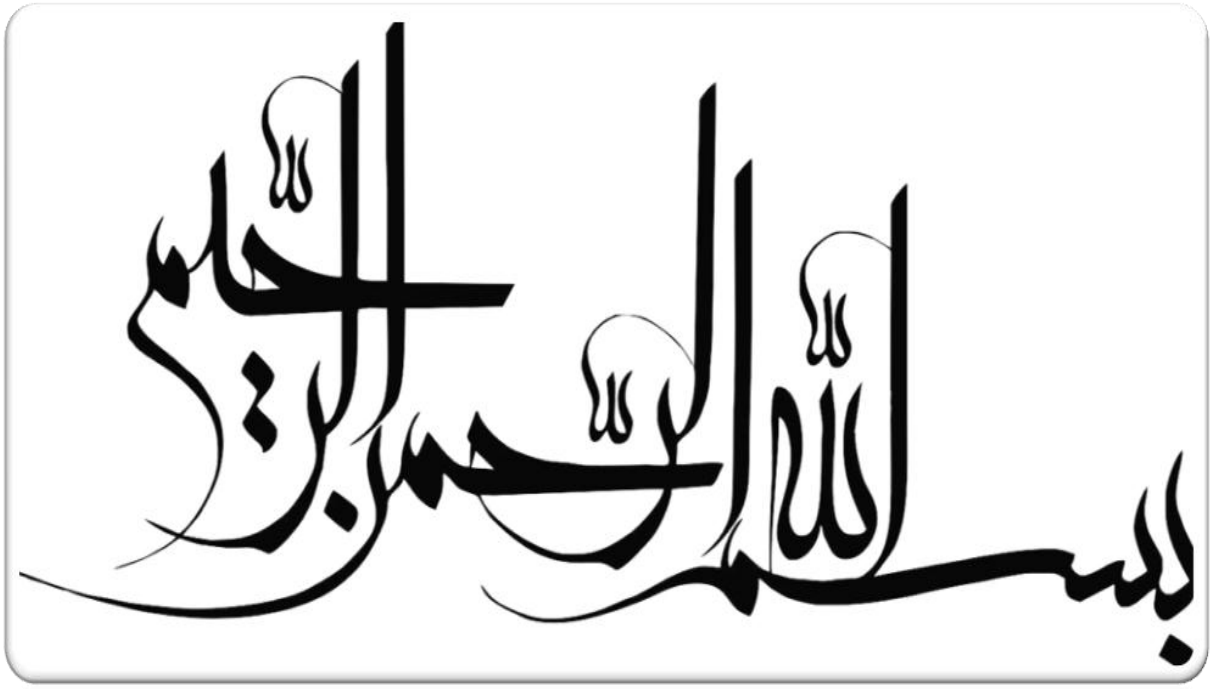
بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به

یگانه منجی عالم بشریت

و پدر و مادر عزیزم

و همسر مهربانم

که محبت بی منتشان را پایانی نیست

و حضور سبزشان در تمام ثانیه هایم می درخشد.

با تقدیر و تشکر از:

- **جناب آقای دکتر سهیل عابر و جناب آقای دکتر داریوش سالاری به خاطر سرپرستی و راهنمایی ارزنده شان در طول مراحل انجام پایاننامه**
- **جناب آقای دکتر علیرضا ختائی به خاطر راهنمایی های سازنده شان**
- **جناب آقای دکتر داریوش سالاری، مدیریت محترم گروه شیمی کاربردی**
- **جناب آقای دکتر حسینی ریاست محترم دانشکده شیمی**
- **جناب آقای دکتر ارسلانی معاونت محترم آموزشی دانشکده شیمی**
- **جناب آقای دکتر نجار معاونت محترم پژوهشی دانشکده شیمی**
- **جناب آقای دکتر اولاد به خاطر قبول زحمت داوری**
- **اساتید محترم دانشکده شیمی که در مراحل مختلف تحصیل از محضر ایشان بهره مند شده ام**
- **دوستان هم آزمایشگاهی خانم ها ایوبی، سیفی، باوفا، تجدید و آقایان دکتر امانی، شیدایی**

دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی کاربردی

عنوان

حذف الکتروشیمیایی یون‌های نیترات و نیتریت از محلولهای آبی آلوده با استفاده از کاتد استیل ضدزنگ

استادان راهنما

دکترسهیل عابر – دکتر داریوش سالاری

استاد مشاور

دکتر علیرضا ختائی

پژوهشگر

فرناز نوحی باباجان

بهمن ۱۳۹۱

نام خانوادگی دانشجو: نوحی باباجان **نام:** فرناز

عنوان پایان نامه: حذف الکتروشیمیایی یون‌های نیترات و نیتریت از محلولهای آبی آلوده با استفاده از کاتد استیل ضدزنگ

استادان راهنما: دکتر سهیل عابر، دکتر داریوش سالاری **استاد مشاور**: دکتر علیرضا ختائی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** شیمی کاربردی

دانشگاه: دانشگاه تبریز **دانشکده: دانشکده** شیمی

تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۱/۱۱/۱۸ **تعداد صفحات:**۹۲

کلمات کلیدی: احیای الکتروشیمیایی، کاتد استیل ضد زنگ، حذف نیترات، حذف نیتریت

چکیده:

آلودگی آبهای سطحی توسط پسابهای صنعتی و آلودگی منابع آب زیرزمینی از طریق نفوذ آلودگی ها به داخل خاک، یکی از معضلات مهم زیست محیطی است. از این رو ابداع روشهای نوین برای تصفیه آب بسیار لازم به نظر می رسد. از جمله آلاینده‌های خطرناک می‌توان به نیترات و نیتریت اشاره کرد. با وجود اینکه روشهای متنوعی جهت حذف نیتریت و نیتریت مورد استفاده قرار گرفته‌اند امروزه حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت بسیار مورد توجه است. در این کار پژوهشی، حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت بر روی الکترود استیل ضد زنگ به عنوان کاتد و الکترود Ti/RuO_2 به عنوان آند انجام گرفت. **تأثیر** عوامل مختلفی نظیر شدت جریان الکتریکی ، مدت زمان الکترولیز، غلظت اولیه نیترات، pH محلول نیترات و **تأثیر** افزودن NaCl بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت بررسی شد. بر طبق نتایج بدست آمده، راندمان حذف در غلظت‌های اولیه کمتر، pH های اسیدی‌تر و شدت جریان‌های الکتریکی بالاتر،

بیشترین مقدار را نشان می دهد. سینتیک دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی در این پروژه بررسی گردید و با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده شد که فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت از سینتیک شبه درجه اول پیروی می کند. حذف نیترات و نیتریت به روش الکتروشیمیایی با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ نیز مدلسازی و بهینه سازی گردید و اثر پارامترهای غلظت اولیه، pH محلول نیترات، شدت جریان الکتریکی به کار رفته و زمان بر روی راندمان حذف مطالعه گردید و شرایط بهینه برای این پارامترها برابر با مقادیر زیر بدست آمد:

t= ۲۰۰min I=۰/۹۵A C=۴۵ mg/L pH= ۲/۵

فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه..... ۱

۱-۲- منابع ورود نیترات به آب..... ۲

۱-۳- مضرات نیترات و نیتریت برای محیط زیست و موجودات..... ۳

۱-۳-۱- اثرات نامطلوب نیترات و نیتریت بر روی سلامتی انسان..... ۳

۱-۳-۲- اثرات نامطلوب نیترات و نیتریت بر روی محیط زیست..... ۴

.۱-۴- معرفی روش‌های حذف نیترات و نیتریت..... ۵

۱-۵- روش الکتروشیمیایی: پیدایش و کاربردهای تصفیه‌ای آن..... ۷

۱-۶- معرفی روش‌های الکتروشیمیایی برای تصفیه‌ی آلاینده‌های محیط زیست..... ۱۰

۱-۶-۱- روش لخته سازی الکتروشیمیایی..... ۱۰

۱-۶-۲- روش شناورسازی الکتریکی..... ۱۱

۱-۶-۳- روش اکسایش الکتروشیمیایی (EO)..... ۱۱

۱-۶-۴- مزایای روشهای تصفیه ی الکتروشیمیایی..... ۱۲

۱-۷- بررسی سینتیک فرآیند حذف نیترات و نیتریت به روش الکتروشیمیایی..... ۱۴

۱-۸- الکترودهای مورد استفاده جهت حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۱۵

