کاربرد نانومواد در تصفیه پساب میادین نفت و گاز

علیرضا احمدی
۱-دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، (alirezaahmadichemical@gmail.com)

خلاصه

پساب‌های حاصل از استخراج نفت و گاز به جریان‌های پسماندی اطلاق می‌شود که در فعالیت‌های خاصی همچون حفاری و شکست هیدرولیکی تولید می‌شوند. این نوع فاضلاب‌ها معمولاً دارای ویژگی‌هایی نظیر شوری بسیار بالا، رنگ شدید، وجود ترکیبات سمی و خطرناک، زیست‌تجزیه‌ناپذیری ضعیف و دشواری در تصفیه هستند. در این میان، نانومواد به دلیل ابعاد بسیار کوچک، سطح ویژه بالا و انرژی سطحی قابل توجه، توان بالقوه چشمگیری در فناوری‌های نوین تصفیه آب از خود نشان داده‌اند. تلفیق فناوری نانو با مواد غشایی در تصفیه آب، امکان تولید غشاهای نانوالیافی با اندازه حفره کنترل‌شده و تخلخل بالا را فراهم ساخته که این ویژگی‌ها نقش بسزایی در جداسازی مؤثر فازهای آب و نفت دارند. این مرور علمی، کاربردهای کلیدی نانومواد در فرآیند تصفیه پساب‌های نفت و گاز را با تمرکز بر دو حوزه اصلی فناوری جداسازی غشایی و فناوری فوتوکاتالیستی بررسی می‌کند. در حوزه جداسازی غشایی، انواع تکنولوژی‌ها از جمله اولترافیلتراسیون(UF) ، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) مورد تحلیل قرار گرفته‌اند. همچنین، استفاده از فناوری فوتوکاتالیز نیمه‌رسانا مبتنی بر TiO_2 در تجزیه ترکیبات آلاینده موجود در پساب‌های نفتی به‌صورت دقیق مطالعه شده است. در پایان، این مقاله چشم‌اندازهای نوین و روندهای توسعه‌ای آینده نانومواد در حوزه تصفیه پساب‌های نفت و گاز را نیز ترسیم می‌کند.

کلمات کلیدی: تصفیه پساب، نانو مواد، فتوکاتالیست،فناوری غشایی، شکست هیدرولیکی

۱. مقدمه

با وجود کاهش چشمگیر قیمت جهانی نفت در سال‌های اخیر، نقش استراتژیک این منبع حیاتی همچنان حفظ شده و غیرقابل انکار است. در همین راستا، گاز شیل به‌عنوان یکی از منابع نوین انرژی پاک که مورد حمایت گسترده دولت قرار دارد، در زمینه اکتشاف و بهره‌برداری به دستاوردهای قابل توجهی نائل آمده است. هرچند فناوری‌های مرتبط با این حوزه در کشور هنوز در برخی زمینه‌ها با استانداردهای جهانی فاصله دارد، اما همین امر موجب جلب توجه پژوهشگران و فعالان صنعتی شده است[۱, ۲].

بر اساس آمار رسمی، میزان تولید گاز شیل در چین طی سال ۲۰۱۸ با رشد ۲۱ درصدی نسبت به سال گذشته، به ۱۰۸.۸ میلیارد مترمکعب رسید. همچنین، تا پایان همین سال، در مجموع ۱۰۲۷ میدان نفت و گاز در کشور شناسایی شد که به تولید تجمعی ۶۹.۵۲ میلیارد تن نفت و ۲۰۷۰ میلیارد مترمکعب گاز طبیعی انجامیده است. با این حال، توسعه سریع منابع نفت و گاز، پیامدهای زیست‌محیطی قابل توجهی به همراه داشته‌است. به‌دلیل ویژگی‌های زمین‌شناسی پیچیده و عمق زیاد مخازن، انجام عملیاتی نظیر تزریق آب و شکست هیدرولیکی برای استخراج ضروری است. در این فرآیندها، حجم بالایی از پساب تولید می‌شود که تنها بخشی از آن قابلیت تزریق مجدد دارد و بخش قابل توجهی ناگزیر به تخلیه خواهد بود. این پساب‌ها اغلب حاوی ترکیبات آلی پیچیده [۳] مانند هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی و ساده، روغن‌ها، فلزات سنگین[۴]، و مواد پرتوزای طبیعی [۵] هستند. طبق گزارش‌ها، هر چاه گاز شیل غیرمتعارف سالانه حدود ۴۰ میلیارد مترمکعب پساب تولید می‌کند. در صورت تخلیه مستقیم و بدون تصفیه، این پساب‌ها تهدیدی جدی برای محیط زیست، منابع آب، حیات‌وحش، کشاورزی و سلامت انسان به‌شمار می‌آیند[۶, ۷].

افزون‌براین، مصرف بسیار زیاد آب در فرآیند حفاری و شکست هیدرولیکی، به‌ویژه در مناطق دارای منابع آبی محدود، می‌تواند موجب بروز بحران کم‌آبی شود[۸]. از این‌رو، تصفیه مؤثر و بازیافت پایدار پساب‌های نفت و گاز، به یکی از چالش‌های اساسی در صنعت انرژی تبدیل شده است.

در حال حاضر، روش‌های متداول تصفیه این پساب‌ها شامل جداسازی ثقلی، تصفیه شیمیایی، تجزیه زیستی و سایر فناوری‌ها است؛ اما اغلب با معایبی مانند هزینه اقتصادی بالا و خطر آلودگی ثانویه مواجه هستند. در این میان، استفاده از فناوری غشایی برای تصفیه پساب به‌عنوان یک گزینه نوآورانه و پایدار مطرح شده است. این فناوری، بدون نیاز به افزودن مواد شیمیایی، امکان حذف مؤثر فلزات سنگین و کاهش قابل توجه COD را فراهم می‌آورد. علاوه‌براین، غشاها به‌دلیل برخورداری از اندازه حفره‌های کوچک و توزیع یکنواخت، نسبت به فیلترهای سنتی عملکرد برتری دارند. انواع غشاها بر اساس اندازه حفره به‌ترتیب شامل میکروفیلتراسیون(MF) ، اولترافیلتراسیون(UF) ، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) هستند که هرکدام ویژگی‌ها و کاربردهای خاص خود را دارند، که در جدول ۱ آورده شده اند.

جدول۱- طبقه‌بندی فناوری جداسازی غشایی

کاربرد	اندازه منافذ	جداسازی غشایی
بیشتر جامدات معلق، باکتری‌ها و سایر ناخالصی‌ها را فیلتر می‌کند. ویروس‌ها و یون‌ها می‌توانند عبور کنند.	۰.۱~۱۰μm	MF
بیشتر پروتئین‌ها، سایر ماکرومولکول‌ها و ویروس‌ها را فیلتر می‌کند.	۲~۱۰۰nm	UF
یون‌های دوظرفیتی و چندظرفیتی مانند SO_4^{2-} ، Ca^{2+}، و Mg^{2+} را فیلتر می‌کند و در اسمز معکوس(RO) ، تنها مولکول‌های آب می‌توانند عبور کنند.	۰.۵ ~۱nm	NF RO

غشاهای نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که در شرایط فشار بالا عملکرد مؤثری داشته باشند؛ اما تفاوت اصلی آن‌ها در درجه گزینش‌پذیری یون‌ها نهفته است. غشای نانوفیلتراسیون اجازه عبور یون‌های چندظرفیتی و بخشی از یون‌های تک‌ظرفیتی مانند سدیم و کلرید را می‌دهد، در حالی‌که غشای اسمز معکوس تقریباً تمامی یون‌ها را حذف می‌کند و به‌همین دلیل برای شیرین‌سازی آب دریا به‌کار می‌رود. با این وجود، این غشاها در معرض خطر آلودگی در حین فرآیند عملیاتی قرار دارند.

