

# تأثیر پارامترهای مختلف در روش فتوالکتروکاتالیز برای حذف آلاینده‌های آلی از آب استحصال شده از مخازن گازی

صادق عبادی<sup>۱</sup>، کریم قاسمی پناه<sup>۱\*</sup>، ابراهیم علائی<sup>۱</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۲</sup> و علیرضا ختائی<sup>۳</sup>

۱- پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- مرکز پژوهش نانوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

## چکیده

در این پژوهش حذف آلاینده‌های آلی از آب تولید شده از مخزن گازی پس از جداسازی مواد روغنی مورد بررسی قرار گرفته است، به نحوی که بتوان COD آن را از مقداری حدود  $9500 \text{ mg/L}$  به محدوده مجاز آب کشاورزی رساند. در ابتدا با توجه به اینکه هدایت الکتریکی پساب خیلی بالا و در حد  $6300 \mu\text{S/cm}$  است از روش تبخیر جهت کاهش آن استفاده شد که طی این فرآیند هدایت الکتریکی و COD آن به ترتیب به  $1100 \mu\text{S/cm}$  و  $750 \text{ mg/L}$  تقلیل پیدا کرد. با توجه به رسیدن COD پساب به کم‌تر از  $1000 \text{ mg/L}$  در ادامه از روش فتوالکتروکاتالیز برای تصفیه محصول حاصل از فرآیند تبخیر استفاده شد. در روش فتوالکتروکاتالیز از نانومواد نیمه هادی بور کربن نیتريد (BCN) به‌عنوان فتوکاتالیزت در میکرواکتور نوع سیم پیچی با نسبت سطح به حجم بالا در حدود  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  استفاده شد که همین امر باعث اکسیداسیون سریع مواد آلی می‌شود. پس از ساختن میکرواکتور، تأثیر پارامترهای مختلف بر میزان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت که مشخص شد بیشترین میزان حذف COD در  $\text{pH}=3$ ، اختلاف پتانسیل  $20 \text{ V}$  و هدایت الکتریکی  $2500 \mu\text{S/cm}$  به‌دست می‌آید (۸۰٪) که طی آن COD به  $150 \text{ mg/L}$  کاهش یافته که مناسب برای آبیاری و کشاورزی است.

**کلمات کلیدی:** پساب گازی، فتوالکتروکاتالیزت، حذف COD، میکرواکتور، BCN

## مقدمه

می‌شود. اصلی‌ترین ترکیبات این پساب شامل نمک‌های معدنی، فلزات سنگین، جامدات، مواد شیمیایی مصرف شده در فرآیند، هیدروکربن‌ها و مواد رادیواکتیوی است که به‌صورت طبیعی در دسترس هستند. در سال ۱۹۹۹ یک رقم متوسط تولید ۲۱۰ میلیون بشکه‌ای از آب تولید شده به ازای

عمدتاً به آب محصور شده در زیرزمین که در هنگام استخراج نفت و گاز به‌همراه آن‌ها به سطح زمین می‌آید آب تولید شده (Produced Water) گفته

\*مسئول مکاتبات

ghasemipanhk@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4072.2848)

هر روز در سرتاسر دنیا اعلام شده است که این حجم به عبارتی میزان تولید ۷۷ میلیارد بشکه‌ای از آب تولید شده در سال را نشان می‌دهد [۱-۳]. با در نظر گرفتن نگرانی‌های اغلب کشورها در مورد مسائل زیست محیطی، استانداردهای سخت گیرانه‌ای برای تخلیه آب تولید شده به محیط زیست وضع گردیده است [۴]. محققان زیادی به منظور رعایت قوانین محیط زیستی در کنار استفاده مجدد و بازگرداندن آب تولید شده، برروی روش‌های تصفیه آب تولید شده شور نفتی فعالیت می‌نمایند. با استفاده از روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌توان محتویات نفتی و همچنین شوری موجود در آب تولید شده حاصل از میدان‌های نفتی و گازی را کاهش داد. در سکوهای استخراج در دریا به‌خاطر محدودیت‌های مکان، تکنولوژی‌های تصفیه فیزیکی و شیمیایی به روش‌های بیولوژیکی ارجحیت دارند. با این حال بالا بودن هزینه ثابت روش‌های فیزیکی و همچنین هزینه بالای مواد شیمیایی مورد نیاز برای تصفیه شیمیایی، کاربرد این روش‌ها را با محدودیت مواجه کرده است. روش‌های جاری توانایی حذف میزان کم نفت معلق و مواد آلی و غیر آلی حل شده را ندارند. از طرف دیگر روش‌های بیولوژیکی یک روش کم هزینه برای حذف ترکیبات معلق و حل شده از پساب میدان‌های نفتی به حساب می‌آیند.

در میدان‌های گازی برای ازدیاد برداشت از تزریق آب به چاه استفاده نمی‌شود، بنابراین آب تولید شده مخلوطی از آب سازند و آب میعانی است. محتوای کلرید این آب بین آب شیرین و آب سازند شور است و غلظت آن در حدود ۱۳۰ ppm است. اسیدیته این آب از آب تولید شده در میدان‌های نفتی بیشتر است [۵]. حجم آب تولید شده از میدان‌های گازی کم‌تر از میدان‌های نفتی است. در میدان‌های گازی محدوده وسیعی از مواد شیمیایی برای فرآوری گاز مصرف می‌شود که از جمله آن‌ها می‌توان به متانول، اتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول اشاره کرد. در حدود یک سوم از این مواد شیمیایی به آب تولید شده