۱-۸-۱- الکترود شاهد یا مرجع.....۱۵

۱-۸-۲- الکترود آند Ti/RuO_2 .....۱۵

۱-۸-۳- الکترود کاتد استیل ضد زنگ۳۰۴.....۱۷

۱-۹- مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت.....۱۸

۱-۱۰-بررسی فرآیند حذف نیترات و نیتریت به روش الکتروشیمیایی.....۲۲

۱-۱۱-بررسی مکانیسم حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت ۲۳

۱-۱۲- مدل‌سازی واکنش حذف نیترات و نیتریت با استفاده از روش الکتروشیمیایی با استفاده از

روش رویه‌ی پاسخ.....۲۶

۱-۱۲-۱- هدف از طراحی آزمایش و تعریف مفاهیم اولیه.....۲۷

۱-۱۲-۲- روش رویه‌ی پاسخ.....۲۸

۱-۱۲-۳- طراحی ترکیب مرکزی.....۲۹

۱-۱۳- اهداف پروژه‌ی حاضر.....۳۰

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده.....۳۲

۲-۲- دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز.....۳۲

۲-۳- روش تهیه‌ی محلول‌های مورد استفاده.....۳۳

۲-۳-۱- تهیه محلول مادر نیترات..... ۳۳

۲-۳-۲- تهیه محلول اسید سولفوریک..... ۳۳

۲-۳-۳- تهیه محلول هیدروکسید سدیم..... ۳۳

۲-۳-۴- تهیه محلول الکترولیت مورد استفاده..... ۳۴

۲-۴- راکتور مورد استفاده در پروژه حاضر..... ۳۴

۲-۵- اندازه‌گیری یونهای نیترات، نیتریت و آمونیاک..... ۳۵

۲-۵-۱- روش اندازه گیری یون نیترات در محلول آبی..... ۳۵

۲-۵-۲- روش اندازه گیری یون نیتریت در محلول آبی..... ۳۷

۲-۵-۳- روش اندازه گیری آمونیاک در محلول آبی..... ۳۷

۲-۶- محاسبه راندمان حذف نیتریت و نیترات..... ۳۸

۲-۷- بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر راندمان حذف نیترات..... ۳۸

۲-۷-۱- بررسی تأثیر غلظت اولیه‌ی محلول نیترات بر راندمان حذف..... ۳۸

۲-۷-۲- بررسی تأثیر pH محلول نیترات بر راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۳۹

۲-۷-۳- بررسی تأثیر افزودن NaCl بر راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۳۹

۲-۷-۴- بررسی تأثیر شدت جریان الکتریکی بر راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۴۰

۲-۷-۵- بررسی تأثیر مدت زمان الکترولیز بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۴۰

۲-۸- حذف آمونیاک به روش هوادهی..... ۴۱

۲-۹- بهینه سازی فرآیند حذف نیترات و نیتریت..... ۴۱

۲-۱۰- نرم افزارهای مورد استفاده..... ۴۵

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۴۶

۳-۱-۱- بررسی اثر غلظت اولیه‌ی نیترات بر روی فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۴۶

۳-۱-۲- بررسی اثر pH محلول نیترات بر روی فرآیند حذف نیترات و نیتریت..... ۴۷

۳-۱-۳- بررسی تغییرات پتانسیل کاتد، آند و ولتاژ سل در جریان‌های الکتریکی متفاوت..... ۴۹

