

# The Study of Produced Water Treatment Using Integrated Electro Fenton – Granular Biological Method

M. Ranjbar<sup>1</sup>, N. Majidian<sup>2\*</sup>, M. Samipoorgiri<sup>3</sup>

1. PhD. Student of Chemical Engineering, Dept. of Chemical Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran  
(Corresponding Author) n\_majidian@iau-tnb.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Oct. 3, 2022 Accepted Nov. 19, 2022)

#### To cite this article:

Ranjbar, M., Majidian, N., Samipoorgiri, M. 2023. "The study of produced water treatment using integrated electro fenton – granular biological method" Journal of Water and Wastewater, 34(1), 152-170. Doi: 10.22093/wwj.2022.364085.3290. (In Persian)

## Abstract

Produced water is the largest waste stream in the oil and gas industry. It is a mixture of inorganic and organic pollutants. The harmful effects of discharging untreated produced water on the environment and public health is a challenging concern. Nowadays, the integration of advanced oxidation process and biological treatment is of interest to the researchers. Investigating the relationship between AOP pretreated effluent and subsequent bioreactor performance can help to optimize these systems. In this research, biological treatment was first examined without pretreatment, and it was found that biological degradation alone is incapable of treating the sample, so the integrated method of electro fenton-biological treatment was studied. Electro fenton performed the pretreatment and bioreactor did the final treatment. Synthesized MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF cathode and the MWCNT/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterogeneous catalyst were used in the electro fenton process. BTEX removal test - as a produced water simulant - was done using aerobic granules bioreactor, electro fenton and their combination, respectively. After optimizing the pH and time variables, in order to study the interactive effects of temperature, catalyst load, applied current and electrodes distance, a Box-Behnken experimental design and response surface methodology were used to optimize the performance of proposed system. The experiment carried out in the calculated optimal conditions for the electro-fenton degradation process (temperature 30 °C, catalyst load 250 mg/L, current density 170 mA/m<sup>2</sup> and electrode distance 1.5 cm). The BOD/COD ratio and COD removal was found to be 0.41 and 56.5%, respectively. In these conditions, effluent entered the granular bioreactor and the final COD removal of the sample was done up to 94%. Real produced water was fed into the electro-fenton reactor and its effluent was introduced to the aerobic granular bioreactor, results showed that integrated electro fenton-bioreactor removes organic pollutants up to 92.7± 0.2% and keeps the characteristics of the treated produced water within the environmental standard range.

**Keywords:** Produced Water, Electro-Fenton, Bioreactor, Surface Response, Aerobic Granule.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۱، صفحه: ۱۷۰-۱۵۲

## بررسی تصفیه آب همراه نفت با استفاده از روش تلفیقی الکتروفتون- بیوراکتور هوازی گرانونی

محمد رنجبر<sup>۱</sup>، نصرالله مجیدیان<sup>۲\*</sup>، محمد سمیع پورگیری<sup>۳</sup>

- ۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 ۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 (نویسنده مسئول) n\_majidian@iau-tnb.ac.ir  
 ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۱/۷/۱۱ پذیرش ۱۴۰۱/۸/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

رنجبر، م.، مجیدیان، ن.، سمیع پورگیری، م.، ۱۴۰۲، "بررسی تصفیه آب همراه نفت با استفاده از روش تلفیقی الکتروفتون- بیوراکتور هوازی گرانونی" مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۱)، ۱۷۰-۱۵۲. Doi: 10.22093/wwj.2022.364085.3290

### چکیده

آب همراه، بزرگترین جریان زائد و آلوده تولیدی در صنایع نفت و گاز متشکل از آلاینده‌های آلی و غیرآلی بوده و اثرات مخرب تخلیه آب تولیدی تصفیه نشده، بر محیط زیست و بهداشت جامعه یکی از اساسی‌ترین دغدغه‌های محیط‌زیستی است. امروزه تلفیق فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه بیولوژیکی، مورد توجه پژوهشگران است. بررسی رابطه پساب خروجی مرحله پیش تصفیه اکسیداسیون پیشرفته و عملکرد بیوراکتور پایین دستی به عنوان مرحله نهایی تصفیه می‌تواند به بهینه‌سازی این فرایندها کمک کند. در این پژوهش، در ابتدا تصفیه بیولوژیکی بدون انجام پیش تصفیه مورد آزمون قرار گرفت و مشخص شد تخریب‌زیستی به تنهایی برای تصفیه نمونه کفایت نمی‌کند، بنابراین روش ترکیبی الکتروفتون - تصفیه بیولوژیکی بررسی شد. عمل پیش تصفیه توسط الکتروفتون و تصفیه نهایی در بیوراکتور انجام شد. در راکتور الکتروفتون از کاند سنتز شده MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF و کاتالیست هتروژن MWCNT/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> استفاده شد. آزمایش حذف BTEX به عنوان شبیه‌ساز آب همراه نفت به ترتیب با استفاده از بیوراکتور گرانون هوازی، الکتروفتون و ترکیب آنها انجام شد. پس از بهینه‌سازی متغیرهای pH و زمان، به منظور بررسی اثرات متقابل دما، میزان کاتالیزور، جریان اعمالی و فاصله الکترودها، از طرح آزمایشی باکس بنکن و روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی عملکرد سیستم پیشنهادی استفاده شد. آزمایش در شرایط بهینه محاسبه شده برای فرایند تخریب الکتروفتون انجام شد (دما برابر ۳۰ درجه سلسیوس، میزان کاتالیست ۲۵۰ mg/L، چگالی جریان ۱۷۰ mA/m<sup>2</sup> و فاصله الکترود ۵/۱ cm). نسبت BOD/COD در این شرایط ۰/۴۱ و میزان حذف COD برابر با ۵۶/۵ درصد به دست آمد. در این شرایط پساب شبیه‌سازی شده وارد بیوراکتور گرانونی شد و تصفیه نهایی نمونه تا ۹۴ درصد انجام شد. آب همراه واقعی به راکتور الکتروفتون وارد شد و پساب آن به بیوراکتور گرانون هوازی هدایت شد. نتایج نشان داد که الکتروفتون- بیوراکتور یکپارچه، آلاینده‌های آلی را تا ۹۲/۷ ± ۰/۲ درصد حذف می‌کند و ویژگی‌های آب همراه تصفیه شده را در محدوده استاندارد محیط‌زیستی نگه می‌دارد.

واژه‌های کلیدی: آب همراه، الکتروفتون، بیوراکتور، سطح پاسخ، گرانون هوازی



۱- مقدمه

برای تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات آلی مانند آروماتیک‌ها است.

فرایند الکتروفوتون بر اساس نوع منبع یون  $Fe^{2+}$  با توجه به محلول یا غیرمحلول بودن کاتالیست در محیط آبی، به دو دسته کلی الکتروفنتون همگن و الکتروفنتون ناهمگن تقسیم می‌شود. در الکتروفنتون ناهمگن، از ذرات غیرمحلول ترکیبات آهن به جای نمک‌های آهن محلول به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود (Ganiyu et al., 2018). اخیراً، نانوذرات  $Fe_3O_4$  به دلیل هزینه کم، پایداری زیاد، طبیعت سازگار با محیط زیست و سطح ویژه بزرگ، معمولاً به‌عنوان کاتالیزور به کار می‌رود (Gopinath et al., 2022). قابلیت استفاده مجدد این نانوذرات به دلیل کاهش تدریجی فعالیت در استفاده‌های مکرر محدود می‌شود (Nidheesh et al., 2017). به‌منظور کاهش این تأثیر منفی، نانوذرات بر روی سطح اکسید گرافن<sup>۳</sup> پوشانده می‌شوند تا قابلیت استفاده مجدد آنها افزایش یابد. ورق‌های اکسید گرافن را می‌توان برای تثبیت نانوذرات  $Fe_3O_4$  استفاده کرد و یک کاتالیزور نانوکامپوزیتی  $GO-Fe_3O_4$  را تشکیل داد که ساختاری بسیار ناهمگن داشته و با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، در بازدهی  $H_2O_2$  نقش به‌سزایی ایفا می‌کند (Yu and Breslin, 2020).

برای رسیدن به بازدهی بالای  $H_2O_2$ ، مواد مختلف مبتنی بر کربن به‌عنوان کاتد آزمایش شدند مانند: نانولوله‌های کربنی (Su et al., 2019)، الکترودهای انتشار گاز (Wang et al., 2020)، نمد گرافیت (Lai et al., 2020)، الیاف کربن فعال (Yu et al., 2019)، کربن شیشه‌ای منظم (Ren et al., 2016)، مشبک (Ramírez-Pereda et al., 2018) و گرافن (Yang et al., 2019).

الکترو نمد گرافیتی مزایای زیادی دارد از جمله: تخلخل بالا، سطح رویه<sup>۴</sup> مناسب، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی مناسب و رسانایی خوب و هزینه کمتر (Li et al., 2019)، اما معایب جدی از جمله برگشت‌پذیری و سینتیک ضعیف دارد (Hassan and Tzedakis, 2019).

پژوهش‌های زیادی برای افزایش پایداری و بهبود سینتیک

آب همراه (آب تولیدی)<sup>۱</sup>، بزرگترین حجم جریان پساب در فرایند اکتشاف و تولید نفت و گاز است (Hedar, 2018). آب همراه معمولاً حاوی غلظت زیادی از کلرید سدیم، سختی محلول (کربنات‌های کلسیم و منیزیم)، جامدات معلق، سولفات، آروماتیک و مواد نفتی معلق است. با توجه به مقررات محیط‌زیستی سخت‌گیرانه، دفع چنین حجم زیادی از پساب آلوده یک مسئله مهم به شمار می‌رود (Jiang et al., 2022).

تصفیه بیولوژیکی پساب‌های صنعتی به کمک میکروارگانیسم‌های نمک‌دوست (هالوفیل) یک روش کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست بوده و لجن گرانول هوازی، جایگزین خوبی برای لجن فعال معمولی است (Oren, 2020). لجن گرانول هوازی تحت پدیده گرانولاسیون زیستی به وجود می‌آید که طی آن، برهم‌کنش سلول-سلول، تجمع میکربی و عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی در شکل‌گیری توده‌های زیستی دخالت دارند (Ali et al., 2021). در مقایسه با لخته‌های لجن فعال معمولی، گرانول‌ها، بافتی صاف، ضخیم و ته‌نشینی بسیار خوبی دارند (Franca et al., 2018). علاوه بر این، لجن گرانولی می‌تواند با نرخ بالای بار آلی، زمان ماند لجن زیاد و شرایط عملیاتی متغیر به طور مؤثر عمل کند (Long et al., 2015).

