دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

دانشکده بهداشت

پایان‌نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان:

بررسی کارایی فرآیند الکتروشیمیایی سه بعدی با آند گرافیت در حذف فورفورال از محلول‌های آبی

اساتید راهنما:

دکتر یوسف پورعشق

دکتر مرتضی عالیقدری

اساتید مشاور:

دکتر مهدی فضل زاده

دکتر عبدالله درگاهی

محقق و نگارنده:

پیمان پورعلی

تابستان ۱۴۰۰

شماره پایان‌نامه: ۲۸

بسم الله الرحمن الرحيم

اظهارنامه اصالت پایان‌نامه

اینجانب پیمان پورعلی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل نویسنده پایان‌نامه « بررسی کارایی فرآیند الکتروشیمیایی سه‌بعدی با آند گرافیت در حذف فورفورال از محلول‌های آبی» تحت راهنمایی دکتر یوسف پورعشق و دکتر مرتضی عالیقدری متعهد می‌شوم:

تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام‌شده و از صحت و اصالت برخوردار است .

در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد کرده‌ام .

مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی ارائه نگردیده است .

در تمامی مراحل انجام این پایان‌نامه اصل رازداری و اصول اخلاق پژوهشی را رعایت نموده‌ام.

تاریخ امضای دانشجو

اظهار نامه مربوط به انتشار مقاله

کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه علوم پزشکی اردبیل است. مقالات مستخرج با نام دانشگاه علوم پزشکی اردبیل و یا Ardabil University of Medical Science به چاپ خواهد رسید.

متعهد می‌گردم حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آوردن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند را در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت نمایم و در تمامی آن‌ها نام استاد راهنما به عنوان نویسنده مسئول و نیز نام استاد مشاور و نشانی الکترونیکی دانشگاهی آنان را قید نمایم

تاریخ امضای دانشجو

به نام جانان ...

تقدیم به ...

خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، معرفت را، عشق را

تقدیم به ...

پدر و مادر عزیزم

اقیانوسهای بیکران فداکاری و عشق که وجودم برایشان

همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر و امید

تقدیم به آنها بابت آنچه دارم و هستم و عذر تقصیر بابت

آنچه ندارم و نیستم

تقدیم به ...

برادران و خواهر عزیزم

که وجودشان شادی بخش و صفایشان، مایه آرامش من بود.

که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودش مایه دلگرمی من می‌باشد.

تقدیم به ...

اساتید دوست داشتنی و فرهیخته ام

آقای دکتر پورعشق،آقای دکتر عالیقدری، آقای دکتر فضل زاده و آقای دکتر درگاهی

که درس ها می باید آموخت از کمالات بیکران وجود دریاییشان

تقدیم به ...

تمام آزادمردانی که نیک می اندیشند و عقل و منطق را پیشه خود نموده

و جز رضای الهی و پیشرفت و سعادت جامعه ی انسانی هدفی ندارند.

چکیده

زمینه و هدف: در چند دهه اخیر آلودگی محیطزیست به مرحله‌ای رسیده که ضرورت کاربرد راهکارهای جدید برای رفع بحران آن، دو چندان شده است. یکی از انواع آلاینده‌های آلی آب، فورفورال است که از محصولات جانبی صنایع نفت و پتروشیمی، کاغذ و مقواسازی به شمار می‌رود و به عنوان حلال در صنایع مختلف استفاده می‌گردد. لذا این مطالعه با هدف بررسی میزان کارایی تخریب الکتروکاتالیستی فورفورال با استفاده از آند گرافیت در یک راکتور الکتروشیمیایی انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه به‌صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی در سیستم بسته انجام گرفت. ساختار و مرفولوژی الکترودهای ذره‌ای با استفاده از تکنیک‌های BET،VSM، XRD، FE-SEM و FTIR بررسی شد. آزمایش‌ها بر اساس طرح آماری مرکب مرکزی با چهار پارامتر ورودی از قبیل زمان واکنش، pH، چگالی جریان و غلظت اولیه فورفورال در چهار سطح مورد ارزیابی قرار گرفت. سینتیک فرآیند در غلظت‌های مختلف برای ارزیابی فرآیند اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیزهای فیزیکی-شیمیایی صحت ساختار الکترود ذره‌ای را تائید کرد.