۳-۱-۴- بررسی تأثیر جریان‌های الکتریکی متفاوت بر روی فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۵۱

۳ -۱-۵- بررسی تأثیر مدت زمان الکترولیز بر روی فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۵۲

۳-۱-۶- بررسی تأثیر افزودن NaCl بر روی فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۵۳

۳-۱-۶-۱- احیای الکتروشیمیایی نیترات در غیاب NaCl..... ۵۳

۳-۱-۶-۲- احیای الکتروشیمیایی نیترات در حضور غلظتهای متفاوتی از NaCl ۵۴

۳-۲- بررسی تأثیر هوادهی در حذف آمونیاک..... ۶۰

۳-۳- بررسی سینتیک فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت ۶۰

۳-۳-۱- بررسی سینتیک فرایند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت در غلظت‌های مختلف محلول کلرید سدیم ۶۱

۳-۳-۲- بررسی سینتیک فرایند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت در pH های مختلف..... ۶۴

۳-۳-۳- بررسی سینتیک فرایند حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت در جریانهای الکتریکی مختلف..... ۶۷

۳-۴- بررسی پارامترهای موثر در فرآیند حذف الکتروشیمیایی نیترات بر روی کاتد استیل ضد زنگ با استفاده از روش رویه‌ی پاسخ..... ۷۱

۳-۴-۱- ارزیابی مدل و بررسی نتایج حاصل از آن..... ۷۴

۳-۴-۲- بررسی اثر متغیرها با استفاده از نمودارهای دو بعدی و سه بعدی..... ۷۸

۳-۴-۲-۱- بررسی شدت جریان الکتریکی و pH بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۷۷

۳-۴-۲-۲- بررسی تاثیر غلظت اولیه‌ی محلول نیترات و جریان الکتریکی بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۸۰

۳-۴-۲-۳- بررسی تاثیر pH و زمان بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۸۱

۳-۴-۳- تعیین شرایط بهینه‌ی حذف نیترات و نیتریت به روش الکتروشیمیایی..... ۸۳

نتیجه گیری..... ۸۴

پیشنهاد برای کارهای بعدی..... ۸۵

منابع..... ۸۶

فهرست شکل‌ها

عنوان ..... صفحه

شکل ۱-۱- تصاویر SEM الکترد Ti/RuO_2 تهیه شده به روش PPM (a) و ISM (b) با بزرگنمایی ۵۰۰..... ۱۶

شکل ۱-۲- شمایی از الکترود Ti/RuO_2..... ۱۷

شکل ۲-۱- نمایش شماتیک setup الکتروشیمیایی مورد استفاده جهت حذف الکتروشیمیایی نیترات و نیتریت..... ۳۵

شکل ۳-۱- تاثیر غلظت اولیه‌ی محلول نیترات بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۴۶

شکل ۳-۲- تاثیر pH محلول نیترات بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۴۸

شکل ۳-۳- تغییرات پتانسیل کاتد استیل ضد زنگ نسبت به الکترد شاهد کالومل..... ۴۹

شکل ۳-۴- تغییرات پتانسیل آند Ti/RuO_2 نسبت به الکترد شاهد کالومل..... ۵۰

شکل ۳-۵- تغییرات پتانسیل پیل نسبت به الکترود شاهد کالومل..... ۵۰

شکل ۳-۶- تأثیر شدت جریان الکتریکی به کار رفته بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۵۲

شکل ۳-۷- تأثیر مدت زمان الکترولیز بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت..... ۵۳

