تصفیه پساب شبیه‌سازی شده واحد چاپ فلکسوگرافی به روش اکسایش مستقیم

فاطمه اسدالهی [۱]، الهام کشمیری زاده [۲×]

تاریخ دریافت مقاله: خرداد ماه ۱۳۹۷

تاریخ پذیرش مقاله: آذرماه ۱۳۹۷

چکیده

در این تحقیق به بررسی عوامل مؤثر در خصوص تصفیه پساب خروجی از واحد چاپ فلکسوگرافی به روش اکسایش مستقیم، توسط اکسیدکننده فرات پتاسیم پرداخته شده است. امروزه مصرف مرکب‌های آب- پایه مورد استفاده در صنعت چاپ فلکسوگرافی نیز رو به فزونی است و به همان نسبت، حجم پساب حاصله از این صنعت نیز بسیار بالاست و ضرورت تصفیه این پساب، امری بدیهی می‌باشد. در این مطالعه از دو نوع رنگ آب- پایه شامل رنگ اسید- قرمز۳۳ (R33) و رنگ کاتیونی ویولت ۱۶(V16) به عنوان رنگ‌های نماینده درتهیه پساب شبیه‌سازی شده استفاده گردیده است. بر اساس یافته‌ها، در این مطالعه حذف رنگ از پساب شبیه‌سازی شده صنعت چاپ در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر شاخص‌های عملیاتی مهمی مانند غلظت اولیه رنگ در پساب، pH، غلظت فرات پتاسیم، و زمان مورد نیاز برای حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفتند. بهترین راندمان حذف رنگ از پساب شبیه‌سازی شده در شرایط بهینه در غلظت اولیه پساب ۱۰۰ mg/L و pH=۵ است که پس از گذشت حداکثر ۱۰ دقیقه با استفاده از ۰/۱۵ g/L اکسیدکننده فرات پتاسیم رنگبری انجام می‌شود و راندمان حذف رنگ برای رنگ V16 برابر ۹۹ درصد و برای رنگ R33 برابر ۸۰ درصد می باشد. همچنین در بخش دیگر این تحقیق آنالیز اکسیژن مورد نیاز شیمیایی انجام گرفت که درصد راندمان حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به ترتیب برای رنگV16 برابر ۹۰ درصد و برای رنگ R33 برابر ۷۶ درصد می‌باشد. نتیجه آنکه با استفاده از اکسیدکننده فرات پتاسیم در کوتاه‌ترین زمان، دسترسی به راندمان بالای حذف رنگ و تجزیه و تفکیک سایر مواد آلی محلول، میسر می گردد که نشان‌دهنده تأثیر مثبت استفاده از این اکسیدکننده کارا و در گروه شیمی سبز می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

چاپ فلکسوگرافی[۳]، اکسایش مستقیم، فرات پتاسیم، رنگ اسید- قرمز۳۳ ، رنگ کاتیونی ویولت۱۶

۱- مقدمه

در طول ۳۰ سال گذشته صنعت چاپ در سراسر جهان، به خاطر نگرانی‌ها و مشکلات زیست محیطی فراوان وآسیب های جبران ناپذیر ورود هزاران تن انواع حلال‌های فرار به هوا، استفاده از جوهرهای مبتنی بر حلال آلی (جوهر حلال - پایه[۴]) را تغییر می‌دهد و به

۱- گروه شیمی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران، دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه (sogandas91@gmail.com).

۲- گروه شیمی کاربردی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران، دانشیار و عضو هیئت علمی

(× نویسنده مسئول:keshmiri@kiau.ac.ir)