تخلیه می‌شوند. ترکیبات فرار در آب تولید شده از میدان‌های گازی بسیار بیشتر از آب تولید شده از میدان‌های نفتی است [۶]. مدیریت آب تولید شده به‌خاطر حجم خیلی زیاد و همچنین هزینه بالای نگهداری آن، یک کار کلیدی است و اگر این مدیریت درست صورت نگیرد می‌تواند منشأ تأثیرات زیان بار زیادی بر محیط زیست باشد. از طرف دیگر به‌خاطر تولید حجم بالای آب تولید شده، اغلب کشورهای دارای میدان‌های نفتی و گازی که با بحران آب نیز مواجه هستند، به‌طرز چشم‌گیری برروی فعالیت‌هایی که بتوانند از طریق آن‌ها روش‌های کارا و کم هزینه‌ای را برای حذف آلاینده‌ها از آب تولید شده و استفاده از آن به‌عنوان منبع آب شیرین محدود ببینند، تمرکز کرده‌اند. روش‌های مرسوم برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب مانند جذب سطحی، ته نشینی و لخته سازی و اسمز معکوس در واقع آلاینده‌ها را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند و بدون آنکه بتوانند به‌طرز مشهودی آن‌ها را حذف نمایند در یک فاز دیگر تغلیظ می‌کنند. از آنجا که روش‌هایی مانند ازن زنی، فرآیندهای الکتروشیمیایی و فتوشیمیایی توانایی حذف آلاینده‌ها را دارند لذا توسعه این روش‌ها از اهمیت فراوانی برخوردار است [۷ و ۸]. با توجه به اینکه در فرآیند فتوالکتروکاتالیست نیازی به افزودنی‌های شیمیایی خاص نیست و هیچ پسابی از آن بر جای نمی‌ماند این فرآیند به‌عنوان یک فرآیند سبز<sup>۱</sup> مطرح است [۹] که در این پژوهش قصد بر آن است تا مسیری جدید در مسیر گسترش این فرآیند جهت استفاده در تصفیه آب‌های تولید شده گشوده شود. در فرآیند فتوالکتروکاتالیست از نانومواد نیمه هادی استفاده می‌شود که با تابش نور به آن الکترون از باند هدایت به باند ظرفیت رفته و یک حفره خالی ایجاد می‌گردد که با گرفتن الکترون از یون‌های  $\text{OH}^-$  رادیکال آزاد  $\text{OH}^\cdot$  (که یک اکسنده بسیار قوی است) تولید می‌کند [۱۰].

شده است. در این قسمت ابتدا به طور مختصر به محاسبات لازم برای ساخت پایه این الکترودها اشاره می شود. طول بخشی از لامپ UV مورد استفاده در این پژوهش که نور از آن ساطع می شود ۷ cm است و بنابراین برای اینکه بخش فعال میکروراکتور که همان آند است بتواند کاملاً در معرض این نور قرار بگیرد بایستی طولی کم تر و یا حداقل برابر این طول داشته باشد. لذا طول لازم برای فتوآند که همان سیم مسی پوشش دار شده توسط نانومواد است ۶۴ mm در نظر گرفته شده است. قطر میله شیشه‌ای تو پر که سیم مسی به دور آن حلقه می شود ۵ mm است و با توجه به اینکه قطر خود سیم  $250 \mu\text{m}$  است لذا قطر متوسط هر حلقه به دور میله شیشه‌ای عبارت است از:

$$D = 5 + 0.25 \div 2 = 5.125 \text{ mm} \quad (1)$$

بنابراین محیطی که هر حلقه می تواند ایجاد کند:

$$P = \pi D = 3.14 \times 5.125 = 16.1 \text{ mm} \quad (2)$$

برای ایجاد جریان مارپیچی از پساب بین حلقه‌های سیم پیچ آند فاصله‌ای که بین هر کدام از حلقه‌ها با یکدیگر ایجاد می کنیم به اندازه ضخامت خود آند و برابر با  $250 \mu\text{m}$  است. لذا تعداد حلقه‌های قابل ایجاد برای ساخت ۶۴ mm از سیم پیچ از رابطه زیر به دست می آید:

$$N = 64 \div (0.25 \times 2) = 128 \quad (3)$$

با توجه به اینکه حلقه‌ها به فاصله قطر خود سیم از هم فاصله دارند لذا تعداد کل حلقه‌ها نصف می شود و به همین خاطر در معادله بالا کل معادله بر ۲ تقسیم شده است. طول سیم مورد نیاز برای ساخت سیم پیچ آند با ابعاد مورد نظر عبارت است از:

$$L = 128 \times 16.1 = 2060 \text{ mm} = 2.06 \text{ m} \quad (4)$$

حال که ساخت پایه الکترودها آند توضیح داده شد، ساخت الکترودهای کاتد نیز مشابه این روش و به طول ۲۴ mm انجام می شود. جهت بالا بردن راندمان سیستم، کاتد به جای اینکه به صورت یک

هدف اصلی در این پژوهش تصفیه پسابی است که عمدتاً شامل آبی است که هنگام استخراج گاز از مخزن گازی به همراه آن بالا آمده و در جداکننده‌ها از گاز جدا می شود. این آب که به آن آب تولید شده اطلاق می شود شامل آب موجود در مخزن، سیالات تزریق شده به چاه و افزودنی‌های حاصل از فعالیت‌های تولیدی است. با توجه به اینکه مقدار این پساب قابل توجه است، لذا تخلیه آن به محیط زیست بدون رعایت استانداردهای لازم امکان پذیر نیست. با توجه به این که تعداد ترکیبات در این پساب خیلی زیاد است لذا ردیابی میزان غلظت آن‌ها در جریان خوراک و جریان تصفیه شده بسیار مشکل است. بنابراین هدف از تصفیه این پساب حذف و یا کاهش ترکیبات آلی مذکور که به طور کلی با شاخص COD اندازه گیری می شوند است.

