

تولید سالامبور گوسفندی با استفاده از پساب واحد مرآکس پالایشگاه نفت

جمشید بهین^{۱*}، اکبر شریفی^۱

۱. پژوهشکده تحقیقات پیشرفته مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

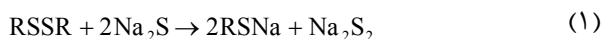
مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۱۸ تیر ۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۶ آذر ۹۵ پذیرش نهایی: ۲۸ آذر ۹۵	در این پژوهش از پساب واحد مرآکس پالایشگاه نفت کرمانشاه، به عنوان مایع جایگزین در فرآیند موبری پوست گوسفند استفاده گردید. با افزودن مواد شیمیایی به پساب، ترکیب موردنیاز جهت دوغاب موبر تهیه شد. طراحی آزمایش با نرم افزار دیزاین-اکسپرت انجام و اثر عوامل تأثیرگذار شامل مقدار سولفید سدیم (۰/۲-۰/۲)، کربنات کلسیم (۴-۶٪)، دما (۲۵-۴۵°C) و زمان (۳۰-۹۰ دقیقه) در سه سطح بر روی بازده موبری بررسی شد. به کارگیری پساب، بیشترین بازده (۹۹٪) را در بالاترین سطح متغیرهای مورد آزمایش در مقایسه با بازده (۶۳٪) در شرایط آزمایشگاهی مشابه و به هنگام استفاده از آب خام فراهم آورد. خصوصیات کیفی سالامبور حاصل هنگام استفاده از پساب مشابه باحالت طبیعی (بدون پساب) بود. افزودن کربنات کلسیم، به دلیل بالا بودن قلیائیت پساب، تأثیر قابل توجهی بر روی بازده نداشت و استفاده از پساب (با توجه به دارا بودن هیدروکسید سدیم)، افزایش بازده و کاهش قابل توجه مصرف کربنات کلسیم و نیز سولفید سدیم را به همراه داشت. به کارگیری پساب مرآکس در صنایع تولید سالامبور، کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی واحدهای پالایشگاهی و نیز کاهش مخارج ناشی از مصرف مواد شیمیایی و آب خام و به طبع آلودگی در صنایع چرم‌سازی را به همراه دارد.
کلمات کلیدی: پالایشگاه نفت پساب واحد مرآکس دباغی پوست موبری محیط‌زیست	
* عهده‌دار مکاتبات Behin@razi.ac.ir	حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه



شکل (۱) مراحل مختلف دباغی پوست و خط تولید چرم

موبری با توجه به نوع پوست به روش‌های مختلفی مانند تعریق، آنزیمی، سوزاندن و شیمیایی صورت می‌گیرد. در کارخانه‌های سالامبورسازی، روش شیمیایی از نظر سرعت و صرفه اقتصادی ترجیح داده می‌شود. در این روش، مواد شیمیایی به صورت محلول خمیری به کار گرفته می‌شوند. در اثر نفوذ ماده سست کننده کراتین به درون ساختار پوست، پیاز مو از بین رفته و پشم از سطح پوست جدا می‌شود. سالامبور حاصل، از کیفیت مناسب و ارزش اقتصادی بالایی برخوردار بوده و حذف مو نیز از پوست به صورت سالم انجام و پشم حاصل از فرآیند ارزشمند و قابل استفاده است. در این روش ساختار ریشه مو (فولیکول) از طریق شکستن پیوند S-S کراتین نرم (آلفاکراتین) در محلول قلیایی و طبق واکنش هیدرولیز زیر تخریب می‌شود [۱۱]:



مواد شیمیایی به کاررفته تأثیر چندانی بر ساقه و بخش فوقانی مو نداشته و پشم حاصل با کیفیت مرغوب برای استفاده در صنایع نخ‌ریسی جمع‌آوری می‌شود. مصرف بیش‌ازحد سولفید سدیم (بیش از ۰/۶٪ کلژن پوست را تخریب و خواص فیزیکی آن را تضعیف می‌کند [۲،۹].

چرم‌سازی از جمله صنایع قدیمی است که علی‌رغم تولید طیف گسترده‌ای از محصولات با ارزش افزوده بالا، به دلیل تولید پساب قلیایی گوگرددار در واحد دباغی، در زمره صنایع مخرب و آلوده کننده زیست محیطی قرار گرفته است. دباغی یک فرآیند فیزیکی-شیمیایی است (شکل ۱) که در آن پوست فسادپذیر (کلژن) با مواد شیمیایی و یا گیاهی به پوست مقاوم (چرم) تبدیل می‌گردد [۴-۱]. فرآیند تر بخشی از دباغی بوده و شامل مراحل است [۵] که در ادامه ذکر می‌گردند.

مرحله خیساندن که برای حذف خاک، خونابه، پروتئین-های محلول و مواد نگه‌دارنده به کار می‌رود [۶]. پوست در محلولی از آب خام (۲۰۰٪ وزنی)، نمک (۰/۵٪) و شوینده (۲-۱٪) قرار گرفته و به مدت حداقل ۵ ساعت (بسته به نوع پوست) در دمای °C ۲۵ هم زده می‌شود [۷،۸]. در مرحله موبری پیوند بین پوست و فولیکول مو تضعیف و شکسته می‌شود. دوغابی (لاتروم) متشکل از محلول کربنات کلسیم (CaCO₃) یا اصطلاحاً آهک (۱۰٪)، سولفید سدیم (Na₂S) با خلوص ۶۰٪ (۲٪) و آب خام (۱۰٪) آماده شده و به قسمت گوشتی پوست مالیده می‌شود. پس از حداقل ۰/۵ ساعت، مو از پوست به صورت مکانیکی جدا می‌گردد [۹،۱۰]. در مرحله آهک زنی ریشه‌های باقیمانده مو و پروتئین‌های زائد به طور کامل حذف می‌شوند. پوست در مدت ۳ الی ۴ روز در محلول آب‌آهک (۴٪) و سولفید سدیم (۱٪) با pH حدود ۱۳ متورم و شبکه الیاف کلژن باز و پروتئین‌های غیر ساختاری حذف شده [۲،۶] و سپس با آب ولرم شستشو داده می‌شود [۱].

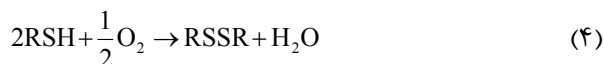
چربی اضافی روی پوست، گوشت و سایر ضایعات در مرحله لش‌گیری با ماشین غلتکی مخصوص جدا و گوگرد نفوذ کرده به داخل پوست (از مراحل قبل) در مرحله گوگردزایی با شستشو با آب سرد و تنظیم pH حذف می‌گردد. وجود گوگرد باعث سختی و تغییر رنگ چرم نهایی می‌شود [۱۱].

در مرحله آنزیم دهی پروتئین‌های غیر کلژنی، اپیدرم مو و لکه‌های چربی فولیکول‌های باقیمانده در منافذ پوستی با آنزیم (پروتئاز، لیپاز و آمیلاز) در شرایط pH و دمای کنترل-شده حذف می‌گردند [۱۲،۱۳]. در مرحله اسیدی کردن، پوست در محلول اسیدسولفوریک یا اسید فرمیک در pH بین ۴-۲/۷ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شده که با توقف رشد باکتری‌ها و کپک‌ها و کنترل تورم آن، سالامبور حاصل را جهت مراحل نهایی چرم‌سازی آماده می‌کنند [۱].

