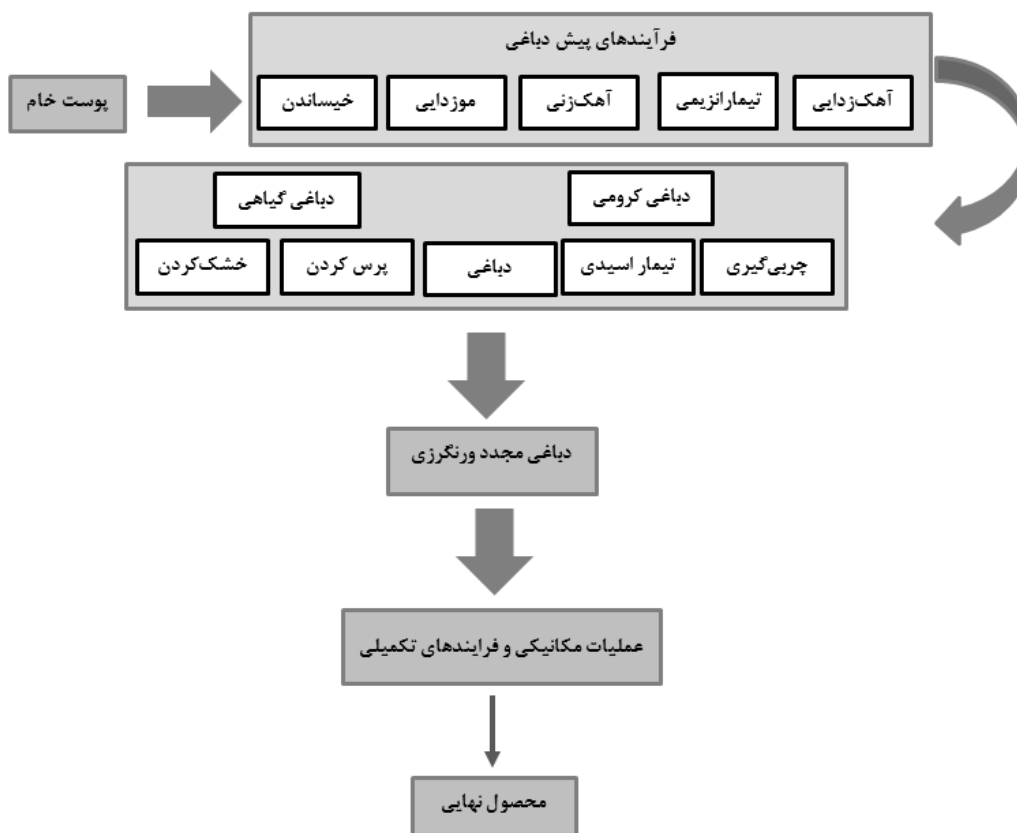
1. Chemical Oxygen Demand  
2. Biological Oxygen Demand

از تنوع مواد آلاینده است. تاکنون روش‌های فیزیکی- شیمیایی و زیستی متعددی برای حذف کروم و تصفیه این نوع فاضلاب‌ها پیشنهاد شده است. این فرایندها شامل جداسازی‌های غشایی، جذب سطحی، ترسیب، فرایندهای زیستی و فرایندهای الکتریکی‌اند که در برخی از این روش‌ها امکان استحصال کروم نیز فراهم است. در این مطالعه، روش‌های متداول تصفیه یا پیش تصفیه این فاضلاب‌های خاص و نیز حذف کروم از این جریان‌های آلوده با تکیه بر نقاط ضعف و قوت هر کدام بررسی شده و بر متون علمی مرتبط مروری جامع به عمل می‌آید.

بازیافت کروم نیز در صورت نیاز وجود دارد [۸]. قرار گرفتن در معرض کروم، پنتاکلروفلنل و دیگر آلاینده‌های سمی، خطر ابتلا به انواع بیماری‌ها از جمله سرطان را در انسان افزایش می‌دهد. دفع فاضلاب‌های صنعت دباغی به شکل تصفیه نشده به محیط زیست، علاوه بر تحمیل رنگ، به واسطه داشتن کروم و قرارگیری تحت شرایط اکسایش که به ایجاد کروم شش ظرفیتی می‌انجامد، برای انسان و سایر جانداران بسیار خطرناک و سمی است. آبیاری زمین‌های کشاورزی نیز با فاضلاب‌های آلوده به کروم غلظت آن را در محصولات کشاورزی افزایش می‌دهد. از آنجا که این‌گونه فاضلاب‌ها حاوی سطح بالای آلودگی و برخوردار

جدول ۱. ترکیب متوسط فاضلاب بخش‌های مختلف یک واحد چرم‌سازی.

پارامتر	واحد خیساندن	واحد موزدایی	واحد آهک زدایی	واحد دباغی کرومی	واحد دباغی مجدد	مرجع
pH	۶-۱۰	۱۲-۱۳	۶-۱۱	۳	۴-۱۰	[۱۰]
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	۲۰۰۰-۵۰۰۰	۵۰۰۰-۲۰۰۰۰	۱۰۰۰-۴۰۰۰	۲۵۰	۶۰۰۰-۱۵۰۰۰	[۱۰]
COD (mg/L)	۳۰۰۰-۶۰۰۰	---	---	۳۰۰۰	---	[۱۱]
(کل مواد جامد) TS (mg/L)	۲۵۰۰۰-۴۰۰۰۰	---	---	۳۰۰۰۰-۷۰۰۰۰	---	[۱۱]
(کل مواد جامد محلول) TDS (mg/L)	۲۲۰۰۰-۳۳۰۰۰	---	---	۶۷۰۰۰	---	[۱۱]
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	۱۵۰۰۰-۳۰۰۰۰	---	---	۳۰۰۰۰	---	[۱۱]
Cr (III) (mg/L)	---	---	---	۴۱۰۰	۰-۳۰۰۰	[۱۰]
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	۸۵۰	۳۸۰	۳۸۰۰	---	۳۵۰	[۱۲]
سولفید	۰-۷۰۰	۲۰۰۰-۳۳۰۰	۲۵-۲۵۰	---	---	[۱۱]



شکل ۱. نمودار جریان متداول در صنعت دباغی چرم.

## ۲. روش های فیزیکی - شیمیایی

### ۲-۱ ترسیب شیمیایی

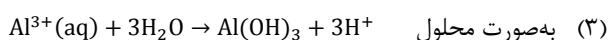
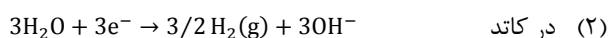
کاربرد فرایند انعقاد شیمیایی با بهره گیری از مواد منعقدکننده، یکی از متداول ترین روش های شیمیایی تصفیه فاضلاب به شمار می آید. این فرایند یکی از روش های کاهش خواست اکسیژن زیست شیمیایی، ذرات معلق و ترکیباتی سمی چون کروم ناشی از

فاضلاب صنعت دباغی، قبل از فرایند تصفیه زیستی به شمار می آید. برای انجام این فرایند، مواد منعقدکننده متفاوتی چون فریک کلراید ( $FeCl_3$ )، فریک سولفات ( $FeSO_4$ ) و آلومینیم سولفات ( $Al_2(SO_4)_3$ )، که هر کدام در یک pH خاص مؤثرتر عمل می کنند، مصرف می شود. در جدول (۲) برخی از یافته های حاصل از مطالعات انجام شده از طریق روش انعقاد و لخته سازی درج شده است.