## مواد و روش‌ها

### مواد لازم جهت آماده سازی نمونه‌های پساب برای بررسی تأثیر فرآیند فتوالکتروکاتالیست

مواد شیمیایی که برای آماده سازی نمونه‌ها قبل از تزریق به میکروراکتور استفاده می شود عبارتند از قلیا و اسیدی که برای تنظیم pH استفاده می شود. از سدیم هیدروکسید محلول به صورت ۰.۴٪ وزنی برای افزایش pH و از کلریدریک اسید (خلوص ۳۷٪) برای کاهش آن استفاده می شود. پساب مربوط به آب تولید شده از یک مخزن گازی شرق کشور است که شامل انواع مواد آلی و معدنی مختلف است.

### آماده سازی سامانه آزمایشی (Set-up)

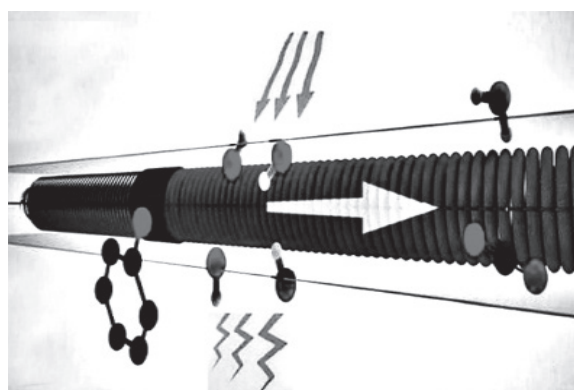
از بخش‌های اصلی این پژوهش ساخت میکروراکتور برای انجام فرآیند فتوالکتروکاتالیست بر روی پساب است. با توجه به اینکه اساس فرآیند فتوالکتروکاتالیست استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی است لذا ایجاد الکترودهای آند و کاتد از لازمه‌های ساخت این میکروراکتور است. این الکترودها از سیم مسی با قطر  $250 \mu\text{m}$  ساخته می شوند که الکترودها آند با نانو مواد بور کربن نیتريد پوشش داده

تابش نور UV قرار گرفته است. خوراک ورودی به میکروراکتور پسابی است که پس از انجام فرآیند تبخیر بر روی پساب اصلی به دست آمده است و COD و هدایت الکتریکی آن به ترتیب  $750 \text{ mg/L}$  و  $1100 \mu\text{S/cm}$  است. این پساب در یک سرنگ  $5 \text{ mL}$  شارژ شده و بر روی پمپ سرنگی سوار شده است و از طریق شلنگ مخصوص به میکروراکتور منتقل می‌شود. پساب خروجی از میکروراکتور پس از آنکه در معرض فرآیند فتوالکتروکاتالیست قرار گرفت در داخل بطری‌های ویال شیشه‌ای پر می‌شود. سرهای الکترودهای آند و کاتد از طریق گیره‌های فلزی و سیم به ترتیب به قطب‌های مثبت و منفی منبع تغذیه وصل شده است.

#### تعیین بخش فعال میکروراکتور

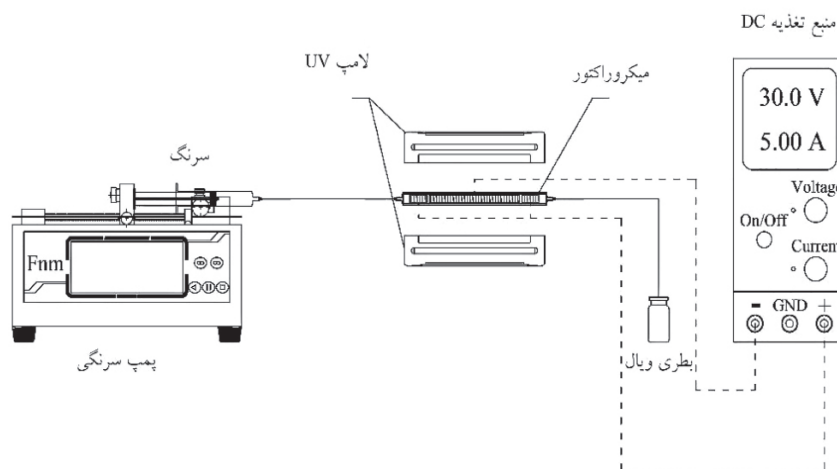
میکروراکتور فتوالکتروکاتالیست نوع سیم پیچی از یک محفظه پلکسی گلس (که قابلیت عبور نور UV را دارد) تهیه شده است که یک کانال استوانه‌ای شکل است و یک بخش فعال فتوالکتروکاتالیستی در آن قرار می‌گیرد. این بخش فعال شامل یک الکتروود آند از جنس مس با پوشش نانولوله‌های بور کربن نیتريد (BCN) با طول تقریبی  $64 \text{ mm}$  است که دو الکتروود کاتد مسی بدون پوشش با طول‌های تقریبی  $12 \text{ mm}$  در طرفین آن هستند.

تکه و قبل یا بعد از آند قرار گیرد به صورت دو تکه در طرفین آن قرار گرفته شده است. برای جلوگیری از اتصال مستقیم بین آند و کاتد از تکه‌های پلاستیکی استوانه‌ای به طول  $2 \text{ mm}$  بین آن‌ها استفاده می‌شود. بعد از نصب آند و کاتد بر روی میله شیشه‌ای در داخل لوله پلکسی گلس و نصب اتصالات آن میکروراکتور مورد نظر آماده شده که در شکل ۱ تصویر شماتیک آن مشاهده می‌شود.