اگر مواد آلی خیلی مقاوم یا سمی نباشند، تجزیه زیستی قادر است مواد آلی را به‌طور کامل تصفیه کند. مقاومت و سمیت، اغلب با ساختارهای آروماتیک پیچیده و کمبود آنزیم‌های خاص در جامعه میکربی همراه است. پساب‌های حاوی مواد آلی دارای ساختارهای آروماتیک پیچیده را نمی‌توان به تنهایی با روش‌های بیولوژیک تصفیه کامل کرد. یک رویکرد امیدوارکننده برای تصفیه مواد آلی مقاوم و سمی، ترکیب اکسیداسیون پیشرفته با تجزیه زیستی است (Monteil et al., 2019).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته<sup>۲</sup> مانند الکتروفنتون، بر اساس تولید گونه‌های اکسیدان قوی، مانند رادیکال‌های هیدروکسیل OH، تقریباً همه آلاینده‌های آلی را در محیط آبی به خوبی اکسید کرده و یکی از قدرتمندترین فناوری‌های نوظهور دوستدار محیط‌زیست

<sup>3</sup> Graphene Oxide (GO)

<sup>4</sup> Surface Area

<sup>1</sup> Produced Water (PW)

<sup>2</sup> Advanced Oxidation Process (AOP)



## جدول ۱- آنالیز نمونه آب تولیدی

Table 1. Analysis of produced water samples

Parameters	Average	Sample 1	Sample 2	Sample 3
COD mg/L	1356	1350	1050	1660
BOD mg/L	350	390	350	310
BOD/COD	0.26	0.29	0.33	0.19

می‌تواند توجیه داشته باشد. این پژوهش، یک پیکربندی جدید برای دستیابی به راکتور الکتروفنتون جفت شده با تجزیه زیستی را به منظور تصفیه آب همراه نفت بررسی کرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱- آماده‌سازی آب تولیدی

در این پژوهش، سه نمونه پساب همراه نفت خروجی واحد فراورش نفت پایانه شناور فراورشی کورش، شرکت نفت فلات قاره برای آنالیز پارامترهای مورد نیاز طبق جدول ۱ نمونه‌گیری و آنالیز شد. به منظور بهینه کردن فرایند الکتروفنتون و همچنین تلفیق آن با بیوراکتور، ابتدا سیستم با استفاده از آب سنتزی آزموده و در مرحله نهایی سیستم یکپارچه در معرض آزمایش با نمونه آب واقعی قرار داده شد.

برای تهیه محلول از نمونه با مقدار اکسیژن خواهی شیمیایی<sup>۱</sup> نزدیک به مقدار بیشینه ۱۶۶۰ mg/L استفاده شد. به این منظور، مخلوطی از آروماتیک‌ها شامل ۱۰ میلی‌گرم بنزن، ۶/۵ میلی‌گرم تولوئن، ۴/۳ میلی‌گرم اتیل-بنزن، ۰/۲۴ میلی‌گرم اورتا زایلن و ۰/۱ میلی‌گرم پارازایلن در ۱ لیتر محلول و به مقدار ۰/۱ گرم سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات (برای اختلاط همگن و یکنواخت در نمونه سنتزی حاصله) افزوده و با استفاده از هموژنایزر به حالت امولسیون پایدار در آمد.

## ۲-۲- فرایند الکتروفنتون

سیستم آزمایشی استفاده شده در پژوهش، شامل منبع انرژی الکتریکی مجهز به جریان سنج و ولت‌سنج، پمپ هوادهی، pH متر، سلول الکتروشیمیایی، الکترودها، نگهدارنده‌های الکترودها، سیم اتصال الکترودها به مولد انرژی، حباب‌ساز، شیر تنظیم هوا، جریان‌سنج، لوله‌کشی و سایر اتصالات و متعلقات مربوطه

انجام و مشخص شده که رسوب دادن کاتالیزورهای غیرفلز، فلز و اکسید فلز بر روی سطح مواد کربنی برای افزایش فعالیت الکتروشیمیایی کارآمد هستند. تری اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) به دلیل پایداری زیاد در محیط اسیدی و هزینه کم در مقایسه با سایر جایگزین‌ها، ماده مناسبی برای الکترودها است (Shinde and Jun, 2020). همچنین نانولوله‌های کربنی (CNTs) به عنوان یک ماده فعال مناسب، به دلیل پایداری، سطح و بازدهی بالا، برگشت‌پذیری جنبشی خوب در محلول‌های اسیدی و هزینه نسبتاً کم، در ساختار کاتد یا اجزای کاتالیست فرایندهای فنتون استفاده می‌شود (Su et al., 2019).

با توجه به دانش نویسندگان این پژوهش، هیچ بررسی‌ای در مورد اصلاح الکترودها توسط نانوکامپوزیت CNT-Ce/ $WO_3$  در سیستم‌های الکتروفنتون وجود ندارد. در این پژوهش، به منظور بهبود فعالیت الکتروشیمیایی الکترودها GF یک الکترودها جدید نانومتخلخل CNT-Ce/ $WO_3$ /GF با روش هیدروترمال ساخته و استفاده شد.

جدای از تحولات مربوط به بهبود روش الکتروفنتون، مهمترین پیشرفت در سال‌های اخیر مربوط به تلفیق آن با تصفیه بیولوژیکی بوده است (Paździor et al., 2019). این رویکرد باعث می‌شود که مدت زمان تصفیه کمتر یا به عبارت دیگر اندازه واحد تصفیه کوچکتر شود. اخیراً پژوهش‌هایی در زمینه استفاده از فنتون برای پیش تصفیه پساب‌های سمی یا سخت تجزیه‌پذیر به منظور افزایش تجزیه‌پذیری زیستی آنها انجام شده است (Derakhshan and Fazeli, 2018). ترکیبات مقاوم بیولوژیکی را می‌توان با فناوری فنتون تا حدی تصفیه کرد که زیست تخریب‌پذیری حاصل شود و سپس پساب را به یک کارخانه بیولوژیکی معمولی هدایت کرد.

اگر واسطه‌های حاصل از واکنش فنتون (مانند اسیدهای کربوکسیلیک و الکل‌ها) توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه شوند، استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به عنوان پیش تصفیه

<sup>1</sup> Chemical Oxygen Demand (COD)



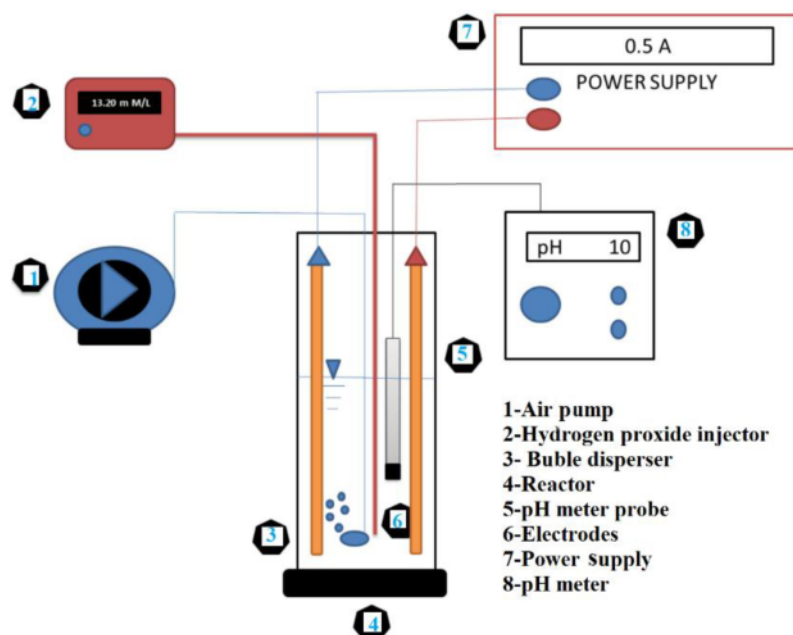


Fig. 1. Electro-fenton reactor pilot schematic

شکل ۱- شماتیک پایلوت راکتور الکتروفنتون

است. طرح شماتیک این پایلوت در شکل ۱ نشان داده شده است. این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد، بنابراین سلول الکتروشیمیایی تک بخشی در مقیاس آزمایشگاهی طراحی شد. سلول الکتروشیمیایی استفاده شده برای انجام فرایند الکتروفنتون از جنس شیشه پیرکس استوانه‌ای شکل، با حجم کاری ۲۵۰ میلی لیتر بود. به منظور پخش بهتر هوا در سلول الکتروشیمیایی یک حباب ساز در انتهای سیستم تعبیه شد. هر دو الکترودهای آند و کاتد استفاده شده ابعاد  $23/5 \times 2/5$  cm داشتند که نیمی از کل ارتفاع الکترودها در داخل محلول آبی، تصفیه شد، بنابراین سطح در تماس الکترودها با اغماض از ضخامت آنها برابر با  $58/75$  cm<sup>2</sup> در نظر گرفته شد. در این پژوهش از الکترودها MWCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF به عنوان کاتد و Ti/TiO<sub>2</sub> به عنوان آند استفاده شد.

۲-۳- ساخت الکترودها نانولوله کربنی چند لایه / اکسید تنگستن / نماد گرافیتی MWCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF  
برای ساخت الکترودها MWCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF از گرافیت نواری استفاده شد. ساخت الکترودها از سه مرحله به ترتیب، اسیدشویی شد و سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

نانولوله‌های کربنی، ساخت محلول حاوی فلزات و تثبیت آن بر روی گرافیت تشکیل شد. مرحله اسیدشویی به منظور کروبوکسیل دار شدن نانولوله‌های کربنی انجام شد. نانولوله‌های کربنی عامل دار شده مطابق دستورالعمل ارائه شده توسط آکرادی و همکاران تهیه شد (Akerdi et al., 2017). در این روش ۲۰ میلی گرم MWCNT در ۲۰ میلی لیتر آب دی یونیزه شده با استفاده از همزن اولتراسونیک برای تولید یک سوسپانسیون پایدار پراکنده شد. تنگستات سدیم Na<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O در دمای اتاق به سوسپانسیون فوق (محلول الف) اضافه شد. سپس CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O محلول در اتانول به محلول الف اضافه شد. بعد از آن ۱ میلی لیتر محلول HCl به صورت قطره‌ای به محلول نهایی و تحت هم زدن اضافه شد. در نهایت محلول (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. نماد گرافیتی به مدت ۲۰ دقیقه تا محلول غوطه‌ور شد. نماد گرافیتی اصلاح شده، به مدت ۱۲ ساعت تا ۱۹۰ درجه سلسیوس گرم شد تا یک فرایند هیدروترمال انجام شود. پس از آن، نمونه به طور طبیعی در دمای اتاق خنک شد. الکترودها اصلاح شده برای حذف ناخالصی‌ها با آب مقطر شسته شد و سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.



