



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

سمینار برای دریافت درجه کارشناسی ارشد “M.Sc”

مهندسی شیمی - محیط زیست

عنوان :

تجزیه آمونیاک از پساب و آب به روش فتو کاتالیستی

استاد راهنما :

نگارش:

فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان مطالب
۲	مقدمه
۵	فصل اول: اکسیداسیون فتوشیمیایی
۵	۱-۱- نور و مفاهیم اولیه آن
۷	۱-۱-۲- اشعه ماوراء بنفش UV
۸	۲-۱- تجزیه آلاینده ها توسط فرایندهای فتوشیمیایی
۸	۱-۲-۱- فتولیز با اشعه UV
۱۰	۲-۲-۱- تولید رادیکال هیدروکسیل
۱۲	۳-۲-۱- فرایند UV/H ₂ O ₂
۱۲	۴-۲-۱- فتولیز H ₂ O ₂
۱۴	فصل دوم: فرایندهای فتوکاتالیستی
۱۵	۱-۲- عملکرد فتوکاتالیستی نور UV
۱۵	۱-۱-۲- نیمه هادیها
۱۷	۲-۱-۲- فرایند UV/TiO ₂
۱۸	۲-۲- مکانیسم واکنشهای فتوکاتالیستی

۲۴	۳-۲- کاربرد های واکنشهای فتوکاتالیستی
۲۴	۴-۲- مزایای فرایندهای فتوکاتالیستی
۲۵	۵-۲- خواص یک فتوکاتالیست مناسب
۲۶	۱-۵-۲ - فتوکاتالیست های بررسی شده
۲۸	۲-۵-۲- دی اکسید تیتانیوم
۲۸	۶-۲- ساختار های کریستال و فعالیت فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیم
۳۰	۷-۲- قدرت تجزیه کنندگی فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم
۳۴	۸-۲- روش های سنتز دی اکسید تیتانیم
۳۵	۱-۸-۲- تهیه دی اکسید تیتانیم به روش سل-ژل تحت تابش اولتراسوند
۳۸	۹-۲- افزایش کار آیی دی اکسید تیتانیم با استفاده از کوپل کردن با سلنید کادمیم
۴۱	۱۰-۲- فتوکاتالیستهای تثبیت شده و معلق در تصفیه آب
۴۲	۱۱-۲- دز بهینه کاتالیست
۴۳	۱۲-۲- اثر اکسیژن محلول
۴۴	۱۳-۲- اثر PH
۴۴	۱۴-۲- سینتیک فتوکاتالیستی
۴۵	۱۵-۲- اثر حرارت بر تیتانیا
۴۶	۱۵-۲- اثر جاذب ها بر تیتانیا

- ۴۷ فصل سوم : مروری بر مقالات تجزیه فتو کاتالیستی
- ۴۹ ۱-۳ تجزیه آمونیاک در پساب و آب
- ۴۹ ۱-۱-۳ تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک به نیتروژن و هیدروژن بوسیله نانو ذرات پلاتین
بر روی پایه TiO_2
- ۵۱ ۲-۱-۳ مکانیزم تجزیه فتوکاتالیستی آمونیاک در سیستم $Pt - TiO_2$
- ۵۶ ۳-۱-۳ مدل سینتیک اکسیداسیون آمونیاک
- ۵۹ ۴-۱-۳ عملکرد کاتالیست Ce^{+3} و Ag^- بر روی پایه TiO_2 در حذف آمونیوم و نترات
از پساب
- ۶۷ ۵-۱-۳ عملکرد کاتالیست های RuO_2/Ti و IrO_2/Ti در تجزیه آمونیاک در حضور کلرید
- ۷۷ ۶-۱-۳ اثر حضور سورفکتنت و مونوساکارید ها در تجزیه فتو کاتالیستی آمونیاک
- ۸۱ ۲-۳ بررسی تجزیه فتو کاتالیستی NH_3 در حالت گازی
- ۸۸ ۳-۳ نتیجه گیری
- ۸۹ منابع ۸۹