جدول ۲. برخی نتایج حاصل از کاربرد روش انعقاد و لخته سازی برای تصفیه فاضلاب دباغی.

مرجع	pH بهینه	میزان حذف کروم (%)	میزان حذف COD (%)	غلظت منعقدکننده (mg/L)	نوع ماده منعقدکننده
[۱۳]	۷/۵	۷۴-۹۹	۳۰-۳۷	۸۰۰	آلوم
[۱۴]	۸/۵	----	۷۵	۹۰۰	پلی آلومینیم فریک کلراید
[۱۵]	۸-۹	۹۹	۴۰-۷۰	۵۰۰	$FeCl_3$ ، $FeSO_4$ و آلوم
[۱۶]	----	۹۹/۷	۴۸/۳	۱۶۰	آلوم و بسپار آنیونی

به شمار می آید، می توان از جمله راهکارهای مناسب برای جایگزینی فرایند ترسیب شیمیایی به حساب آورد. روش الکتروشیمیایی برای حذف کروم به دلیل سادگی عملیاتی از اهمیت زیادی برخوردار است [۱۹]. این فرایند شامل ناپایدارسازی ذرات معلق، کلونیدی و محلول در یک محیط آبی با بهره گیری از جریان الکتریکی است که طی آن تولید مواد منعقدکننده در محل با سودجستن از تجزیه الکتریکی الکترودها و تولید یون های فلزی در آند و گاز هیدروژن در کاتد انجام می گیرد [۲۱، ۲۰]. در این روش، غالباً به عنوان الکتروده از فلزاتی چون آلومینیم و آهن بهره می گیرند که با عبور جریان مستقیم از الکتروده آند، این الکتروده خورده می شود و کاتیون های منعقد کننده را برای انجام واکنش های تصفیه به محلول وارد می کند. از این رو، در این روش نیازی به استفاده از مواد شیمیایی به عنوان منعقدکننده نیست. فرایند تولید یون های واسطه از طریق کاربرد الکتروده فداشونده آلومینیمی را طی واکنش های ۱ تا ۳ در زیر آورده ایم. میزان حلالیت ترکیبات هیدروکسید فلزی به pH محلول و قدرت یونی وابسته است. لخته های نامحلول  $Al(OH)_3$  عمدتاً در محدوده pH بین ۶ تا ۷ تولید می شوند و نقش اصلی را در عمل تصفیه دارند [۲۱، ۲۲].



ذرات آلاینده یونی باردار تحت تاثیر بر هم کنش ناشی از یون های فراورده انحلال الکتروده آند خنثی و با جذب شدن توسط یکدیگر و عمل انعقاد، حذف می شوند. گاز هیدروژنی که در الکتروده کاتد آزاد می شود، نیز برخی لخته های موجود در محلول را در سطح آن شناور و جدا می کند [۲۳]. در این فرایند، نیازی به افزودن مواد شیمیایی به دلیل انجام واکنش های اکسایش و کاهش نیست و کاهش خواست اکسیژن شیمیایی و خواست اکسیژن زیست شیمیایی نیز صورت می گیرد. از این رو، نگهداری و عملیات سیستم نیز آسان است. این فرایند در صنایع مختلفی چون آبکاری، استخراج فلزات از معادن، چوب و کاغذ، صنایع فلزی، دباغی، خودروسازی، صنایع

چادهوری<sup>۱</sup> و همکاران در بررسی فاضلاب های سه واحد دباغی در کشور بنگلادش در سال های ۲۰۰۸-۲۰۰۹ پی بردند که علاوه بر مواد یادشده، در روش تصفیه شیمیایی شامل انعقاد، لخته سازی و ته نشینی، بهترین بازدهی با مقدار  $150 \text{ mg/L}$  از ماده منعقدکننده  $FeCl_3$  حاصل می شود. انتخاب  $FeCl_3$  از این جهت حائز اهمیت است که بهره گیری از آن در مقیاس صنعتی بازده بالایی حذف رنگ، مواد آلی و فلزات سنگین را در پی دارد [۱۷].

در پژوهشی که اسماعیلی و همکاران در دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد در حوزه تصفیه فاضلاب صنایع دباغی از طریق فرایند ترسیب انجام دادند، از سه عامل رسوب دهنده کلسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید و منیزیم اکسید بهره گرفتند. نتایج این تحقیق نشان داد که منیزیم اکسید از کمترین میزان تولید لجن همراه با سرعت زیاد ته نشینی برخوردار است و می توان آن را به عنوان یک ماده مؤثر در زدایش و حذف کروم از فاضلاب صنایع دباغی چرم مصرف کرد [۱۸].

روش های الکتروشیمیایی نیز اخیراً به واسطه عملکرد و تأثیر پدیده در کاربردهای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته اند. در واقع تأثیر این روش ها از آن جهت توجه پذیر است که روش های متداول زیستی همیشه به واسطه خواص سمی بودن ویژه این نوع فاضلاب ها و تأثیر آن بر عملکرد ریزاندامگانها بازدهی رضایت بخشی ندارند، و نیز روش های فیزیکی- شیمیایی آلودگی ثانویه ایجاد می کنند و معمولاً پرهزینه اند. یکی از این روش ها انعقاد الکتریکی<sup>۲</sup> است که به دلیل سادگی و هزینه مناسب، برای عملیات تصفیه فاضلاب دارای مزیت است [۱]. اصولاً این روش در کنار سایر روش های حذف فلزات سنگین اعم از ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، الکترودیالیز، جذب سطحی و روش های غشایی نیز مورد نظر است. از میان آلاینده های گوناگونی که از طریق فاضلاب های مختلف صنعتی در محیط زیست تخلیه می شوند، فلزات سنگین دارای اهمیت خاصی اند. روش ترسیب شیمیایی، علی رغم سابقه نسبتاً طولانی در صنعت آب و فاضلاب، با توجه به محدودیت هایی چون هزینه های گزاف بهره برداری و پیامدهای نامطلوب زیست محیطی، به واسطه تولید لجن سمی از مزایای چشمگیری برخوردار نیست. فرایند انعقاد الکتریکی را که یک نوآوری قابل توجه در صنعت آب و فاضلاب

1. Chowdhury  
2. Electrocoagulation

آبی بررسی کردند. نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن بود که بالاترین بازده حذف یون کروم در pH معادل ۳ و اختلاف پتانسیل ۴۰ ولت حاصل می‌شود [۲۸].