بهبود کرد. به این منظور از روش رویه سطحی پاسخ<sup>۵</sup> برای طراحی آزمایش استفاده شد که می‌تواند به صورت تلفیقی با تکنیک‌های بهینه‌سازی به کار رود (Kalantary et al., 2018). روش رویه سطحی پاسخ طرح باکس بنکن با چهار متغیر مستقل شامل دما، دوز کاتالیست هتروژن، جریان اعمالی و فاصله الکترودها در ۳ سطح مطابق جدول ۲ انتخاب شد.

پارامتر وابسته نیز میزان تخریب COD است. از معادله ۱ برای به دست آوردن کارایی حذف به عنوان پاسخ استفاده شد

$$\text{COD}_{\text{Removal}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن

$\text{COD}_t$  و  $\text{COD}_0$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی هستند. رفتار سیستم بر اساس مدل تجربی چند جمله‌ای مرتبه دوم مطابق معادله ۲ بررسی شد

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_{j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

که در آن

$y$  پاسخ،  $\beta_0$  ضریب ثابت،  $\beta_i$  ضریب اندرکنش خطی،  $\beta_{ii}$  ضرایب اندرکنش مربعی و  $\beta_{ij}$  ضرایب اندرکنش مرتبه دوم،  $X_i$  متغیرها و  $\varepsilon$  باقیمانده هر آزمایش است.

بهینه‌سازی با هدف تنظیم هم‌زمان تمام عوامل موثر در کارایی فرایند برای رسیدن به بهترین پاسخ ممکن و راهبری سیستم در آن شرایط انجام شد.

## ۲-۷- آزمایش حذف بیولوژیک

خاک فوق شور دریای خزر، خلیج فارس و ساحل ارومیه به عنوان منابع میکروارگانیسم‌های نمک‌دوست گرمسیری انتخاب شدند. جداسازی میکروارگانیسم‌هایی که قادر به تجزیه نفت خام در آب تولیدی باشند با قرار دادن تقریباً ۶ گرم خاک در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب تولیدی مصنوعی آغاز شد. پس از ۱۵ روز اختلاط روی انکوباتور همزن (۱۵۰ دور در دقیقه، ۳۰ درجه سلسیوس)، نمونه ۲

## ۲-۴- ساخت کاتالیست نانولوله کربنی چند لایه / اکسید گرافن / اکسید آهن MWCNT/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

برای سنتز کاتالیست هتروژن، در ابتدا اکسید گرافن و سپس اکسید گرافن / نانولوله‌های کربنی (MWCNT/GO) سنتز و پس از آن نانوذرات آهن بر روی آن تثبیت شد. برای سنتز اکسید گرافن از روش اصلاح شده هومر استفاده شد (Paulchamy et al., 2015).

برای سنتز اکسید گرافن / نانولوله‌های کربنی، ابتدا نانولوله‌ها به منظور فعال‌سازی اسیدشویی شدند. سپس اکسید گرافن سنتز شده با نسبت وزنی ۱:۳ اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد تا به خوبی همگن شود.

## ۲-۵- شناسایی نانوکامپوزیت‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup>، میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup>، برای بررسی مورفولوژی و ساختار کامپوزیت‌ها استفاده شدند. برای آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی ترکیبات الکترونی سنتزی از طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس<sup>۳</sup> استفاده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس در الکتروود با دستگاه OCA20 Dataphysics انجام شد. برای شناسایی کریستال‌های تشکیل شده جاذب در کاتالیزور نانوکامپوزیتی از اسپکتروسکوپی اشعه ایکس<sup>۴</sup> استفاده شد.

## ۲-۶- طراحی آزمایش الکتروفتون

عوامل عملیاتی مؤثر در فرایند الکتروفتون ناهمگن عبارت‌اند از: زمان، pH، دما، دوز کاتالیست، فاصله الکترودها و جریان اعمالی. پژوهش‌گرمز و همکاران نشان داد اثر زمان بر فرایند الکتروفتون به صورت نمایی کاهش می‌یابد و از زمان خاصی به بعد اثر چندانی بر پیشرفت واکنش ندارد. ایشان همچنین گزارش کردند با توجه به اثر نقطه بی‌باری الکتریکی فارغ از عوامل دیگر، یک نقطه بهینه برای pH وجود دارد (Görmez et al., 2019). بنابراین ابتدا pH محلول و زمان واکنش، بهینه و تثبیت شدند. بقیه پارامترهای عملیاتی اثرات متقابل داشته و می‌توان با تعدادی آزمایش آنها را

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>2</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

<sup>3</sup> X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

<sup>4</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>5</sup> Response Surface Methodology (RSM)





## جدول ۲- محدوده‌ها و سطوح آزمایشی در طراحی آزمایش

Table 2. Experimental ranges and levels in the experimental design

Factors	Range and level		
	-1	0	+1
A- Temperature °C	10	25	40
B- Catalyst load g/L	0.2	0.4	0.6
C- Applied current mA/m <sup>2</sup>	60	180	300
D- Distance between electrodes in cm	1	2	3

میلی لیتری از مخلوط به محیط تازه منتقل شد. پس از سه مرحله مکرر فرایند، مخلوط حاصل عاری از خاک به دست آمد. در این پژوهش راکتور گرانولی تحت شرایط هوازی به صورت ناپیوسته متوالی به کار گرفته شد. راکتور پایلوت مجهز به رایزر ایرلیفت، استوانه‌ای از جنس پلی گلاس با حجم کاری ۵ لیتر به قطر داخلی ۸۰۰ میلی متر بود. رایزر، با ارتفاع ۸۰۰ میلی متر و قطر داخلی ۴۰۰ میلی متر و در فاصله ۲ سانتی متری از کف جدار بیرونی قرار داشت. زمان ماند هیدرولیکی ۸ ساعت بود. شکل ۲ نمودار شماتیک دستگاه آزمایشی را نشان می دهد. هوا توسط پمپ هوایی دیافراگمی مدل ac-9906 از طریق یک پخش کننده هوا از قسمت پایین راکتور تأمین شد. سرعت جریان هوا در راکتور توسط یک کنترل کننده جریان جرمی مدل آلبرگ با محدوده ۱۲۵ تا ۵۰۰ میلی لیتر در دقیقه تنظیم شد. نمونه‌ها به طور منظم از پساب خارج و قبل از تجزیه و تحلیل از طریق فیلتر سرنگی ۰/۲ میکرومتری که محفظه پلی اتیلن با چگالی بالا و غشای آب دوست دارد، فیلتر شدند.

## ۲-۸- بررسی تخریب الکتروفتون - بیولوژیکی یکپارچه

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده در سیستم تلفیقی الکتروفتون - بیوراکتور، آب تولیدی ابتدا وارد مرحله پیش تصفیه الکتروفتونی و پساب این مرحله از طریق یک فیلتر به بیوراکتور هدایت شد. شرایط عملیاتی راکتور الکتروفتون در شرایط بهینه تنظیم شد. از آنجایی که غلظت کلرید زیاد بود، COD نمونه‌ها بر اساس روش اصلاحی Freire و Sant'Anna تعیین شدند (Freire and Sant'Anna, 1998).

میزان مواد جامد معلق و مواد جامد معلق فرار، اکسیژن خواهی بیوشیمیایی<sup>۲</sup> و میزان کل جامدات محلول<sup>۳</sup> طبق شیوه‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب اندازه گیری شدند (Baird et al., 2017).

برای شناسایی ترکیبات آلی موجود در آب تولیدی و تعیین کارایی تجزیه در شرایط بهینه، نمونه‌های ۲۵۰ میلی لیتری از فاضلاب بعد از تصفیه در شرایط بهینه، گرفته شد و با استفاده از کروماتوگرافی گازی کوپل شده با آشکارساز جرمی GC-MS مارک

راکتور در چرخه‌های متوالی ۶ ساعته کار می کرد. یک چرخه شامل ۳ دقیقه اضافه کردن پساب، ۳۰۵ دقیقه هوادهی، ۳۰ دقیقه ته نشینی، ۷ دقیقه تخلیه پساب و ۱۵ دقیقه سکون بود و پساب از ۵۰ سانتی متری پایین راکتور خارج شد. زمان ته نشینی به گونه‌ای انتخاب شد که تنها ذرات با سرعت ته نشینی بیش از ۱۰ متر بر ساعت در راکتور باقی بمانند.

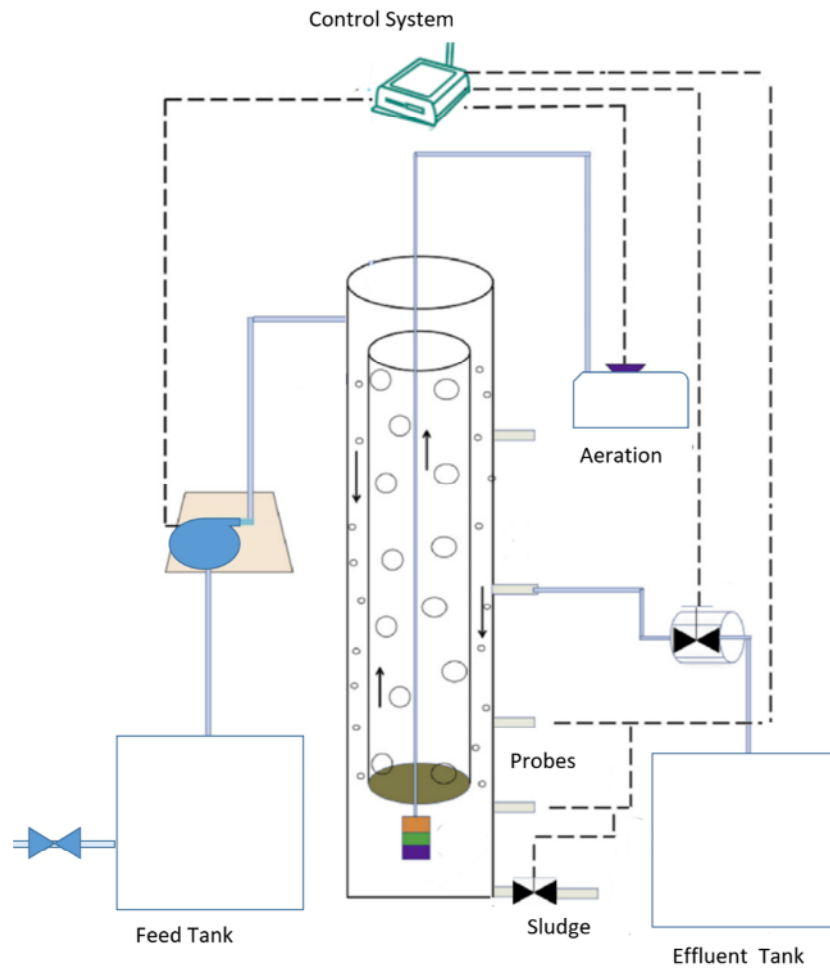
به منظور بهبود فرایند دانه بندی، تلقیح و تغذیه راکتور با استفاده از آب تولیدی به عنوان منبع کربن و انرژی انجام شد. شروع به کار راکتور بیولوژیکی در نرخ بارگذاری COD، ۳۰۰ mg/L و