در یک مطالعه، عبدالله‌زاده و همکاران [۹] از زیست‌راکتور غشایی (MBR) با استفاده از باکتری‌های هالوفیل معتدل برای تصفیه پساب‌های دارای شوری بالا که به‌صورت آزمایشگاهی شبیه‌سازی شده بودند، بهره گرفتند. نتایج نشان داد که کدورت نهایی آب خروجی کمتر از NTU ۲ بوده و آلودگی قابل‌توجهی روی سطح غشا مشاهده نشد.

نانومواد، به‌واسطه اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر، دارای سطح ویژه بالا و انرژی سطحی زیادی هستند که موجب بروز ویژگی‌های منحصر به‌فردی در زمینه‌های نوری، حرارتی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و شیمیایی شده‌است. این ویژگی‌هاسبب شده‌اند تا نانومواد دو کاربرد اساسی در تصفیه پساب‌های نفت و گاز داشته باشند: ۱) ترکیب با فناوری‌های جداسازی غشایی از جمله NF ، UFو RO برای بهبود راندمان تصفیه؛۲) استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی برخی نانوذرات مانندTiO_2 ، ZnO_2 و Fe_2O_3 جهت تجزیه اکسایشی آلاینده‌ها در حضور نور، با هدف ارتقای کیفیت آب خروجی.

این مقاله مروری به بررسی جامع کاربرد نانومواد در تصفیه پساب‌های تولیدی میادین نفت و گاز می‌پردازد. تمرکز ویژه‌ای بر به‌کارگیری فناوری‌های غشایی و فتوکاتالیز نوری، به‌ویژه با استفاده ازTiO_2، شده و مواردی نظیر عوامل مؤثر بر عملکرد، محدودیت‌های فنی، روش‌های ارتقای بازدهی فتوکاتالیستی و چشم‌انداز آینده این فناوری‌ها تحلیل و جمع‌بندی شده‌اند.
غشاهای نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) قابلیت عملکرد در شرایط فشار بالا را دارند؛ اما تفاوت اصلی آن‌ها در میزان گزینش‌پذیری نسبت به یون‌ها نهفته است[۱۰]. غشای نانوفیلتراسیون امکان عبور یون‌های دوظرفیتی و چندظرفیتی و همچنین بخشی از یون‌های تک‌ظرفیتی مانند سدیم (Na^+) و کلرید (Cl^-) را فراهم می‌کند؛ در حالی که غشای اسمز معکوس تمامی یون‌ها را حذف کرده و بدین ترتیب برای نمک‌زدایی از آب دریا مناسب است. به‌همین دلیل، این نوع غشاها در حین فرآیند عملیاتی به‌شدت مستعد آلودگی هستند.

عبدالله‌زاده و همکاران [۹] در مطالعه‌ای از زیست‌راکتور غشایی (MBR) حاوی باکتری‌های هالوفیل معتدل جهت تصفیه پساب شبیه‌سازی‌شده با شوری بالا از میادین گازی استفاده کردند. نتایج نشان داد که کدورت آب خروجی کمتر از NTU ۲ بوده و آلودگی قابل‌توجهی بر سطح غشا مشاهده نشد.

نانومواد معمولاً به ذرات فوق‌ریز با اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر اطلاق می‌شود. این مواد به دلیل داشتن سطح ویژه بالا و انرژی سطحی زیاد، ویژگی‌های منحصر به‌فردی در زمینه‌های نوری، حرارتی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و شیمیایی از خود نشان می‌دهند. نانومواد در حوزه تصفیه پساب دارای دو کاربرد اصلی هستند:۱) استفاده در ترکیب با فناوری‌های جداسازی غشایی مانندNF ، UFو RO برای افزایش کارایی در تصفیه پساب‌های نفت وگاز؛۲) بهره‌گیری از خواص فتوکاتالیستی برخی نانوذرات مانندTiO_2، ZnO_2و Fe_2O_3 به‌منظور تجزیه اکسایشی آلاینده‌ها تحت تابش نور، با هدف خالص‌سازی پساب [۱۱].

این مقاله مروری به‌طور خاص بر کاربرد نانومواد در فرآیند تصفیه پساب تولیدی از میادین نفت و گاز تمرکز دارد. در این راستا، دو فناوری جداسازی غشایی و فتوکاتالیز نوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین، پیشرفت‌های صورت‌گرفته در به‌کارگیری TiO_2 به‌عنوان عامل فتوکاتالیست در تصفیه انواع مختلف پساب‌های تولیدی بررسی شده‌اند. این مرور شامل تحلیل عواملی است که بر عملکرد فتوکاتالیز تأثیر می‌گذارند، محدودیت‌های اصلیTiO_2 ، راهکارهای بهبود عملکرد آن، و نیز چشم‌انداز آینده این فناوری‌ها در صنعت تصفیه پساب‌های نفت و گاز.

۲) اصلاح غشاها با استفاده از نانومواد

پلیمرها به‌عنوان یکی از رایج‌ترین مواد سازنده غشا در تصفیه پساب شناخته می‌شوند؛ با این‌حال، کاربردهایی مانند غشاهای اولترافیلتراسیون ساخته‌شده از پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) و پلی‌سولفون (PSF) به دلیل آب‌دوستی ضعیف و پدیده گرفتگی شدید غشا با محدودیت‌هایی همراه هستند[۱۲, ۱۳]. آلودگی‌های ایجادشده در حین استفاده، منجر به کاهش بازدهی جداسازی و افزایش هزینه‌های بازسازی و بهره‌برداری می‌شود[۱۴].

برای رفع این مشکل، معمولاً از نانوذرات برای اصلاح ساختار غشا استفاده می‌شود. افزودن نانومواد باعث ایجاد سطوح فوق‌العاده ترشوندگی مانند سطوح فوق‌آب‌گریز/ فوق‌روغن‌دوست یا فوق‌آب‌دوست/ فوق‌روغن‌گریز می‌شود که می‌توانند به‌صورت مؤثری مخلوط‌های آب و روغن را جداسازی کرده و عملکرد ضد گرفتگی غشا را بهبود بخشند.[۱۴]

در جدول ۲، شماری از مطالعات برجسته در زمینه اصلاح غشا با استفاده از نانومواد گردآوری و خلاصه شده‌اند.