شکل ۱ شماتیک میکروراکتور سیم‌پیچی آماده شده در آزمایشگاه

تصویر شماتیک سامانه آزمایشگاهی کامل جهت راه‌اندازی و بررسی تأثیر پارامترهای مختلف در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است میکروراکتور در وسط یک محفظه شیشه‌ای در معرض



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی ساخته شده

بین حلقه‌های سیم پیچ جریان دارد و از طرفی، قطر خارجی میله شیشه‌ای و قطر داخلی لوله پلکسی گلس به ترتیب ۵ و ۶ mm هستند، لذا حجمی از پساب که در این بخش فعال از میکروراکتور می‌تواند وجود داشته باشد از معادله ۷ محاسبه می‌گردد.

$$V = 128 \times 250 \times 10^{-6} \times \pi \times [(6 \times 10^{-3})^2 - (5 \times 10^{-3})^2] \div 4 = 2.76 \times 10^{-7} \text{ (Y)}$$

بنابراین نسبت سطح به حجم در بخش فعال این راکتور در حدود  $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  است.

### نتایج و بحث

**بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی حذف COD از پساب**  
پس از نصب و راه‌اندازی سامانه آزمایشگاهی، در این مرحله پساب به سیستم تزریق شده و تأثیرپذیری میزان حذف آلاینده‌ها از تک تک پارامترهایی که در ادامه به آن‌ها اشاره خواهیم کرد، مورد بررسی و بحث قرار می‌گیرد. همان‌طور که در بخش مقدمه به آن اشاره گردید، به‌علت تعدد آلاینده‌ها در پساب، آنالیز همه آن‌ها در خوراک اولیه و محصول حاصل از تصفیه کار بسیار مشکل و تقریباً غیرممکنی است. بنابراین به‌طور کلی از شاخص COD برای مشخص کردن میزان آلاینده‌ها در جریان پساب استفاده می‌شود. پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند فتوالکتروکاتالیست بر میزان حذف COD به‌طور کلی عبارتند از:

۱- pH: اضافه نمودن اسید یا قلیا به یک پساب منجر به افزایش یون‌های  $\text{H}^+$  و  $\text{OH}^-$  در آن می‌شود و بنابراین می‌تواند منجر به تغییر در بار سطحی کاتالیست شود.

همه الکترودها از سیم مسی با ضخامت  $250 \mu\text{m}$  ساخته شده‌اند که به‌صورت سیم پیچ هستند. الکتروود آند بر روی یک میله شیشه‌ای سیلیکا به قطر ۵ mm قرار می‌گیرد و الکترودهای کاتد در طرفین آن قرار می‌گیرند. برای جلوگیری از اتصال کوتاه می‌توان الکترودها را توسط جداکننده‌های پلاستیکی به طول ۲ mm از هم جدا کرد. طول کل بخش فعال میکروراکتور فتوالکتروکاتالیستی تقریباً ۹۲ mm است. شکل ۳ نمای طولی و نمای روبروی راکتور را نشان می‌دهد که مشخص است به چه طریقی میله شیشه‌ای در درون محفظه کانال پلکسی گلس نصب شده است. بخش ب شکل ۳ نمای روبروی راکتور را در امتداد خط A-A از بخش الف نشان می‌دهد. با توجه به محاسبات صورت پذیرفته در بخش سامانه آزمایشی مشخص گردید که طول مورد استفاده از سیم مسی برای ساخت پایه فتوآند  $2/06 \text{ m}$  متر بوده و تعداد حلقه‌های سیم پیچ ۱۲۸ عدد است. حال با توجه به اینکه قطر سیم مسی  $250 \mu\text{m}$  است، لذا سطح مربوط به آن از طبق معادله ۵ عبارت است از:

$$A = \pi DL = \pi \times 250 \times 10^{-6} \times 2.06 = 1.618 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (5)$$

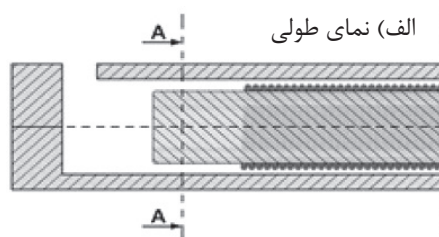
با توجه به اینکه سیم پیچ مسی بر روی یک میله شیشه‌ای سوار است و از طرفی نیز با جداره لوله پلکسی گلس در تماس است، لذا تقریباً نصف سطح این سیم پیچ نمی‌تواند با پساب در تماس باشد. بنابراین سطح فعال این فتوآند از رابطه ۶ به شکل زیر محاسبه می‌گردد:

$$A_{ac} = 1.618 \times 10^{-3} \div 2 = 0.809 \times 10^{-3} \quad (6)$$

از آنجایی که یک جریان حلقوی از پساب در فضای



ب) نمای روبرو



الف) نمای طولی

شکل ۳ نماهای مختلف از میکروراکتور

بررسی این پارامتر در این سه ناحیه انجام می‌شود. البته باید در نظر داشت که خود ناحیه اسیدی و قلیایی را می‌توان به دو بخش رقیق و غلیظ تقسیم‌بندی کرد تا علاوه بر این که تأثیر پارامتر فوق به‌طور دقیق‌تر بررسی شود، تعداد داده‌های به‌دست آمده جهت بررسی روند تغییر میزان حذف COD کافی باشد. بنابراین بررسی میزان کاهش COD در ۵ ناحیه زیر انجام می‌شود. به‌خاطر امکان خوردگی الکترودهای مسی در pHهای بسیار پایین و همچنین با در نظر گرفتن برخی از نکات ایمنی حداقل و حداکثر این پارامتر جهت بررسی در این پژوهش به ترتیب ۳ و ۱۱ در نظر گرفته شده است. لازم به ذکر است که کاهش و افزایش pH به ترتیب توسط کلریدریک اسید ۵ N نرمال و محلول سدیم هیدروکسید ۱/۲۵ N صورت می‌پذیرد.