<sup>1</sup> Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS)

<sup>2</sup> Biochemical Oxygen Demand (BOD)

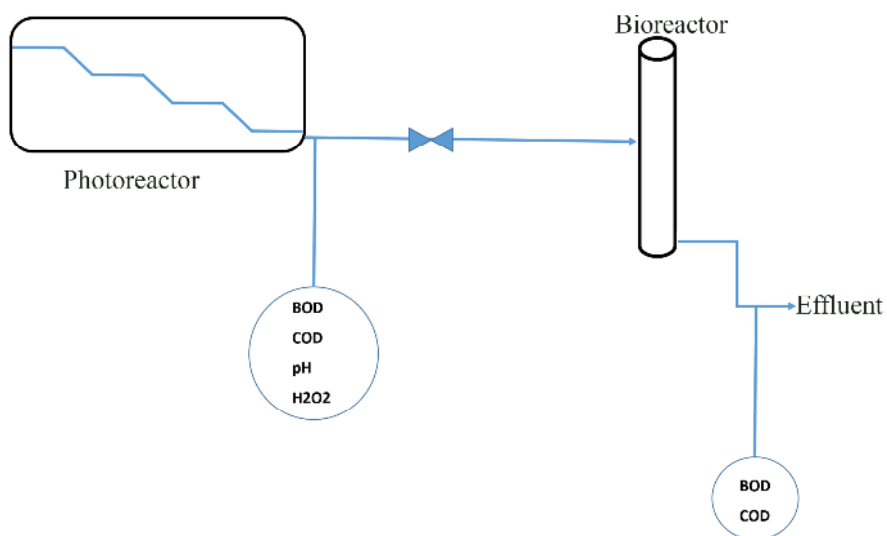
<sup>3</sup> Total Dissolved Solids (TDS)





**Fig. 2.** Schematic diagram of the experimental bioreactor device

شکل ۲- نمودار شماتیک دستگاه بیوراکتور آزمایشی



**Fig. 3.** Schematic diagram of integrated electro fenton-bioreactor system

شکل ۳- نمودار شماتیک سیستم تلفیقی الکتروفنتون- بیوراکتور





انباشتگی نیز نانوذرات MWCNT در سطح GF را تأیید می‌کند. شکل ۶ آنالیز XPS الکتروند نانوکامپوزیت MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF و عناصر تشکیل دهنده آن را نشان می‌دهد. در شکل ۶-a طیف کربن C1s نانوکامپوزیت MCW/GF نشان دهنده پیک بلند در انرژی پیوندی ۲۸۴/۴۲ eV است که متعلق به sp<sup>2</sup> پیوند کربن (C=C) می‌باشد. پیک‌های قابل مشاهده در ۲۸۲/۱ eV، ۲۸۵/۱ و ۲۸۷/۱ مربوط به sp<sup>3</sup> پیوندهای گروه‌های عاملی اکسیژن دار در سطح الکتروند (عمدتاً C-O، C-OH و C=O) هستند. مطابق شکل ۶-b، طیف اکسیژن O1s پیک ۵۳۰/۵ eV متعلق به یون‌های O<sup>2-</sup> شبکه WO<sub>3</sub> و پیک ۵۳۲/۱ eV متعلق به یون‌های اکسیژنی سطحی جذب شده هستند. شکل ۶-c، طیف عنصر سریم Ce 3d دارای دو پیک مربوط به ترازهای انرژی Ce 3d<sub>5/2</sub> و Ce 3d<sub>3/2</sub> بوده و نشان دهنده حضور هم‌زمان گونه‌های اکسیدکننده Ce<sup>3+</sup> و Ce<sup>4+</sup> بر سطح کاتد هستند. در شکل ۶-d، حضور انرژی‌های پیوندی W<sup>6+</sup> 4f<sub>7/2</sub> و W<sup>6+</sup> 4f<sub>5/2</sub> در ۳۸/۲ eV و ۳۶/۰ مشخص است. در حالی که پیک‌های ۳۶/۱ eV و ۳۴/۶ بیانگر حضور W<sup>5+</sup> 4f<sub>7/2</sub> و 4f<sub>5/2</sub> هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که الکتروند MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF گونه‌های اکسیدکننده قوی W<sup>6+</sup> و W<sup>5+</sup> دارد.

نتایج بررسی آب‌دوستی الکتروندهای ساخته شده در شکل ۷ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج می‌توان گفت افزودن MCW به GF خاصیت هیدروفیلیک آن را بهبود بخشیده به نحوی که زاویه تماس از ۱۳۹ به ۱۲۴ درجه کاهش یافته است که همین امر منجر به تولید هرچه بیشتر هیدروژن پراکسید در سطح کاتد خواهد شد.

اطلاعات ساختار کاتالیزور نانوکامپوزیت GO/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با استفاده از XRD مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده زوایای قابل مشاهده در ۱۱/۱<sup>۰</sup> متعلق به صفحه (۰۰۱) اکسید گرافن و قله پهن و ضعیف در ۲۲/۷<sup>۰</sup> مربوط به ساختار موج‌دار ورق GO است. پیک‌های پراش در ۲۶/۲ و ۴۲/۸ درجه را می‌توان به ترتیب به صفحات (۰۰۲) و (۱۱۰) نانولوله‌های کربنی اختصاص داد. قله‌های مشخص شده در زوایای ۳۰/۱<sup>۰</sup>، ۳۵/۵<sup>۰</sup>، ۴۳/۱<sup>۰</sup>، ۵۷/۰<sup>۰</sup> و ۶۲/۶<sup>۰</sup> به ترتیب مربوط به صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند که مشابه قله‌های مربوط به ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> هستند (JCPDS No.19-629).

Agilent مدل 7890A/5975C آنالیز شد. ستون کروماتوگرافی استفاده شده برای تشخیص ترکیبات آلی توسط GC-MS ستون HP-5 MS به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرون بود. حجم تزریق ۱ میکرولیتر با سیستم تزریق مویرگی بدون تقسیم<sup>۱</sup> برای آنالیز نمونه‌ها استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تصفیه بیولوژیکی

نتایج آزمایش تصفیه آب تولیدی فقط با استفاده از روش تصفیه زیستی در یک فرایند ناپیوسته، میزان تخریب ۳/۴ ± ۵۰ درصد را تأیید کرد که به لحاظ رعایت استانداردهای دفع پساب، مطلوب نیست (شکل ۴). از آنجایی که BOD/COD کمتر از ۰/۳ است، تجزیه زیستی در حد قابل قبول، امکان پذیر نیست. دلیل این امر این است که پساب تولید شده طی فعالیت‌های تولید نفت و گاز به دلیل سمیت بالا، فعالیت متابولیک باکتری‌ها را محدود یا متوقف می‌کند.

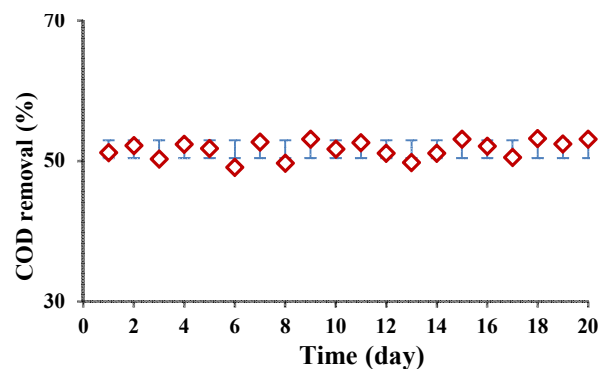


Fig. 4. Bioreactor results without pretreatment

شکل ۴- نتایج بیوراکتور بدون پیش تصفیه

#### ۳-۲- مشخصه یابی نانوکامپوزیت‌ها

شکل ۵ تصاویر SEM نمد گرافیت و الکتروند نانوکامپوزیت MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF را نشان می‌دهند. در شکل ۵-A می‌توان مشاهده کرد که GF یک سطح ناهموار دارد که به بهبود سطح ویژه و پیشبرد بیشتر واکنش کاهش اکسیژن کمک می‌کند. شکل ۵-B، C، D، E نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت MCW به‌طور یکنواخت روی GF توزیع شده و تراکم و انباشتگی نانوکامپوزیت بر سطح GF انجام نشده است. تصویر TEM در شکل ۵-F توزیع مناسب و عدم

<sup>1</sup> Split-Less



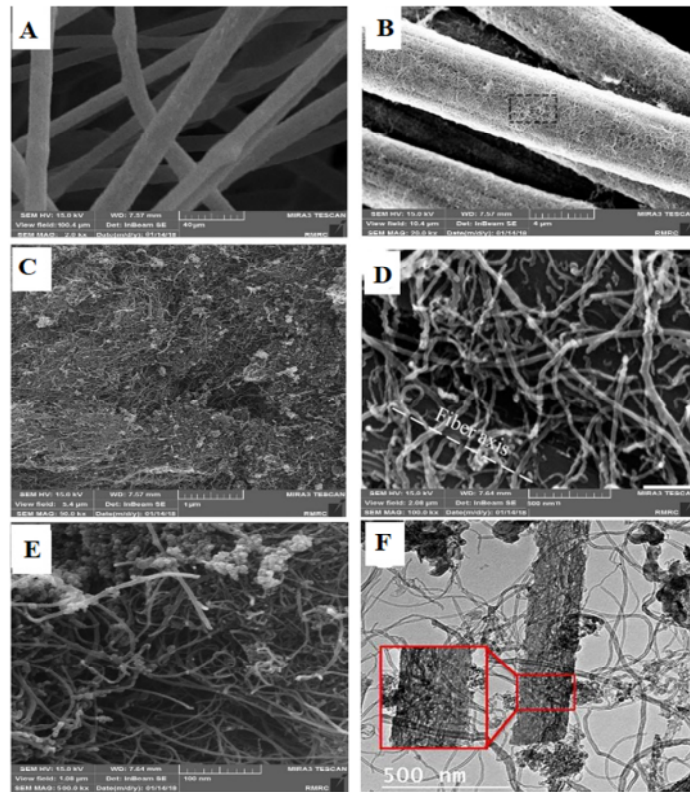


Fig. 5. A, B, C, D, E) SEM images of MCW/GF and F) TEM image of MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF  
 شکل ۵- A, B, C, D, E) تصاویر SEM نانوکامپوزیت MCW/GF و F) تصویر TEM نانوکامپوزیت MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF

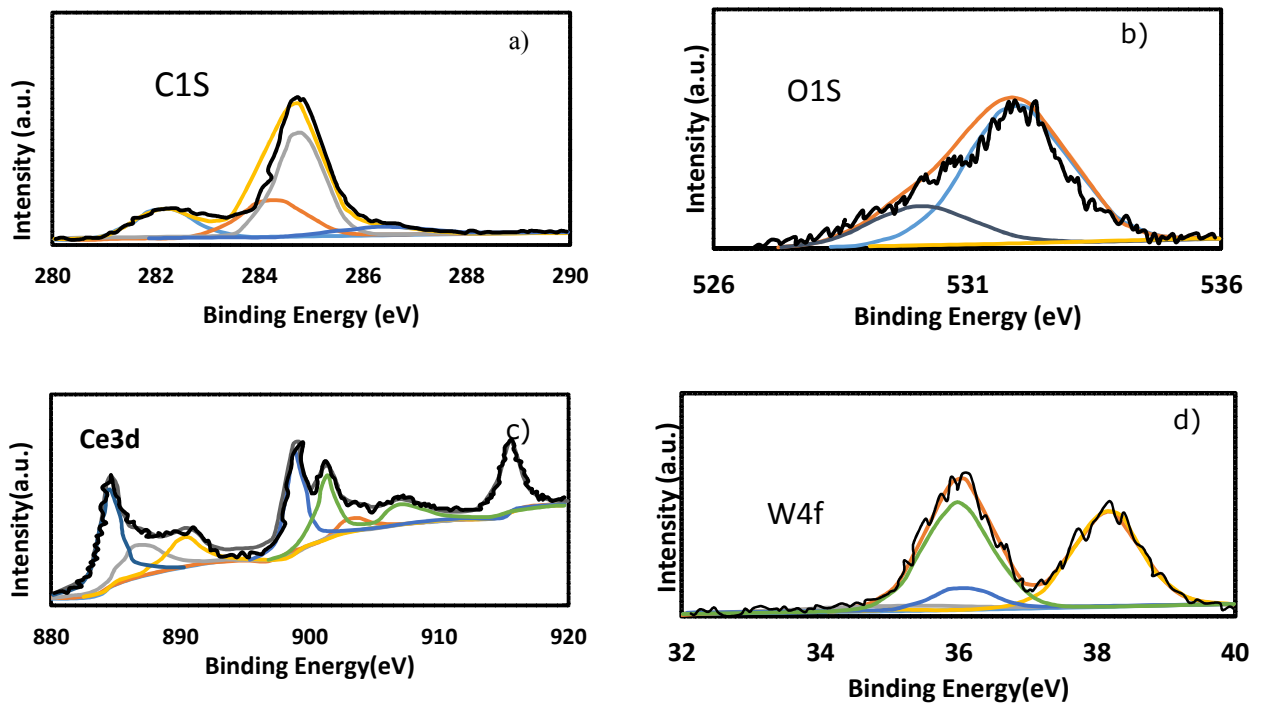


Fig. 6. XPS spectra, MCW/GF electrode, a) C1s, b) O1s, c) Ce3d and d) W4f  
 شکل ۶- طیف XPS الکترود MCW/GF. a) C1s, b) O1s, c) Ce3d و d) W4f



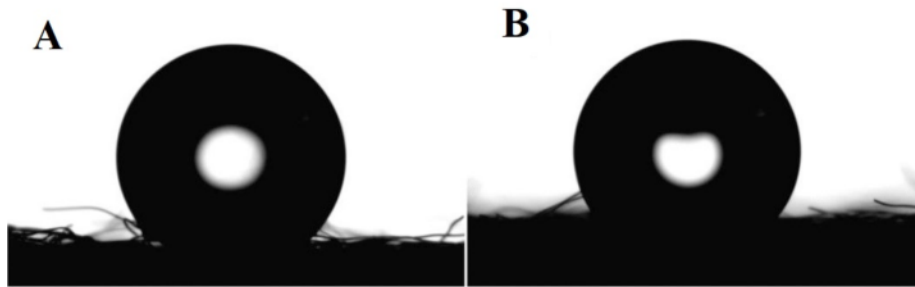


Fig. 7. Contact angles of A) GF, B) MCW/GF  
شکل ۷- زاویه تماس (A) GF و (B) MCW/GF

پیشرفت تخریب کمک می‌کند، ولی افزایش مدت زمان از ۶۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه تأثیر چشم‌گیری بر بازدهی حذف COD ندارد بنابراین مدت زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

### ۳-۴- نتایج طراحی آزمایش فرایند الکتروفتون

کلیه آزمایش‌ها بر اساس طراحی آزمایش رویه سطح پاسخ با ۳ سطح و ۴ متغیر بر اساس طرح باکس بنکن انجام شد. بعد از وارد کردن اطلاعات مربوط به کارایی هر آزمایش در برنامه اکسپرت دیزاین<sup>۲</sup> تحلیل داده انجام شد. داده‌ها با مدل درجه دوم برازش داده شدند که اهمیت و کفایت آن با ANOVA (جدول ۳) مورد آزمون قرار گرفت.

آزمون F مدل‌های رگرسیون مقدار p بسیار کم را تولید کرد که نشان می‌دهد مدل انطباق زیادی دارد. ضریب تعیین مدل  $R^2$  نشان داد که مدل، ۹۹ درصد از داده‌های آزمایشی را برآورد می‌کند. ضریب تعیین تصحیح شده  $R^2$  برابر با ۰/۹۸ است و نزدیکی  $R^2$  تعدیل شده و پیش‌بینی شده اثبات دیگری بر بالا بودن دقت مدل پیش‌بینی‌کننده است. ضریب تغییرات پراکندگی<sup>۳</sup> برابر با ۴/۹۲ درصد ثابت می‌کند که قابلیت اطمینان و دقت آزمایش‌ها زیاد است.

بر اساس جدول ANOVA، مهمترین فاکتورها عبارت‌اند از: A، B، C، D و  $D^2$  و هیچ اثر متقابل معنی‌دار دیگری بین عوامل مورد بررسی و پاسخ یافت نشد. بنابراین، مدل پیش‌بینی نهایی را می‌توان به صورت زیر نوشت

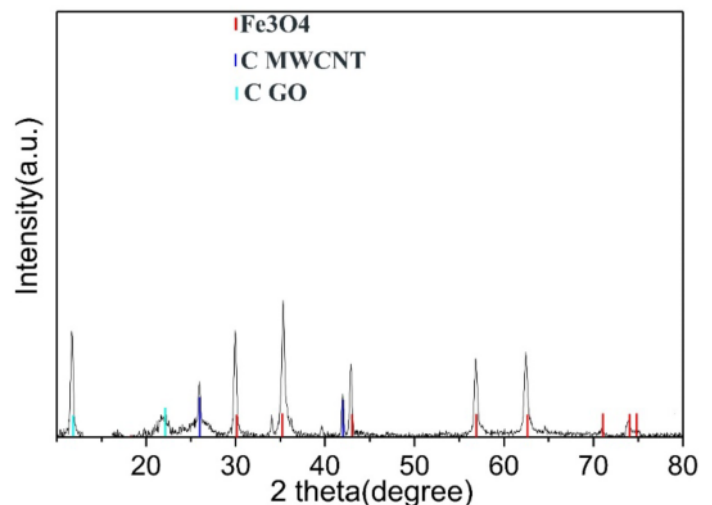


Fig. 8. XRD results of GO/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite catalyst

شکل ۸- نتایج XRD کاتالیزور نانوکامپوزیت GO/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### ۳-۳- تصفیه الکتروفتون

شکل ۹ اثر pH و زمان واکنش بر میزان تخریب را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، افزایش pH محلول از ۳ به ۵ منجر به افزایش تخریب و افزایش از ۵ تا ۹ باعث کاهش کارایی تخریب می‌شود. این را می‌توان با نقطه بی‌باری الکتریکی<sup>۱</sup> مربوط به کاتالیست نانوکامپوزیت Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MWCNT/GO تفسیر کرد. نقطه بی‌باری الکتریکی در pH برابر با ۵/۱ اتفاق می‌افتد و به این معنی است که در pHهای کمتر از این مقدار، سطح کاتالیست دارای بار مثبت و در مقدار بیش از این مقدار، سطح کاتالیست دارای بار منفی است. در خصوص زمان واکنش مشاهده می‌شود که افزایش زمان به

<sup>2</sup> Expert Design

<sup>3</sup> Coefficient of Variation (C.V%)

<sup>1</sup> Point of Zero Charge (PZC)



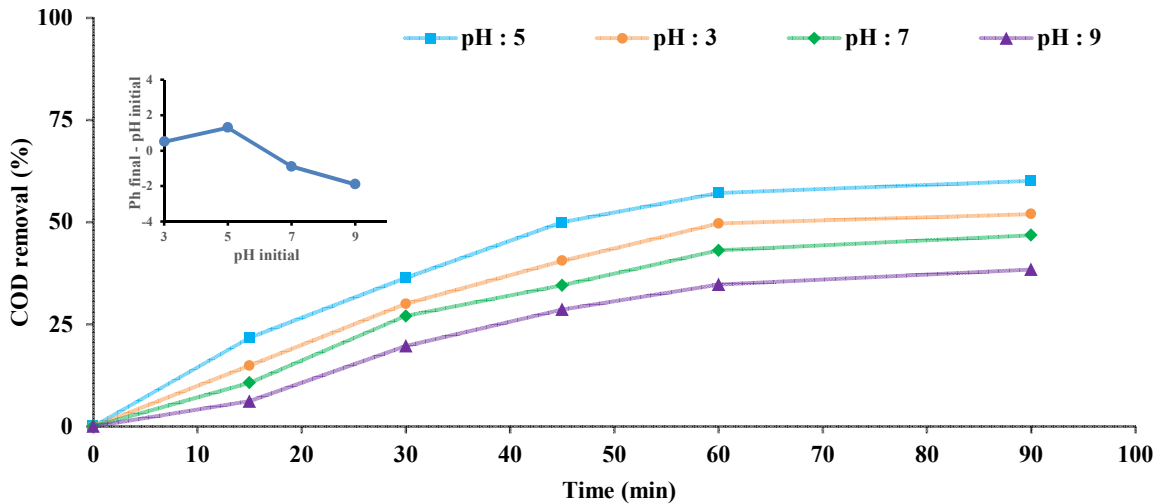


Fig. 9. Effect of pH and reaction time on degradation rate

شکل ۹- اثر pH و زمان واکنش بر میزان تخریب

جدول ۳- نتایج آنالیز آماری ANOVA

Table 3. Results of the analysis of variance (ANOVA)