جدول ۲- غشای اصلاح‌شده با نانومواد

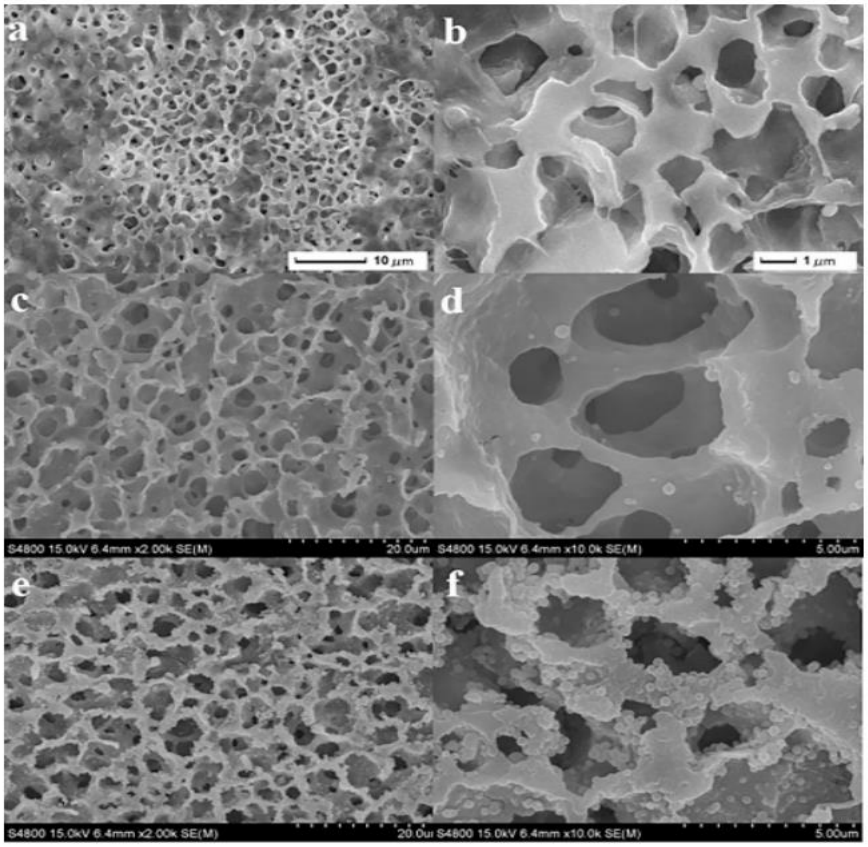
مرجع	عملکرد	روش تهیه غشای اصلاح‌شده	مواد نانو
[۱۴]	ساختاری چندسطحی و سه‌بعدی در ابعاد میکرو و نانو/ دارای ویژگی شدید آب‌دوستی/ امکان کنترل آسان در ساختار و شکل ظاهری ذرات کروی در مقیاس میکرو و نانو/ عملکرد مؤثر و راندمان بالا در فرایند جداسازی	پاشش الکترواستاتیکی	نانوالیاف لوله‌ای و کره‌های میکرو/نانویی
[۱۵]	ویژگی‌های روغن‌گریزی و آب‌دوستی تقویت شده‌اند/ با افزایش زبری سطح، گرفتگی غشا کاهش می‌یابد	روش تلقیح روش تلقیح	nano-Al_2O_3
[۱۶]	قابلیت عملکرد مؤثر در برابر محلول‌های آبی بسیار خورنده و ترکیبات شامل روغن‌های سبک و سنگین	رسوب‌گذاری شیمیایی	nano-ZnO
[۱۷]	راندمان بالایی در جداسازی امولسیون‌های آب و روغن دارد/ از توانایی بالایی در مقاومت در برابر آلودگی برخوردار بوده و امکان استفاده مجدد از آن وجود دارد	روش تلقیح روش تلقیح	nano-TiO_2
[۱۸]	توانایی مؤثری در کاهش و جداسازی آلاینده‌های دارای وزن مولکولی بالا دارد	روش کاهش هم‌زمان و درجا	nano-Ag
[۱۹]	لایه‌ی اصلاح‌شده از ویژگی‌های هم‌زمان فوق‌آب‌دوستی و فوق‌روغن‌گریزی برخوردار است/ دارای راندمان بالایی در فرآیند جداسازی فاز آب و روغن می‌باشد	جداسازی فازی القاشده حرارتی	nano-SiO2

ژانگ و همکارانش [۲۰] با استفاده از نانوذرات عملکردی دی‌اکسید تیتانیوم، غشاهای PVDF را به‌گونه‌ای اصلاح کردند که لایه‌های مونومولکولی خودآرا، کم‌هزینه و قابل‌بازیابی تولید شود. این نانوذرات اکسیدی معدنی نه‌تنها باعث افزایش شار نفوذپذیری و راندمان حذف نمک در غشا شدند، بلکه به‌طور مؤثری پایداری شیمیایی و مکانیکی آن را نیز بهبود بخشیدند.

در مطالعه‌ای دیگر، کوی و همکارانش [۲۱] فیلمی نانوکامپوزیتی با ویژگی‌های فوق‌آبدوستی و فوق‌آب‌گریزی در زیر آب توسعه دادند. در این روش، غشای PVDF به‌وسیله‌ی ترکیب پلی‌دوپامین و نانو سیلیکا از طریق روشی معکوس اصلاح شد. غشای حاصل، یعنی$PVDF@PDA@SiO_2$ ، علاوه بر سهولت ساخت، پس از چندین چرخه استفاده، قابلیت بازیابی بالایی از خودنشان‌داد و غلظت کل کربن‌آلی (TOC) در امولسیون‌خروجی آن کمتراز ppm ۳۰ باقی‌ماند. ساختار میکرو/نانوی سطح غشا و پدیده‌ی موئینگی القاشده در منافذ پس از اصلاح سطح، نقش قابل‌توجهی در این عملکرد ایفا کردند. این غشای نانوکامپوزیتی با توجه به جداسازی مؤثر آب–روغن، قابلیت استفاده مجدد و تطبیق‌پذیری بالا، پتانسیل چشمگیری برای کاربردهای صنعتی دارد.

در همین راستا، چن و همکارانش [۲۲] با ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون با ساختار ساندویچی PA6@GO@PA6 و به‌کارگیری نانوذرات آب‌دوستی مانند دی‌اکسید تیتانیوم، دی‌اکسید سیلیسیم و تترااکسید تری‌سیلیسیم، موفق به افزایش شار عبور آب شدند. این نانوذرات با استفاده از روش‌های اسپری الکترونیکی و الکتروریسی در میان لایه‌های گرافن‌اکساید تعبیه و سپس با پلی‌آمید ۶ به‌صورت لایه‌ای مونتاژ شدند. تحلیل XRD نشان داد که افزودن TiO_2 موجب افزایش فاصله لایه‌ای، بهبود چشمگیر شار آبی و حفظ کارایی بالای حذف رنگ‌های آلی شد. این روش می‌تواند الگویی مؤثر برای طراحی غشاهای ترکیبی آلی–معدنی باشد.

در نهایت، سونگ و همکاران [۲۳] با بهره‌گیری از روش نوین لایه‌نشانی مولکولی (MLD) اقدام به ساخت غشای نانوفیلتراسیون مبتنی بر نانو TiO_2 کردند. این روش امکان کنترل دقیق ترکیب، ضخامت و اندازه منافذ را فراهم آورد. در مقایسه با روش سنتی سل–ژل، غشای تولیدشده به روش MLD عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر آلودگی به‌مراتب بهتری از خود نشان داد که این موضوع آن را به گزینه‌ای مناسب برای تصفیه پیشرفته پساب تبدیل می‌کند.