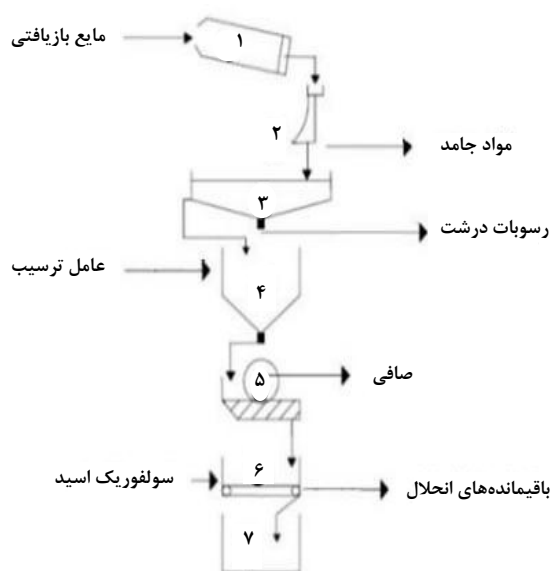
از روش‌های ترسیب شیمیایی برای حذف COD و کروم از فاضلاب دبایغی نیز بهره گرفته‌اند. این روش‌ها به مثابه کم‌هزینه‌ترین، مؤثرترین و ساده‌ترین راه‌حل برای حذف کروم از فاضلاب دبایغی موردنظر قرار گرفته‌اند. فرایند ترسیب شیمیایی به کمک مخلوط سدیم هیدروکسید و منیزیم اکسید با نسبت وزنی ۱:۵ را لی<sup>۶</sup> و همکاران در حذف کروم (III) از یک فاضلاب واقعی دبایغی مطالعه کردند. بازده حذف کروم با بهره‌گیری از ۰/۲ g/L از مخلوط کلیا در pH=۲، ۹۹/۱٪ گزارش شد. لجن باقی مانده از فرایند ترسیب نیز برای تیمار اسیدی به کار رفت و شرایط بهینه و عملی به میزان ۷/۷ v/۴ اسید سولفوریک به عنوان اسید استخراج‌کننده، میزان بارگذاری لجن حاوی کروم (بر مبنای وزن خشک) ۲۳/۵۵ g/L، زمان واکنش ۱ ساعت و دمای عملیاتی ۳۰°C، تعیین شد [۲۹]. طرح کلی این فرایند را می‌توان به صورت شکل (۲) نشان داد. با در نظر گرفتن آثار نامطلوب ورود ترکیبات حاوی کروم بر محیط‌زیست (اکسایش آن به کروم (VI)) از یک سو، و هزینه بالای آن از سوی دیگر، اهمیت بازیابی این مواد آشکار می‌شود. این در حالی است که اسماعیلی و همکاران در مقایسه‌ای که بر سه نوع عامل رسوب‌دهنده کلسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید و منیزیم اکسید برای فرایند حذف کروم (III) از یک نمونه فاضلاب دبایغی انجام دادند. پی بردند که منیزیم اکسید به بهترین نحوی یون کروم را از فاضلاب حذف کرده و لجن تولید شده نیز حجم کمتر و خواص ته‌نشینی بهتری دارد [۳۰]. در یک بررسی دیگر، میرباقری و حسینی در یک سیستم پایلوت (نیمه صنعتی) به منظور حذف فلزات سنگین مس (II) و کروم (VI) از فاضلاب پتروشیمی از فرایند ترسیب به کمک  $\text{Ca(OH)}_2$  و NaOH بهره بردند. کروم (VI) از طریق سولفات آهن به کروم (III) تبدیل شد و بیشینه ترسیب در  $\text{pH} = 8/7$  (از طریق  $\text{Ca(OH)}_2$ ) صورت گرفت. غلظت کرومات نیز از ۳۰ mg/L به ۰/۰۱ mg/L کاهش یافت؛ حال آن که، کاهش غلظت مس از ۴۸/۵۱ mg/L به ۰/۶۹۴ mg/L و بیشینه ترسیب در  $\text{pH} = 12$  مشاهده شد [۳۱].

فرایند جذب، فرایندی کم هزینه است که از لحاظ اقتصادی

شیمیایی، داروسازی و جز آنها، در مقیاس صنعتی طراحی و اجرا شده و از لحاظ بازده تصفیه و حذف انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی بسیار مطلوب بوده است [۲۱]. از طریق این فناوری، می‌توان جامدات معلق، آلاینده‌های آلی و غیرآلی و روغن و چربی<sup>۱</sup> را از فاضلاب جدا کرد [۲۴]. در سال ۲۰۱۶، دقلس و کورت<sup>۲</sup>، از روش ترکیبی انعقاد الکتریکی و الکترودیالیز برای تصفیه فاضلاب دبایغی چرم بهره بردند و تأثیر چگالی جریان و زمان الکترولیز را به منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد الکتریکی بررسی کردند. آنان پی بردند که فرایند ترکیبی مورد نظر قادر به ارتقای کیفیت فاضلاب دبایغی مورد بررسی است و هنگامی که پیش تصفیه انعقاد الکتریکی با الکترود آهنی روی فاضلاب صورت گیرد، در مرحله الکترودیالیز بازده حذف کروم و COD، به ترتیب، ۹۲٪ و ۱۰۰٪ خواهد بود [۱]. همچنین، در تحقیقی که سنگیل<sup>۳</sup> و همکاران روی فاضلاب واحد آهک‌زنی تولید چرم از طریق فرایند انعقاد الکتریکی و با الکترود استیل انجام دادند، میزان حذف COD و سولفید ۸۲٪ و ۹۰٪ گزارش شد [۲۵]. در یک بررسی دیگر، المز<sup>۴</sup> عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی را به منظور حذف کروم (VI) با غلظت ۱۴۷۰ mg/L بررسی کرد. او شرایط بهینه در راه دستیابی به بازدهی حذف ۱۰۰٪ کروم را در میزان شدت جریان الکتریکی برقرار شده ۴/۷۸، غلظت الکترولیت (NaCl) ۳۳/۶ mM و زمان فرایندی را ۷۰ دقیقه اعلام کرد [۲۶]. فاضلاب آبکاری از دیگر فاضلاب‌های دارای یون کروم (VI) است. در پژوهشی که ادهوم<sup>۵</sup> و همکاران انجام دادند، عملکرد فرایند انعقاد الکتریکی به واسطه آلومینیم به عنوان الکترود قربانی در تصفیه فاضلاب آبکاری حاوی فلزات سنگین کروم، روی و مس ارزیابی شد. تأثیر pH، چگالی جریان، و غلظت یون‌های فلزات به منظور نیل به ظرفیت بالاتر حذف، بررسی شد که نتایج حاکی از این بود که محدوده pH بین ۴ تا ۸ و افزایش چگالی جریان در محدوده ۰/۸ A/dm<sup>2</sup> تا ۴/۸ A/dm<sup>2</sup>، سرعت تصفیه را افزایش می‌دهد. آنان خاطر نشان کردند که فرایند یادشده بسیار مؤثر و نسبتاً سریع، و میزان مصرف الکتروود و الکتروسیسته آن، به ترتیب، ۱ g/L و ۳۲ Ah/L است [۱، ۲۷]. در مطالعه‌ای دیگر، محوی و همکاران قابلیت کاربرد فرایند انعقاد الکتریکی با استفاده از الکترودهای آلومینیمی را در حذف فلز سنگین کروم در محیط‌های

1. Oil & Grease
2. Deghles & Kurt
3. Sengil
4. Olmez
5. Adhoum

فرایند فراصافش افزایش یافته با بسپار<sup>۹</sup> (PEUF) یا مایسل<sup>۱۰</sup> (MEUF) (افزودن عامل سطحی یا بسپارهای قابل حل در آب) پیشنهاد می شود [۳۵]. در بررسیهایی که آروا<sup>۱۱</sup> و همکاران در زمینه حذف کروم (III) از محلول های رقیق آبی به کمک فرایند PEUF و از طریق سه بسپار محلول در آب کیتوسان، پلی اتیلن ایمین<sup>۱۲</sup> (PEI) و پکتین انجام دادند، دفع ۱۰۰٪ یون فلز در pH بالای ۷ مشاهده شد [۳۶].



شکل ۲. نمودار جریان فرایند بازیافت کروم از طریق ترسیب و انحلال [۳۷].