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	7830.05	14	559.29	114.04	< 0.0001	Significant
A-Temperature	872.46	1	872.46	177.90	< 0.0001	
B-Catalyst load	313.70	1	313.70	63.97	< 0.0001	
C-Applied current	88.45	1	88.45	18.04	0.0008	
D-Electrode distance	6159.15	1	6159.15	1255.88	< 0.0001	
AB	1.66	1	1.66	0.3393	0.5695	
AC	2.00	1	2.00	0.4083	0.5332	
AD	16.48	1	16.48	3.36	0.0881	
BC	5.93	1	5.93	1.21	0.2901	
BD	7.02	1	7.02	1.43	0.2513	
CD	0.2601	1	0.2601	0.0530	0.8212	
A <sup>2</sup>	2.06	1	2.06	0.4208	0.5270	
B <sup>2</sup>	4.51	1	4.51	0.9201	0.3537	
C <sup>2</sup>	17.24	1	17.24	3.52	0.0818	
D <sup>2</sup>	82.80	1	82.80	16.88	0.0011	
Residual	68.66	14	4.90			
Lack of fit	62.26	10	6.23	3.89	0.1011	Not-significant
Pure error	6.40	4	1.60			
Sum of squares	7898.71	28				

Std. Dev.	2.21	R <sup>2</sup>	0.9913
Mean	45.05	Adjusted R <sup>2</sup>	0.9826
C.V. %	4.92	Predicted R <sup>2</sup>	0.9533
		Adeq precision	39.9124



(۳)

$$\text{CODRe}(\%) = 47.45 + 8.64A + 5.08B + 2.46C - 23.15D - 3.57D^2$$

علائم مثبت و منفی معادله فوق به ترتیب بیانگر اثرات هم‌افزایی و متضاد هستند. در واقع، عوامل هم‌افزا عبارت‌اند از: دما، اعمال جریان و غلظت کاتالیزور و افزایش آنها باعث بهبود فرایند تخریب می‌شود، در حالی که اثرات منفی یا عامل متضاد، فاصله الکترود است و افزایش آن سبب کم شدن پیشرفت واکنش تخریب الکترودنتون می‌شود.

کارایی تخریب BTEX منجر می‌شود.

افزایش فاصله، به‌ویژه در فواصل بیش از ۲ سانتی‌متر منجر به کاهش شدید کارایی تخریب می‌شود (شکل ۱۲). هرگونه افزایش در فاصله الکترودها باعث افزایش هم‌زمان افت اهمی در الکترولیت، ولتاژ سلول و مصرف انرژی می‌شود و افزایش جریان نیز بهبود خاصی در فرایند ایجاد نمی‌کند، در حالی که کاهش فاصله بین الکترودها باعث بهبود انتقال جرم یون آهن فریک  $\text{Fe}^{3+}$  به سطح کاتد و بهبود فرایند تخریب می‌شود.

### ۳-۶- بهینه‌سازی فرایند الکترودنتون

پس از انجام آزمایش‌های الکترودنتون، فرایند با توجه به شرایط موردنیاز تجزیه بیولوژیکی بهینه شد. از آنجایی که احراز شرایط تصفیه بیولوژیکی ( $\text{BOD}/\text{COD}=0.4$ ) و میزان کم مصرف انرژی اولویت بیشتری دارند، بهینه‌سازی بر مبنای اهداف بیان شده و با در نظر گرفتن کمترین میزان کاتالیست مصرفی، دمای نزدیک به دمای محیط و چگالی جریان اعمالی کم انجام شد. در این شرایط تعدادی حالت بهینه محاسبه شد که بهترین آن با معیار در نظر گرفتن درصد مطلوب بودن دما برابر ۳۰ درجه سلسیوس، میزان کاتالیست  $\text{mg}/\text{L}$  ۲۵۲، چگالی جریان  $\text{mA}/\text{m}^2$  ۱۶۸ و فاصله الکترود  $\text{cm}$  ۱/۳۵ بود. نسبت  $\text{BOD}/\text{COD}$  در این شرایط ۰/۴۱، میزان حذف COD برابر با ۵۶/۷ درصد بود. به‌منظور ارزیابی سیستم در شرایط بهینه، راکتور در pH برابر ۵/۵، میزان بارگذاری جرمی کاتالیست

### ۳-۵- تاثیر متغیرهای فرایند

بر اساس شکل ۱۰، برهم‌کنش دما و غلظت کاتالیست نشان می‌دهد در دمای کم، مصرف کاتالیست برای حذف COD به شدت افزایش یافته و حد تخریب نیز به شدت محدود می‌شود. این در حالی است که با افزایش دما می‌توان مصرف کاتالیست را پایین نگه داشت و با میزان متعارفی از کاتالیست به درصد تخریب بیشتری دست یافت. اثر جریان اعمالی بر حذف آلاینده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. شدت جریان اعمالی تجمع  $\text{H}_2\text{O}_2$  بر روی سطح کاتد را کنترل کرده و افزایش آن منجر به افزایش کارایی تخریب می‌شود. افزایش جریان اعمالی، تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$  را نیز تسریع می‌کند. علاوه بر این، جریان اعمال شده باعث بهبود تبدیل یون‌های آهن فرس  $\text{Fe}^{2+}$  به آهن فریک  $\text{Fe}^{3+}$  شده و به افزایش

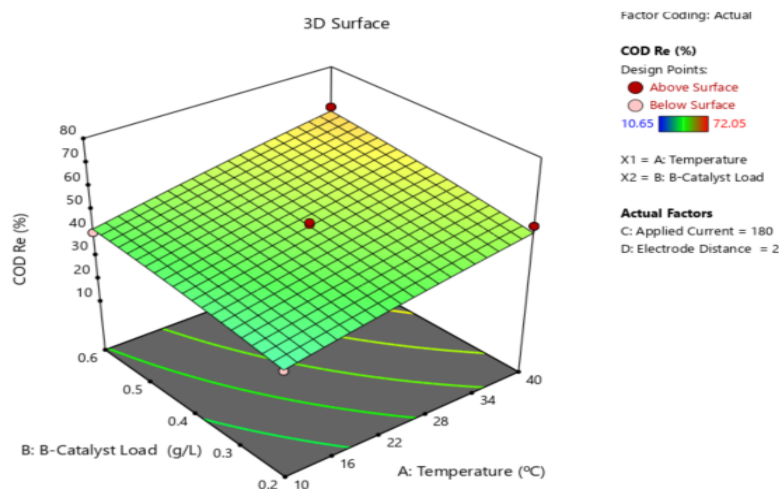
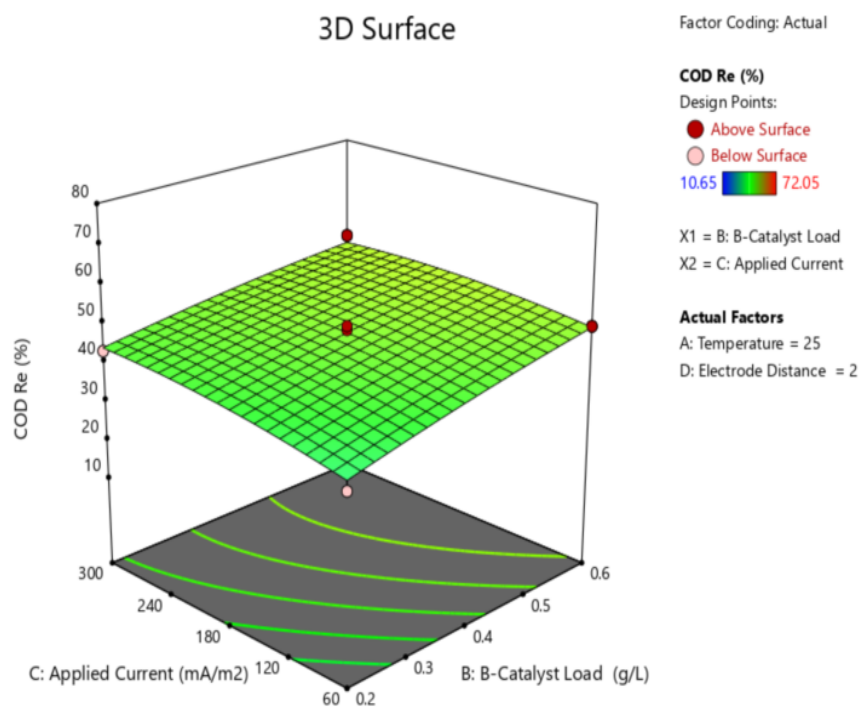


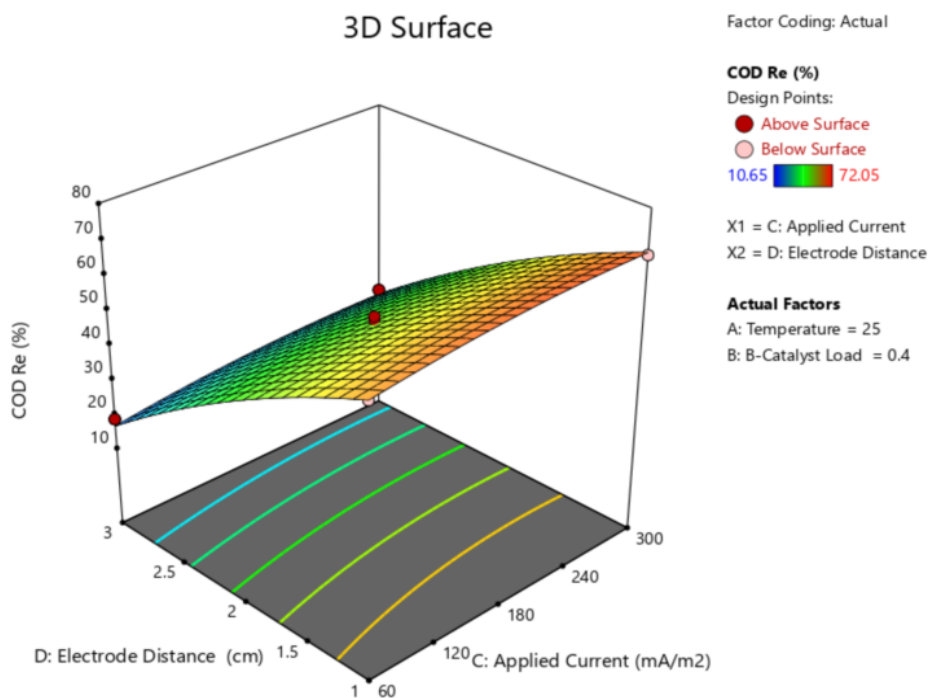
Fig. 10. Effect of temperature and catalyst load on degradation efficiency