3- Flexographic Printing

4- Organic Solvent-Based Inks

جای آن جوهرهای آب- پایه[1] استفاده می‌شوند که در نتیجه، حجم پساب‌های رنگی خروجی از صنعت چاپ افزایش یافته است[۲-۱]. برای مثال مصرف مرکب‌های فلکسوگرافی در اروپا، ژاپن و ایالات متحده آمریکا در سال ۲۰۰۰ میلادی برابر۳۰۰۰۰۰ تن بوده است. در ایران نیز مصرف مرکب‌های آب- پایه مورد استفاده در چاپ فلکسوگرافی نیز رو به فزونی است. پساب‌های در ارتباط با ساخت و یا استفاده از فلکسوگرافی، معمولاً حاوی انواع رنگ (رنگدانه‌ها و رنگ ها)، حلال‌های کمکی مانند: الکل‌ها، گلیکول‌ها و مواد افزودنی مانند واکس‌ها و نرم‌کننده‌ها، می‌باشند[۴-۳]. فلکسوگرافی نوعی روش چاپ مستقیم است که توسط یک لوح چاپ برجسته (کلیشه) آغشته به جوهر، در تماس مستقیم با سطح چاپ شونده، تصویر را بر روی آن منتقل می‌کند و از آنجا که عمل چاپ توسط غلتک‌های انعطاف پذیر لاستیکی انجام می‌گردد به آن اصطلاحاً "چاپ منعطف" نیز گفته می‌شود بنابراین عبارت"فلکسو" از زبان انگلیسی برگرفته شده که ترجمه آن به فارسی انعطاف‌پذیر می‌باشد. این لوح به سیلندر دستگاه چاپ فلکسوگرافی چسبانده می‌شود. روش فلکسو در واقع نوع امروزی چاپ لترپرس[2] می‌باشد. البته چاپ فلکسو کاربرد وسیع‌تری از روش لترپرس دارد چرا که با استفاده از آن می‌توان تقریباً انواع سطوح همچون پلاستیک، فویل، سلفون، کاغذ، پاکت، مقوا و کارتن بسته‌بندی را چاپ کرد. این روش به‌طور وسیعی جهت چاپ سطوح به کار رفته در بسته‌بندی مواد غذایی به کار می‌رود. همچنین از آن می‌توان برای چاپ سطح وسیعی با یک رنگ یکنواخت و یکدست استفاده کرد. چاپ بر روی کیسه‌های پلاستیکی لفاف‌های بسته‌بندی، کاغذ دیواری، مجلّات، ضمایم روزنامه‌ها، کتب و فرم‌های اداری از دیگر کاربردهای رایج این روش چاپی هستند. در مراحل چاپ از یک نورد موسوم به نورد «آنیلوکسی[3]» استفاده می‌شود که مرکب یا جوهر را از منبع مرکب به کلیشه می‌رساند و کلیشه آن را بر سطح چاپ شونده انتقال می‌دهد. بر روی نورد آنیلوکسی چند حفره وجود دارند که مقدار مشخصی از جوهر را با خود بر روی کلیشه حمل می‌کند. به این ترتیب عبارت آنیلوکس نامی بود که تا تقریباً ۶۰ سال پیش روش فلکسوگرافی به آن موسوم بودو اصطلاح آنیلوکس در حقیقت اشاره به مرکبی داشت که قبلاً با ماده شیمیایی به نام آنیلین[4] ساخته شده و در این روش به کار گرفته می‌شد. البته چون آنیلین ماده‌ای سمّی بود تا سال‌ها شبهاتی را حول این روش چاپ به وجود آورد تا اینکه استفاده از رنگدانه‌ها رایج شده و کاربرد این روش با نام جدید فلکسوگرافی آغاز شد[۶-۴].

به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم رنگزاهای مصنوعی، سامانه‌های متداول تصفیه بیولوژیک دارای کارایی مناسبی در حذف رنگ نیستند. روش‌های فیزیکی نیز تنها باعث انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر می‌شوند، به همین دلیل، معمولاً از روش‌های شیمیایی جهت حذف قابل قبول رنگ از فاضلاب استفاده می‌شود[۲]. طیف وسیعی از منعقدکننده‌ها، اکسیدان ها و گندزداها برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شوند. بیشترین منعقدکننده‌های مورد استفاده شامل: سولفات فریک، سولفات آلومینیوم، سولفات آهن و کلرید آهن سه ظرفیتی می‌باشند [۴-۳]. اکسیداسیون و گندزدایی دو واحد فرآیندی مهم در تصفیه آب و فاضلاب بوده و طیف وسیعی از اکسیدان‌ها و گندزداها در این فرایندها می‌باشند. یک گندزدای شیمیایی ایده‌آل و کارآمد باید قادر به غیرفعال کردن میکروارگانیسم‌ها و تا حدودی تجزیه و اکسیداسیون آلاینده‌های آلی و غیرآلی، ذرّات معلّق و کلوئیدی و فلزات سنگین باشد. نمک فرات شش ظرفیتی(K_2FeO_4) یک واکنشگر شیمیایی با پتانسیل اکسیداسیون- احیا بالا است که همه این معیارها را دارا می‌باشد. یون فرات شش ظرفیتی به عنوان یک اکسیدکننده خیلی قوی، بالاترین پتانسیل اکسیداسیون -احیاء را بین همه عوامل اکسیدکننده و گندزداها برای تصفیه آب و