شکل۱- نمایی از تصاویر به‌دست‌آمده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را ارائه می‌دهد که در آن به ترتیب زیر ساختار سطحی غشاهای مختلف بررسی شده است (a) :و (b) نشان‌دهنده غشای اولیه پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) هستند؛ (c) و (d) نمایانگر غشای PVDF اصلاح‌شده با لایه‌ی پلی‌دوپامین (pDA) بوده؛ و (e) و (f) ساختار سطحی غشای نانوکامپوزیتی $PVDF@pDA@SiO_2$ را به تصویر می‌کشند که نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم در آن تثبیت شده‌اند. این تصاویر بیانگر تغییرات مورفولوژیکی مهم ناشی از اصلاح سطح

و نانوپوشش‌دهی در مقیاس میکرو و نانو هستند، که منجر به بهبود خواص عملکردی غشا مانند آب‌دوستی، مقاومت در برابر آلودگی و افزایش شار عبور می‌شود[۲۱].

بیشتر غشاهای مورد استفاده در تصفیه فاضلاب، از پلیمرهای آلی ساخته می‌شوند. با این حال، در سال‌های اخیر، غشاهای سرامیکی غیرآلی نیز به‌دلیل مزایای قابل توجه‌شان به‌طور گسترده‌تری مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای مثال، وشنفلدر و همکاران [۲۴] از غشای نانوسرامیکی چندلوله‌ای ساخته‌شده از اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) به منظور حذف آلاینده‌های آلی از آب تولیدی یک میدان نفتی در برزیل استفاده کردند. نتایج نشان داد که این غشا می‌تواند در فشار نسبتاً پایین ۱.۵ بار، جریان اسمزی مطلوبی را برای کاربرد مجدد در سکوهای حفاری دریایی فراهم کند. نکته قابل توجه این است که پس از آلودگی غشا، تنها با شست‌وشوی ساده با محلول‌های اسیدی و قلیایی می‌توان نفوذپذیری اولیه آن را بازیابی کرد. بررسی‌ها نشان داد که اصلی‌ترین آلاینده تجمع‌یافته بر سطح غشا، اکسید آهن بوده است. البته، با توجه به اینکه ترکیب شیمیایی آب تولیدی در چاه‌های مختلف به‌طور قابل توجهی متفاوت است، نیاز به بررسی جامع‌تری برای تعیین قابلیت تطبیق‌پذیری این نوع غشاها در شرایط مختلف وجود دارد.

در ادامه، همین تیم تحقیقاتی [۲۵]ارزیابی پایلوتی این غشا را انجام داده و اثر چرخه‌های شست‌وشو بر هزینه‌های عملیاتی را تحلیل کردند. یافته‌ها نشان دادند که تمیزکاری هر ۱۰۰ ساعت نه تنها به بهبود عملکرد منجر می‌شود بلکه هزینه فرآیند را کاهش داده و به قیمت مقرون‌به‌صرفه‌ای معادل ۰.۴۰ دلار به‌ازای هر متر مکعب منجر می‌شود.

در مطالعه‌ای دیگر، دا و همکاران [۲۶] از روش سل–ژل برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون مبتنی بر ZrO_2 استفاده کردند. یکی از چالش‌های این فرآیند، ایجاد ترک‌هایی در غشا بود که ناشی از تحول فازی از ساختار تتراگونال به منوکلینیک در طول عملیات حرارتی بود. برای غلبه بر این مشکل، آن‌ها گلیسرول را به عنوان عامل اصلاح‌کننده وارد ساختار کردند. نتایج نشان داد که افزودن گلیسرول، انتقال فاز را مهار کرده، قطر حفرات را کاهش داده و در عوض، سطح ویژه را افزایش داده است. در مقایسه با غشاهای پلیمری، غشای ZrO_2 عملکردی تقریباً دو برابر بهتر از لحاظ شار عبوری و نرخ بازیابی نشان داد.

لو و همکاران[۲۷] نیز با استفاده از ترکیبات پیش‌ساز مانند$Zr(NO_3)_4$ ، $Ti(OC_4H_9)_4$و گلیسرول، موفق به پوشش‌دهی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر روی بسترهای میکروحفره‌ای ZrO_2 شدند. مشابه مطالعه دا، افزودن گلیسرول موجب تثبیت ساختار کریستالی و افزایش پایداری حرارتی و مکانیکی غشا شد. این غشاها در تصفیه فاضلاب شبیه‌سازی‌شده رادیواکتیو عملکرد بسیار موفقی از خود نشان دادند.

برای بهینه‌سازی بیشتر عملکرد تصفیه، رایلی [۲۸] یک سیستم چندمرحله‌ای موسوم به تصفیه چندمانعی را پیشنهاد داد که شامل ترکیب فیلتراسیون زیستی با فناوری‌های غشایی UF) و NF) بود. این رویکرد با هدف کاهش وابستگی شدید به منابع آب شیرین در فرآیندهای حفاری و شکست هیدرولیکی در استخراج نفت و گاز غیرمتعارف طراحی شد. در این سیستم، ابتدا مواد آلی با استفاده از میکروارگانیسم‌های فعال در آب تولیدی (PW) تجزیه شده، و سپس با استفاده از غشاهای UF وNF، کاهش کدورت و حذف آلاینده‌ها انجام شد. برای جلوگیری از تأثیر تنوع کیفیت آب، نمونه‌برداری از سه چاه مختلف صورت گرفت. نتایج نشان دادند که این ترکیب، بیش از ۹۹٪ مواد آلی حل‌شده و مقدار زیادی از جامدات محلول را حذف کرده و در عین حال میزان آلودگی غشاها را کاهش می‌دهد.

۳ .فناوری فوتوکاتالیستی(Photocatalysis Technology)

فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به‌دلیل هزینه پایین مواد مصرفی و کارایی بالا در تجزیه آلاینده‌های‌سمی، به‌طور گسترده‌ای در تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند[۲۹]. در جدول ۳ کاربردهایی از نانوکامپوزیت‌ها و نانوذرات TiO_2در تصفیه فوتوکاتالیستی فاضلاب‌های نفت و گاز فهرست شده است.

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌دلیل داشتن فعالیت فوتوکاتالیستی بالا و عدم ایجاد آلودگی ثانویه، به‌ویژه در تصفیه فاضلاب‌های صنایع چاپ و رنگرزی بسیار مورد توجه است. در مورد تصفیه فاضلاب‌های ناشی از استخراج نفت و گاز نیز، بسا و همکاران [۳۰, ۳۱]نشان دادند که فناوری فوتوکاتالیز نیمه‌رسانا با استفاده از TiO_2 می‌تواند گزینه‌ای کارآمد و امیدوارکننده برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها باشد.