شکل ۱۰- اثر دما و میزان کاتالیست بر کارایی تخریب





**Fig. 11.** Effect of applied current and catalyst load on degradation efficiency  
شکل ۱۱- اثر میزان کاتالیست و جریان اعمالی بر کارایی تخریب



**Fig. 12.** Effect of electrode distance and applied current on degradation efficiency  
شکل ۱۲- اثر فاصله الکترود و جریان اعمالی بر کارایی تخریب





اشاره شد، جمع آوری و آزمایش شدند. مطابق شکل ۱۴ نتایج آزمایش نمونه‌های پساب خروجی سیستم تلفیقی نشان داد بازدهی حذف  $92/7 \pm 0/2$  درصد و میانگین COD خروجی راکتور بیولوژیک، پس از روز پانزدهم برابر با  $98/2 \pm 2/78$  درصد بود. انحراف استاندارد<sup>۱</sup> برای COD باقیمانده  $7/77$  و برای درصد حذف  $0/57$  به دست آمد. این مقدار پراکنندگی در نتایج COD باقیمانده را می‌توان به شوک اولیه به زیست توده‌ها و کاهش اندازه گرانول، سازگاری مجدد گرانول‌ها و بهبود میزان حذف، نوسانات مربوط به تناوب تخریب و تشکیل گرانول‌های هوازی در برخی سیکل‌های بیوراکتور در طول دوره بهره‌برداری مرتبط دانست.

سطح اطمینان<sup>۲</sup>  $95$  درصد برای آلاینده باقیمانده و درصد حذف به ترتیب  $2/78$  و  $0/20$  به دست آمد که نشان می‌دهد در  $95$  درصد نتایج به دست آمده، پراکنندگی حول میانگین بسیار نزدیک است و نتایج نهایی تکرارپذیری قابل قبولی دارند. شاخص پراکنندگی ضریب تغییرات برای آلاینده باقیمانده و درصد حذف نیز به ترتیب  $2/8$  و  $0/218$  محاسبه شدند که قدرت پیش‌بینی بالای نتایج را تأیید می‌کند.

شکل ۱۵ کروماتوگرام GC-MS به دست آمده از نمونه تصفیه نشده و تصفیه شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کسر قابل توجهی از آب همراه تصفیه نشده را هیدروکربن‌های نفتی تشکیل می‌دهند. اکثر قله‌های شناسایی شده از هیدروکربن‌های آلیفاتیک تشکیل شده و شامل آلکان‌های خطی، آلکان‌های منشعب و سیکلوآلکان‌ها هستند. این شکل نشان می‌دهد، تخریب آلاینده‌های آلی به خوبی انجام شده است.

### ۳-۹- جنبه‌های متمایز پژوهش

بررسی متون علمی موجود نشان داد تاکنون پژوهشی در خصوص تصفیه آب همراه نفت با استفاده از ترکیب الکتروفتون ناهمگن و بیوراکتور گرانولی هوازی انجام نشده است. در سال‌های اخیر برخی پژوهشگران مانند لیو و همکاران (Liu et al., 2020)، آرلانو و همکاران (Arellano et al., 2020) و قلسی‌زاده و همکاران (Gholizadeh et al., 2020)، پژوهش‌هایی در زمینه تلفیق فرایندهای فتون و بیولوژیک برای بررسی حذف آلاینده‌های

mg/L ۲۵۰، زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه، دمای ۳۰ درجه سلسیوس، چگالی جریان  $170 \text{ mA/m}^2$  و فاصله الکترود  $1/5 \text{ cm}$  راه‌اندازی شد و آزمایش سه مرتبه تکرار شد. در این شرایط نسبت BOD/COD برابر با  $0/41$  و میزان حذف COD برابر با  $56/5$  درصد اندازه‌گیری شد.

### ۳-۷- آزمایش تلفیقی الکتروفتون - بیوراکتور

آب همراه مصنوعی پیش تصفیه شده با نسبت BOD/COD برابر با  $0/41$  وارد راکتور گرانولی هوازی شد. ترکیبات آلی باقی‌مانده از مرحله پیش تصفیه در ۲ سیکل به طور کامل توسط تیمار بیولوژیکی حذف شدند. در سیکل اول بارگذاری، میانگین اندازه گرانول‌ها اندکی کاهش یافته ولی با سازگاری مجدد به آلاینده در سیکل دوم به اندازه مرحله قبل بازگشت. پس از ۱ روز (معادل ۴ سیکل) به اندازه مرحله قبل بازگشت. پس از ۱ روز (معادل ۴ سیکل) میانگین بازدهی حذف COD به  $94/2$  درصد رسید.

بررسی ساختار گرانول‌ها با استفاده از SEM (شکل ۱۳) نشان داد گرانول‌ها از چهار لایه تشکیل شده‌اند. باکتری‌های لایه بیرونی اغلب از فیلامنتی‌ها (A) و لایه‌های درونی از باسیلوس‌ها (B)، کوکسی‌ها (C) و روتیفرها (D) تشکیل شده‌اند. میکروارگانیسم‌ها به طور محکم به یکدیگر متصل شده و در هم تنیده هستند. در عین حال، حفره‌های متعددی نیز در گرانول‌ها مشاهده شد. این حفره‌ها همراه با تجمع خوشه‌های باکتری ایجاد می‌شوند و می‌توانند انتقال اکسیژن و سوبسترا را به هسته‌های داخلی گرانول‌ها افزایش دهند و در انتقال محصولات متابولیک به خارج از گرانول کمک کنند.

### ۳-۸- بررسی سیستم تلفیقی با استفاده از آب همراه واقعی

با توجه به نتایجی که در مرحله آزمایشی با استفاده از سیستم تلفیقی به دست آمده بود، پساب خروجی مرحله پیش تصفیه در دو سیکل متوالی راکتور بیولوژیک تصفیه و در در پایان سیکل‌های زوج تخلیه شدند. برای اطمینان از صحت نتایج مراحل تصفیه، در هر بار تخلیه پساب خروجی راکتور بیولوژیک دو نمونه برداشته و آزمایش شدند و در صورت سطح اطمینان  $95$  درصد بین دو قرائت، میانگین اعداد به سمت بالا رند شدند.

آب همراه واقعی با COD اولیه برابر با  $1356 \text{ mg/L}$  وارد سیستم تلفیقی شده و نمونه‌های خروجی مرحله نهایی به ترتیبی که

<sup>1</sup> Standard Deviation

<sup>2</sup> Confidence Level





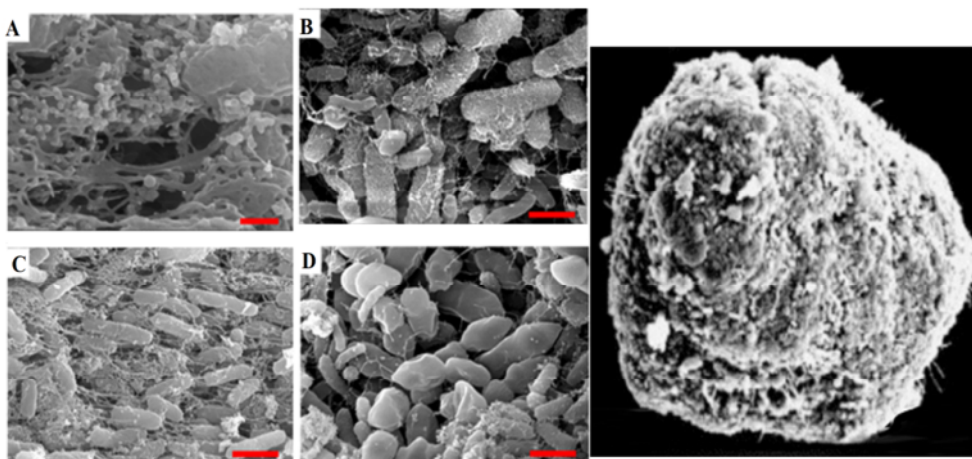


Fig. 13. Scanning electron microscope (SEM) images of aerobic granule structure  
 شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ساختار گرانول هوازی

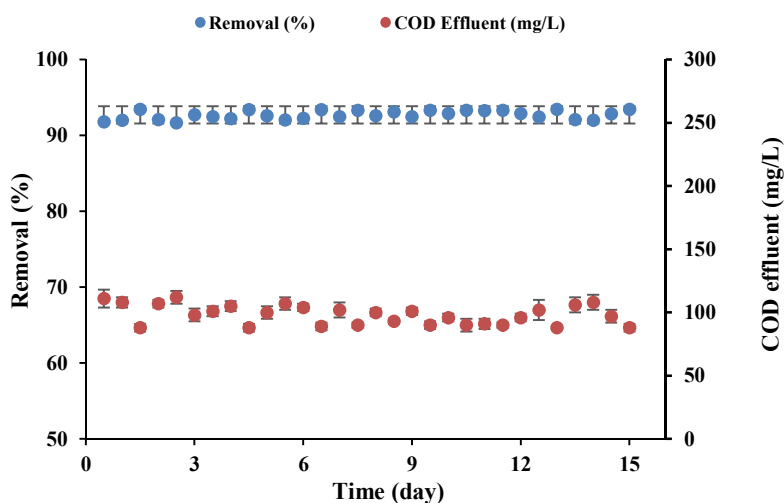


Fig. 14. Bioreactor performance in integrated system  
 شکل ۱۴- عملکرد بیوراکتور در سیستم تلفیقی

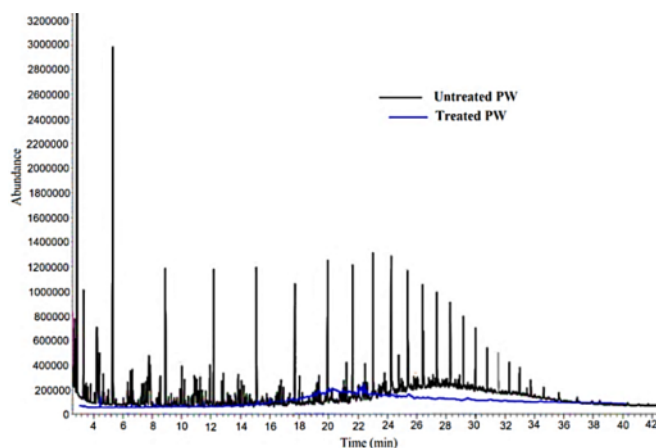


Fig. 15. GC-MS chromatograms of untreated and treated samples under optimal conditions  
 شکل ۱۵- کروماتوگرام GC-MS نمونه های تصفیه نشده و تصفیه شده در شرایط بهینه



سال‌های اخیر مربوط به ترکیب آن با تصفیه بیولوژیکی بوده است. در این پژوهش، تلفیق الکتروفنتون با بیوراکتور گرانول هوازی ناپیوست متوالی برای تصفیه آب همراه نفت بررسی شد. کاتد سنتز شده MCNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF و کاتالیست هتروژن MWCNT/GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در راکتور الکتروفنتون استفاده شد.