اکسیداسیون مرکاپتان‌ها استفاده می‌شود. در مرحله احیاء محلول هیدروکسید سدیم (کاستیک) خروجی از استخراج-کننده، اکسید و مرکاپتان‌های استخراج‌شده به دی‌سولفیدهای آلی غیر محلول در آب تبدیل می‌شوند:



دی‌سولفیدها با دکانته‌شدن از محلول آبی کاستیک (فاز سبک) جدا می‌گردند. بنابراین واکنش کلی فرایند مراکس با در نظر گرفتن مراحل استخراج و احیاء به‌صورت زیر خواهد شد:



جریان‌های تخلیه‌شده از بخش‌های مختلف این واحد پالایشگاهی حاوی هیدروکسید سدیم و ترکیبات گوگردی بوده که به پساب واحد مراکس مشهور و یکی از علل بوی نامطبوع پالایشگاه‌ها است. این واحد به دلیل داشتن ترکیبات گوگرددار، یکی از آلوده‌ترین واحدهای صنعتی بشمار می‌آید.

پساب واحد مراکس پالایشگاه‌های نفت باعث تولید آلودگی‌های زیست‌محیطی در منابع آبی و نیز بوی نامطبوع ناشی از ترکیبات گوگرد می‌شود. نظر به اینکه مسئله مدیریت پساب‌های تولیدی یکی از معضلات هر واحد صنعتی است، اعمال مدیریت صحیح برای یافتن روش‌های مناسب نگهداشت، دفع و بازیافت پساب واحدهای صنعتی از اهمیت بسزایی برخوردار است. ترکیب درصد مواد شیمیایی موردنیاز در دوغاب موبری در صنعت دباغی بسیار نزدیک به ترکیب درصد پساب خروجی واحد مراکس است، بنا بر اهمیت این مسئله، در این پژوهش به امکان بررسی استفاده از پساب واحد مراکس پالایشگاه نفت به‌عنوان جایگزین محلول موبری در دباغی پوست باهدف بهبود وضعیت زیست‌محیطی کنونی ناشی از آلودگی پالایشگاه و نیز کاهش هزینه دباغی با کاهش مصرف آب خام موردنیاز و نیز مواد شیمیایی پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

پساب واحد مراکس به مقدار موردنیاز از بخش تحقیق و توسعه پالایشگاه نفت کرمانشاه تهیه و در ظرف در بسته جهت انجام آزمایش‌های مربوطه ذخیره گردید. از سولفید سدیم (شرکت آذر شیمی) و کربنات کلسیم (شرکت مرک آلمان) برای تنظیم ترکیب شیمیایی محلول دوغابی لاتروم استفاده شد. از روش سطح پاسخ برای تعیین شرایط عملیاتی بهینه و بررسی برهم‌کنش بین متغیرها (در سه سطح) استفاده شد. اساس این روش از مجموعه‌ای از برازش داده‌های آزمایشگاهی

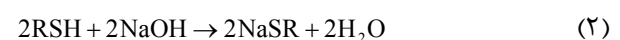
تاکنون مطالعات متعددی در زمینه تأثیر مواد شیمیایی در فرایند موبری پوست باهدف کاهش آلودگی در پساب خروجی دباغی‌ها و جلوگیری از اتلاف مواد انجام شده است. والیکا و همکاران [۷] اثر آنزیم‌های مختلف در فرایند بدون آهک و جیان و همکاران [۱۵] کاربرد امواج فراصوت را در فرایند موبری آنزیمی بررسی نمودند. ناظر و همکاران [۱۶] و گوترس و همکاران [۵] در مطالعات خود به‌منظور به حداقل رساندن آب مصرفی در دباغی، امکان استفاده مجدد آب در بعضی مراحل مختلف فرایند تولید را بررسی کردند. استفاده مجدد از آب جمع‌آوری‌شده، منجر به کاهش آب خام مصرفی موردنیاز (۲۷٪) در مراحل فرایند تر و نیز کاهش آلودگی پساب خروجی گردید.

انصاری رنانی [۳،۴] اثر مواد موبری بر روی پشم و فولیکول‌های پوست گوسفندی را به دو روش سولفید سدیم (روش رایج در کشور) و هیدروکسید سدیم (روش جداسازی سریع در کشورهای استرالیا و زلاندنو) موردبررسی قرار داد. از سه سطح سولفید سدیم (۵، ۱۰ و ۱۵٪) و سه سطح هیدروکسید سدیم (۱، ۳ و ۵٪) و از آهک نیز به‌عنوان ماده تغلیظ‌کننده استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی اثر معنی‌داری در مدت‌زمان مشخص برای موبری نشان داد و بیشترین و کمترین میانگین زمان موبری نیز گزارش شد. نتایج مطالعات بافت‌شناسی نشان داد که آسیب پوست موبری شده با هیدروکسید سدیم به‌مراتب کمتر از پوست موبری شده با سولفید سدیم است.

۱-۱- فرایند مراکس

یک فرایند مشهور کاتالیزوری پربازده و اقتصادی به‌منظور جداسازی و حذف مرکاپتان‌ها از محصولات نفتی مانند دیزل، بنزین، نفت سفید و سوخت جت است و در سال ۱۹۵۸ توسط شرکت UOP توسعه یافت. مراکس کوتاه شده دو واژه مرکاپتان و اکسیداسیون است، زیرا این روش یک واکنش اکسایشی برای تبدیل مرکاپتان‌ها در شرایط قلیایی به مواد بی‌ضرر دی‌سولفید است. در اکثر پالایشگاه‌ها از روش شیرین‌سازی مایع-مایع برای انجام واکنش مراکس استفاده می‌شود [۱۷].

در مرحله استخراج واکنش انجام شده در استخراج‌کننده به‌صورت زیر است:



که در آن R گروه آلی مانند متیل، اتیل، پروپیل و غیره است. معمولاً، از کاتالیزور همگن (مشتقات فتالوسیانین) جهت

جدول (۱) محدوده و سطوح متغیرهای مورد آزمایش

سطح و محدوده			واحد	متغیر مستقل
+۱	۰	-۱		
۲	۱/۱	۰/۲	%	سولفید سدیم
۶	۵	۴	%	کربنات کلسیم
۴۵	۳۵	۲۵	°C	دما
۹۰	۶۰	۳۰	دقیقه	زمان



شکل (۲) موبری به روش دستی در چرم‌سازی همدان

که در آن W_i وزن اولیه پوست قبل از موبری، W_f وزن نهایی پوست کاملاً موبری شده و W وزن پوست نسبتاً موبری شده در هر آزمایش موبری می‌باشند. در طراحی آزمایش، بازده موبری به‌عنوان تنها خروجی (پاسخ) در نظر گرفته شد. با توجه به خطای موجود در تعیین بازده (حدود $\pm 3\%$ درصد)، هر آزمایش دو بار تکرار و میانگین بازده گزارش شد. بر اساس چهار متغیر ورودی و هر یک با سه سطح، در نرم‌افزار تعداد ۲۹ آزمایش پیشنهاد و نتایج آن ثبت گردید. برای تحلیل ارتباط بین متغیر پاسخ و متغیرهای ورودی مدل چندجمله‌ای درجه دوم انتخاب شد.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

مشخصات پساب مورد استفاده شامل درصد وزنی ترکیبات موجود در آن در جدول ۲ ارائه شده است. اگرچه مقدار سولفید سدیم موجود در پساب (۰/۲ درصد) کمتر از حداقل مورد نیاز برای موبری بود، اما قلیائیت آن در حد مناسب موبری قرار داشت. هیدروکسید سدیم موجود در پساب نیز از جمله ترکیباتی است که در حوزه اقیانوسیه برای موبری استفاده می‌شود. پساب همچنین حاوی مقدار اندکی کاتالیزور مورد استفاده در فرایند مرآکس (فتالوسیانین و مشتقات آن) بود. این کاتالیزور واکنش تبدیل مرکاپتان به مرکاپتید سدیم را در مرحله استخراج تسهیل می‌کند. حضور این ماده در پساب نقش مثبتی در فرایند موبری پوست داشت، به‌گونه‌ای که باعث پیشرفت بیشتر واکنش هدف (به عبارتی