فهرست جداول

شماره صفحه	عنوان
۱۳	جدول ۱-۱- پتانسیل اکسیداسیون اکسید کننده ها
۲۷	جدول ۱-۲- انرژی فاصله ترازهای برخی نیمه هادی های استفاده شده به عنوان فتوکاتالیست
۶۶	جدول ۱-۳- بازدهی منابع نور مختلف در حذف فتو کاتالیستی نیتروژن
۶۶	جدول ۲-۳- حذف نیتروژن با استفاده از نسبت های مختلف آمونیوم و نترات در محلول
۷۸	جدول ۳-۳- معرفی و خواص شیمیایی و فیزیکی انواع سورفکتنت و مونوساکارید مورد استفاده در تجزیه فتو کاتالیستی $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
۸۲	جدول ۴-۳- فعالیت Photo -SCO و خواص انواع کاتالیست JRC-TiO
۸۵	جدول ۵-۳- مقادیر ماکزیمم جذب کاتالیست (n_{\max})، ثابت تعادل جذب (K) و ماکزیمم شدت سطح آمونیاک بر روی فتو کاتالیست TiO_2

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱- نمودار الگوی رفتاری EMR براساس مدل موجی نور
۷	شکل ۱-۲- گستره طیف های الکترو مغناطیس
۱۶	شکل ۱-۲- نمودار تشکیل زوج الکترون و حفره در ترازهای الکترونی یک نیمه هادی در اثر برخورد فوتون نوری با انرژی مناسب
۲۳	شکل ۲-۲- شمای کلی از مکانیسم فتوکاتالیستی TiO_2
۳۰	شکل ۲-۳- ساختارهای کریستالی دی اکسید تیتانیم
۳۰	شکل ۲-۴ - ساختار الکترونی دی اکسید تیتانیم
۳۱	شکل ۲-۵ - مکانیسم اکسایش فتوکاتالیست تیتانیا
۳۲	شکل ۲-۶ - مکانیسم احیا فتوکاتالیست تیتانیا
۳۶	شکل ۲-۷- نمودار long - angle XRD ذرات TiO_2 تهیه شده از روش سل ژل
۳۷	شکل ۲-۸- تصاویر TEM ذراتی کروی و گلوبول مانند
۳۹	شکل ۲-۹ - فرآیند انتقال بار بین ذره ای در فتوکاتالیست $CdSe/TiO_2$
۶۷	شکل ۳-۱- تغییرات غلظت H_2 و N_2 در درصدهای مختلف از غلظت از Pt
۶۸	شکل ۳-۲- مکانیزم تجزیه فتوشیمی آمونیاک محلول در آب بوسیله کاتالیست Pt- TiO_2