اثرات پارامترهای مختلف عملیاتی بر فرایند الکتروفنتون با استفاده از روش سطح پاسخ بررسی شد. در شرایط بهینه، راکتور در pH برابر ۵/۵، میزان بارگذاری جرمی کاتالیست ۲۵۰ mg/L، زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه، دمای ۳۰ درجه سلسیوس، چگالی جریان ۱۷۰ mA/m<sup>2</sup> و فاصله الکتروود ۱/۵ cm راه‌اندازی شد و خروجی آن به‌عنوان خوراک بیوراکتور در نظر گرفته شد. COD حذف شده آب همراه مصنوعی توسط تصفیه بیولوژیکی بدون پیش‌تصفیه حدود ۵۴ درصد بود، در حالی که در فرایند ترکیبی الکتروفنتون-بیولوژیکی این رقم به ۹۴ درصد رسید. درصد حذف آلاینده‌ها در آب همراه واقعی نیز ۹۲/۷ ± ۰/۲٪ به‌دست آمد. تشکیل و ویژگی‌های گرانول‌های هوازی در راکتور ناپیوسته متوالی در پژوهش دیگری بررسی خواهد شد.

## ۵- قدردانی

از تمامی متخصصین و افرادی که در انجام این پژوهش ما را یاری کردند، قدردانی می‌شود.

مختلف انجام دادند. نتیجه این پژوهش‌ها مبنی بر بهبود زیست تخریب‌پذیری آلاینده‌هایی که تخریب‌پذیری آنها دشوار بوده، توسط این پژوهش، تأیید شد. در این پژوهش، دو مورد فرایند الکتروفنتون و بیولوژیک مشخصه‌هایی که دارای مزیت نسبی در توان تخریب هستند بررسی شدند. در فرایند الکتروفنتون ناهمگن، الکتروود جدید نانومتخلخل CNT-Ce/WO<sub>3</sub>/GF دارای مزایایی چون تخلخل بالا، سطح تماس مناسب، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی مناسب و رسانایی خوب است و گونه‌های اکسیدکننده قوی W<sup>5+</sup> و W<sup>6+</sup> دارد و به بهبود بازدهی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و افزایش کارایی فرایند الکتروفنتون کمک زیادی می‌کند. کاتالیزور نانوکامپوزیتی GO/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> نیز ساختاری بسیار ناهمگن دارد که با ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، در بازدهی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نقش به‌سزایی ایفا می‌کند.

مزیت دیگر این پژوهش، استفاده از گرانول‌های هوازی به‌جای لجن فعال معمولی در راکتور بیولوژیکی بود. در مقایسه با لخته‌های لجن فعال معمولی، گرانول‌ها بافتی صاف، ضخیم و ته‌نشینی بسیار خوبی دارند و به همین دلیل لجن گرانولی می‌تواند با نرخ بالایی بار آلی، زمان ماند لجن زیاد و شرایط عملیاتی متغیر به طور موثر عمل کند.

## ۴- نتیجه‌گیری

به جز تحولات بهبود سرعت واکنش فنتون، مهم‌ترین پیشرفت در

## References

- Akerdi, A. G., ES'Haghzade, Z., Bahrami, S. & Arami, M. 2017. Comparative study of GO and reduced GO coated graphite electrodes for decolorization of acidic and basic dyes from aqueous solutions through heterogeneous electro-fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2313-2324.
- Ali, N. S. A., Muda, K., Amin, M. F. M., Najib, M. Z. M., Ezechi, E. H. & Darwish, M. S. 2021. Initialization, enhancement and mechanisms of aerobic granulation in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 260, 118220.
- Arellano, M., Oturan, N., Pazos, M., Sanromán, M. Á. & Oturan, M. A. 2020. Coupling electro-fenton process to a biological treatment, a new methodology for the removal of ionic liquids? *Separation and Purification Technology*, 233, 115990.
- Baird, R., Bridgewater, L. & Association, A. P. H. 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Water Environment Federation Pub., New York, USA.



- Derakhshan, M. & Fazeli, M. 2018. Improved biodegradability of hardly-decomposable wastewaters from petrochemical industry through photo-fenton method and determination of optimum operational conditions by response surface methodology. *Journal of Biological Engineering*, 12, 1-10. (In Persian)
- Franca, R. D., Pinheiro, H. M., Van Loosdrecht, M. C. & Lourenço, N. D. 2018. Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation. *Biotechnology Advances*, 36, 228-246.
- Freire, D. & Sant'anna, G. 1998. A proposed method modification for the determination of COD in saline waters. *Environmental Technology*, 19, 1243-1247.
- Ganiyu, S. O., Zhou, M. & Martínez-Huitle, C. A. 2018. Heterogeneous electro-fenton and photoelectro-fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 103-129.
- Gholizadeh, A. M., Zarei, M., Ebratkhahan, M., Hasanzadeh, A. & Vafaei, F. 2020. Removal of Phenazopyridine from wastewater by merging biological and electrochemical methods via *Azolla filiculoides* and electro-fenton process. *Journal of Environmental Management*, 254, 109802.
- Gopinath, A., Pisharody, L., Papat, A. & Nidheesh, P. 2022. Supported catalysts for heterogeneous electro-fenton processes: recent trends and future directions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 26, 100981.
- Görmez, F., Görmez, Ö., Gözmen, B. & Kalderis, D. 2019. Degradation of chloramphenicol and metronidazole by electro-fenton process using graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as heterogeneous catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 102990.
- Hassan, A. & Tzedakis, T. 2019. Enhancement of the electrochemical activity of a commercial graphite felt for vanadium redox flow battery (VRFB), by chemical treatment with acidic solution of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of Energy Storage*, 26, 100967.
- Hedar, Y. 2018. Pollution impact and alternative treatment for produced water. *E<sub>3</sub>S Web of Conferences, The 2<sup>nd</sup> International Conference on Energy, Environmental and Information System*, 31, 03004.
- Jiang, W., Lin, L., Xu, X., Wang, H. & Xu, P. 2022. Analysis of regulatory framework for produced water management and reuse in major oil-and gas-producing regions in the United States. *Water*, 14, 2162.
- Kalantary, R. R., Farzadkia, M., Kermani, M. & Rahmatinia, M. 2018. Heterogeneous electro-fenton process by Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for catalytic degradation of amoxicillin: process optimization using response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4644-4652.
- Lai, W., Xie, G., Dai, R., Kuang, C., Xu, Y., Pan, Z., et al. 2020. Kinetics and mechanisms of oxytetracycline degradation in an electro-fenton system with a modified graphite felt cathode. *Journal of Environmental Management*, 257, 109968.
- Li, J., Song, D., Du, K., Wang, Z. & Zhao, C. 2019. Performance of graphite felt as a cathode and anode in the electro-fenton process. *RSC Advances*, 9, 38345-38354.
- Liu, Y., Li, K., Xu, W., Du, B., Wei, Q., Liu, B., et al. 2020. GO/Pedot: NaPSS modified cathode as heterogeneous electro-fenton pretreatment and subsequently aerobic granular sludge biological degradation for dye wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 700, 134536.
- Long, B., Yang, C. Z., Pu, W. H., Yang, J. K., Liu, F. B., Zhang, L., et al. 2015. Tolerance to organic loading rate by aerobic granular sludge in a cyclic aerobic granular reactor. *Bioresource Technology*, 182, 314-322.



- Monteil, H., Pechaud, Y., Oturan, N. & Oturan, M. A. 2019. A review on efficiency and cost effectiveness of electro-and bio-electro-fenton processes: application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. *Chemical Engineering Journal*, 376, 119577.
- Nidheesh, P. V., Olvera-Vargas, H., Oturan, N. & Oturan, M. A. 2017. Heterogeneous electro-fenton process: principles and applications. *Electro-Fenton Process*, 85-110.
- Oren, A. 2020. Ecology of Extremely Halophilic Microorganisms. In Vreeland, R. H. and Hochstein, L. I. ed. *The Biology of Halophilic Bacteria*. CRC Press. 25-53.
- Paulchamy, B., Arthi, G. & Lignesh, B. 2015. A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *Journal of Nanomed and Nanotechnol*, 6(1), 1-4.
- Paździor, K., Bilińska, L. & Ledakowicz, S. 2019. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120597.
- Ramírez-Pereda, B., Álvarez-Gallegos, A., Rangel-Peraza, J. G. & Bustos-Terrones, Y. A. 2018. Kinetics of Acid Orange 7 oxidation by using carbon fiber and reticulated vitreous carbon in an electro-fenton process. *Journal of Environmental Management*, 213, 279-287.
- Ren, W., Tang, D., Lu, X., Sun, J., Li, M., Qiu, S., et al. 2016. Novel multilayer ACF@ rGO@ OMC cathode composite with enhanced activity for electro-fenton degradation of phthalic acid esters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55, 11085-11096.
- Shinde, P. A. & Jun, S. C. 2020. Review on recent progress in the development of tungsten oxide based electrodes for electrochemical energy storage. *ChemSusChem*, 13, 11-38.
- Su, P., Zhou, M., Ren, G., Lu, X., Du, X. & Song, G. 2019. A carbon nanotube-confined iron modified cathode with prominent stability and activity for heterogeneous electro-fenton reactions. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 24408-24419.
- Wang, W., Li, Y., Li, Y., Zhou, M. & Arotiba, O. A. 2020. Electro-fenton and photoelectro-fenton degradation of sulfamethazine using an active gas diffusion electrode without aeration. *Chemosphere*, 250, 126177.
- Yang, W., Zhou, M., Oturan, N., Li, Y. & Oturan, M. A. 2019. Electrocatalytic destruction of pharmaceutical imatinib by electro-fenton process with graphene-based cathode. *Electrochimica Acta*, 305, 285-294.
- Yu, F., Wang, Y. & Ma, H. 2019. Enhancing the yield of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from oxygen reduction reaction performance by hierarchically porous carbon modified active carbon fiber as an effective cathode used in electro-fenton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 838, 57-65.
- Yu, T. & Breslin, C. B. 2020. Graphene-modified composites and electrodes and their potential applications in the electro-fenton process. *Materials*, 13, 2254.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