شکل ۳-۸- تغییرات غلظت نیترات و نیتریت و آمونیوم در غیاب NaCl..... ۵۴

شکل ۳-۹- تغییرات غلظت نیترات و نیتریت و آمونیوم در حضور [NaCl]= ۰/۵ g/L..... ۵۶

شکل ۳-۱۰- تغییرات غلظت نیترات و نیتریت و آمونیوم در حضور [NaCl]= ۱g/L..... ۵۷

عنوان ..... صفحه

شکل ۳-۱۱- تغییرات غلظت نیترات و نیتریت و آمونیوم در حضور ۱/۵ g/L =[NaCl].....۵۷

شکل ۳-۱۲- تغییرات غلظت نیترات و نیتریت و آمونیوم در حضور ۲ g/L =[NaCl].....۵۸

شکل ۳-۱۳- شمایی از واکنشهای انجام شده در سطح آند و کاتد در محلول نیترات حاوی NaCl. ۵۹

شکل ۳-۱۴- شمایی از واکنشهای انجام شده در سطح آند و کاتد در محلول نیترات حاوی NaCl. ۵۹

شکل ۳-۱۵- تعیین مقدار $K_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش حذف نیترات و نیتریت در حضور غلظت‌های مختلف از محلول NaCl.....۶۲

شکل ۳-۱۶- تعیین مقدار $K_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش حذف نیترات و نیتریت در حضور غلظت‌های مختلف از محلول NaCl.....۶۳

شکل ۳-۱۷- تعیین مقدار $K_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش حذف نیترات و نیتریت در pH های مختلف محلول نیترات.....۶۵

شکل ۳-۱۸- تعیین مقدار $K_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش حذف نیترات و نیتریت در pH های مختلف محلول نیترات.....۶۶

شکل ۳-۱۹- تعیین مقدار $K_{obs,1}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه اول واکنش حذف نیترات و نیتریت . در جریان های الکتریکی مختلف.....۶۸

شکل ۳-۲۰- تعیین مقدار $K_{obs,2}$ برای مدل سینتیکی شبه درجه دوم واکنش حذف نیترات و نیتریت در جریان های الکتریکی مختلف.....۶۹

شکل ۳-۲۱- نمودار پاسخ های تجربی در برابر پاسخ های پیش بینی شده توسط مدل.....۷۶

شکل ۳-۲۲- نمودارهای باقی مانده.....۷۷

شکل ۳-۲۳- نمودار دوبعدی و سه بعدی بررسی تاثیر جریان الکتریکی و pH بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت.....۷۹

شکل ۳-۲۴- نمودار دو بعدی و سه بعدی بررسی تاثیر جریان الکتریکی و غلظت اولیه ی محلول نیترات بر روی راندمان حذف نیترات و نیتریت.....۸۱

شکل ۳-۲۵- نمودار دوبعدی و سه بعدی بررسی تاثیر pH و زمان روی راندمان حذف نیترات و نیتریت.....۸۲

فهرست جداول

عنوان ..... صفحه

جدول ۱-۱- برخی از عوامل کاهنده نیترات.....۹

جدول ۱-۲- ترکیب شیمیایی استیل ضد زنگ ۳۰۴.....۱۸

جدول ۱-۳- مکانیسم دنیتریفیکاسیون الکتروشیمیایی توسط گاز هیدروژن.....۲۲

جدول ۱-۴- حد واسط‌های ممکن واکنش احیای نیترات با عدد اکسیداسیون کمتر از ۳+.....۲۵

جدول ۲-۱- اطلاعات مربوط به سطوح و دامنه‌ی متغیرهای بهینه سازی.....۴۲

جدول۲-۲- لیست آزمایش‌های طراحی شده بوسیله نرم افزار و با استفاده از طراحی ترکیب مرکزی.....۴۴

جدول **۳-۱**- مکانیسم کلی احیای الکتروشیمیایی نیترات.....۵۵

جدول ۳-۲- تغییرات غلظت آمونیوم بعد از هوادهی.....۶۰

جدول ۳-۳- ثابت سرعت واکنش حذف نیترات و نیتریت و مقادیر R^2 به ازای غلظت های مختلف کلرید سدیم.....۶۴

جدول ۳-۴- ثابت سرعت واکنش حذف نیترات و نیتریت و مقادیر R^2 در pH های مختلف.....۶۷