در فرایند RO، از یک غشاء نیمه تراوا بهره می گیرند که در آن سیال در ضمن عبور تصفیه و آلاینده ها از آن عبور نمی کنند. در روش RO گستره وسیعی از اجزای حل شده از آب حذف می شوند. در حدود ۲۰٪ از فرایندهای نمک زدایی در سطح جهان به کمک RO انجام می شود. تنها ایراد آن مصرف زیاد انرژی و گرفتگی غشا است [۳۵]. از فرایند ترکیبی RO و NF نیز به منظور تصفیه فاضلاب حاوی فلزات سنگین از فاضلاب صنعت فلزکاری بهره گرفته شده است [۳۸].

فرایند الکترودیالیز یکی دیگر از فرایندهای غشایی است که به منظور جداسازی یون ها از یک محلول و از میان غشا باردار

نسبت به سایر روش های تصفیه مقرون به صرفه است. علاوه بر این، طی فرایند جذب لجن تولید نمی شود [۳۲].

نور<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۸ در کشور بنگلادش در زمینه جذب کروم از فاضلاب دباغی به کمک جاذب تفاله چای مطالعاتی انجام دادند. آنان ۳ نمونه فاضلاب دباغی را، گردآوری شده از سه کارخانه مختلف، آزمایش کردند و به کمک تفاله چای اثر سه پارامتر میزان جاذب، زمان و pH اولیه را بررسی کردند. بنابر نتایج حاصل، حداکثر بازده حذف کروم به کمک تفاله چای ۹۵/۴۲٪ بوده است که در دوز جاذب ۱۴ g/L و pH حدود ۱۰ رخ داده است. بالاترین ظرفیت جذب کروم نیز برابر ۱۰/۶۴ mg/g بوده است [۳۳].

در مطالعه ای دیگر که جوبین<sup>۲</sup> و همکارانش در کشور هند بر روی حذف کروم سه ظرفیتی به کمک کلسیم کربنات پوشش داده شده با مگنتوزمهای باکتریایی<sup>۳</sup> انجام شد، بالاترین میزان حذف کروم سه ظرفیتی ۹۴٪ گزارش شد. در این مطالعه از فاضلاب سنتزی بهره گرفتند و اثر عواملی چون pH، زمان تماس، غلظت جاذب و غلظت اولیه آلاینده بررسی شد. بهینه مقدار pH برای حذف کروم ۸ بوده و زمان ماند مناسب نیز ۱ ساعت به دست آمد. باید گفت که مگنتوزمهای باکتریایی دارای ساختارهای زنجیره ای بسیار منظمی اند که توسط باکتریهای مگنتوتاکتیک<sup>۴</sup> سنتز می شوند [۳۴].

## ۲-۲ فرایندهای غشایی و صافش

فناوری های غشایی با بهره گیری از انواع غشاها به منظور افزایش بازده حذف فلزات سنگین، سادگی عملیات و نگرفتن فضای زیاد بسیار حائز اهمیت اند. فرایندهای غشایی به کار رفته به منظور حذف فلزات سنگین از فاضلاب شامل فراصافش<sup>۵</sup> (UF)، اسمز معکوس<sup>۶</sup> (RO)، نانوصافش<sup>۷</sup> (NF) و الکترودیالیز<sup>۸</sup> (ED) اند. در فرایند فراصافش، چون سایز حفره های غشا از یون های فلز حل شده (به شکل یون های هیدراته یا کمپلکس هایی با وزن مولکولی پایین) بیشتر است، این یون ها به سادگی از غشا عبور می کنند. از این رو،

1. Nur
2. Jobin
3. Bacterial Magnetosomes
4. Magnetotactic Bacteria
5. Ultrafiltration
6. Reverse Osmosis
7. Nanofiltration
8. Electrodialysis

9. Polymer Enhanced Ultrafiltration
10. Micellar Enhanced Ultrafiltration
11. Aroua
12. Polyethyleneimine

به شکل هیدروکسید و دفع ایمن آن. اما نتایج آزمایشگاهی، حاکی از سینتیک سریع اکسایش کروم (III) به کروم (VI) در حضور اکسندگی‌های حتی معمولی است. علی‌رغم وجود روش‌های مختلف حذف کروم از فاضلاب، فرایند تبادل یونی بسیار نویدبخش است. از فرایندهای تبادل یونی به صورت ناپیوسته و پیوسته به منظور بازیافت کروم (III) از آب به کمک رزین‌های تبادل یونی اسیدی استفاده شده است [۴۱].

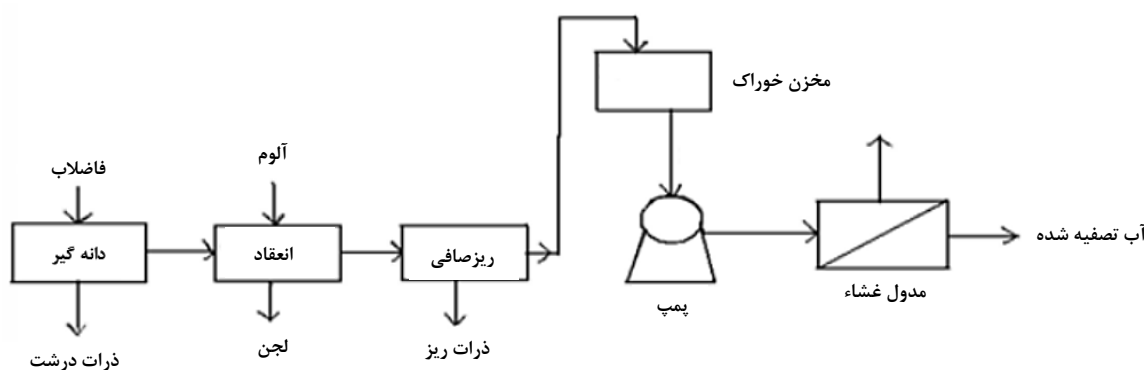
فرایند تبادل یونی به منظور بازیافت کروم (III) به صورت کمپلکس یونی از فاضلاب واحد دباغی را تیراوانتی<sup>۶</sup> و همکاران با بهره‌گیری از رزین کربوکسیلات ماکرومتخلخل الکترولیت ضعیف<sup>۷</sup> انجام دادند. به این منظور، یک سیستم پایلوت (نیمه صنعتی) با ظرفیت  $10 \text{ m}^3/\text{day}$  تمام خودکار طراحی و برای یک واحد دباغی متوسط در کشور ایتالیا به کار گرفته شد. نتایج حاکی از این بود که این فرایند نسبت به روش فیزیکی - شیمیایی تولید لجن و نیاز به مواد شیمیایی کمتر داشته و هزینه دفع لجن نیز در این روش کمتر خواهد بود [۴۲]. در یک طرح تحقیقاتی دیگر که در مقیاس پایلوت در کشور اسپانیا بر بازیافت کروم از فاضلاب دباغی صورت گرفت، فرایند اکسایش کروم (III) از نوع شش ظرفیتی به واسطه هیدروژن پراکسید در محیط قلیایی و به دنبال آن جذب در سیستم تبادل یونی و احیای مجدد به کروم (III) به کار گرفته شد. طرح کلی این فرایند را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. اغلب رزین‌های متداول تبادل یونی از شالوده پلی استایرن برخوردارند. در فرایند تبادل یونی

به محلولی دیگر به کمک نیروی محرکه اختلاف پتانسیل الکتریکی به کار می‌رود. کاربرد این فرایند بیشتر در تهیه آب آشامیدنی، تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین، بازیافت مواد با ارزش از فاضلاب‌ها و تولید نمک است. ناتارج<sup>۱</sup> و همکاران در یک واحد پایلوت (نیمه صنعتی) از طریق فرایند الکترودیالیز شامل مجموعه‌ای از غشاهای تبادلگر یون<sup>۲</sup>، حذف یون کروم (VI) را ارزیابی و تأثیر پارامترهای عملیاتی را بر توان مصرفی بررسی کردند [۳۹]. در مطالعه لامبرت<sup>۳</sup> و همکاران نیز جداسازی یون کروم (III) از یون سدیم از طریق فرایند ED با بهره‌گیری از غشا تبادلگر کاتیون اصلاح شده بررسی شد [۴۰].