با معادلات ریاضی و نیز تحلیل آماری نتایج تشکیل شده است و به عنوان یک ابزار توانمند مهندسی می‌تواند در مطالعه فرایندهای شیمیایی با حداقل تعداد آزمایش به کار گرفته شود. آزمایش‌ها به صورت کامپوزیت مرکزی طراحی و چهار متغیر مستقل شامل درصد وزنی سولفید سدیم، کربنات کلسیم، دما و زمان موبری با تعیین میزان کمینه و بیشینه برای هر متغیر به عنوان داده‌های ورودی در نرم افزار تعریف گردید. طراحی آزمایش‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design-Expert (نسخه ۷) صورت گرفت. محدوده و سطح متغیرهای مستقل در جدول ۱ ارائه شده‌اند

در این تحقیق از پوست گوسفندهای بالغ بومی استان کرمانشاه جهت انجام آزمایش موبری استفاده گردید. کلیه مراحل ضروری پیش از موبری پوست شامل شستشو، لشرزنی، آهک زنی و نیز مرحله موبری در کارخانه چرم همدان (واقع در شهرک چرم همدان) انجام گرفت. قطعات مناسب پوست انتخاب، خشک و در ابعاد یکسان (۲۰×۲۰ سانتی‌متر) برش خورده و پیش از انجام آزمایش به دقت توزین شدند. در هر آزمون یک جلد پوست به وزن تقریبی ۵۰۰ گرم مورد استفاده قرار گرفت.

به‌منظور تهیه محلول لاتروم، ابتدا ۵۰۰ میلی‌لیتر از پساب واحد مرآکس پالایشگاه (به عبارتی ۱ میلی‌لیتر محلول لاتروم به ازای هر گرم پوست) را با گذر از کاغذ صافی صاف نموده، سپس با افزودن مقدار مناسبی از سولفید سدیم و کربنات کلسیم به پساب و هم زدن آن، خمیری با ترکیب درصد مورد نیاز تهیه گردید. لاتروم به‌دست‌آمده با استفاده از یک قلم‌مو بر روی سطح داخلی پوست (لش) با دقت و بی‌آنکه پشم را آغشته کند مالیده شد. لازم به ذکر است که در کارخانه‌های دباغی به دلیل استفاده از غلتک اسفنجی برای لاتروم‌زنی، مقدار قابل توجهی از مواد شیمیایی بر روی پشم ریخته شده که این عمل باعث صدمه زدن به الیاف می‌شود. در زمان‌های مختلف با استفاده از روش دستی معمول در صنعت (شکل ۲)، موهای کنده‌شده از پوست جدا گردید. بعد از هر آزمایش موبری، قطعات پوست شسته و در آن خشک و سپس با ترازوی با دقت ۰/۰۰۱ گرم توزین شدند. از روش وزنی جهت تعیین بازده موبری استفاده شد. در این روش میزان بازده موبری (η) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\eta(\%) = \frac{W_i - W}{W_i - W_f} \quad (5)$$

تولید سالامبور گوسفندی با استفاده از پساب واحد مراکس پالایشگاه نفت

جدول (۲) مشخصات پساب واحد مراکس پالایشگاه نفت کرمانشاه (گرفته شده از بخش تحقیق و توسعه)

درصد وزنی	ترکیب شیمیایی	ماده
۲	NaOH	هیدروکسید سدیم
۰٫۲	Na ₂ S	سولفید سدیم
۰٫۳	S ²⁻	سولفید کل
۰٫۳	C ₆ H ₅ OH	فنل
۰٫۲	Oil	روغن
۰٫۰۵	NH ₃	آمونیاک
۰٫۰۱	Cu, Pb, Cd	فلزات سنگین
۱٫۵	C ₃₂ H ₁₈ N ₈	فتالوسیانین
۱۳٫۴	pH	قلیائیت

افزایش سرعت واکنش شکستن پیوند S-S کراتین نرم در محلول قلیایی) شد.

در آزمایش با بیش از سه متغیر مستقل، مدل «باکس-بنکن» به لحاظ دقت بالا و تحلیل مناسب برهم کنش-ها و چندجمله‌ای درجه ۲ انتخابی مناسب است. با توجه به تعداد ۲۹ آزمایش و حداقل نمودن خطای کاربری و محیطی، آزمایش مربوط به نقطه مرکزی ۵ مرتبه تکرار گردید. مقادیر اندازه‌گیری شده بازده موبری مطابق رابطه (۵) تعیین و به عنوان خروجی مدل برای هر آزمایش لحاظ گردید (جدول ۳). برای جلوگیری از افزایش خطا در آزمایش‌های پایانی اولویت آزمایش‌های مطابق «مرتب‌ه اجرا» در نظر گرفته شد.

جدول (۳) طراحی کامپوزیت مرکزی برای چهار متغیر تحت آزمایش برحسب واحدهای کد نشده

شماره آزمایش	سولفید سدیم (%)		دما (°C)	کربنات کلسیم (%)	بازده موبری (%)	
	A - Na ₂ S	B - CaCO ₃			C - T	D - t
۱	۱٫۱	۶	۳۵	۳۰	۴۲	۴۲٫۶۶
۲	۰٫۲	۵	۳۵	۹۰	۴۶	۴۶٫۶۲
۳	۲	۴	۳۵	۶۰	۸۱	۸۰٫۲۲
۴	۱٫۱	۵	۳۵	۶۰	۵۴	۵۴٫۰۰
۵	۰٫۲	۴	۳۵	۶۰	۳۴	۳۴٫۰۴
۶	۱٫۱	۶	۲۵	۶۰	۵۰	۵۰٫۹۵
۷	۲	۵	۳۵	۹۰	۹۶	۹۷٫۷۹
۸	۰٫۲	۵	۴۵	۶۰	۳۹	۳۹٫۳۳
۹	۱٫۱	۵	۴۵	۳۰	۴۵	۴۵٫۲۱
۱۰	۱٫۱	۴	۳۵	۳۰	۳۹	۳۹٫۳۳
۱۱	۱٫۱	۵	۳۵	۶۰	۵۲	۵۴٫۰۰
۱۲	۱٫۱	۵	۳۵	۶۰	۵۵	۵۴٫۰۰
۱۳	۰٫۲	۵	۲۵	۶۰	۳۱	۳۱٫۰۰
۱۴	۲	۵	۳۵	۳۰	۶۵	۶۵٫۱۲
۱۵	۱٫۱	۴	۳۵	۹۰	۶۹	۶۸٫۳۳
۱۶	۰٫۲	۵	۳۵	۳۰	۲۵	۲۳٫۹۵
۱۷	۱٫۱	۵	۳۵	۶۰	۵۶	۵۴٫۰۰
۱۸	۱٫۱	۶	۴۵	۶۰	۶۱	۶۰٫۷۹
۱۹	۲	۶	۳۵	۶۰	۸۳	۸۲٫۲۱
۲۰	۱٫۱	۴	۴۵	۶۰	۵۹	۵۸٫۷۹
۲۱	۱٫۱	۵	۴۵	۹۰	۷۵	۷۴٫۸۷
۲۲	۱٫۱	۶	۳۵	۹۰	۷۰	۶۹٫۳۳
۲۳	۰٫۲	۶	۳۵	۶۰	۳۶	۳۶٫۰۴
۲۴	۲	۵	۴۵	۶۰	۸۷	۸۷٫۰۰
۲۵	۲	۵	۲۵	۶۰	۷۶	۷۵٫۶۶
۲۶	۱٫۱	۴	۲۵	۶۰	۴۸	۴۸٫۹۵
۲۷	۱٫۱	۵	۳۵	۶۰	۵۳	۵۴٫۰۰
۲۸	۱٫۱	۵	۲۵	۳۰	۳۸	۳۸٫۳۷
۲۹	۱٫۱	۵	۲۵	۹۰	۶۴	۶۳٫۰۴