جدول ۳-۵- ثابت سرعت واکنش حذف نیترات و نیتریت و مقادیر R^2 درجریان‌های الکتریکی مختلف.....۷۰

جدول ۳-۶ – طراحی آزمایشات به روش ترکیب مرکزی و مقادیر پاسخ ها.....۷۲

جدول ۳-۷ - مقادیر P و ضرایب مدل.....۷۴

جدول ۳-۸- نتایج آنالیز واریانس برای مدل پیشنهادی.....۷۵

جدول۳-۹- مقادیر بهینه‌ی پارامترهای موثر در فرآیند حذف نیترات و نیتریت به همراه مقادیر راندمان محاسبه‌ای و تجربی حذف آنها در شرایط بهینه.....۸۳

فهرست علائم و اختصارات

ANOVA: Analysis Of Variance

BD: Biological Denitrification

CCD: Central Composite Design

DSA: Dimensionally Stable Anodes

ED: Electro Dialysis

EO: Electro Oxidation

ISM: Isopropanol Method

IX: Ion Exchange

MCL: Maximum Contaminant Level

PPM: Polymeric precursor Method

RO: Reverse Osmosis

RSM: Response Surface Methodology

US, EPA: United States Environmental Protection Agency

WHO: World Health Organization

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

آب مهمترین منبع طبیعی در جهان است، بطوری که بدون آن حیات نمی‌تواند وجود داشته باشد و اکثر صنایع نیز قادر به ادامه کار نیستند. از این رو وجود منابع مطمئن و ایمن آب، از شرایط ضروری تشکیل یک جامعه پایدار است (Tebbut, 1999). سالانه میلیون‌ها نفر انسان در نتیجه‌ی استفاده از آب غیربهداشتی و یا ناکافی بودن بهداشت می‌میرند (Tebbut, 1999).

مکانیسم کلی متابولیسم، سنتز و ساختار اجزای کلوئیدی، انحلال و انتقال مواد مغذی داخل سلول‌ها و نیز برهم‌کنش آن‌ها با محیط‌زیست رابطه‌ی تنگاتنگی با خواص ویژه‌ی آب دارد. حدود ۲/۶۶٪ از کل منابع آب (آب‌های زیرزمینی، دریاچه‌ها و رودخانه‌ها، یخ‌های قطبی و یخچال‌ها) آب تازه هستند ولی تنها بخش کوچکی از آنها (۰/۶٪) بصورت آب آشامیدنی در دسترس می‌باشند. بنابراین، تصفیه‌ی آب و پساب‌ها ضروری است (Shrimali, Singh, 2001). در بسیاری از مناطق به دلیل در دسترس نبودن و یا محدودیت آبهای سطحی، منابع آب زیرزمینی به عنوان اصلی‌ترین منبع آب مورد استفاده قرار می‌گیرند (Raghu Prasad, et al., 2005).

فاضلاب خام حاوی مقادیر زیادی نیتروژن آلی و آمونیاک می‌باشد. این ترکیبات بخش بزرگی از نیتروژن کل موجود در پساب را تشکیل می‌دهند که با گذشت زمان در محیط هوازی به فرم نیترات تبدیل می‌شوند. آنیون نیترات فرم اکسیدشده‌ی نیتروژن بوده و در محلول‌های رقیق آبی از نظر شیمیایی غیرفعال می‌باشد (Shrimali, Singh, 2001). پس نیترات برای سیستم‌های هوادهی شده، فرم پایدار نیتروژن می‌باشد. این یون می‌تواند در اثر فعالیت میکروبی به نیتریت (NO_2^-) یا سایر فرم‌ها احیا شود. در یون نیتریت، اتم N حالت اکسیداسیون تقریباً ناپایداری دارد. فرآیندهای شیمیایی و بیولوژیکی می‌توانند نیتریت را به ترکیبات مختلف احیا کرده یا مجدداً به نیترات اکسید کنند. نیترات به دلیل حلالیت بالای آن در آب، عمده‌ترین آلاینده‌ی آب‌های زیرزمینی به