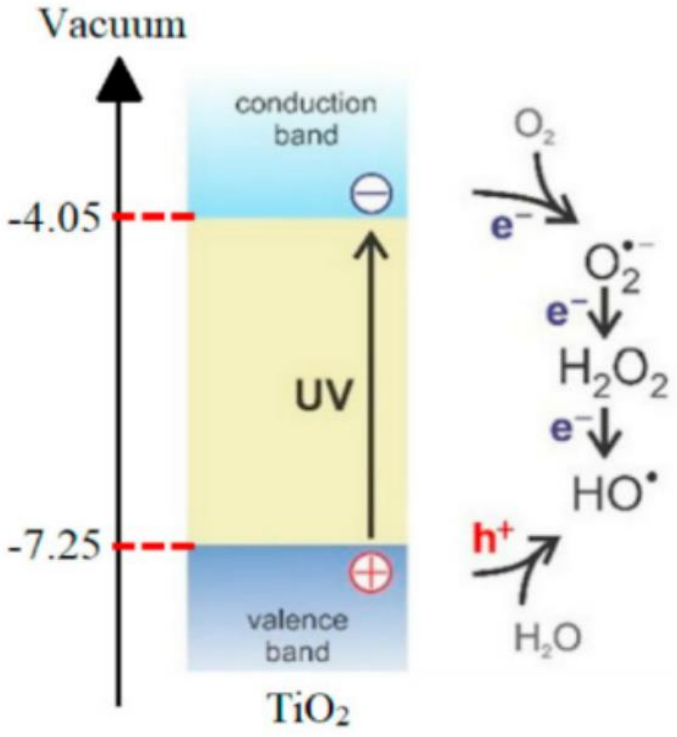
از نظر ساختاری، TiO_2دارای گاف انرژی باند بزرگی است که از پتانسیل اکسایش-کاهش (REDOX) بسیاری از ترکیبات آلی بالاتر است[۳۲]. این ویژگی موجب می‌شود که با تحریک این ماده به‌وسیله نور، رادیکال‌های فعال مانند اکسیژن فعال (O_2^{-})و رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH^{\cdot}$) در آب تولید شوند، که در شکل ۲ نمایش داده شده است. این رادیکال‌های فعال، توانایی بالایی در شکستن پیوندهای آلی دارند و در نهایت، مواد آلی به‌طور کامل معدنی شده و به گازهای کربن‌دار)مانند CO_2)تبدیل می‌شوند.

نکته بسیار مهم در این فرایند آن است که نیازی به مراحل پسابرداری زیستی (مانند تصفیه بیولوژیکی ثانویه) وجود ندارد [۳۳]، که همین امر باعث سادگی، کارآمدی بالا و کاهش هزینه‌های نهایی سیستم می‌گردد. به همین دلیل، فناوری فوتوکاتالیستی القایی مبتنی بر TiO_2 به‌عنوان یکی از روش‌های پرکاربرد و کارآمد در تصفیه فاضلاب‌های نفتی شناخته می‌شود.

جدول ۳- خلاصه‌ای از فوتوکاتالیست برای انواع مختلف فاضلاب نفت و گاز

	یافته‌های اصلی	منبع نو	کاتالیست	نوع پساب
[۳۰]	نفت بطور کامل تجزیه شده	370W UV lamp	KOH/Tio_2	آب جمع‌شده
[۳۴]	حذف ۹۰٪ کربن آلی محلول (DOC) در طی ۷ روز	125 UV lamp	P25	آب همراه نفت
[۳۵]	حذف ۹۰٪ COD در مدت ۲۴۰ دقیقه	400W UV lamp	P25	فاضلاب پالایشگاه
[۳۶]	حذف ۵۸،۱٪ COD در مدت ۱۸۰ دقیقه	نور مرئی	بارگذاری بنتونیت با $Ag_2O_9TiO_2$	پساب شکست هیدرولیکی
[۳۷]	بازده حذف روغن دیزل ۷۵٪ در مدت ۱۶ ساعت بود	**نور مرئی (لامپ تنگستن هالوژن ۵۰۰ وات با فیلتر حذف فرابنفش)**	نانوکامپوزیت سه‌جزئی	آب سطحی آلوده به گازوئیل

	$Ag/TiO_2/Graphene$			
[۳۸]	حذف ۸۰٪ COD در مدت ۲۴۰ دقیقه	8W UV lamp	$TiO_2/Fe-ZSM-5$	فاضلاب پالایشگاه نفت(PRWW)
[۳۹]	حذف ۸۳٪ TCOD در مدت ۱۲۰ دقیقه	400W UV lamp	P25	فاضلاب پالایشگاه نفت
[۴۰]	بازده حذف روغن دیزل **۹۵،۹٪** در مدت **۵ ساعت**	نور مرئی (لامپ زنون ۵۰۰ وات با فیلتر حذف فرابنفش)	$Ni-N-TiO_2/PEGC$	گازوئیل
[۴۱]	افزایش ۶۰٪ کربن آلی محلول (DOC) در مدت ۲۴ ساعت	4W UV lamp	Food-grade TiO_2	نفت هوا دیده
[۴۲]	حذف ۴۰٪ COD در مدت ۱۸۰ دقیقه	UV	$Fe_3O_4@SiO_2/TiO_2$ P25	پساب فرکینگ
[۲۹]	حذف ۲۰٪ TOC در مدت ۷ ساعت	نور مرئی (با استفاده از شبیه‌ساز خورشید مجهز به فیلتر مادون‌قرمز)	ZnO_2	آب تولیدی چاه‌های نفت و گاز



شکل ۲- لبه‌های نوار انرژی TiO_2 و تشکیل رادیکال‌های $OH^{\cdot}$ از مولکول‌های O_2 و آب تحت تابش UV[۴۳]

.

۳.۱ .تأثیر ویژگی‌های فاضلاب نفت و گاز بر فرآیند فتوکاتالیز

۳.۱.۱ .شوری(Salinity)

شوری بالا یکی از مشخصه‌های بارز فاضلاب‌های حاصل از صنایع نفت و گاز به شمار می‌رود[۴۴]. مطالعات مختلف نشان داده‌اند که افزایش غلظت یون کلرید (Cl^-) می‌تواند به‌طور محسوسی فرآیند فتوکاتالیستی را مختل کرده و با غیرفعال‌سازی رادیکال‌های هیدروکسیل(OH) ، عملکرد سامانه را کاهش دهد[۴۴].

در همین راستا، محمد و همکاران [۱۱] گزارش کردند که در یک فوتوراکتور با TiO_2 تثبیت‌شده، حضور یون‌های سولفات (SO_4^{2-})و کربنات (CO_3^{2-}) تأثیر منفی قابل توجهی بر تجزیه آلاینده‌های آروماتیک از جمله p-تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلن دارد. این یون‌ها با رادیکال‌های فعال وارد واکنش شده و در نتیجه از فراهمی آن‌ها برای اکسیداسیون آلاینده‌ها می‌کاهند.

۳.۱.۲ .ترکیب‌های آلی

در فرآیند استخراج نفت و گاز، مقادیر قابل توجهی فاضلاب ناشی از حفاری و شکست هیدرولیکی تولید می‌شود که حاوی انواع افزودنی‌های آلی از جمله گوانیدین گام، فرمالدهید و سایر ترکیبات آلی است[۴۵]. علاوه بر این، فاضلاب حفاری ممکن است شامل مواد آلی مورد استفاده در عملیات، نظیر پتاسیم هومات (KHm) و لیگنوسولفونات آهن-کروم (FCLS) باشد[۴۶]

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، غلظت بالای بار آلی می‌تواند منجر به اشباع سطح TiO_2 شده، و در نتیجه، باعث کاهش راندمان جذب فوتون و فعالیت فتوکاتالیستی شود[۴۷].