جدول (۴) نتایج تحلیل واریانس (ANOVA) آزمایش‌های موبری شامل جملات بی تأثیر

متغیر	مجموع مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	مقدار F	مقدار p
مدل	۹۱۱۶,۸۹	۱۴	۶۵۱,۲۱	۴۲۹,۰۳	<۰,۰۰۰۱
سولفید سدیم (A)	۶۳۹۴,۰۸	۱	۶۳۹۴,۰۸	۴۲۱۲,۵۷	<۰,۰۰۰۱
کربنات کلسیم (B)	۱۲	۱	۱۲	۷,۹۱	۰,۰۱۳۹
دما (C)	۲۹۰,۰۸	۱	۲۹۰,۰۸	۱۹۱,۱۱	<۰,۰۰۰۱
زمان (D)	۲۲۹۶,۳۳	۱	۲۲۹۶,۳۳	۱۵۱۲,۸۸	<۰,۰۰۰۱
A.B	۰	۱	۰	۰	۱
A.C	۲,۲۵	۱	۲,۲۵	۱,۴۸	۰,۲۴۳۵
A.D	۲۵	۱	۲۵	۱۶,۴۷	۰,۰۰۱۲
B.C	۰	۱	۰	۰	۱
B.D	۱	۱	۱	۰,۶۶	۰,۴۳۰۶
C.D	۴	۱	۴	۲,۶۴	۰,۱۲۶۸
A ²	۹۱,۲۲	۱	۹۱,۲۲	۶۰,۱۰	<۰,۰۰۰۱
B ²	۰,۹۱	۱	۰,۹۱	۰,۶۰	۰,۴۵۱۱
C ²	۱,۶۲	۱	۱,۶۲	۱,۰۷	۰,۳۱۸۸
D ²	۲,۵۳	۱	۲,۵۳	۱,۶۷	۰,۲۱۷۳
باقیمانده	۲۱,۲۵	۱۴	۱,۵۲		
فقدان برازش	۱۱,۲۵	۱۰	۱,۱۳	۰,۴۵	۰,۸۶۰۶
خطای خالص	۱۰	۴	۲,۵		
همبستگی کل	۹۱۳۸,۱۴	۲۸			

$$\eta(\%) = -۱۰,۸۳۳ + ۶,۹۹[\text{Na}_2\text{S}] + ۰,۱۵[\text{T}] + ۰,۲۴[t] + ۰,۰۹[\text{Na}_2\text{S}].[t] + ۴,۶۳[\text{Na}_2\text{S}]^2 \quad (۶)$$

و برحسب متغیرهای تأثیرگذار به صورت کد شده:

$$\eta(\%) = ۵۱ + ۲۳,۰۸A + ۴,۹۲C + ۱۳,۸۳D + ۲,۵۵A.D + ۳,۷۵A^2 \quad (۷)$$

است. ضرایب مثبت نشان‌دهنده تأثیر مثبت و ضرایب منفی نشان‌دهنده تأثیر منفی در بازده می‌باشند. تغییرات خروجی برحسب متغیر A به صورت توان دوم و برای سایر متغیرها به صورت خطی و متغیرهای A و D نیز بر روی یکدیگر برهم‌کنش دارند. اثرات درجه اول A, C, D و یک اثر برهم‌کنشی AD و یک اثر درجه دوم A² مثبت و تأثیر معنی-دار بر روی بازده موبری دارند. بزرگی قدر مطلق ضرایب نشانگر اهمیت هر متغیر خطی و مستقل ورودی در بازده است. نتایج پیش‌بینی مدل با داده‌های آزمایشگاهی از تطبیق رضایت‌بخشی برخوردار است. بنا بر یافته‌های این مدل تأثیر متغیرهای ورودی به ترتیب اهمیت عبارت‌اند از:

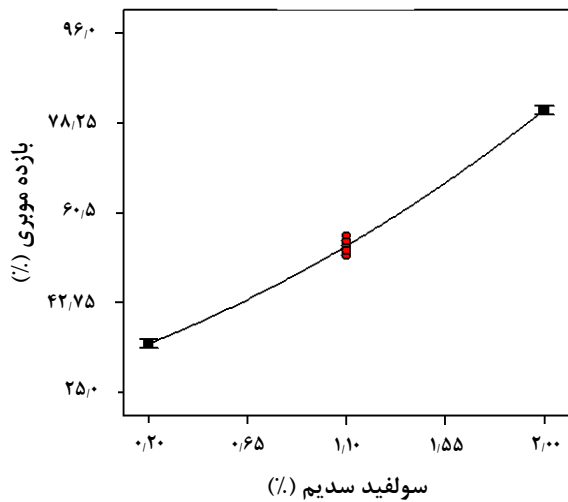
درصد کربنات کلسیم > دما > زمان > درصد سولفید سدیم

شکل ۳ منحنی نرمال باقیمانده‌ها را نشان می‌دهد. محور افقی احتمال خطا و محور عمودی احتمال نرمال بودن است. با توجه به این شکل می‌توان نتیجه گرفت که پیش‌بینی داده-های آزمایشگاهی با مدل درجه دوم پیشنهادی برای بازده

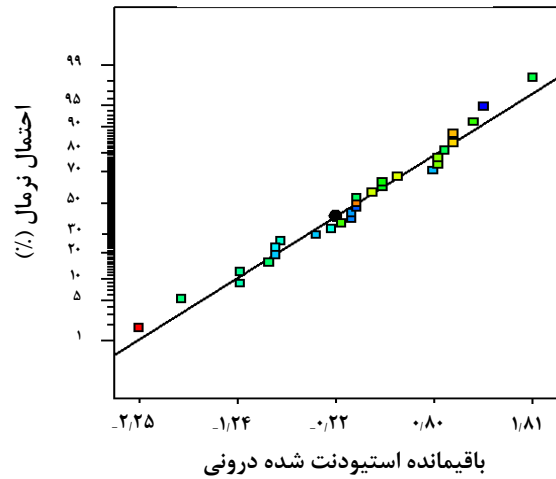
تحلیل واریانس به منظور توصیف اثرات متغیرهای تحت بررسی در آزمایش‌های انجام شده، مطابق جدول (۴) انجام پذیرفت. در این تحلیل از آزمون‌های آماری و مقادیر F و p جهت تشخیص متغیرهای مؤثر و غیر مؤثر در فرایند موبری استفاده شده است. مقادیر p نشانگر اثر متغیرهای مورد آزمایش و کمتر بودن آن ($p \leq ۰,۰۵$) به معنای تأثیرگذاری بیشتر آن متغیر است. در مورد مقادیر F، متغیر با مقدار F نزدیک به ۱ بی‌اثر و هرچه این مقدار بزرگ‌تر باشد (بیش از ۵) تأثیرگذارتر است. با توجه به نتایج جدول فوق، غیر از جملات خطی (درصدهای مواد شیمیایی، دما و زمان)، برهم-کنش سولفید سدیم و زمان (AD) و جمله درجه دوم مربوط به درصد سولفید سدیم (A²) متغیرهای دیگر بی‌تأثیر یا کم تأثیر هستند و می‌توان آن‌ها را از معادله نهایی مربوط به پاسخ حذف نمود. همچنین مقدار p در گزینه فقدان برازش بزرگ و نشان‌دهنده برازش مناسب صورت گرفته است. مدل ارائه‌شده معنی‌دار و متغیرهای مستقل انتخابی مناسب در نظر گرفته شده‌اند. مقدار ضریب رگرسیون R² در نتیجه آزمایش‌ها معادل ۰,۹۹۷۶ به دست آمد که نشان‌دهنده برازش خوب مدل بر داده‌های آزمایشگاهی است.