یافته‌ها: آنالیزهای BET، VSM، XRD، FE-SEM و FTIR ماهیت و ساختار الکترودهای ذره‌ای را تائید کردند. با توجه به تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) و مدل درجه دوم پیشنهادی، چگالی جریان و pH به عنوان مهم‌ترین پارامترها در کارایی فرآیند الکترواکسیداسیون شناخته شدند. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش تراکم جریان کاربردی و زمان الکترولیز، بازده حذف فورفورال و COD افزایش یافته و با افزایش غلظت اولیه فورفورال و pH کاهش می‌یابد. در شرایط بهینه پارامترهای مورد بررسی شامل۵ =pH ، زمان الکترولیز ۶۹ دقیقه، غلظت اولیه فورفورال mg/L ۲۰۱ و ولتاژ V ۱۹ بالاترین کارایی تخریب فورفورال ۹۸/۲۲٪، COD ۷۸/۵٪ و TOC ۷۴/۱۸٪ بدست آمد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج بدست آمده فرآیند مورد بررسی را می‌توان به عنوان روشی مناسب برای از بین بردن ترکیبات آلی مقاوم از جمله فورفورال استفاده کرد. همچنین می‌توان نتیجه گرفت که الکترودهای ذره‌ای می‌تواند با بهینه سازی شرایط آزمایش توسط طرح مرکب مرکزی به عنوان ماده‌ای که هم مقرون به صرفه بوده و هم در دسترس است برای اکسیداسیون فورفورال استفاده شود. با توجه به تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) و مدل درجه دوم پیشنهادی، چگالی جریان و زمان به عنوان مهمترین پارامتر مثبت و pH و غلظت به عنوان مهمترین پارامتر منفی در کارایی فرآیند الکترواکسیداسیون شناخته می شوند. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش تراکم جریان کاربردی و زمان الکترولیز، بازده حذف فورفورال و COD افزایش یافته و با افزایش غلظت اولیه فورفورال و pH کاهش می یابد. تخریب فورفورال از دنباله سینتیک شبه مرتبه اول است. از این مطالعه نتیجه می گیریم که روش الکتروشیمیایی با GAC/Fe_3O_4می‌تواند با راندمان بالا برای اکسیداسیون فورفورال استفاده شود.

واژگان کلیدی: فورفورال، الکتروشیمی سه بعدی، اکسیداسیون، الکترود ذره‌ای، کربن فعال

فهرست

عنوان **صفحه**

فصل اول

کلیات و پیشینه تحقیق..... ۱
۱-۱. مقدمه..... ۲
۱-۲. بیان مسئله..... ۳
۱-۳. تاریخچه فورفورال..... ۴
۱-۳-۱. شیمی فورفورال..... ۵
۱-۳-۲. خواص فورفورال..... ۵
۱-۳-۳. مخاطرات زیست محیطی و بهداشتی فورفورال..... ۷
۱-۳-۴. کاربردهای فورفورال..... ۷
۱-۳-۵. کاربرد فورفورال در پالایش روغن‌های روان‌کننده..... ۸
۱-۳-۶. لزوم تصفیه فاضلاب و حذف فورفورال..... ۸
۱-۳-۷. روش های کلی تصفیه فاضلاب..... ۹
۱-۳-۸. روش های متداول حذف فورفورال..... ۹
۱-۴. فرآیندهای الکتروشیمیایی..... ۰۱۰
۱-۴-۱. فرآیندهای الکتروشیمیایی سه بعدی..... ۱۳
۱-۵. تجزیه و تحلیل ریاضی و آماری..... ۵۱۵
۱-۵-۱. طراحی آزمایشات و مدل سازی با طرح آماری مرکب مرکزی..... ۱۵
۱-۶. سینتیک اکسیداسیون و مدلسازی آن..... ۱۷
۱-۷. بررسی متون..... ۱۷
۱-۷-۱. مطالعات جهان..... ۱۷
۱-۷-۲. مطالعات انجام گرفته در ایران..... ۱۹
۱-۸. اهداف و فرضیات..... ۱۲۱
۱-۸-۱. هدف کلی..... ۲۱
۱-۸-۲. اهداف ویژه..... ۲۱
۱-۸-۳. اهداف کاربردی..... ۲۱
۱-۸-۴. فرضیات یا سؤالات تحقیق..... ۲۱