در مطالعه‌ای که چادهوری<sup>۴</sup> و همکاران در زمینه تصفیه‌پذیری یک فاضلاب دباغی با مقادیر بالای TSS، COD، BOD و غلظت کروم انجام دادند، فرایند ترکیبی صافش شنی و انعقاد با ماده منعقدکننده  $\text{FeCl}_3$  بهترین بازده را در حذف پارامترهای فیزیکی - شیمیایی اصلی نشان داد [۱۷]. نتایج بررسی انجام شده از جانب تریپاتھی<sup>۵</sup> و همکاران نیز بر حذف و بازیافت کروم از فاضلاب تولید چرم (شکل (۳)) از طریق یک فرایند ترکیبی شامل انعقاد و لخته‌سازی شیمیایی، ته‌نشینی، صافش و در نهایت RO، حاکی از بازده حذف کروم ۹۸/۶۶٪ در محدوده ۷ تا  $\text{pH} = 5/6$ ، شرایط محیطی دما و فشار اعمال شده ۱۵۰ psi است [۳].

## ۲-۳ کاربرد رزین‌های تبادل یونی برای بازیافت کروم

روش متداول کنترل کروم در فاضلاب عبارت است از ترسیب آن



شکل ۳. نمودار فرایندی تصفیه فاضلاب دباغی از طریق فرایند غشایی [۳].

1. Nataraj  
6. Tiravanti

2. Ion Exchange Membrane  
7. Weak Electrolyte Macroporous Carboxylate Resin

3. Lambert

4. Chowdhury

5. Tripathi



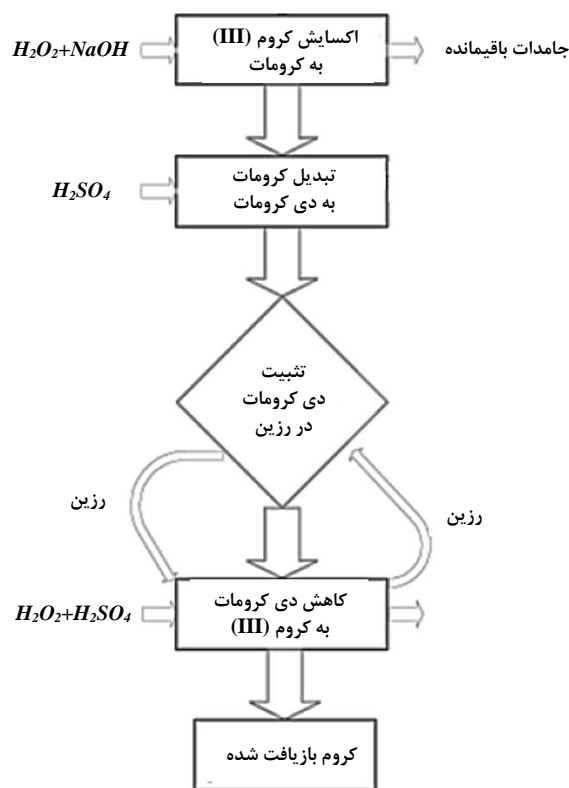
فاضلاب سنتزی بهره گرفته شد. جذب یون کروم به کمک رزین، از معادله فرندلیچ پیروی کرد و محدوده pH عملیاتی مناسب ۰/۵ تا ۳/۵ مشاهده شد. آنگاه کروم جذب شده به کمک سولفوریک اسید بازیافت شد [۴۱].

## ۲-۴ روش های زیستی

فرایندهای زیستی معمولاً برای تصفیه فاضلاب های صنعتی و به منظور کاهش محتوای بار آلی آنها به کار می روند و نسبت به اکسایش شیمیایی از مزایای اقتصادی بیشتری برخوردارند [۴۴]. البته وجود غلظت های بالای ترکیبات دباغی، مواد سخت تجزیه پذیر و نیز فلزات سنگین می توانند سبب بازدارندگی در این روش شوند. از ریزاندامگانهای متعددی اعم از پلی مورفا<sup>۲</sup>، ارتوباکتر<sup>۳</sup> و کوماموناس<sup>۴</sup>، باسیلوس<sup>۵</sup> و اگزوباکتریوم<sup>۶</sup> برای تصفیه فاضلاب های تولید چرم استفاده شده است [۴۵، ۴۶]. کشت های میکروبی متداول، به دلیل وجود نمک زیاد در این گونه فاضلاب ها قادر به حصول بازده چشمگیر تصفیه نیستند و به کشت های خاص نمک دوست نیاز است. سنتیل کومار<sup>۷</sup> و همکاران با جدا کردن گونه های میکروبی که قادر به تحمل نمک زیاد هستند<sup>۸</sup> توانستند تجزیه زیستی فاضلاب مایع حاصل از مرحله خیساندن و شستشوی پوست را با ۸۰٪ بازده حذف COD در غلظت نمک ۸ w/v انجام دهند [۴۵]. روش های بی هوازی، به واسطه وجود بعضی معایب، اعم از تولید سولفید از احیای سولفات در غیاب اکسیژن، سرعت کند هیدرولیز و عدم تشکیل لجن گرانوله، تاکنون برای تصفیه زیستی این فاضلاب ها مورد توجه نبوده اند. مانوشی<sup>۹</sup> و همکاران ۶۳ مقاله علمی چاپ شده در خلال سالهای ۱۹۷۹-۲۰۰۸ را مرور کردند که در آنها از فرایندهای بی هوازی برای تیمار فاضلاب های دباغی استفاده شده بود؛ از میان آنها ۱۲ مورد فاضلاب مورد بررسی سنتزی یا ناشی از دباغی گیاهی بودند و سایر موارد را فاضلاب های مربوط به دباغی کرومی به خود اختصاص می داد [۴۷].

از تجربیات انجام شده در خصوص تصفیه زیستی فاضلاب های دباغی در سطح ملی، می توان به پژوهشی اشاره کرد که محمد نوری و

یون های فلز داخل محلول رقیق با یون های نگه داشته شده به واسطه نیروهای الکتروستاتیکی در رزین های تبادل یونی، مبادله می شوند. مواد آلاینده می توانند از این طریق و به کمک اسیدها و یا بازها از رزین بازیابی و حتی باز مصرف شوند. این روش در جداسازی غلظت های پایین مواد سمی خطرناک از قبیل فلزات سنگین در حجم های زیاد فاضلاب مؤثر است و برای جریان های حاوی غلظت بالای یون فلز مناسب نیست. رزین های انتخابی نیز برای جداسازی یک ماده خاص معمولاً پرهزینه است و اگر در فاضلاب مواد آلی موجود باشد، در کار رزین اختلال ایجاد می شود. در این روش، در فاز احیای کروم (VI) به کروم (III) مقدار زیادی گرما نیز تولید می شود [۴۳].