رابطه بازده موبری (η) بر اساس متغیرهای تأثیرگذار به صورت کد نشده (واقعی) عبارت است از:

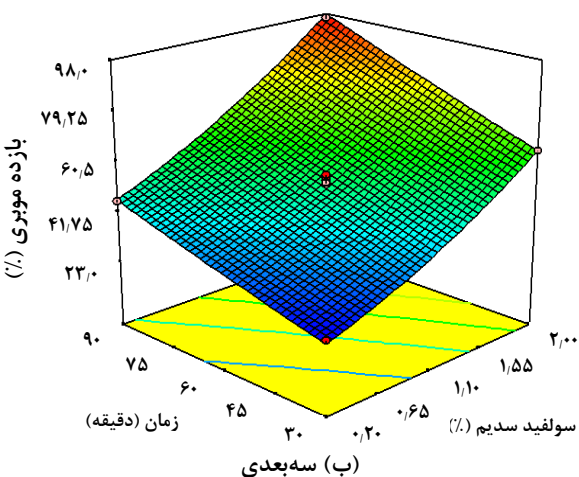
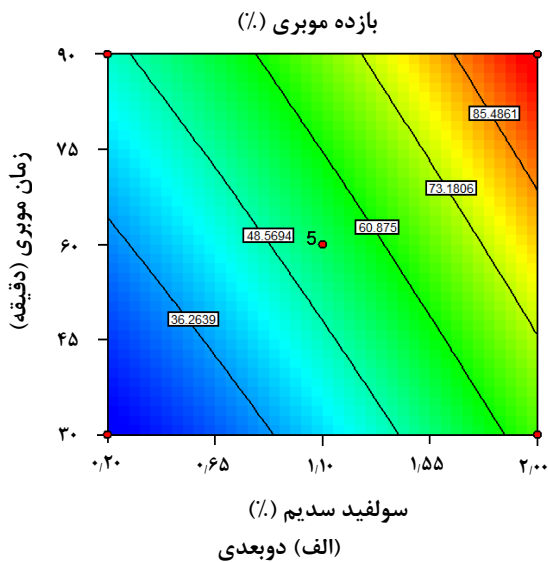
تولید سالامبور گوسفندی با استفاده از پساب واحد مراکس پالایشگاه نفت



شکل (۴) ارتباط افزایش درصد یون سولفید و تأثیر آن بر بازده موبری (آهک: ۵٪، دما: ۳۵°C و زمان: ۶۰ دقیقه)



شکل (۳) منحنی توزیع نرمال باقیمانده‌ها

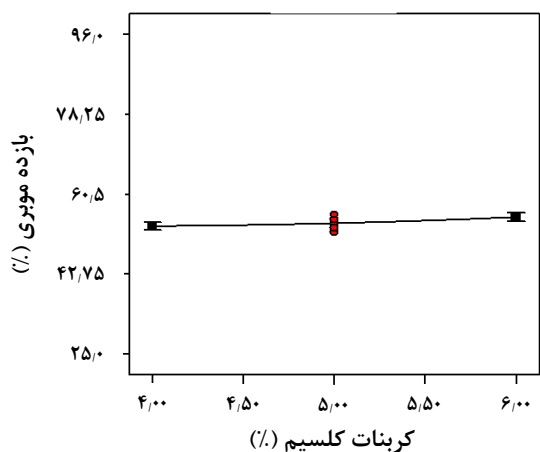


شکل (۵) ارتباط افزایش درصد یون سولفید و زمان بر بازده موبری

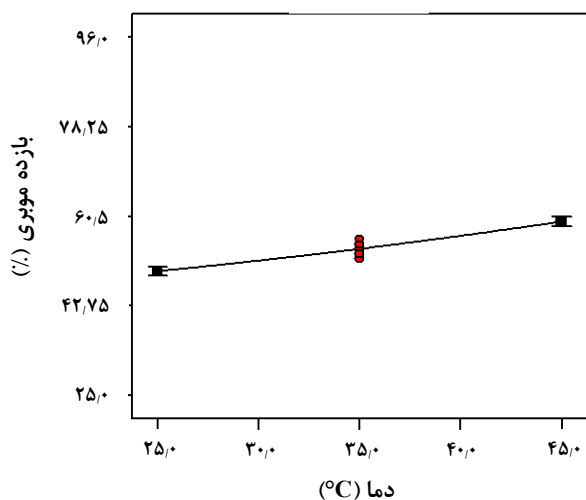
موبری کاملاً رضایت‌بخش است. نتایج نشان داده‌شده در شکل تأثیر کلی توزیع نرمال خطا را نشان می‌دهد. چون باقیمانده‌ها در امتداد یک خط هستند، مدل مورد استفاده تطابق خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته است. بر مبنای این شکل، باقیمانده‌ها به صورت تصادفی توزیع شده‌اند و بنابراین، نشان‌گر مناسب بودن مدل پیشنهادی در این مطالعه است.

در مطالعه آماری حاضر امکان بررسی روند کلی تأثیر هر عامل در آزمایش‌ها برای حالتی که سایر متغیرها ثابت باشند، نیز وجود دارد. شکل ۴ تأثیر افزایش درصد سولفید سدیم بر بازده موبری را نشان می‌دهد. غلظت یون سولفید (A) در مقادیر بیش از ۰.۶٪ باعث تخریب بافت پوست و در نتیجه کاهش کیفیت سالامبور تولیدی می‌شود. همان‌طوری که انتظار می‌رود با افزایش غلظت سولفید سدیم، بازده موبری به‌طور مؤثری افزایش می‌یابد. متغیر فوق (A) بیشترین تأثیر را در رابطه بازده دارد. همچنین با توجه به انحنای نمودار صعودی می‌توان نتیجه گرفت که روند تغییرات بازده با افزایش غلظت سولفید سدیم خطی نیست.

شکل ۵ کانتورهای مربوط به برهم‌کنش درصد یون سولفید و زمان (AD) را نشان می‌دهد. به عبارتی برهم‌کنش دو متغیر، تعیین‌کننده اثر هم‌زمان آن‌ها در مقایسه با یک متغیر مستقل به‌تنهایی است. با توجه به نمودار مشخص است که برای رسیدن به بازدهی بیشتر (تغییر رنگ آبی به قرمز)، باید A و D در مقدار بیشینه خود قرار گیرند. با گذشت زمان بازده موبری به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد.