1- Water -Based Inks
2- Letter Press
3- Aniloxy
4- Aniline

فاضلاب دارد. پتانسیل اکسیداسیون – احیاء فرات پتاسیم در شرایط اسیدی ۲/۲ ولت است درحالی که که پتانسیل اکسیداسیون – احیاء ازن ۲/۰٤ و کلر ۱/٤ ولت است. پتانسیل اکسیداسیون- احیاء فرات پتاسیم در شرایط اسیدی و قلیایی در واکنش های ۱و ۲ نشان داده شده است. همچنین طبق واکنش ۳، یون فرات شش ظرفیتی می تواند در طول فرایندهای اکسیداسیون و گندزدایی به یون Fe(III) یا هیدروکسید فریک کاهش یافته و در یک فرآیند چند منظوره یا به شکل کاربرد به عنوان منعقدکننده نیز مورد استفاده قرار گیرد [۵].

(۱) $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$ (E°=+2.2 ولت)

(۲) $FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow Fe(OH)_3 + 5OH^-$ (E°=+0.72 ولت)

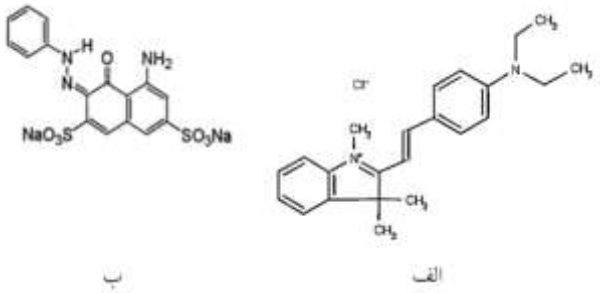
(۳) $4K_2FeO_4 + 10H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 3O_2 + 8KOH$

فرات پتاسیم به صورت جامد کاملاً پایدار است ولی با حل شدن در آب و تماس با اکسیژن تجزیه می‌شود. محلول فرات پتاسیم در شرایط اسیدی ناپایدار بوده و در شرایط بازی پایدار و قابل نگهداری می‌باشد. برخی از کاربردهای فرات پتاسیم شامل گندزدایی آب، تجزیه آلاینده‌های آلی مصنوعی، اکسیداسیون آلاینده های غیرآلی، حذف مواد هیومیکی، تصفیه و گندزدایی آب، فاضلاب و تصفیه لجن می‌باشد [۷–۹]. تحقیقات زیادی در مورد کاربرد فرات پتاسیم در فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب انجام شده است محقق ثابتی [1] و همکاران (۲۰۱۰) تصفیه و استفاده مجدّد از فاضلاب رنگی صنایع نساجی با استفاده از فرات پتاسیم را مورد مطالعه قرار دادند [۱۰]. در این تحقیق فرات پتاسیم با میزان دوز بهینه ۷۰ mg/L راندمان بالایی در حذف همزمان رنگ، کدورت، کل جامدات معلّق و ترکیبات ارگانی آب از خود نشان داد، تصفیه به وسیله فرات پتاسیم هیچ گونه محصولات جانبی، متانوژن و کارسینوژن[2] تولید نمی‌کند. اکسید فریک تولید شده از تجزیه فرات پتاسیم یک منعقدکننده قوی تولید می‌کند که بسیاری از فلزات، غیرفلزات و اسید هیومیک را حذف می‌کند [۱۱–۸]. محقق رونالد[3](۱۹۹۱) فرات پتاسیم را به عنوان یک اکسید کننده قوی با خاصیت گندزدایی عالی که دارای مزایایی مانند حذف فلزهای سنگین، ویروس‌ها و فسفات‌ها است، برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی پیشنهاد نمود [۱۱]. مطالعه محقق پوتس[4] (۱۹۹۳) نشان داد که فرات پتاسیم به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی برای اکسیداسیون مواد آلی و مواد معدنی فاضلاب آمونیاک فسفات ها و فلزات سنگین کاربردهای مختلفی دارد [۹]. با توجّه به کارآیی نسبتاً بالای فرات پتاسیم در حذف آلاینده های مختلف هدف اصلی این پژوهش، بررسی کارایی این ترکیب در تصفیه پیشرفته فاضلاب شهری و بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر واکنش بوده است.

۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی کاربردی در آزمایشگاه دانشکده علوم دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج انجام گردید، بر روی فاضلاب شبیه سازی شده صنعت نساجی در مقیاس آزمایشگاهی و در سامانه غیرپیوسته انجام شد. در این تحقیق از رنگزای کاتیونیک ویولت[5] ۱٦ (V16) با فرمول بسته $C_{23}H_{29}ClN_2$ و وزن مولکولی ۳٦۸/۹٤۹g/mol که از لحاظ ساختارشیمیایی جزو گروه آزو قرار می‌گیرد، و همچنین رنگزای اسید قرمز[6] ۳۳ (R33) با فرمول بسته $C_{16}H_{11}N_3Na_2O_7S_8$ و وزن مولکولی ٤٦۷/۳۸g/mol که از لحاظ ساختار شیمیایی جزو گروه اسیدی قرار می‌گیرد، استفاده شد، که ساختار آن‌ها در (شکل ۱) مشاهده می‌شود. رنگ‌های فوق از شرکت الوان ثابت رنگ خریداری شده و به همان صورت بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است. فرات پتاسیم، اسید کلرید و سود مصرفی در این پژوهش از شرکت سیگما آلدریچ[7] خریداری شده است.

1- Ciabatti
2- Carcinogen
3- Ronald
4- Potts
5- Cationic Violet 16(V16)
6- Acid Red 33(R33)
7- Sigma - Aldrich



شکل ۱- ساختار شیمیایی الف: ماده رنگزا V16، ب: ماده رنگزا R33.

در ابتدا محلول فرات پتاسیم ۰/۱۵g/L از ترکیب فرات پتاسیم جامد در محلول KOH، ۱مولار تهیه می‌شود. برای به دست آوردن pH بهینه، pH در نقاط ۲،۵،۱۰ با استفاده از سود ۰/۱ نرمال و اسید کلرید ۰/۱ نرمال در حالی که سایر شاخص‌های غلظت اولیه پساب، حجم پساب(۱۰۰mL)، زمان تماس و غلظت اکسید کننده ثابت در نظر گرفته می‌شود، مورد بررسی قرار گرفت. بهترین راندمان حذف رنگ مربوط به pH=۵ می‌باشد. محدوده غلظت اولیه رنگ در پساب به صورت mg/L ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ مورد بررسی قرار می‌گیرد. این در حالی است که دیگر شاخص‌های حجم اولیه پساب، pH، زمان تماس و جرم اکسیدکننده ثابت در نظر گرفته می‌شود تا راندمان حذف رنگ در بهترین حالت تعیین و ارزیابی شود، پس از گذشت زمان حداکثر تا ۱۰ دقیقه و اعمال دور تند همزن (۳۰۰ rpm) رنگبری اعمال می‌شود و رنگ باقیمانده در پساب نمونه ثابت می‌شود، در این مرحله نمونه‌برداری انجام می‌شود و با استفاده از کاغذ واتمن[1] نمونه را صاف کرده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر[2] UV-Visible جذب آن قرائت شده سپس مقدار غلظت باقی مانده و درصد حذف رنگ محاسبه می‌گردد، تمام آزمایشات طبق روش مندرج در کتاب استاندارد متد ویرایش بیست و یکم انجام گردید[۱۲]. در بخش بررسی کارایی فرات پتاسیم جهت تخریب بخش قابل توجّه مواد آلی و جوهر چاپ و به عبارت کامل‌تر، میزان COD[3] پساب، قبل و بعد از تصفیه بر اساس روش آفا-آووا[4] (با کد۵۲۲۰-B) و بر اساس آنچه که با جزئیات در پژوهش‌های پیشین ارائه شده، اندازه‌گیری گردید[۱۳-۱۲]. کلیه آزمایش‌ها چند مرتبه تکرار شدند و تجدید پذیری[5] با میزان خطای ۳٪ گزارش گردید.