شکل ۴. فرایند بازیافت کروم از فاضلاب دباغی از طریق اکسایش اولیه، تبادل یونی و کاهش [۴۳].

از یک نوع رزین اسیدی تبادلگر کاتیون، به نام Indion 790، که دارای گروه های پلی استایرن سولفون شده است، نیز در مطالعه ساهو<sup>۱</sup> و همکاران به منظور جذب یون کروم (III) موجود در

1. Sahu

2. C. Polymorpha  
3. Arthrobacter sp. 2 AC  
4. Comamonas Sp  
5. Bacillus Flexus  
6. Exiguobacterium Homiense  
7. Senthilkumar  
8. Halotolerant  
9. Mannucci

از پمپ مکش کنترل کرد. در نتیجه، در زیست‌راکتورهای غشایی می‌توان از غلظت‌های زیادتر لجن، زمان ماند هیدرولیکی<sup>۴</sup> (HRT) کوتاه‌تر و زمان ماند جامد<sup>۵</sup> (SRT) طولانی‌تر سود جست. زیست‌راکتورهای غشایی سیستم‌های انعطاف‌پذیری‌اند که ظرفیت آن‌ها به راحتی قابل افزایش است و همین مزیت سبب مقبولیت آن‌ها شده است. همچنین، زیست‌راکتورهای غشایی در بالا بردن غلظت لجن در محدوده زمانی کم بسیار توانمندند. این سیستم‌ها را می‌توان به راحتی و به صورت خودکار کنترل کرد و در نتیجه نیاز به نظارت متصدی کمتر خواهد شد. به طور کلی، مزایای بهره‌گیری از MBR را حذف مخزن ته‌نشینی و مشکلات مربوط به ته‌نشینی لجن، جداسازی زیست‌توده از فاضلاب تصفیه شده توسط غشا و در نتیجه امکان افزایش MLSS در زیست‌راکتور می‌توان عنوان کرد. پدیده گرفتگی غشا به واسطه انسداد، جذب سطحی و تشکیل لایه کیک توسط آلاینده‌ها نیز از معایب این فناوری است [۴۹، ۵۰].

## ۲-۵ روش‌های اکسایش پیشرفته<sup>۶</sup> (AOPs)

مروری بر منابع علمی حاکی از کاربرد گسترده روش‌های اکسایش پیشرفته به منظور تیمار فاضلاب‌های دبایغی است. اساس فرایند اکسایش پیشرفته، اکسایش شیمیایی توسط عوامل اکساینده قوی نظیر  $O_3$  و  $H_2O_2$  و یا کاتالیست‌هایی چون  $Fe$ ،  $Mn$  و  $TiO_2$  و در برخی موارد به همراه تابش نور فرابنفش است. این فرایندها رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کنند که خاصیت اکساینده‌گی بسیار بالایی دارند و محدوده وسیعی از ترکیبات آلی را اکسید می‌کنند [۵۰]. فرایند اکسایش پیشرفته در حذف ترکیبات سمی و غیر قابل تجزیه زیستی نظیر آروماتیک‌ها، اجزای نفتی، حشره‌کش‌ها و ترکیبات آلی فرار موجود در فاضلاب‌ها مفید است. تنها ایراد این روش هزینه‌های عملیاتی گزاف در مقایسه با سایر روش‌های دیگر، اعم از روش‌های فیزیکی-شیمیایی و زیستی است. از این رو، برای رسیدن به معدنی‌سازی<sup>۷</sup> فاضلاب، تلفیق کردن روش AOP با سایر روش‌های تصفیه‌ای مناسب است. معمولاً فرایند AOP به عنوان مرحله پیش‌تصفیه در یک سیستم تصفیه فاضلاب قرار می‌گیرد و ترکیبات واسطه در مراحل بعدی حذف می‌شوند.

همکاران در حذف زیستی کروم از این فاضلاب به‌کمک قارچ آسپرگیلوس اوریزا انجام دادند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که این گونه قارچی در غلظت‌های کروم  $120 \text{ mg/L}$  تا  $1080 \text{ mg/L}$  قادر به رشد بوده و میزان رشد توده سلولی قارچ و میزان حذف کروم از فاضلاب در شرایط بهینه ( $pH=5$ ، دمای  $30^\circ C$ ، سرعت اختلاط  $150 \text{ rpm}$  و  $0.3\%$  ماده مغذی دی‌هیدروژن فسفات آمونیم) به ترتیب، معادل  $0.45\%$  (بر مبنای وزن خشک) و  $98.8\%$  اند [۴۸].

پژوهشگران و مهندسان، زیست‌راکتورهای غشایی<sup>۱</sup> (MBRs) را به واسطه مزایایی که نسبت به فرایند لجن فعال متداول دارند، به منظور تصفیه فاضلاب دبایغی از نظر گذرانده‌اند. به تازگی تحقیقات به سمت روش‌هایی پیش‌رفته که در آن‌ها بتوان از تلفیق دو روش تصفیه زیستی و جداسازی غشایی بهره گرفت. فناوری زیست‌راکتور غشایی از روش‌های نو دستیابی به این منظور است که در دو حوزه تصفیه آب و فاضلاب می‌توان آن را به‌کار برد. این سامانه در واقع سیستم توسعه یافته فرایند لجن فعال متعارف است که پاره‌ای از مشکلات سیستم‌های لجن فعال متعارف را که معمولاً در واحد ته‌نشینی ثانویه و در هنگام جداسازی لجن از فاضلاب تصفیه شده وجود دارد، برطرف کرده است. در حوض ته‌نشینی ثانویه، سیستم لجن فعال متعارف از نیروی گرانش برای ته‌نشین کردن لجن بهره می‌گیرد و حجیم‌شدن لجن<sup>۲</sup> از جمله مشکلات معمول فرایند ته‌نشینی این فرآیند به‌شمار می‌آید. از جمله توانایی‌های برجسته زیست‌راکتورهای غشایی می‌توان رفع مشکلات مربوط به جداسازی لجن از آب را برشمرد. توانایی صافش غشا در جداسازی لجن از آب بسیار بیشتر از توانایی نیروی گرانش در ته‌نشینی و جداسازی لجن از آب است و این موضوع در جداسازی ذرات کوچک و کلونیدی از اهمیت بیشتری برخوردار است. در حوض ته‌نشینی ثانویه، فرآیندهای لجن فعال متعارف از اختلاف چگالی لجن و آب به عنوان نیروی محرکه مورد نیاز به منظور ته‌نشینی بهره گرفته می‌شود که این خصوصیت فقط به جرم لجن و ساختار آن بستگی دارد و مستقیماً نمی‌توان آن را کنترل کرد. در حالی که در زیست‌راکتورهای غشایی، نیروی محرکه فشار تراغشایی<sup>۳</sup> است که آن را می‌توان به طور مستقیم و با استفاده