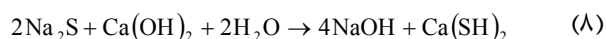


شکل (۶) ارتباط افزایش کربنات کلسیم و تأثیر آن بر بازده موبری (سولفید سدیم ۱٪، دما: ۳۵°C و زمان: ۶۰ دقیقه)



شکل (۷) تأثیر دما بر بازده موبری (سولفید سدیم: ۱٪، کربنات کلسیم: ۵٪ و زمان: ۶۰ دقیقه)

حضور سولفید سدیم در پساب مرآکس و افزودن مقداری آهک به آن، به عبارتی حضور یون سولفیدرات (SH^-)، شکست موکول‌های کراتین را به راحتی امکان پذیر می‌سازد. یون سولفیدرات طبق واکنش زیر تولید می‌شود:



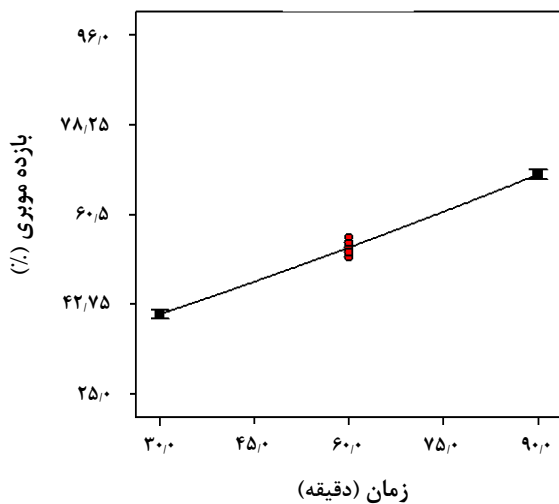
افزایش دما اثر قابل توجهی بر روی بازدهی موبری دارد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، بازده نیز افزایش می‌یابد. در آزمایش طراحی شده دما در گستره ۲۵ الی ۴۵°C متغیر بود. با افزایش دما میزان نفوذ مواد شیمیایی در جداره پوست و به درون قسمت اپیدرم و ریشه مو (افزایش ضریب نفوذ در رابطه قانون فیک) و همچنین ثابت سرعت واکنش شکست و تجزیه کراتین (مطابق رابطه آرنیوس) افزایش قابل توجهی می‌یابند، اما در عمل به دلایل ذیل نمی‌توان دما را بسیار افزایش داد:

لازم به ذکر است که حتی در غلظت‌های پایین سولفید سدیم (هنگام استفاده از پساب مرآکس به تنهایی و بدون افزودن سولفید سدیم) با گذشت زمان طولانی (بیش از ۹۰ دقیقه) موبری به نسبت بالایی انجام می‌شود. از آن سو نیز باید در نظر داشت که در صنعت زمان‌های موبری طولانی‌تر از ۹۰ دقیقه مقرون به صرفه به نظر نمی‌رسد. افزون بر آن ممکن است، با گذشت زمان طولانی ترکیبات دیگر موجود در پساب از جمله هیدروکسید سدیم و فنل اثر نامطلوبی روی کیفیت سالامبور و نیز چرم نهایی و حتی پشم داشته باشند.

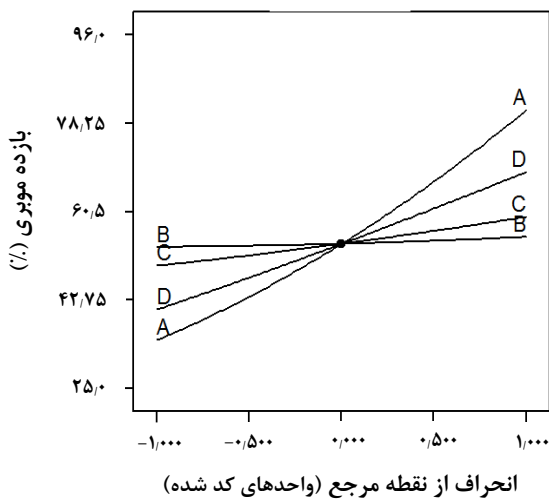
با افزایش مقدار کربنات کلسیم و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، بازده موبری تغییر قابل توجهی نداشت (شکل ۶). اثر کربنات کلسیم نسبت به سایر متغیرها بسیار کمتر است. این روند برخلاف تجربه‌های انجام شده در کارخانه‌های چرم‌سازی است. در موبری متداول، از آب خام برای تهیه لاتروم یا دوغاب موبری استفاده می‌شود. به همین دلیل با افزودن کربنات کلسیم، pH و بازده موبری افزایش می‌یابد. افزایش pH محیط باعث تبدیل بیشتر یون سولفید به بی‌سولفید شده و در نهایت سبب سست شدن اتصال مو به پوست می‌شود؛ اما در استفاده از پساب واحد مرآکس پالایشگاه نفت به عنوان محلول موبری به دلیل قلیائیت (pH) اولیه بالا (مقدار ۱۳/۴۱) تبدیل یون سولفید به بی‌سولفید آسان‌تر صورت می‌گیرد. به همین دلیل افزایش آهک تأثیر چندانی در قلیائیت نداشته و صرفاً جهت تهیه محلول دوغابی-خمیری و افزایش لزجت و نیز تماس مناسب‌تر لاتروم با لش پوست استفاده می‌شود. با افزایش آهک و در pH نزدیک به ۱۴، محلول بافری تشکیل شده و افزایش بیشتر آهک تأثیر قابل توجهی در موبری ندارد.

مطابق نتایج گزارش شده در مراجع [۱۸،۴]، وجود مقادیر قابل توجهی از هیدروکسید سدیم (قلیائیت) در پساب، باعث افزایش بازده موبری می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده در پژوهش کنونی، استفاده از هیدروکسید سدیم به عنوان ترکیب کمکی به همراه یون سولفید، باعث کاهش کربنات کلسیم مصرفی و افزایش بازده فرآیند موبری شد. انصاری رنانی و باقرشاه [۴] با استفاده از هیدروکسید سدیم در موبری به نتایج مشابهی دست یافتند. استفاده همزمان از یون سولفید و هیدروکسید سدیم (در صورت تماس محلول لاتروم با پشم) اگرچه از یک طرف بازده موبری را افزایش داده، اما از دیگر سو سبب تخریب موهای کنده شده می‌شود. در دباغی پوست گوسفندی حفظ ساختار مو از اهمیت خاصی برخوردار و تخریب ساختار آن مشکلاتی را در صنایع الیاف و ریسندگی پدید می‌آورد [۴].

تولید سالامبور گوسفندی با استفاده از پساب واحد مراکس پالایشگاه نفت



شکل (۸) تأثیر زمان بر بازده موبری (سولفید سدیم: ۱٪، کرینات کلسیم: ۵٪ و دما: ۳۵°C)



شکل (۹) بررسی تأثیر همزمان متغیرهای مستقل بر بازده موبری

در نهایت برای بررسی اثر استفاده از پساب به جای لاتروم معمول مصرفی بر خصوصیات کیفی-ظاهری سالامبور حاصل از جمله رنگ، بو، کشسانی، لش، نرمی، جذب آب، ضخامت و افت اندازه، نمونه موبری شده در شرایط بهینه آزمایش، توسط کارشناس بخش کنترل کیفی واحد مذکور (ارزیاب ماهر) مورد ارزیابی، مقایسه و تأیید قرار گرفت و تفاوتی باحالت استاندارد (معمول) مشاهده نگردید.

با در نظر گرفتن استفاده از سیستم فعلی فرآیند دباغی در مقایسه با استفاده از پساب و در نظر گرفتن هزینه‌های جاری می‌توان صرفه اقتصادی این طرح را نیز بررسی کرد. معمولاً در کارخانه‌های دباغی به‌منظور کاهش هزینه عمل-آوری تلاش می‌شود که مراحل مختلف عمل‌آوری همچنین موبری با سرعت بیشتری انجام شود. به عبارتی زمان ماندگاری

- باوجود اینکه دمای بالاتر موجب افزایش بازده موبری می‌شود، اما از طرفی موجب تضعیف کلاژن و کاهش کیفیت چرم حاصله نیز می‌گردد.
- افزایش دما مستلزم استفاده از گرم‌کن‌های بزرگ و نیز مصرف سوخت و انرژی بیشتری در مراحل اولیه دباغی در صنایع چرم‌سازی است و قیمت تمام‌شده محصول نهایی را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش خواهد داد.
- افزایش دما احتمال رشد میکروب‌ها و باکتری‌ها بر روی پوست را افزایش می‌دهد.