۳.۲ .تأثیر شرایط عملیاتی بر فرآیند فتوکاتالیز

در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی فاضلاب‌های نفت و گاز، علاوه بر بهبود خواص فتوکاتالیستی مواد، عوامل عملیاتی متعددی نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این عوامل شامل غلظت کاتالیست، pH، دما، و نوع اکسیدکننده می‌باشند که در ادامه به‌صورت خلاصه مرور می‌شوند.

۳.۲.۱ .غلظت کاتالیست

در پژوهش‌های پیشین، چنگ و همکاران [۴۸] نشان دادند که کاتالیست Ag/TiO_2 با درصد وزنی ۰٫۵٪ بیشترین فعالیت فتوکاتالیستی را در برابر فاضلاب روغنی پالم (POME) از خود نشان می‌دهد. در یک مطالعه سیستماتیک، واکنش‌های فتوکاتالیستی با غلظت‌های مختلف (۰٫۲، ۰٫۵، ۱٫۰، ۱٫۵ و ۲٫۰ گرم بر لیتر) انجام شد. نتایج نشان دادند که غلظت ۱٫۰ گرم بر لیتر Ag/TiO_2 بهترین عملکرد تجزیه را به همراه داشته است.

افزایش عملکرد به تشکیل بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) نسبت داده شد، اما با افزایش بیش از حد غلظت، کاتالیست غیرفعال شده و راندمان کاهش یافت. در مطالعه‌ای دیگر [۴۹] نیز مشخص شد که در مورد Pt/TiO_2، فعالیت فتوکاتالیستی در غلظت‌های بالاتر از حد بهینه کاهش می‌یابد. علت این امر به افزایش برهم‌کنش بین ذرات و کاهش نفوذ نور نسبت داده شد که منجر به توزیع غیریکسان شدت نور و کاهش بازده کلی می‌گردد [۳۹].

pH.۳.۲.۲

در استفاده از TiO_2 برای تصفیه ترکیبات هیدروکربنی موجود در فاضلاب‌های نفتی، مشاهده شد که شرایط اسیدی قوی برای واکنش فتوکاتالیستی مطلوب‌تر است. مطابق با گزارش وانگ [۳۶]، pH نه تنها بر توزیع بار سطحی ذرات TiO_2 تأثیر دارد، بلکه در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) نیز نقش اساسی ایفا می‌کند. افزایش غلظت H^+ در محلول می‌تواند تشکیل رادیکال‌های OH را تسهیل کند.

همچنین، در محیط اسیدی، سطح TiO_2 بار مثبت پیدا می‌کند و بنابراین توانایی بیشتری برای جذب ترکیبات نفتی با بار منفی خواهد داشت [۵۰]. با این حال، اسیدی یا قلیایی بودن بیش از حد می‌تواند موجب کلوخه شدن ذرات و تخریب ساختار سطحی شود، بنابراین توصیه می‌شود که pHمحلول در محدوده خنثی تنظیم شود [۵۱].

۳.۲.۳ .دما

در پژوهش‌های انجام‌شده بر روی تصفیه فاضلاب پالایشگاهی، سائین و همکاران [۳۵] دریافتند که افزایش دما در اغلب موارد می‌تواند زمان واکنش را کاهش داده و راندمان حذف CODرا افزایش دهد. افزایش دما منجر به تسریع در تشکیل حفره‌های الکترونی TiO_2 شده و در نتیجه، واکنش فتوکاتالیستی با سرعت بیشتری انجام می‌پذیرد. برای مثال، در دمای ۳۱۸ کلوین، ترکیبات آلی موجود در فاضلاب تغییراتی در رفتار نوری از خود نشان می‌دهند[۳۸].

با این حال، در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی‌گراد، بازترکیب حامل‌های بار و همچنین دفع سریع‌تر واکنشگرهای جذب‌شده رخ می‌دهد که نهایتاً باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی خواهد شد .[۴۷, ۵۲].

۳.۲.۴ .نقش اکسیدکننده‌ها

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، معمولاً از O_2و H_2O_2 به عنوان کاتالیزورهای کمکی استفاده می‌شود. ترکیب TiO_2 با H_2O_2منجر به تولید مقدار بیشتری از رادیکال‌های هیدروکسیل (·OH) شده و به طور قابل‌توجهی موجب افزایش نرخ اولیه واکنش می‌شود[۵۰].

مطالعه‌ای توسط کازویر و همکاران [۵۳] نشان داد که تلفیق هوادهی با فرآیند فتوکاتالیز زمان واکنش را نسبت به روش فتوکاتالیستی سنتی به نصف کاهش می‌دهد. همچنین، وانگ و همکاران [۵۴]یک سامانه‌ی جامع برای تصفیه فاضلاب برگشتی شکست هیدرولیکی در میدان نفتی «نیدل» در استان هنان ارائه دادند که شامل مراحل انعقاد–اکسیداسیون–جذب–فتوکاتالیز بود. در این سیستم، ابتدا با حذف ذرات معلق و کلوئیدی، بار آلی کاهش یافته و سپس با اکسیداسیون و جذب، مواد مؤثر در COD کنترل می‌شوند. در نهایت، از TiO_2تثبیت‌شده به عنوان کاتالیست فتوکاتالیستی جهت تصفیه پیشرفته استفاده شده که موفق به دستیابی به استاندارد تزریق مجدد فاضلاب شد.

۳.۳ .محدودیت‌های نانو TiO_2 و راهکارهای ارتقای عملکرد فتوکاتالیستی آن

۳.۳.۱ .دشواری در بازیافت نانوTiO_2

با وجود پتانسیل بالای نانو TiO_2 در تصفیه فتوکاتالیستی فاضلاب‌های نفت و گاز، روش‌های مؤثر بازیافت این نانوذرات هنوز به‌خوبی توسعه نیافته‌اند، که این موضوع یکی از موانع مهم در گسترش صنعتی این فناوری محسوب می‌شود.

برای مثال، ماسکولو و همکاران [۵۵]کاتالیست را بر دیواره داخلی راکتور تثبیت کردند، که اگرچه بازیافت را تسهیل می‌کرد، اما موجب کاهش سطح ویژه TiO_2 شد. در مقابل، چن و همکاران [۵۶] از دیاتومیت پیش‌تیمارشده به عنوان حامل برای تولید کامپوزیت TiO_2آلاییده با نیتروژن (N-doped) استفاده کرده و نتایج مطلوبی در تصفیه فاضلاب صنایع رنگرزی به‌دست آوردند. دیاتومیت با جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات، بازیافت‌پذیری را نیز افزایش داد.

سایر مواد حامل مؤثر شامل کائولینیت [۵۷] و گرافن [۴۰] هستند. همچنین، زیلینسکا-یورک و همکاران [۴۲] نشان دادند که ترکیب $Fe_3O_4@SiO_2/TiO_2$_P25به دلیل خواص مغناطیسی، بازیافت ساده‌تری نسبت به سایر مواد فتوکاتالیستی دارد، و نسبت Fe_3O_4به TiO_2 برابر با ۲:۱ بود.