فصل دوم

مواد و روشها..... ۳۲۴
۲-۱. مقدمه..... ۲۴

۲-۲. طرح کلی تحقیق ۲۴
۲-۲-۱. بررسی منابع علمی و تدوین متغیرها ۲۴
۲-۲-۲. جامعه مورد مطالعه، نمونه‌گیری و حجم نمونه ۲۴
۲-۲-۳. روش گردآوری اطلاعات ۲۵
۲-۳. مشخصات تجهیزات آزمایشی مورداستفاده در این پژوهش ۵۲۶
۲-۴. فورفورال ۶۲۷
۲-۵. روش انجام آزمایشات ۶۲۷
۲-۵-۱. مواد و معرف‌های موردنیاز ۲۶
۲-۵-۲. سنتز نانو ذره ۲۶
۲-۵-۲-۱. سنتز نانو ذرات Fe_3O_4 ..... ۲۶
۲-۵-۲-۲. بارگذاری نانو ذرات Fe_3O_4 مغناطیسی بر روی کربن فعال ۲۷
۲-۵-۳. آماده‌سازی نمونه ۲۷
۲-۵-۴. تعیین مشخصات الکترود ذرهای ۲۸
۲-۵-۵. آنالیز طیف FTIR ۲۹
۲-۵-۶.آنالیز FE-SEM ۲۹
۲-۵-۷. آنالیز BET ۲۹
۲-۵-۸. آنالیز VSM ۳۰
۲-۵-۹. آنالیز XRD ۳۰
۲-۶. متغیرهای پژوهش ۳۰
۲-۷. آزمایشات مربوطه ۳۱
۲-۷-۱. اندازه‌گیری غلظت فورفورال ۳۱
۲-۷-۲. رسم منحنی کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر ۳۲
۲-۷-۳. روش تجزیه و تحلیل دادهها ۳۲
۲-۸. آزمایشات مربوط به فرآیند اکسیداسیون فورفورال ۳۳
۲-۸-۱. طراحی آزمایش بر مبنای مرکب مرکزی ۳۳
۲-۹. انرژی مصرفی ۳۴

فصل سوم

۳-۱. مقدمه ۳۶
۳-۲. مشخصات نانوذره ۳۶
۳-۲-۱. نتایج آنالیز FTIR ۳۶
۳-۲-۲. نتایج آنالیز FE-SEM ۳۶
۳-۲-۳. آنالیز سطح ویژه الکترود ذره ای با استفاده از جذب نیتروژن BET ۳۷
۳-۲-۴. نتایج آنالیزVSM ۳۸

۳-۳. تحلیل و بررسی طرح مرکب مرکزی ۳۹
۳-۴. برازش مدل چند جمله ای درجه دوم و آنالیزهای آماری ۴۱
۳-۴-۱. ارائه مدل چند جمله ای درجه دوم و آنالیز ANOVA ۴۱
۳-۵. بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۴۳
۳-۶. بهنه سازی فرآیند ۴۴
۳-۷. تعیین تاثیر pH ۴۵
۳-۸. تعیین تاثیر ولتاژ ۴۵
۳-۹. تعیین تاثیر زمان ۴۶
۳-۱۰. تعیین تاثیر غلظت ۴۶
۳-۱۱. بررسی سینتیک فرآیند ۴۷
۳-۱۲. مقایسه کارایی در فرآیند الکتروشیمیایی سه بعدی و دوبعدی ۴۸
۳-۱۳. آنالیز COD و TOC ۴۸
۳-۱۴. نتایج آنالیز LC-MC ۴۹
۳-۱۵. پساب شبه واقعی ۵۱
۳-۱۶. انرژی مصرفی ۵۲
فصل چهارم
۴-۱. بررسی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی الکترودهای ذره ای ۵۴
۴-۲. برازش مدل چند جمله ای درجه دوم و آنالیزهای آماری ۵۴
۴-۲-۱. ارائه مدل چند جمله ای درجه دوم و آنالیز ANOVA ۵۴
۴-۲-۲. تحلیل و بررسی طرح مرکب مرکزی ۵۵
۴-۳. بررسی دقت و اعتبار مدل پیشنهادی ۵۵
۴-۴. تعیین تاثیر pH ۵۶
۴-۵. تعیین تاثیر ولتاژ ۵۶
۴-۶. تعیین تاثیر زمان ۵۷
۴-۷. تعیین تاثیر غلظت ۵۷
۴-۸. بررسی سینتیک فرآیند ۵۷
۴-۹. هم افزایی اکسیداسیون در فرآیند الکتروشیمیایی سه بعدی ۵۸
۴-۱۰. آنالیز COD و TOC ۵۸
۴-۱۱. آنالیز LC-MC ۵۹
۴-۱۲. پساب شبه واقعی ۵۹
۴-۱۳. انرژی مصرفی ۶۰
۴-۱۴. نتیجه‌گیری ۶۰
۴-۱۵. پیشنهادها ۶۱
فهرست منابع و مأخذ ۶۱