- شکل ۳-۳ - شماتیکی ساده از تجزیه فتو کاتالیستی آمونیاک بر روی فیلم TiO_2 ۶۹
- شکل ۳-۴ - عکسبرداری الکترونی نمایش مربوط به تیتانیوم پلاتین بر پایه اکریلیک ۷۱
- شکل ۳-۵ - نمودار غلظت پلاتین deposited شده نسبت به زمان تابیدن ۷۴
- شکل ۳-۶ - تغییرات غلظت نمونه های نیتروژن دار در راکتور شامل کاتالیست ۳.۲٪ وزنی از pt ۷۵
- شکل ۳-۷ - تصاویر TEM $(Ag/..1+ Ce/..1) TiO_2$ ۷۷
- شکل ۳-۸ - طیف های جذب نور UV-VIS بوسیله کاتالیست $(Ag/..1+ Ce/..1) TiO_2$ ۷۸
- شکل ۳-۹ - تاثیر مقادیر مختلف Ag^+ بر روی فتو کاتالیست TiO_2 در حذف آمونیوم ۷۹
- شکل ۳-۱۰ - تاثیر مقادیر مختلف Ag^+ بر روی فتو کاتالیست TiO_2 در حذف نیتريت ۷۹
- شکل ۳-۱۱ - تاثیر مقادیر مختلف Ag^+ بر روی فتو کاتالیست TiO_2 در حذف TN ۸۰
- شکل ۳-۱۲ - تاثیر مقادیر مختلف Ce^{+3} بر روی فتو کاتالیست TiO_2 در حذف آمونیوم ۸۱
- شکل ۳-۱۳ - تاثیرات غلظت Ce^{+3} بر روی فعالیت فتو کاتالیست TiO_2 در حذف نیترات ۸۱
- شکل ۳-۱۴ - تاثیرات غلظت Ce^{+3} بر روی فعالیت فتو کاتالیست TiO_2 در حذف TN ۸۲
- شکل ۳-۱۵ - شماتیک راکتور UPE در مقیاس آزمایشگاهی ۸۷
- شکل ۳-۱۶ - تغییرات NH_3-N نسبت به زمان ۸۸
- شکل ۳-۱۷ - بازدهی جریان در فرایندها IrO_2/Ti و RuO_2/Ti ۸۸
- شکل ۳-۱۸ - تاثیرات PH بر میزان جداسازی آمونیاک در فرایند UPE و E ۹۲

- شکل ۳-۱۹- تاثیرات شدت جریان بر روی تجزیه آمونیاک در فرایند UPE ۹۳
- شکل ۳-۲۰- اثر غلظت نیتروژن-آمونیاک بر جداسازی آمونیاک در فرایند UPE ۹۳
- شکل ۳-۲۱- تجزیه فتو کاتالیستی NH_4^+/NH_3 و در حضور انواع سورفکتنت ۹۶
- شکل ۳-۲۲- رابطه میزان جداسازی NH_4^+/NH_3 با غلظت رادیکال OH^* در حضور سورفکتنت و مونوساکارید ۹۷
- شکل ۳-۲۶- نمودار مربوط به کاهش غلظت آمونیاک نسبت زمان تابش در فتو کاتالیست TiO_2 (آناتاز و روتایل) ۱۰۲
- شکل ۳-۲۷- تصویر SEM شیشه - سرامیک THP از نوع آناتاز ۱۰۳
- شکل ۳-۲۸- مکانیزم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتو کاتالیست ۱۰۴
- شکل ۳-۲۸- مکانیزم مراحل تجزیه آمونیاک گازی با اکسید نیتروژن بوسیله فتو کاتالیست ۱۰۴

از نقطه نظر شیمییدانها ، آب به صورت خالصترین حالت آن در طبیعت یافت نمی شود و تهیه آب خالص مستلزم صرف هزینه و مواد می باشد. در نتیجه ، این آب در محیط زیست و در طبیعت سریعاً توسط ترکیبات مختلف آلوده می گردد. از طرف دیگر پیشرفت های حاصله در علوم و فن آوری های مختلف موجب پیدایش مواد و مولکولهای شده ، که می توانند در برابر تجزیه زیستی مقاومت نمایند . در این میان، ترکیبات آلی و نیتروژن دار از جمله مواد مضر برای موجودات زنده هستند . این گونه ترکیبات عمدتاً از واحدهای داروسازی ، صنایع کاغذ سازی ، کک سازی ، پتروشیمی و تولید روغن ، پالایشگاههای نفت و بسیاری از واحد های شیمیایی دیگر خارج می شود. که رها شدن چنین موادی در محیط زیست از خطرات مهم زیست محیطی محسوب می شوند . از طرف دیگر با توجه به افزایش محدودیت های ناشی از قوانین زیست محیطی و به منظور حفظ تعادل اکوسیستم طبیعی نیاز به روشهای تصفیه ای جدیدی می باشد که بتوانند این مواد را حذف و یا حداقل به موادی با مولکولهای کوچکتر و قابل تصفیه تبدیل نمایند. روشهای متعارف تصفیه مانند روشهای زیستی ، برای تصفیه پسابهای حاوی چنین موادی پاسخ گو نمی باشد و روشهای فیزیکی نیز این مواد را از یک محیط (با غلظت کمتر و حجم بیشتر) به محیط دیگر (با غلظت بیشتر و حجم کمتر) و یا از یک فرم (بسیار خطر ناک) به فرم دیگر (کمتر خطرناک) تبدیل می کنند [Fernandes,2005;Gorgate,2002] .