همچنین با افزایش زمان و ثابت نگه‌داشتن متغیرهای دیگر بازده موبری افزایش یافت (شکل ۸). طبق نتایج به‌دست‌آمده از تحلیل آزمایش‌های انجام شده، پس از غلظت سولفید سدیم، زمان بیشترین تأثیر را روی بازدهی دارد. در زمان‌های طولانی، حتی در غلظت‌های پایین سولفید سدیم که عامل اصلی موبری به شمار می‌آید، میزان موبری به نسبت بالایی حاصل می‌شود؛ اما احتمال فساد و فعالیت باکتری‌ها و کپک‌ها در پوست دباغی نشده نیز افزایش بسیار زیادی خواهد یافت. افزون بر آن، زمان ماندگاری زیاد مواد موبر و نیز سایر ترکیبات پساب بر روی پوست، تأثیر نامطلوب روی کیفیت چرم نهایی و همین‌طور تأثیر نامطلوب بر خواص بهداشتی آن را به دنبال خواهد داشت.

در مجموع با توجه به مطالب ذکر شده و با در نظر گرفتن اثر همزمان تمام متغیرها به‌صورت کد شده (شکل ۹) می‌توان تأثیر هر متغیر در موبری را با توجه به شیب منحنی مربوطه مشخص نمود. مقدار کنترل‌شده هیدروکسید سدیم در محلول موبری بدون هیچ‌گونه تأثیر منفی در کیفیت چرم حاصله موجب افزایش بازده موبری می‌شود.

پس از تعیین شرایط بهینه موبری با استفاده از پساب با ترکیب اصلاح‌شده (سولفید سدیم: ۲٪، کرینات کلسیم: ۶٪، دما: ۴۵°C و زمان: ۹۰ دقیقه)، یک آزمایش تکمیلی با به-کارگیری آب خام و درصد مواد شیمیایی، دما و زمان مشابه (مقادیر بهینه ذکر شده در بالا) نیز انجام گرفت. بازده موبری این آزمایش ۶۳٪ به دست آمد که در مقایسه با ۹۹٪ محاسبه‌شده با استفاده از پساب مراکس، بسیار کمتر است. اگرچه شرایط بهینه موبری در بیشینه سطح هر یک از متغیرهای انتخابی به‌دست‌آمده است، اما امکان انتخاب سطح بالاتر متغیرها در طراحی اولیه آزمایش به دلیل مصرف بیشتر مواد شیمیایی و زمان طولانی (غیراقتصادی شدن فرایند در مقیاس صنعتی) امکان‌پذیر نبود.

زیرکونیوم نیز در دباغی استفاده می‌شود. لذا در تحقیقات آتی، بررسی کمی اثرات مثبت یا منفی حضور کادمیوم و مس و همچنین اثر احتمالی منفی حضور فتالوسیانین و مشتقات آن بر خصوصیات بهداشتی محصول نهایی ضروری است.

از آنجایی که بیش از ۸۰٪ کل آلودگی مایع (پساب) خروجی در صنایع چرم‌سازی مربوط به قبل از دباغی نهایی و در مرحله موبری است [۲۰]، استفاده از سیستم پیشنهادی در این پژوهش، علاوه بر صرفه اقتصادی برای صنعت چرم، به لحاظ زیست‌محیطی نیز بسیار حائز اهمیت است. با در نظر گرفتن شباهت بسیار نزدیک ترکیب درصد مواد شیمیایی موجود در پساب دو صنعت نفت (واحد مرآکس) و چرم (موبری) می‌توان فقط از یک سیستم تصفیه مشترک (برای هر دو صنعت) استفاده نمود.

۴- نتیجه‌گیری

ایران یکی از مهم‌ترین کشورهای تولیدکننده و صادرکننده پوست خام و فراوری‌شده است. صنایع چرم‌سازی از عمده مصرف‌کنندگان مواد شیمیایی و آب خام بوده و در طول مراحل دباغی پوست به ازای هر تن پوست (سالامبور) تولیدی، آب خام و تبعاً پساب می‌تواند ۳-۵ مترمکعب افزایش یابد. در استفاده از پساب واحد مرآکس پالایشگاه نفت به جای لاتروم مصرفی و به لحاظ دارا بودن مقادیر قابل‌ملاحظه‌ای سولفید سدیم و هیدروکسید سدیم، نیاز به مواد شیمیایی و آب خام در مرحله موبری به حداقل رسیده و هزینه عملیاتی فرایند دباغی به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد.

وجود هیدروکسید سدیم در پساب واحد مرآکس از یک‌سو باعث کاهش کربنات کلسیم (آهک) مصرفی و از سویی باعث افزایش بازده فرایند موبری شد.

محلول خمیری موبری (لاتروم) به سطح داخلی پوست مالیده شد و تا جدا شدن کامل پشم با آن تماسی نداشت. لذا شاخص‌های فیزیکی و کیفی پوست و همین‌طور محتوای پشم یا مو در مقایسه باحالت موبری معمول تغییری نداشته و در حد طبیعی می‌باشند.

در حال حاضر تقاضای استفاده از آنزیم در مقیاس صنعتی به دلیل خطر تخریب کلاژن و نقایص فرایندی کم است، لذا با مدیریت و سرمایه‌گذاری دو صنعت مهم نفت و چرم و ادغام فرایند تصفیه پساب مشترک، می‌توان از پساب واحد مرآکس پالایشگاه برای خوراک اولیه موبری استفاده کرد و آلودگی زیست‌محیطی فرایند مرآکس را به حداقل رساند.

پوست در فرایند تبدیل کاهش یابد. یکی از روش‌های کاهش این زمان افزایش درصد مواد شیمیایی موبر است. به همین دلیل درصدهای مختلفی از سولفید سدیم در دباغ‌خانه‌های کشور مصرف می‌شود و در بعضی از کارخانه‌های دباغی تا ۲۵ درصد سولفید سدیم نیز به کار گرفته می‌شود. ابعاد خسارات وارده به پشم و فولیکول‌های پوست ناشی از استفاده بیش‌ازاندازه از این ماده و همچنین میزان مطلوب و همچنین درصدهای مختلف آن به‌درستی مشخص نشده است. از طرفی در کشورهای همچون زلاندنو و استرالیا که از عمده‌ترین کشورهای تولیدکننده پشم و پوست گوسفندی در جهان به شمار می‌آیند، جهت تسریع فرایند موبری از هیدروکسید سدیم استفاده می‌شود. در ضمن، با افزایش مصرف مواد موبری میزان مصرف آب خام نیز در مراحل گوناگون دباغی افزایش می‌یابد به گونه‌سازه به ازای هر تن پوست خام ۳ الی ۳۰ مترمکعب آب خام استفاده می‌شود [۱۹]. با به‌کارگیری پساب واحد مرآکس می‌توان مصرف سولفید سدیم و کربنات کلسیم را به ترتیب تا ۸۰ و ۴۰٪ کاهش داد. استفاده از پساب مرآکس مصرف میزان آب خام موردنیاز را تا حد ۲۵٪ کاهش می‌دهد.