الف- ناحیه اسیدی غلیظ (pH= ۳)

ب- ناحیه اسیدی رقیق (pH= ۵)

ج- ناحیه خنثی (pH= ۷)

د- ناحیه بازی رقیق (pH= ۹)

ه- ناحیه بازی غلیظ (pH= ۱۱)

روند تغییرات غلظت COD و بازده حذف COD برحسب pH طبق شکل ۴ است. از نتایج مشاهده می‌شود که افزایش pH تأثیر منفی بر روی حذف COD دارد (شکل ۴). کاهش pH منجر به ورود یون‌های  $H^+$  مزاد به پساب می‌شود که می‌تواند بار سطحی کاتالیست را مثبت کند. از آنالیز پساب مشخص است که بیشتر آلاینده‌های آلی در این پساب شامل کربوکسیلیک اسیدها، نرمال آلکان‌ها و ترکیبات فنولی هستند. نرمال آلکان‌ها اساساً خنثی هستند و بنابراین pH نمی‌تواند تأثیر چشم‌گیری بر روی این هیدروکربن‌ها داشته باشد. اما کربوکسیلیک اسیدها و ترکیبات فنولی اغلب به فرم اسیدی هستند و بنابراین در pHهای پایین می‌توانند به‌طرز موثری بر روی سطح کاتالیست جذب سطح شوند.

لذا مقدار pH می‌تواند تأثیر مهمی بر روی فرآیندهای فتوکاتالیست و فتوالکتروکاتالیست داشته باشد [۱۱ و ۱۲].

۲- هدایت الکتریکی: با توجه به اینکه در فرآیند فتوالکتروکاتالیست یک مدار الکتریکی ایجاد می‌شود، بنابراین هدایت الکتریکی محلول مورد نظر می‌تواند باعث کمک به جابه‌جایی یون‌ها و در نتیجه انتقال سریع الکترون‌ها شود. در نتیجه به نظر می‌رسد که این پارامتر می‌تواند در روند حذف آلاینده‌ها موثر باشد.

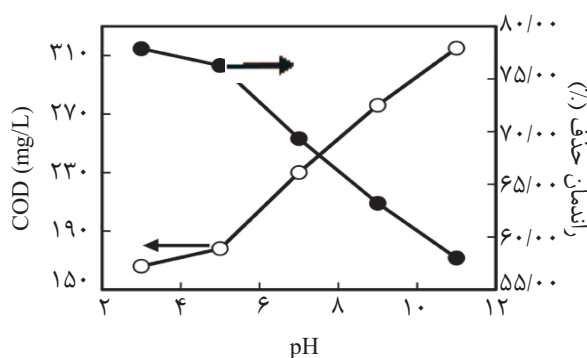
۳- اختلاف پتانسیل دو سر کاتد و آنود: برای جلوگیری از ترکیب دوباره<sup>۱</sup> الکترون و حفره خالی (که در اثر تابش نور از هم جدا شده‌اند) در نیمه هادی، در فرآیند فتوالکتروکاتالیست از یک مدار خارجی استفاده می‌شود که بتواند الکترون‌های جدا شده از نیمه هادی را به بیرون هدایت کند تا پدیده ترکیب دوباره آن‌ها به حداقل برسد. حال با توجه به اینکه هر چقدر این اختلاف پتانسیل بیشتر باشد، الکترون‌ها به راحتی می‌توانند از نیمه هادی جدا شوند، بنابراین به نظر می‌رسد با افزایش اختلاف پتانسیل دو سر کاتد و آنود شاهد افزایش میزان حذف آلاینده‌ها باشیم. حال که به اهمیت پارامترها اشاره گردید در ادامه بررسی میزان تأثیر آن‌ها بر کاهش COD گزارش و به‌صورت نمودار ارائه می‌شود. در جدول ۱ به‌طور کلی لیست پارامترهای موثر و حداقل و حداکثر آن‌ها آورده شده است.

جدول ۱ پارامترهای موثر و مقادیر حداقل و حداکثر آن‌ها

ردیف	پارامتر	حداکثر- حداقل
۱	pH	۱۱-۳
۲	هدایت الکتریکی ( $\mu S/cm$ )	۱۱۰۰-۳۴۴۰
۴	اختلاف پتانسیل (V)	۳۰-۱۵

#### اثر pH

با توجه به اینکه می‌توان سه ناحیه مختلف اسیدی، خنثی و قلیایی برای pH در نظر گرفت، لذا



شکل ۴ نمودار روند تغییرات COD با pH

همان‌طور در شکل ۴ دیده می‌شود با کاهش pH از ۱۱ به ۳ بازده حذف COD به‌طور پیوسته از ۵۸/۰۰٪ تا ۷۷/۸۷٪ افزایش می‌یابد. سرعت تغییرات مربوط به حذف COD زمانی که pH از ۵ تا ۳ کاهش می‌یابد کمی آرام‌تر از زمانی است که pH از ۱۱ تا ۵ کاهش پیدا می‌کند که دلیل آن می‌تواند به انباشت ذرات باردار منفی بر روی کاتالیست باشد که می‌تواند از تولید  $\text{OH}^-$  جلوگیری کند.