۳- نتایج و بحث

نتایج مربوط به حذف رنگ، دو رنگزای V16 و R33 (به طور جداگانه) در هر یک از غلظت‌های اولیه پساب رنگی در (جدول ۱) نمایش داده شده است. طبق نتایج مشاهده می‌شود که بالاترین راندمان حذف رنگ مربوط به غلظت اولیه mg/L ۱۰۰می‌باشد. در این غلظت راندمان حذف رنگ برای رنگ V16 برابر ۹۹ درصد می باشد این در حالی است که راندمان حذف رنگ برای رنگ R33 برابر ۸۰ درصد بوده و راندمان پایین‌تری دارد. حداکثر راندمان حذف COD برای رنگ V16 برابر ۹۰ درصد و برای رنگ R33 برابر ۷۶درصد می‌باشد.

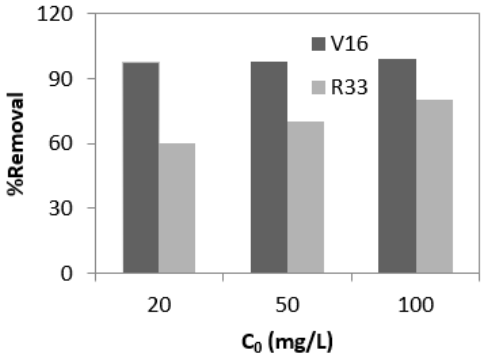
نتایج مربوط به حذف رنگ، دو رنگزای V16 و R33 در هر یک از غلظت‌های اولیه پساب رنگی در (شکل۲) نمایش داده شده است. مقادیر حذف رنگ برای رنگ V16 مقدار بالاتری را نسبت به R33 نشان می‌دهد.

1- Whatman Filter
2- UV-Visible Spectroscopy
3- Chemical Oxygen Demand :COD

4- Apha-Awwa
5- Reproduceability

جدول ۱- بررسی اثر غلظت اولیه پساب در حذف رنگ توسط اکسیدکننده فرات پتاسیم[K_2FeO4=0.15g/L].

نوع رنگ	غلظت اولیه رنگ(mg/L)	غلظت باقیمانده رنگ C_R (mg/L)	بازده حذف رنگ(%)	بازده حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی(%)
V16	۲۰	۰/۵	۹۷/۵	۸۶
V16	۵۰	۱	۹۸	۸۷
V16	۱۰۰	۱	۹۹	۹۰
R33	۲۰	۸	۶۰	۶۰
R33	۵۰	۱۵	۷۰	۶۸
R33	۱۰۰	۲۰	۸۰	۷۶



شکل۲- بررسی اثر غلظت اولیه پساب در حذف رنگ توسط اکسیدکننده فرات پتاسیم.

جدول۲- بررسی اثر pH اولیه پساب در حذف رنگ توسط اکسیدکننده فرات پتاسیم(غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ mg/L می‌باشد).

نوع رنگ	pH	بازده حذف رنگ (%)
V16	۲	۹۵
V16	۵	۹۹
V16	۱۰	۹۰
R33	۲	۷۵
R33	۵	۸۰
R33	۱۰	٦۸

در (جدول ۲) نتایج مربوط به بررسی اثر pH اولیه پساب در حذف رنگ توسط اکسیدکننده فرات پتاسیم را نشان می‌دهد، pH اولیه پساب ۲، ۵ و۱۰ در نظر گرفته شد، برای رساندن pH اولیه پساب به ۲ از اسید کلرید ۰/۱ نرمال استفاده شد و برای قلیایی کردن پساب هم از سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. دیگر شاخص‌ها مقادیر ثابتی در نظر گرفته شده‌اند، شامل: غلظت پساب رنگی، حجم اولیه پساب، زمان و مقدار اکسیدکننده. مقادیر حذف رنگ زمانی که pH اولیه پساب ۵ می‌باشد درصد بالاتری را نشان می‌دهد.