همان‌طور که در بالا نیز ذکر شد، افزایش زمان موبری به کاهش سرعت تولید محصول و غیراقتصادی شدن فرایند می‌انجامد. یکی دیگر از اثرهای نامطلوب احتمالی افزایش زمان موبری (هنگام استفاده از پساب) حضور فلزات سنگین مانند کادمیوم، سرب و مس است. اگرچه مقدار این فلزات در پساب مرآکس در حدود ۱۰۰ ppm است، اما با توجه به این مهم که محصول نهایی (چرم) مورد استفاده عموم مردم و در تماس با پوست آن‌ها قرار می‌گیرد، همین مقادیر ناچیز هم غیرمجاز و زیان‌بار خواهد بود.

در پژوهش کنونی اثرات مطلوب یا نامطلوب فلزات سنگین بر روی خصوصیات بهداشتی محصول بررسی نگردید. اگرچه بعد از مرحله موبری، سالامبور تولیدی طی چندین مرحله شامل گوگردزدایی، آنزیم دهی، اسیدی کردن و خنثی‌سازی شسته می‌شود، به نظر می‌رسد فلزات سنگین مذکور در مراحل بعدی به‌طور کامل از چرم جدا گردند. از این‌رو پیش‌بینی می‌شود مشکل بهداشتی چندان برای سلامتی بهره‌برداران چرم تولیدی نداشته باشند.

لازم به ذکر است که در دباغی کرومی که از کاربردی‌ترین روش‌ها برای تبدیل پوست به چرم است، از نمک‌های کروم (فلز واسطه) برای ایجاد پیوندهای عرضی بین الیاف (پل‌های کرومی) استفاده می‌گردد. از نمک‌های آلومینیوم و

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بدین وسیله، مراتب تشکر و قدردانی خود را از شرکت پالایش نفت کرمانشاه و شرکت چرم همدان جهت حمایت و همکاری در انجام پژوهش حاضر ابراز می-دارند.

مراجع

- [۱] م. ملاردی، ف. کارگر بهبهانی (۱۳۸۷) "شیمی و تکنولوژی چرم"، انتشارات مبتکران، ۱۹۱ ص.
- [۲] ف. سینایی، ا. شهبازی (۱۳۹۲) "بررسی روش‌های تصفیه پساب صنایع چرم‌سازی"، اولین همایش ملی برنامه‌ریزی حفاظت، حمایت از محیط زیست و توسعه پایدار، همدان، دانشکده شهید مفتح، ۸ ص.
- [۳] ح.ر. انصاری رنانی (۱۳۸۲) "مقایسه آزمایشگاهی اثر دو روش موزدایی با استفاده از سولفید سدیم و هیدروکسید سدیم بر خصوصیات پشم و صفات فولیکولهای پوست گوسفند"، پژوهش و سازندگی در امور دام و آبزیان، شماره ۶۰، ص ۵۶-۶۴.
- [۴] ح.ر. انصاری رنانی، ح.ر. باقرشاه (۱۳۹۰) "جداکردن پشم از پوست با روش شیمیایی و اثر آن بر کیفیت الیاف و پوست، تولیدات دامی"، دوره ۱۳، شماره ۱، ص ۱-۶.
- [5] M. Gutterres, P.M. Aquim, J.B. Passos, and J.O. Trierweiler (2010) "Water reuse in tannery beamhouse process", *Journal of Cleaner Production*, 18, 1545-1552.
- [6] Dettmer, M.A.Z Ayub, and M. Gutterres (2011) "Hide unhairing and characterization of commercial enzymes used in leather manufacture", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 373-380.
- [7] V. Valeika, K. Bedeška, V. Valeikienė, and V. Kolodzeiskis (2009) "An Approach to cleaner production: from hair burning to hair saving using a lime-free unhairing system", *Journal of Cleaner Production*, 17, 214-221.
- [8] S. Rydin, M. Black, B.M. Scalet, and M. Canova (2013) "Tanning of hides and skins", *Joint Research Center, European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau*, 290 p.
- [9] S. Sivasubramanian, B. Murali Manohar, and R. Puvanakrishnan (2008) "Mechanism of enzymatic dehairing of skins using a bacterial alkaline protease", *Chemosphere*, 70, 1025-1034.
- [10] W. Frendrup, and J. Buljan (2000) "Haire-save unhairing methods in leather processing", UNIDO, *Regional programme for pollution control in the tanning industry in south-east Asia*, p. 23-24, 37.
- [11] E. Genschow, W. Hegemann, and C. Maschke (1996) "Biological sulfate removal from tannery wastewater in a two-stage anaerobic treatment", *Water Research*, 30, 2072-2078.
- [12] E. Heidemann (1993) "Fundamentals of leather manufacturing", *E. Roether KG*, 649 p.
- [13] R.B. Choudhary, A.K. Jana, and M.K. Jha (2004) "Enzyme technology applications in leather processing", *Indian Journal of Chemical Technology*, 11, 659-671.
- [14] A.D. Quadery, Md.T. Uddin, Md.A.K. Azad, M.J. Chowdhury, A.K. Deb, and Md.N. Hassan (2014) "Development of hair-save unhairing method using organic thio compounds in pre-tanning stages of leather production", *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5, 376-382.
- [15] S. Jian, T. Wenyi, and C. Wuyong (2010) "Studies on the application of ultrasound in leather enzymatic unhairing", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 376-382.
- [16] D.W. Nazer, R.M. Al-Sa'ed, and M.A. Siebel (2006) "Reducing the environmental impact of the unhairing-liming process in the leather tanning industry", *Journal of Cleaner Production*, 14, 65-74.
- [17] G.D. Hobson (1986) "Modern Petroleum Technology", Part I. Wiley and Sons, New York, USA.
- [18] T.C. Thortensen (1976) "Practical leather technology", p. 284-288.340, *Krieger, Florida*, USA.
- [19] Gallego-Molina, J.A. Mendoza-Roca, D. Aguado, and M.V. Galiana-Aleixandre (2013) "Reducing pollution from the deliming-bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes", *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 369-376.
- [20] R. Aravindhyan, S. Saravanabhavan, P. Thanikaivelan, J. Raghava Rao, and B. Unni Nair (2007) "A chemo-enzymatic pathway leads towards zero discharge tanning", *Journal of Cleaner Production*, 15, 1217-1227.

Utilization of wastewater of Merox unit for un-hairing of sheep skin

Jamshid Behin ^{1,*}, Akbar Sharifi ¹

1. Advance Chemical Engineering Research Center, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Razi University, Iran

ABSTRACT

In this work, the effluent of Merox unit of Kermanshah Oil Refinery was used for un-hairing (tanning) regional sheep skin in leather production process. Four main factors influencing the hair removal process were studied in three levels including: the weight percentage of sodium sulfide (0.2-2%), calcium carbonate (4-6%), temperature (25-45°C) and time (30-90 min). Design of experiments (Design Expert software) was conducted with four mentioned variables and their effect on un-hairing efficiency (response factor) was investigated. The results showed the highest efficiency (99%) was achievable under optimum conditions of highest level of variables, while the 63% efficiency was obtained using tap water (instead of wastewater) under similar experimental conditions (level of variables). Moreover, the qualitative characteristic of un-haired hide was the same in two experiments. Adding calcium carbonate had no significant effect on un-hairing due to high alkalinity of wastewater. Using wastewater, considering 2% content of sodium hydroxide, increased efficiency and decrease the needs for calcium carbonate and sodium sulphide significantly. Using wastewater of Merox unit in skin-tanning leads to a decrease in unpleasant effluents of oil refineries and therefore the needs for chemicals and raw water in leather production industry, and as a consequence a reduce in environmental pollution generation.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: Jul. 08, 2016

Revised form: Nov. 26, 2016

Accepted: Dec. 18, 2016

Key words:

Oil refinery

Wastewater

Merox unit

Skin tanning

Un-hairing

Environment

All right reserved.

* Corresponding author

Behin@razi.ac.ir