لیست علائم اختصاری

ردیف	علامت اختصاری	توضیحات
۱	**CA**	Carbon aerogel
۲	**EC**	Electrocoagulation
۳	**ER**	Electro resuscitation
۴	**EO**	Electrooxidation
۵	**OH^-**	Hydroxyl ions
۶	**AOP_S**	Advanced Oxidation Processes
۷	**DSAs**	Dimensionally stable anodes
۸	**GAC**	Granular Activated carbon
۹	**H_2SO_4**	Sulfuric Acid
۱۰	**pH**	Potential of Hydrogen
۱۱	**BDD**	Boron-doped diamond
۱۲	**C_o**	Initial Concentration of Furfural
۱۳	**C_t**	Concentration of Furfural at reaction time
۱۴	**FTIR**	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
۱۵	**BET**	Brunauer-Emmett-Teller
۱۶	**RSM**	Response Surface Methodology
۱۷	**FE-SEM**	Field Emission Scanning Electron Microscopy
۱۸	**CCD**	Central Composite Design
۱۹	**3D - EC**	Three-dimensional electrochemical process
۲۰	**TOC**	Total organic carbon

Liquid chromatographymass spectrometry	**LC - MS**	٢١
Chemical Oxygen Demand	**COD**	٢٢
Average Oxidation State	**AOS**	٢٣
Vibrating Sample Magnetometer	**VSM**	٢٤
X – ray Diffraction	**XRD**	٢٥

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ :خواص فورفورال خالص و تجاری ۶
جدول ۱-۲: برخی ثابت‌های فیزیکی فورفورال خالص ۶
جدول ۱-۳: موارد کاربرد فورفورال ۷
جدول ۲-۱. مواد مصرفی و دستگاه‌های مورد استفاده در تحقیق ۲۵
جدول ۲-۲. مشخصات فیزیکو شیمیایی فورفورال ۲۶
جدول ۲-۳: متغیرهای موردنظر در جدول بیان شده‌اند..... ۳۲
جدول۲-۴: عوامل تجربی و سطح آن ها ۴۳۵
جدول ۳-۱. مساحت سطح ویژه و حجم منافذ کل با استفاده از آنالیز BET ۳۷
جدول ۳-۲: طراحی آزمایش برای پنج سطح و چهار فاکتور..... ۳۹
جدول ۳-۳: آنالیز واریانس پارامترهای عملیاتی در اکسیداسیون فورفورال ۴۱
جدول ۳-۴: محصولات شناخته شده توسط LC-MS در تخریب الکتروکاتالیستی فورفورال ۰۵۱

فهرست اشکال و نمودار

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱: ساختار شیمیایی فورفورال ۵
شکل ۱-۲. شماتیک فرایند الکترود سه بعدی..... ۶
شکل ۱-۳. نحوه چیدمان الکترود های آند - کاتد نسبت به الکترود GAC در چهار حالت مختلف..... ۶
شکل ۱-۴. طراحی وجه مرکزی با ۳ متغیر ۱۶
شکل ۲-۱: دستگاه اسپکتروفتومتری..... ۳۱
شکل۳-۱: الگوی FE-SEM مربوط به کربن فعال گرانولی (a) - GAC/Fe_3O_4 (b) ۳۷
شکل ۳-۲: آنالیز BET برای AC/Fe_3O_4 و کربن فعال گرانولی ۳۸
شکل ۳-۳: الگوی VSM مربوط به Fe_3O_4 و GAC/Fe_3O_4 ..... ۳۹
شکل ۳-۴: تاثیر اولیه پارامترهای در نظر گرفته شده ۴۲
شکل ۳-۵: نمودار پارتو از تاثیر های اصلی به دست آمده از آزمایش های غربالگری ۴۳
شکل ۳-۶: شیب مطلوب برای بهینه سازی عددی شش هدف انتخاب شده ۴۵
شکل ۳-۷:کارایی اکسیداسیون فورفورال به عنوان تابعی از ولتاژ و pH واکنش ۴۶
شکل ۳-۸: کارایی اکسیداسیون فورفورال به عنوان تابعی از غلظت و زمان واکنش..... ۴۷
شکل ۳-۹: کروماتوگرام های LC/MS بعد از تجزیه الکتروشیمیایی فورفورال در شرایط بهینه ۴۹
شکل ۳-۱۰: مسیر پیشنهادی برای تجزیه الکتروشیمیایی فورفورال..... ۵۱

نمودار ۲-۱. منحنی کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر جهت سنجش فورفورال ۳۲
نمودار ۳-۱: الگوی FTIR مربوط به GAC/Fe_3O_4 ..... ۶۳۷
نمودار ۳-۲: برازش داده های تجربی در مقابل داده های پیش بینی شده..... ۴۳
نمودار ۳-۳: احتمال نرمال..... ۴۴
نمودار ۳-۴: سینتیک واکنش..... ۴۷
نمودار ۳-۵: کارایی اکسیداسیون پارامترهای موثر در فرآیند به صورت دو بعدی و سه بعدی ۴۸
نمودار ۳-۶: انرژی مصرفی در شرایط ولتاژ و شدت جریان ثابت..... ۵۲