٤- نتیجه گیری

فرات پتاسیم به عنوان یک ماده اکسیدکننده مؤثر، گندزدا و منعقدکننده می‌تواند در تصفیه پساب شبیه‌سازی شده واحد چاپ فلکسوگرافی مورد استفاده قرار گیرد و با این کار دسترسی به چند هدف در یک فرآیند را میسّر گرداند.

طبق این روش بالاترین راندمان حذف رنگ با مصرف۰/۱۵ g/L از فرات پتاسیم در شرایط pH=۵ در غلظت اولیه پساب ۱۰۰ mg/L می‌باشد، حجم اولیه پساب ۱۰۰ mL و زمان تماس حداکثر ۱۰ دقیقه در نظر گرفته می‌شود، پس از رنگبری غلظت باقی مانده برای رنگ V16 و R33 به ترتیب ۱ mg/L و ۲۰ mg/L می‌باشد و راندمان

حذف رنگ به ترتیب ۹۹ درصد و ۸۰ درصد خواهیم داشت. با توجّه به زمان کوتاه رنگبری و همچنین کاربرد چند منظوره این اکسیدکننده در تصفیه آب می‌توان فرات پتاسیم را یک اکسیدکننده مناسب در گروه واکنشگرهای شیمی سبز در تصفیه پساب صنعت چاپ در نظر گرفت.

۵- منابع

1. Diamadopoulos, E., Barndok, H., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D., (2009). **"Treatment of ink effluents from flexographic printing by lime precipitation and boron-doped diamond (BDD) electrochemical oxidation,"** Water Science and Technology-WST, 60(10):2477-83.
2. Larsen, H. F., Torslov, J., Damborg, A., (1996). **"Areas of intervention for cleaner technology in the danish printing industry—focus on wastewater problems".** Water Science and Technology-WST, 33(6):29-37.
3. Ma, X. J. , Xia, H. L., (2009). **"Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation,"** Journal of Hazardous Materials, 162(1): 386–90.
4. Zhang, Y., Shi, H., Qian, Y., (2002). **"Biological treatment of printing ink wastewater,"** Water Science and Technology-WST, 47(1): 271–76.
5. Kipphan, H., (2001). **"Handbook of print media: technologies and production methods (Illustrated ed.), Springer."** pp. 401–402, ISBN 3-540-67326-1.
6. Fleming, D., (2010). **"Introduction". Flexographic printing.Department of paper engineering, Chemical engineering, and imaging,"** Western Michigan University.Archived from the original on 24 July 2010.
7. Ma, J., Liu, W., (2002). **"Effectiveness of ferrate (VI) preoxidation in enhancing the coagulation ofsurface waters".** Water research, 36(20): 4959-62.
8. Jiang, J.Q., (2007). **"Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation."** J.Hazard Mater., 14(3): 617-23
9. Graham, N., Jiang, C.C., Li, X.Z., Jiang, J.Q., Ma, J., (2004). **"The influence of pH on the degradation ofphenol and chlorophenols by potassium ferrate,"** Chemosphere, 56(10): 949-56.
10. Ciabatti I., Tognotti, F., Lombardi, L., (2010). **"Treatment and reuse of dyeing effluents by potassiumferrate,"** Desalination, 250(1): 222-8.
11. Ronald,B., Donald, N., (1991). **"Removal of nitrosamines from wastewater by potassium ferrate oxidation."** Arch Environ Health, 46(5): 88-91.
12. Standard methods for the examination of water and wastewater, (2005). **"American public healthassociation, American water works Association."** Water Environment Federation. No 21.
13. Keshmirizadeh, E., Farajikhajehghiasi, M., (2014)., **"Decolorization and Degradation of Basic Blue 3 and Disperse Blue 56 Dyes Using Fenton Process,"** Journal of Applied Chemical Research, 8(3): 81-90.

آدرس نویسنده

کرج- انتهای رجائی شهر-تقاطع بلـوار شـهید مؤذن و استقلال- صندوق پستی ۳۱۴۸۵-۳۱۳.