۳.۳.۲ .دامنه محدود جذب نور

نانو TiO_2 به دلیل داشتن گاف انرژی بالا (۳.۲ eV) تنها قادر به جذب نور فرابنفش (UV) است که تنها ۳٪–۵٪ از طیف خورشیدی را شامل می‌شود. برای توسعه عملکرد نوری، روش‌هایی چون آلایش فلزات و نافلزات(Ag, Pt, V, C, N, F) ، رسوب فلزات گران‌بها و ترکیب با نیمه‌رساناهای دیگر پیشنهاد شده‌اند.

برای نمونه، رن و همکاران [۵۸]با استفاده از روش هیدروترمال ساده، TiO_2آلاییده با کربن (C-TiO_2) سنتز کردند که عملکرد فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به TiO_2 خالص و نمونه P25 در تجزیه RhB در نور مرئی داشت. همچنین، Shao و همکاران [۵۹]کاتالیست V-TiO_2 را با روش سل-ژل بهبود یافته تولید کردند که در نور طبیعی عملکرد خوبی نشان داد. از سوی دیگر، چنگ و همکاران [۴۸]ترکیب Ag/TiO_2 را با کاهش گاف انرژی از ۳ ، ۲ eV به ۲،۵ تهیه کردند که منجر به افزایش فعالیت در نور مرئی شد.

۴ .نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

این مرور، پیشرفت‌های انجام‌شده در زمینه استفاده از نانومواد در تصفیه فاضلاب‌های نفت و گاز را جمع‌بندی می‌کند. اگرچه روش‌های مختلفی برای این هدف وجود دارد، اکثر آن‌ها هنوز در مرحله تحقیقات آزمایشگاهی هستند و راهکار صنعتی مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط‌زیست به‌طور کامل به مرحله بهره‌برداری نرسیده است.

فتوکاتالیز نانو TiO_2 به دلیل فعالیت بالا، عدم تولید آلاینده ثانویه، و انتخاب‌پذیری کم، روش جذابی در تصفیه فاضلاب محسوب می‌شود. با این حال، ترکیب پیچیده مواد آلی و معدنی موجود در فاضلاب‌های نفتی و همچنین مصرف انرژی بالا می‌تواند اثربخشی این فناوری را محدود کند.

هدف اصلی، افزایش فعالیت کاتالیستی و کاهش هزینه از طریق اصلاح ساختار TiO_2 است. از سوی دیگر، نیاز به شست‌وشو و جایگزینی ممبران‌ها در فناوری جداسازی غشایی هنوز هم یک مانع مهم است، به‌ویژه آن‌که برخی از ممبران‌ها نیاز به شوینده‌های شیمیایی دارند که می‌توانند باعث آلودگی ثانویه شوند.

در این میان، ممبران‌های فتوکاتالیستی ترکیبی که با تلفیق فناوری غشاء و فتوکاتالیز ساخته می‌شوند، می‌توانند به طور همزمان موجب افزایش راندمان جداسازی و تخریب آلاینده‌ها، امکان بازیافت کاتالیست، کاهش هزینه‌ها و کنترل بهتر آلودگی محیطی شوند.

1. Yue, P., et al., *The latest progress of shale gas exploration and development in China.* Nat. Gas Explor. Dev, 2017. **40**: p. 38-44.
2. Dong, D., et al., *Discussion on the exploration & development prospect of shale gas in the Sichuan Basin.* Natural Gas Industry B, 2015. **2**(1): p. 9-23.
3. Sun, Y., et al., *A critical review of risks, characteristics, and treatment strategies for potentially toxic elements in wastewater from shale gas extraction.* Environment international, 2019. **125**: p. 452-469.
4. Kassotis, C.D., S.C. Nagel, and H.M. Stapleton, *Unconventional oil and gas chemicals and wastewater-impacted water samples promote adipogenesis via PPARγ-dependent and independent mechanisms in 3T3-L1 cells.* Science of the Total Environment, 2018. **640**: p. 1601-1610.
5. Rowan, E.L., et al., *Geochemical and isotopic evolution of water produced from Middle Devonian Marcellus shale gas wells, Appalachian basin, Pennsylvania.* Aapg Bulletin, 2015. **99**(2): p. 181-206.
6. Bakke, T., J. Klungsøyr, and S. Sanni, *Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry.* Marine environmental research, 2013. **92**: p. 154-169.
7. Cozzarelli, I.M., et al., *Environmental signatures and effects of an oil and gas wastewater spill in the Williston Basin, North Dakota.* Science of The Total Environment, 2017. **579**: p. 1781-1793.
8. Atkinson, G.M., et al., *Hydraulic fracturing and seismicity in the Western Canada Sedimentary Basin.* Seismological research letters, 2016. **87**(3): p. 631-647.
9. Sharghi, E.A., B. Bonakdarpour, and M. Pakzadeh, *Treatment of hypersaline produced water employing a moderately halophilic bacterial consortium in a membrane bioreactor: effect of salt concentration on organic removal performance, mixed liquor characteristics and membrane fouling.* Bioresource technology, 2014. **164**: p. 203-213.
10. Munirasu, S., M.A. Haija, and F. Banat, *Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review.* Process safety and environmental protection, 2016. **100**: p. 183-202.
11. Liu, X., et al., *The perspective and challenge of nanomaterials in oil and gas wastewater treatment.* Molecules, 2021. **26**(13): p. 3945.
12. Padaki, M., et al., *Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review.* Desalination, 2015. **357**: p. 197-207.
13. Ulbricht, M., *Advanced functional polymer membranes.* Polymer, 2006. **47**(7): p. 2217-2262.
14. Zhang, T., et al., *One-step preparation of tubular nanofibers and micro/nanospheres covered membrane with 3D micro/nano structure for highly efficient emulsified oil/water separation.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. **122**: p. 210-221.
15. Raji, Y.O., et al., *Wettability improvement of ceramic membrane by intercalating nano-Al2O3 for oil and water separation.* Surfaces and Interfaces, 2021. **25**: p. 101178.