#### هدایت الکتریکی

هدایت الکتریکی به‌عنوان یک پارامتر فیزیکی محلول نشان می‌دهد که تقریباً چه مقدار از آنیون و کاتیون در آن وجود دارند. وجود یون‌های مختلف در یک الکترولیت باعث می‌شود که فرآیند الکترواکسیداسیون در آن خیلی بهتر از حالتی که با محلول بدون یون سر و کار داریم صورت پذیرد. در این پژوهش، هدایت الکتریکی اولیه پساب (قبل از تزریق به میکروراکتور)  $1100 \mu\text{S/cm}$  است. هدایت الکتریکی یک پساب می‌تواند با افزودن انواع مختلفی از نمک‌های محلول در آب افزایش یابد زیرا این نمک‌ها به یون‌های محلول در آب تبدیل شوند. در این پژوهش از نمک NaCl استفاده می‌شود که می‌تواند یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cl}^-$  را ایجاد کند. میزان هدایت الکتریکی و TDS در یک محلول با یکدیگر رابطه مستقیم دارند و TDS برحسب  $\text{mg/L}$  تقریباً نصف هدایت الکتریکی برحسب  $\mu\text{S/cm}$  در محلول‌های با TDS پایین یا متوسط است. بنابراین با اضافه کردن تقریباً ۳۵، ۷۰ و  $105 \text{ mg}$  از NaCl

#### اختلاف پتانسیل دو سر آند و کاتد

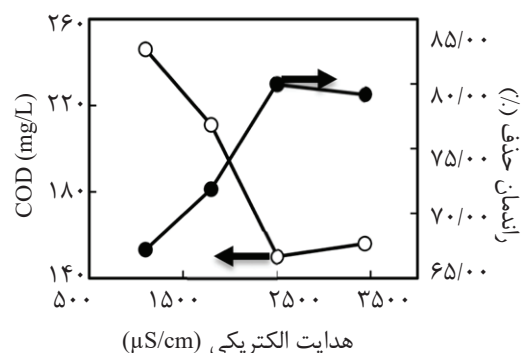
ولتاژ - که می‌تواند بین دو سر آند و کاتد اختلاف پتانسیل ایجاد کند - دو تأثیر عمده بر روی فتوالکتروکاتالیز پساب دارد.

این فرآیند مفید نیست زیرا بار مثبت بیش از حد سطح فتوکاتالیست می‌تواند منجر به جذب مواد با بار منفی در پساب شود. علاوه بر واکنش‌های حذف مواد آلی در فرآیند فتوالکتروکاتالیست، واکنش‌های دیگری نیز به‌طور هم‌زمان با آن‌ها صورت می‌پذیرند. برخی از این واکنش‌ها شامل تولید  $H_2$  و  $O_2$  هستند که جریان الکتریکی زیادی را زمانی که ولتاژ بالا است مصرف می‌کنند [۱۳]. بنابراین افزایش اختلاف پتانسیل از ۵ V تا ۲۰ V موثر است ولی افزایش آن به بیش از ۲۰ V نه تنها بازده فرآیند را افزایش نمی‌دهد بلکه باعث کاهش آن نیز می‌شود.

### نتیجه‌گیری

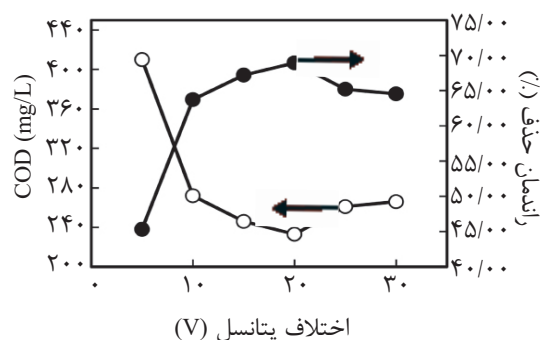
آنچه که مسلم است این موضوع است که در کل فرآیند در نظر گرفته شده با توجه به نتایج کسب شده در بخش نتایج و بحث برای حذف آلاینده‌ها از این پساب کاملاً موثر است. جهت تصفیه این پساب دو مرحله اساسی در نظر گرفته شده است که مرحله اول برای کاهش جامدات محلول در پساب است که طی آن هدایت الکتریکی از  $6300 \mu S/cm$  به  $1100 \mu S/cm$  کاهش می‌یابد. این فرآیند تبخیر بوده که طی آن بار آلی اصلی پساب از آن جداسازی شده که این موضوع را می‌توان از کاهش COD از مقدار حدود  $9500 mg/L$  به  $750 mg/L$  دریافت. علی‌رغم کاهش چشم‌گیر میزان آلاینده‌ها طی فرآیند تبخیر ولی به‌خاطر بالا بودن COD ملاحظه می‌شود هنوز نمی‌توان از آن جهت آبیاری کشاورزی استفاده کرد. لذا در ادامه و در مرحله دوم از فرآیند فتوالکتروکاتالیست جهت کاهش بار آلی آن و رساندن به حد مجاز برای آبیاری کشاورزی (که هدف این پژوهش است) استفاده می‌شود.