البته از سالیان دور سوزاندن فاضلاب های حاوی مواد خطرناک مرسوم بوده است در حالی که این روش تنها برای فاضلاب هایی با غلظت بالا (بدون در نظر گرفتن آلودگی اتمسفریک هوا) قابل توجیه است .

روشهای اکسید آسیون شیمیایی، الکترو شیمیایی، فتوشیمیایی و فتوکاتالیستی فاضلاب های خطرناک از جمله جدید ترین و آخرین راه حل ها برای حذف کامل آلاینده ها مطرح می باشند . لیکن این

روشها فعلاً از نظر اقتصادی (چه از نظر هزینه ثابت و چه از نظر هزینه عملیاتی) قابل رقابت با فرایند های تصفیه زیستی رایج نیستند. در تصفیه زیستی میکرو ارگانیسم ها بدون افزایش مقدار قابل ملاحظه ماده شیمیایی و فقط با کمک اکسیژن (تاهنگامیکه سوسترات آلی وجود دارد) واکنش اکسیداسیون را ادامه می دهند . در حالی که انجام این عمل توسط واکنشهای شیمیایی^۱، فتو شیمیایی^۲، الکتروشیمیایی^۳ و فتو کاتالیستی^۴ مستلزم صرف هزینه فراوان ، جهت تجزیه کامل آلاینده ها می باشد .

استفاده از روشهای فتو شیمیایی و فتو کاتالیستی با نگاه به الگوی طبیعت به عنوان یک راکتور فتو-شیمیایی عظیم بوده که در مجموعه آن خورشید به عنوان منبع تشعشع الکترومغناطیسی ، هوا به عنوان ترکیب گازی و آب به عنوان محیط مایع ، شرایط واکنشهای فتو شیمیایی در آب و هوا را امکان پذیر ساخته است و این مسئله سبب توجه دانشمندان به بررسی بیشتر فرایند القاء نور و همچنین واکنشها که با نور شروع می شوند شده است. و حجم عظیم مقالات منتشر شده در زمینه توسعه تکنولوژی های فتو شیمیایی(در فرایند ها زیست محیطی و بویژه در مورد تصفیه آب و هوا) و گسترش آن در مقیاس صنعتی مؤید آن است [Oppenlander,2003].

صنایع مختلف به ویژه پتروشیمی پسابهای آلوده ای تولید می کند. که بعضی از این پسابها حاوی ترکیبات نیتراتی و آمونیاکی هستند، که این مواد سمی بوده و برای استفاده از روش متعارف تصفیه زیستی ایجاد مانع می نمایند. در این میان استفاده از روش جدید تصفیه ای فتو کاتالیستی به عنوان یک راه ساده حذف ترکیبات آمونیاکی شناخته شده است. به همین دلیل، در این تحقیق حاضر نیز

^۲ - Processes Photochemical Oxidation

^۱ - Chemical Oxidation Processes

^۴ - Photocatalytic Oxidation Processes

^۳ - Processes Electrochemical Oxidation

آمونیاک به عنوان آلاینده انتخاب گردید تا حذف فتو کاتالیستی آن مورد بررسی قرار گیرد. بطور کلی فعالیت های انجام گرفته در این تحقیق مطالعات کتابخانه ایی گسترده و جامع، بررسی روش های فتو شیمیایی ، فتو کاتالیستی و حذف آمونیاک از آب و هوا به روش فتو کاتالیستی است.