16. Velayi, E. and R. Norouzbeigi, *A mesh membrane coated with dual-scale superhydrophobic nano zinc oxide: Efficient oil-water separation.* Surface and Coatings Technology, 2020. **385**: p. 125394.
17. Li, Z., et al., *Three-channel stainless steel hollow fiber membrane with inner layer modified by nano-TiO2 coating method for the separation of oil-in-water emulsions.* Separation and Purification Technology, 2019. **222**: p. 75-84.
18. Fang, X., et al., *Polymeric ultrafiltration membrane with in situ formed nano-silver within the inner pores for simultaneous separation and catalysis.* Journal of Membrane Science, 2019. **579**: p. 190-198.
19. Pan, J., et al., *ECTFE hybrid porous membrane with hierarchical micro/nano-structural surface for efficient oil/water separation.* Journal of Membrane Science, 2017. **524**: p. 623-630.
20. Zhang, Y., et al., *Membrane technology in wastewater treatment enhanced by functional nanomaterials.* Journal of Cleaner Production, 2018. **197**: p. 339-348.
21. Cui, J., et al., *Bio-inspired fabrication of superhydrophilic nanocomposite membrane based on surface modification of SiO2 anchored by polydopamine towards effective oil-water emulsions separation.* Separation and Purification Technology, 2019. **209**: p. 434-442.
22. Chen, L., et al., *Graphene oxide based membrane intercalated by nanoparticles for high performance nanofiltration application.* Chemical Engineering Journal, 2018. **347**: p. 12-18.
23. Song, Z., et al., *TiO2 nanofiltration membranes prepared by molecular layer deposition for water purification.* Journal of Membrane Science, 2016. **510**: p. 72-78.
24. Weschenfelder, S.E., et al., *Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015. **131**: p. 51-57.
25. Weschenfelder, S., C. Borges, and J. Campos, *Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation.* Journal of Membrane Science, 2015. **495**: p. 242-251.
26. Da, X., et al., *Preparation of zirconia nanofiltration membranes through an aqueous sol–gel process modified by glycerol for the treatment of wastewater with high salinity.* Journal of Membrane Science, 2016. **504**: p. 29-39.
27. Lu, Y., et al., *Fabrication of TiO2-doped ZrO2 nanofiltration membranes by using a modified colloidal sol-gel process and its application in simulative radioactive effluent.* Journal of membrane science, 2016. **514**: p. 476-486.
28. Riley, S.M., et al., *Hybrid membrane bio-systems for sustainable treatment of oil and gas produced water and fracturing flowback water.* Separation and Purification Technology, 2016. **171**: p. 297-311.
29. Al-Sabahi, J., et al., *Visible light photocatalytic degradation of HPAM polymer in oil produced water using supported zinc oxide nanorods.* Chemical Engineering Journal, 2018. **351**: p. 56-64.
30. Grzechulska, J., M. Hamerski, and A.W. Morawski, *Photocatalytic decomposition of oil in water.* Water Research, 2000. **34**(5): p. 1638-1644.

31. Bessa, E., G.L. Sant'Anna Jr, and M. Dezotti, *Photocatalytic/H2O2 treatment of oil field produced waters.* Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **29**(2): p. 125-134.
32. Fujisawa, J.-i., T. Eda, and M. Hanaya, *Comparative study of conduction-band and valence-band edges of TiO2, SrTiO3, and BaTiO3 by ionization potential measurements.* Chemical Physics Letters, 2017. **685**: p. 23-26.
33. Ng, K.H., *Adoption of TiO2-photocatalysis for palm oil mill effluent (POME) treatment: Strengths, weaknesses, opportunities, threats (SWOT) and its practicality against traditional treatment in Malaysia.* Chemosphere, 2021. **270**: p. 129378.
34. Ziolli, R.L. and W.F. Jardim, *Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO2.* Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2002. **147**(3): p. 205-212.
35. Saien, J. and H. Nejati, *Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions.* Journal of hazardous materials, 2007. **148**(1-2): p. 491-495.
36. Wan, L.P., et al., *Photocatalytic oxidation degradation behavior on fracturing wastewater in oilfield.* Advanced Materials Research, 2012. **396**: p. 1918-1922.
37. Ni, L., et al., *Novel floating photocatalysts based on polyurethane composite foams modified with silver/titanium dioxide/graphene ternary nanoparticles for the visible-light-mediated remediation of diesel-polluted surface water.* Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(19).
38. Ghasemi, Z., H. Younesi, and A.A. Zinatizadeh, *Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO2/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology.* Chemosphere, 2016. **159**: p. 552-564.
39. Shahrezaei, F., et al., *Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO2 nanoparticles.* Powder Technology, 2012. **221**: p. 203-212.
40. Wang, X., et al., *Synthesis of expanded graphite C/C composites (EGC) based Ni-N-TiO2 floating photocatalysts for in situ adsorption synergistic photocatalytic degradation of diesel oil.* Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 2017. **347**: p. 105-115.
41. Brame, J.A., et al., *Photocatalytic pre-treatment with food-grade TiO2 increases the bioavailability and bioremediation potential of weathered oil from the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico.* Chemosphere, 2013. **90**(8): p. 2315-2319.
42. Zielińska-Jurek, A., et al., *Magnetic semiconductor photocatalysts for the degradation of recalcitrant chemicals from flow back water.* Journal of Environmental Management, 2017. **195**: p. 157-165.
43. Łabuz, P., et al., *Photogeneration of reactive oxygen species over ultrafine TiO 2 particles functionalized with rutin–ligand induced sensitization and crystallization effects.* Research on Chemical Intermediates, 2019. **45**: p. 5781-5800.
44. Alizadeh Fard, M., B. Aminzadeh, and H. Vahidi, *Degradation of petroleum aromatic hydrocarbons using TiO2 nanopowder film.* Environmental technology, 2013. **34**(9): p. 1183-1190.

45. Xie, L., *Modeling and computation in engineering II*. Vol. 7. 2013: CRC Press Boca Raton, FL.
46. Fan, Q., H. He, and Y. Wang, *Research Progress of Drilling Wastewater and Acidification Fracturing Operation Wastewater Treatment Technology.* J. Oil Field Chemistry, 2002. **19**(4): p. 387.
47. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review.* Water research, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
48. Cheng, C.K., et al., *Preparation of titania doped argentum photocatalyst and its photoactivity towards palm oil mill effluent degradation.* Journal of Cleaner Production, 2016. **112**: p. 1128-1135.
49. Cheng, C.K., M.R. Derahman, and M.R. Khan, *Evaluation of the photocatalytic degradation of pre-treated palm oil mill effluent (POME) over Pt-loaded titania.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(1): p. 261-270.
50. Khan, E., C. Huang, and B.E. Reed, *Hazardous Waste Treatment Technologies*. 2003, JSTOR.
51. Zhang, J., et al., *Floating photocatalysts based on loading Bi/N-doped TiO 2 on expanded graphite C/C (EGC) composites for the visible light degradation of diesel.* RSC Advances, 2015. **5**(88): p. 71922-71931.
52. Gaya, U.I. and A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems.* Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 2008. **9**(1): p. 1-12.
53. Cazoir, D., et al., *Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis.* Journal of hazardous materials, 2012. **235**: p. 159-168.
54. Wang, S., et al., *Fracturing fluid waste liquid disposal by using nanometer TiO 2 in He Nan oilfield.* Drilling Fluid & Completion Fluid, 2006. **23**(4): p. 65-68.
55. Mascolo, G., et al., *Photocatalytic degradation of methyl red by TiO2: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 130-137.
56. Chen, Y. and K. Liu, *RETRACTED: Preparation of granulated N-doped TiO2/diatomite composite and its applications of visible light degradation and disinfection*. 2016, Elsevier.
57. Yang, T., Z.-F. Ma, and Q.-Y. Yang, *Formation and performance of Kaolin/MnO2 bi-layer composite dynamic membrane for oily wastewater treatment: Effect of solution conditions.* Desalination, 2011. **270**(1-3): p. 50-56.
58. Ren, W., et al., *Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO2.* Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **69**(3-4): p. 138-144.
59. Shao, G.N., et al., *Sol–gel synthesis of vanadium doped titania: Effect of the synthetic routes and investigation of their photocatalytic properties in the presence of natural sunlight.* Applied Surface Science, 2015. **351**: p. 1213-1223.