فرآیند فتوالکتروکاتالیست یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته شناخته شده جهت حذف آلاینده‌های آلی است و هدف از این پژوهش در واقع استفاده از یک نانوذره خاص به نام بور کربن نیتريد (BCN)



شکل ۵ روند تغییرات COD با هدایت الکتریکی

اول اینکه این اختلاف پتانسیل می‌تواند ترکیب دوباره جفت‌های حفره- الکترون را در فرآیند فتوالکتروکاتالیست کاهش دهد و بنابراین بازده حذف آلاینده‌ها را بهبود می‌بخشد. از طرف دیگر، استفاده از اختلاف پتانسیل موجب اکسیداسیون الکتروشیمیایی مستقیم یا غیر مستقیم ترکیبات آلی می‌شود [۱۳ و ۱۴]. نمودار مربوط به تغییرات غلظت COD و بازده حذف COD نسبت به تغییرات اختلاف پتانسیل در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶ روند تغییرات COD با اختلاف پتانسیل

از شکل ۶ مشخص می‌شود که با افزایش ولتاژ از ۵ V تا ۲۰ V (دلیل انتخاب این بازه محدوده منبع تغذیه در دسترس است) بازده حذف COD افزایش می‌یابد اما افزایش بیش از ۲۰ V برای ولتاژ منجر به کاهش راندمان حذف COD می‌شود. افزایش ولتاژ باعث افزایش بار مثبت سطحی آند شده که می‌تواند راندمان حذف COD را تا ۲۰ V افزایش دهد. اما افزایش آن به بیش از ۲۰ V برای



انجام دهد، پایین بودن فاصله تراز انرژی آن است. به‌عنوان نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که با توجه به نتایج به‌دست آمده، فرآیند فتوالکتروکاتالیست و نیز بازه مورد نظر برای تغییر پارامترهای مختلف تقریباً درست انتخاب شده است و با این فرآیند می‌توان COD پساب مورد نظر را تا نزدیکی  $150 \text{ mg/L}$  کاهش داد که مناسب برای آبیاری کشاورزی است. البته با تلفیق پارامترهای تأثیر داده شده و یافتن شرایط بهینه شاید بتوان به نتایج بهتری نیز دست یافت که این می‌تواند مسیری جهت پژوهش‌های جدید باشد.

### تشکر و قدردانی

از پژوهشگاه صنعت نفت به‌دلیل تأمین مالی پروژه و ایجاد امکان برای انجام برخی آنالیزها تقدیر و تشکر به‌عمل می‌آید.

جهت کاهش میزان مصرف انرژی در آن است. از آنجایی که فاصله تراز انرژی در نانوذره در نظر گرفته شده پایین‌تر از نانوذرات معمول مثل تیتانیم دی‌اکسید است لذا به نظر می‌رسد مقدار انرژی منبع نور مورد نیاز جهت تهییج الکترون‌ها در این نانوذره خاص کم‌تر از سایر نانوذره‌ها باشد. در یک فرآیند مشابه از یک لامپ UV با شدت تابش  $2/8 \text{ mW/cm}^2$  برای حذف آلاینده‌ها با کاتالیست تیتانیم دی‌اکسید استفاده شده است که به جای آن در این فرآیند از لامپ UV با شدت تابش  $2265 \mu\text{W/cm}$  استفاده شده است [۱۴] شدت تابش این لامپ در حدود ۱۰ برابر کم‌تر از لامپ مورد استفاده برای تهییج کاتالیست تیتانیم دی‌اکسید است که از داده‌های به‌دست آمده برای حذف COD مشخص می‌شود که پاسخگوی نیاز این پژوهش است. دلیل اصلی اینکه چرا این لامپ توانسته است تهییج الکترون در فتوکاتالیست BCN را

### مراجع

- [1]. Ying X, Danni Sh, Bin D, Xiaohu D (2016) A new strategy for reusing the oilfield-produced water as boiler feedwater without desilication, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68: 169-172.
- [2]. Ahmaduna FR, Pendashteha A, Abdullaha LC, Biaka DRA, Madaenic SS, Abidin ZZ (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *Journal of hazardous materials*, 170: 530-551.
- [3]. Mokhtab S (2016) *Handbook of natural gas transmission and processing*, 4th ed., Elsevier, 2006.
- [4]. Golestanbagh M, Parvini M, Pendashteh A (2016) Integrated systems for oilfield produced water treatment: The state of the art, *Energy Sources*, 38, 22: 3404-3411.
- [5]. Fakharian H, Ganji H, Naderifar A (2017) Desalination of high salinity produced water using natural gas hydrate, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 72: 157-162.
- [6]. Tellez GT, Nirmalakhandan N, Gardea-Torresdey JL (2002) Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water, *Advances in Environmental Research*, 6: 455-470.
- [7]. Ebenezer T, Chen Z (2012) Produced water treatment technologies, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9, 3: 157-177.
- [8]. El-Ashtoukhy ESZ, El-Taweel YA, Abdelwahab O, Nassef EM (2013) Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor, *International Journal of Electrochemical Science*, 8: 1534-1550.
- [9]. Zanoni MVB, Sene JJ, Anderson MA (2003) Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, 157, 1: 55-63.
- [10]. Tavakoli P, Shahdizadeh SR, Hayati F, Fattahi M (2020) Effects of synthesized nanoparticles and Henna-Tragacanth solutions on oil/water interfacial tension: Nanofluids stability considerations, *Petroleum*, 6, 3: 293-303.

- [11]. Guiying L, Taicheng A, Jiaxin C, Guoying S, Jiamo F, Fanzhong C, Shanqing Z, Huijun Z (2006) Photo electrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions, *Journal of Hazardous Materials*, B138: 392–400.
- [12]. Jaramillo-Gutiérrez MI, Riverob EP, Cruz-Díaz MR, Pedraza-Avellaa JA (2016) Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO<sub>2</sub>-based photoanodes, *Catalysis Today*, 266: 17-26.
- [13]. Vinodgopal K, Bedja I, Kamat PV (1996) Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. photoelectrochemical behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Chemistry of Materials*, 8, 8: 2180-2187.
- [14]. Suhadolnik L, Pohar A, Likozar B, Čeh M (2016) Mechanism and kinetics of phenol photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation in a TiO<sub>2</sub>-nanotube fixed-bed microreactor, *Chemical Engineering Journal*, 303: 292-301.