4. Hydraulic Retention Time  
5. Solid Retention Time  
6. Advanced Oxidation Processes  
7. Mineralization

1. Membrane Bioreactors  
2. Sludge Bulking  
3. Transmembrane Pressure

عدم توجه لازم، آلودگی‌های گسترده‌ای از جانب این صنعت اشتغال‌زا به محیط‌زیست وارد می‌آید، لزوم رویکرد به توسعه‌ای دوستدار محیط‌زیست برای گسترش این صنعت ضروری است. فاضلاب تولیدی در صنعت دباغی، به طور کلی دارای مواد معلق و چربی زیاد، بار آلی متوسط و pH اسیدی و قلیایی است. با توجه به وجود مواد معلق بسیار زیاد در فاضلاب این صنایع، تأسیسات زدایش این دسته از مواد و دفع آن‌ها، یکی از موارد کلیدی در طراحی سیستم تصفیه مورد نیاز است. فرایندهای زیستی معمولاً به واسطه وجود ترکیبات آلی مقاوم، آلاینده‌های خاص و وجود نمک بالا در این نوع فاضلاب‌ها قادر به حصول بازده بالای تصفیه نیستند. روش اسمز معکوس، یکی از روش‌های فیزیکی است که جهت حذف کروم از فاضلاب دباغی می‌تواند مؤثر باشد. فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی شیمیایی یا الکتریکی و اکسایش پیشرفته نیز به عنوان مرحله پیش تصفیه به منظور ناپایداری ذرات معلق، مواد کلوئیدی و محلول موجود در فاضلاب، ترکیبات سمی و غیر قابل تجزیه زیستی به همراه آلاینده کروم، از گزینه‌هایی مناسب به شمار می‌آیند. این در حالی است که استفاده از روش تبادل یون به منظور بازیابی کروم از این‌گونه فاضلاب‌ها مؤثرترین روش محسوب می‌شود. اساساً جداسازی جریانهای فاضلاب در یک واحد دباغی به منظور جلوگیری از اختلاط جریان‌های آلوده با سایر جریان‌ها، روشی عملی محسوب می‌شود. در نتیجه، فرایندهای ترکیبی یک روش مطمئن، قابل انعطاف، سریع و مؤثر به منظور تصفیه فاضلاب‌های دباغی حاوی فلز کروم است که با توجه به بازدهی حذف می‌تواند در مقیاس صنعتی به کار گرفته شود. بدیهی است که معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب دباغی و باز مصرف فاضلاب‌های تصفیه شده به منظور حل مشکلات زیست‌محیطی مرتبط با این صنعت، نیازمند بررسی و تلاش بیشتر است.

### مراجع

- [1] Deghles, A., Kurt, U., "Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/ electro dialysis process", Chemical Engineering and Processing 104, 43-50, (2016).
- [2] Liu, W. H., Zhang, C. G., Gao, P. F., Liu, H., Song, Y. Q., Yang, J. F., "Advanced treatment of tannery wastewater using the combination of UASB, SBR, electrochemical oxidation and BAF". Journal of Chemical Technology and Biotechnology 92.3: 588-597, (2017).

در واقع، با اعمال روش‌های متداول نمی‌توان به کاهش COD، کلریدها، سولفات‌ها و آمونیاک به طور کامل دست یافت و بهترین گزینه، بهره‌گیری از روش‌های ترکیبی است [۷]. به دلیل وجود مقادیر زیاد برخی ترکیبات موجود در فاضلاب نظیر کروم (III) و تبدیل آن به نوع شش ظرفیتی که سمی تر هم هست، سرعت واکنش‌های اکسایش کاهش می‌یابد و در نتیجه فرایند غیر اقتصادی می‌شود [۵۰]. روش‌های اکسایش پیشرفته به انواع مختلفی، اعم از فرایندهای بر پایه فنتون<sup>۱</sup>، اکسایش نوری، فرایندهای مبتنی بر اوزن، روش‌های فوتوکاتالیستی و تصفیه الکتروشیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. اکسایش فنتون (FO) از طریق واکنش  $H_2O_2$  با یون‌های آهن ( $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ) در محلول‌های اسیدی که برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل متداول است، صورت می‌گیرد. اجزای اصلی اکسایش بر پایه فنتون شرایط واکنش‌گرها و خصوصیات واکنش اعم از pH، دما و میزان اجزای آلی و غیر آلی موجود در فاضلاب‌اند [۵۱-۵۰]. تجزیه شیمیایی به کمک نور فرابنفش فاضلاب‌های چرم‌سازی، به دلیل ساختار آلی و وجود عوامل دباغی در آن‌ها به تنهایی مناسب نیست. فرایند اوزن زنی قبل از تصفیه زیستی می‌تواند برای رسیدن به بازده بالاتر و تبدیل ترکیبات سخت تجزیه پذیر به مواد آلی قابل تجزیه مناسب باشد. البته، جزئی از COD قابل تجزیه زیستی از طریق این فرایند اکسید می‌شود و اوزن زنی نوعی رقابت با تجزیه زیستی محسوب می‌شود. فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی یکی دیگر از روش‌های اکسایش پیشرفته است که در آن از نور خورشید یا نور نزدیک به محدوده فرابنفش برای تابش استفاده می‌شود و برای عملیات صنعتی مقرون به صرفه است [۵۲].

### ۳. نتیجه گیری کلی

امروزه مدیریت فاضلاب‌های روان یکی از اهداف توسعه پایدار برای بقای منابع آبی طبیعی و حفظ سلامت انسان‌ها به شمار می‌آید. با توجه به این‌که بیشتر فاضلاب‌های روان مستقیماً از صنایع مختلف به محیط زیست وارد می‌شوند، بنابراین کنترل، مدیریت و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی خود گامی محکم و رو به جلو برای مقابله با بحران جهانی آب تلقی می‌شود. با توجه به این‌که صنعت چرم از بخش‌های مهم اقتصادی در کشور ما محسوب می‌شود، و در صورت