# Different Parameters Effect on Photoelectrocatalysis for Organic Pollutants Removal from Gasfield Wastewater

Sadegh Ebadi<sup>1</sup>, Karim Ghasemipناه<sup>1\*</sup>, Ebrahim Alaie<sup>1</sup>, Alimorad Rashidi<sup>2</sup> and Alireza Khataee<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Environment and Biotechnology Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

<sup>2</sup> Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Iran

ghasemipناهk@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4072.2848

Received: February/29/2020

Accepted: July/29/2020

## Introduction

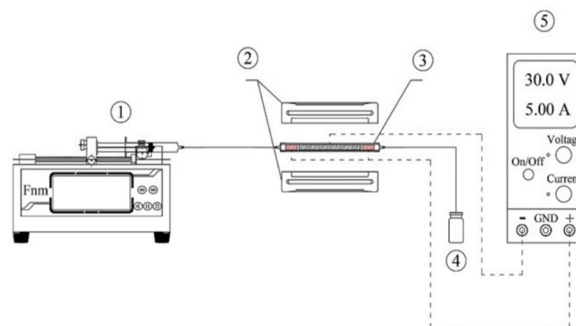
Produced water is called to a wastewater which comes out while oil and gas are being extracted. Daily amount of produced water in 1999 was about 210 million barrel [1-3]. Most researchers have focused on treatment of produced water as well as its recycling to oil reservoirs for years. Different physical, chemical and biochemical methods have been used for produced water treatment.

The chloride content of this wastewater is about 130 ppm. The management of produced water is a key task, because of its large volume and its high maintenance cost. Electrochemical, photocatalysis and photoelectrocatalysis which degrade organic pollutants from produced water are preferable to the physical methods which concentrate pollutants from one phase to another. Nanomaterial semiconductors are used in photoelectrocatalysis; in addition, boron carbon nitride (BCN) nanomaterials have been used in this study.

## Materials and Methods

For preparation of experimental set-up, anode and cathode were made from copper wire (250 μm diameter). BCN nanomaterials were coated on the

anode electrode after it had been produced in a CVD reactor. Anode and cathode were put inside a plexiglas tube to make the microreactor. Different parts of experimental set-up is shown in Fig. 1 which contains (1) syringe pump, syringe, (2) UV lamp, (3) microreactor, (4) bottle for collecting of treated wastewater and (5) DC power supply.



## Results and Discussion

Different parameters effects on COD removal from the wastewater were studied in this research. Moreover, pH, electrical conductivity and potential differ-

ence between anode and cathode were the parameters that considered as effective parameters. The effects of these parameters were shown in Fig. 2, Fig. 3 and Fig. 4 respectively.

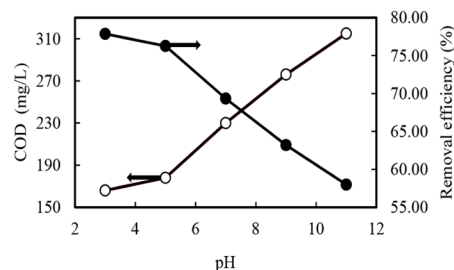


Fig 2. COD variations with respect to pH.

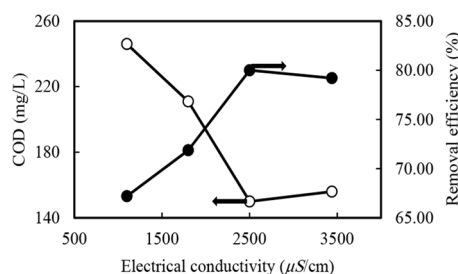


Fig 3. COD variations with respect to electrical conductivity.

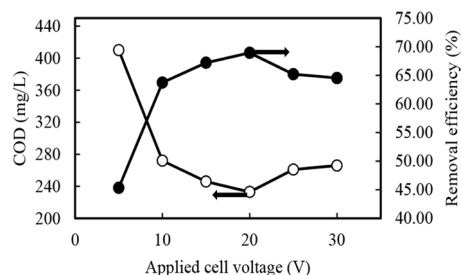


Fig 4. COD variations with respect to applied cell voltage.

### Conclusions

The results show that considered process in this study could treat produced water suitably. The method contained two processes (evaporation and photoelectrocatalysis), (1) first, for decreasing TDS which could decrease electrical conductivity from 6300 µS/cm to 1100 µS/cm, and (2) during this process, COD decreased from 9500 mg/L to 1100 mg/L. As 1100 mg/L was not a proper COD for the wastewater to be used for agriculture irrigation, so photoelectrocatalysis used as second treatment decreased the COD to about 150 mg/L. In this study, instead of common semiconductors (TiO<sub>2</sub>), BCN was used as photocatalyst, and the obtained results showed that its energy consumption was about 1/10 of common nanomaterials.

### Nomenclatures

BCN: Boron carbon nitride  
 COD: Chemical oxygen demand

### Acknowledgment

The authors are grateful for the support provided by the Research Institute of Petroleum Industry (RIPI) in Iran.

### References

1. Ying X, Danni S, Bin D, Xiaohu D (2016) A new strategy for reusing the oilfield-produced water as boiler feedwater without desilication, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68: 169-172.
2. Ahmaduna FR, Pendashteha A, Abdullaha LC, Biaka DRA, Madaenic SS, Abidin ZZ (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 170: 530–551.
3. Mokhatab S (2006) *Handbook of natural gas transmission and processing*, 4th ed., Elsevier.