1. Fenton Based Processes

- [3] Tripathi, A., Dwivedi, A. K., "Studies On Recovery of Chromium from Tannery Wastewater by Reverse Osmosis", *Journal of Industrial Pollution Control* 28(1), 29-34, (2012).
- [4] Elabbas, S., Quazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., Pons, M. N., Lapique, F., Leclerc, J. P., "Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminum used for the electrode". *Journal of hazardous materials* 319, 69-77, (2016).
- [5] Lofrano, G., Meric, S., Zengin, E. G., Orhan, D., "Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review". *Science of the Total Environment* 461 265-281, (2013).
- [6] Bianca, M., Glanert, A. G., Gutterres, M., "Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse". *Process Safety and Environmental Protection* 95, 195-201, (2015).
- [7] Rameshraj, D., Suresh, S., "Treatment of Tannery Wastewater by Various Oxidation and Combined Processes", *International Journal of Environmental Research*, 5(2), 349-360, (2011).
- [۸] مهدی آبادی، م.، کاردار س.، علی پور ص.، "مطالعه و تعیین علل غلظت بالای کروم حاصل از فعالیت شهرک صنعتی چرمشهر تهران"، فصلنامه بهداشت و ایمنی کار ۶ (۱)، ۷۱-۸۰. (۱۳۹۵).
- [9] <http://www.tehranec.ir/index.aspx?fkeyid=&siteid=1&pageid=286>
- [10] Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., "Treatment of aqueous effluent of the leather industry by membrane processes: A review", *Journal of Membrane Science*, 181, 111-126, (2001).
- [11] Sundarapandiy, S., Chandrasekar, R., Ramanaiah, B., Krishnan, S., Saravanan, P., Electrochemical oxidation and reuse of tannery saline wastewater, "Journal of Hazardous Materials", 180, 197-203, (2010).
- [12] Tunay, O., Kabdasli, I., Orhon, D., Ates, E., "Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey". *Water Science and Technology*, 32, 1-9, (1995).
- [13] Song, Z., Williams, C., Edyvean, R. G. J., "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation", *Desalination*, 164, 249-259, (2004).
- [14] Lofrano, G., Belgiorno, V., Gallo, M., Raimo, A., Meric, S., Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process. *Global Nest Journal*, 8, 151-158, (2006).
- [15] Kabdasli, I., Tunay, O., Orhon, D., "Wastewater control and management in a leather tanning district", *Water Science and Technology*, 40, 261-267, (1999).
- [16] Haydar, S., Aziz, J. A., "Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1035-1040, (2009).
- [17] Chowdhury, M., Mostafa, M. G., Biswas, T. K., Saha, A. K., "Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes", *Water Resources and Industry* 3, 11-22, (2013).
- [۱۸] اسماعیلی، ع.، مصداقی نیا، ع.، رضائیان، م.، "زدایش و بازیابی کروم از فاضلاب دباغی به وسیله فرایند رسوب دهی"، هفتمین همایش ملی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، (۱۳۸۳).
- [19] Babu, R. R., Bhadrinarayana, N. S., Meera Sheriffa Begum, K. M., Anantharaman, N., "Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation". *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42 (2), 201-206, (2007).
- [20] Escobar, C., Soto-Salazar, C., Toral, I. M., "Optimization of the electrocoagulation process for the removal of copper, Lead and cadmium in the natural wastewaters and simulated wastewater". *Journal of Environmental Management*, 81, 381-91, (2006).
- [۲۱] مردان، س.، توفیقی، ه.، احمدی زاد، س.، "حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی بر اساس تجربیات کاربردی استفاده از آن در تصفیه فاضلاب شهرک های صنعتی"، سازمان صنایع کوچک و شهرکهای صنعتی ایران، (۱۳۸۷).
- [22] Bensadok, K., Benammar, S., Lapique, F., Nezzal, G., "Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes". *Journal of Hazardous Materials*, 152, 423-430, (2008).
- [23] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Jafarzadeh, N., "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Hazardous Materials*, 129, 116-22, (2006).
- [24] Mahmud, M., Rozainy, M., Abustanb, I., Baharun, N., "Electrocoagulation process by using aluminum and stainless steel electrodes to treat total chromium, color and turbidity", 5<sup>th</sup> International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM) & 2<sup>nd</sup> International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP), (2015).
- [25] Sengil, I. A., Kulac, S., Ozacar, M., "Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 940-946, (2009).
- [26] Olmez, T., "The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1371-1378, (2009).
- [27] Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J. E., "Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials*, 112 (3), 207-213, (2004).

- [28] Mahvi, A. H., "Survey of electrocoagulation process with Al electrode for Cr removal from aquatic environment", *Journal of Water and Wastewater*, 62, 28-34, (2009).
- [29] Li, H., Li, J. Z., Chi, Z. F., "Enhanced Chromium Recovery from Tannery Waste by Acid-Alkali Reaction in China", *Advanced Materials Research*, 878, 185-193, (2014).
- [30] Esmaeili, A., Mesdagh Nia, A., Vazirinejad, R., "Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process", *American Journal of Applied Sciences* 2 (10), 1471-1473, (2005).
- [31] Mirbagheri, S. A., Hosseini, S. N., "Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse", *Desalination* 171, 85-93, (2005).
- [32] Dabanovic, V., Soskic, M., Durovic, D., Mugosa, B., "Investigation of heavy metals content in selected tea brands marketed in pod-gorica, montenegro". *J Int Sci Pharm Centre Clin* 7(12):4798-4804, (2016).
- [33] Alam, N., Mia, A. S., Ahmad, F., Rahman, M., "Adsorption of chromium (Cr) from tannery wastewater using low-cost spent tea leaves adsorbent". *Applied Water Science* 129 (8), (2018).
- [34] Jacob, J., Varalakshmi, R., Gargi, S., Jayasri, M. A., Suthindhiran, K., "Removal of Cr (III) and Ni (II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes" *J Clean Water*, (1), (2018).
- [35] Fu, F., Wang, Q., "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*", 92, 407-418, (2011).
- [36] Aroua, M. K., Zuki, F. M., Sulaiman, N. M., "Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 752-758, (2007).
- [37] Naturgerechte Technologien, Bau- und Wirtschaftsberatung-Frankfurt, GE, TBW, "Treatment of tannery wastewater", (InfoGate), (2002).
- [38] Liu, F. N., Zhang, G. L., Meng, Q., Zhang, H. Z., "Performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in metal effluent treatment", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 441-445, (2008b).
- [39] Nataraj, S. K., Hosamani, K. M., Aminabhavi, T. M., "Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal", *Desalination*, 217, 181-190, (2007).
- [40] Lambert, J., Avila-Rodriguez, M., Durand, G., Rakib, M., "Separation of sodium ions from trivalent chromium by electrodialysis using monovalent cation selective membranes". *Journal of Membrane Science*, 280, 219-225, (2006).
- [41] Sahu, S. K., Meshram, P., Pandey B. D., Kumar, V., Mankhand, T. R., "Removal of chromium(III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment", *Hydrometallurgy*, 99, 170-174, (2009).
- [42] Tiravanti, G. Petruzzelli, D., Passino, R., "Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery", *Water Science and Technology*, 36(2-3), 197-20, (1997).
- [43] Cot, J., Marsal, A., Manich, A., Celma, P., Fernandez, F., "Alternative Process to recover tannery chrome (III)-effluents" IULTCS II. Eurocongress, Istanbul, International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 33, (2006).
- [44] Dogruel, S., Genceli, E. A., Babuna, F. G., Orhon, D., "An investigation on the optimal location of ozonation within biological treatment for a tannery wastewater", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1877-1885, (2006).
- [45] Senthilkumar, S., Surianarayanan, M., Sudharshan, S., Susheela, R., "Biological treatment of tannery wastewater by using salt-tolerant bacterial strains", *Microbial Cell Factories*, 7(1), 15-21, (2008).
- [46] Song, Z., Burns, R. G., "Depolymerisation and biodegradation of a synthetic tanning agent by activated sludges, the bacteria *Arthrobacter globiformis* and *Comamonas* 31 estosterone, and the fungus *Cunninghamella polymorpha*", *Biodegradation*, 16, 305-318, (2005).
- [47] Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., Lubello, C., "Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: a review", *Desalination*, 264, 1-8, (2010).

[۴۸] محمد نوری، س.، ناصری، س.، مظاهری اسدی، م.، "حذف بیولوژیکی کروم از فاضلاب دباغی با استفاده از توده زنده آسپرژیلوس اوریزا"، پنجمین همایش ملی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران، (۱۳۸۱).

- [49] Judd, S., *The MBR Book: "Principles and Application of Membrane Bioreactor in the Water and Wastewater Treatment"*, chapter 1, Oxford, Elsevier, (2006).
- [50] Meriç, S., De Nicola, E., Iaccarino, M., Gallo, M., Di Gennaro, A., Morrone, G., Warnau, M., Belgiorno, V., Pagano, G., "Toxicity of leather tanning wastewater effluents in sea urchin early development and in marine microalgae", *Chemosphere*, 61, 208-217, (2005).
- [51] De Laat, J., Le Truong, G., Legube, B., "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Chemosphere*, 55, 715-23, (2004).
- [52] Gogate, P. R., Pandit, A. B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, 8, 501-51, (2003).