

# سنتر مونت موریلونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) به عنوان یک جاذب کارآمد به منظور حذف آلاینده‌های آب همراه چاه نفتی

علیرضا پنداشته<sup>\*,†</sup>، سیده کبری عظیمی<sup>\*</sup>

دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، مونت موریلونیت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA-Br) از روش واکنش سدیم مونت موریلونیت با سورفکتانت HDTMA-Br تهیه شد. ساختار جاذب با استفاده از روش‌های TEM، FESEM، XRD، BET، PSD، TGA، FT-IR شناسایی شد. در ادامه، کارایی جاذب اصلاح شده به منظور حذف آلاینده‌های آب همراه چاه نفتی شامل کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز زیستی (BOD)، مواد جامد معلق (TSS)، نفت و چربی و کدورت از آب همراه نفتی مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت تبادل ۲۰۰ درصد برای مونت موریلونیت اصلاح شده به دست آمد. بیشینه حذف COD در شرایط بهینه دوز جاذب ۰/۳ گرم، ۷ pH و زمان تماس ۴۵ دقیقه ۹۲/۰۴ درصد به دست آمد. از برتری‌های این روش می‌توان به ارزان بودن، ایمن بودن، و قابلیت استفاده مجدد جاذب، زمان کوتاه انجام تصفیه، ظرفیت جذب بالا، جداسازی آسان جاذب از محیط واکنش اشاره نمود.

**واژگان کلیدی:** سدیم مونت موریلونیت، هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید، آب همراه، جذب سطحی، کدورت، مدل سنتتیک

**KEYWORDS:** Sodium montmorillonite, Hexadecyltrimethylammonium bromide, Produced water, Adsorption, Turbidity, Kinetic model

## مقدمه

فوق‌العاده دارد. بانک جهانی در گزارشی از کاهش سرانه آب قابل استحصال و از دست دادن کیفیت آن، استفاده ناکارآمد در بخش‌های صنعتی و کشاورزی، وضعیت نامطلوب تعمیرات و نگهداری، محدودیت جبران هزینه‌ها و نبود هماهنگی بین

بحران آب یک مشکل اساسی در سراسر جهان به‌ویژه در کشورهای در حال توسعه است که با افزایش جمعیت نیاز به آب تمیز نیز با همان سرعت افزایش می‌یابد. آب یکی از منابع طبیعی است که در زندگی روزمره انسان‌ها و کشورها و تداوم تولیدها نقش

\*Email: arpendashteh@guilan.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

• آدرس دوم: پژوهشکده حوضه آبی دریای خزر، دانشگاه گیلان، گیلان، ایران

تولیدی برای تخلیه بر اساس کنوانسیون کویت ۱۵ mg/L است. رشد روزافزون فعالیت‌های صنعتی از یکسو و عدم رعایت الزامات زیست محیطی و مدیریت نامناسب پسماندهای تولیدی از سوی دیگر، سبب شده در چند دهه اخیر مقادیر زیادی از پسماندها به علت فعالیت‌های نفتی به محیط‌زیست راه پیدا کند. در صورتی که برنامه‌ریزی مناسب برای تصفیه یا حذف آب تولیدی قابل تخلیه به محیط‌زیست انجام نشود اثرهای هیدروکربن‌ها و مواد سمی موجود در آب تولیدی بر اکوسامانه، گیاهان، جانوران و انسان از مهم‌ترین مشکلات خواهد بود [۱]. امروزه توسعه روزافزون آگاهی عمومی درباره محیط زیست در فرایند تولید نفت و گاز سبب توجه شرکت‌ها به این امر مهم شده، به طوری که مسائل زیست محیطی نقش مهمی در انتخاب فناوری‌های جدید برای دفع این مواد و به حداقل رساندن آلودگی ایفا می‌کنند [۲].

با توجه به توسعه روزافزون صنعت نفت و گاز در ایران و این که به‌طور معمول با گذشت زمان و به دلایل گوناگون تولید آب همراه نفت و گاز افزایش می‌یابد در نظر گرفتن تمهیدات لازم برای کاهش این صدمات و پیشگیری از آن ضروری به نظر می‌رسد. امروزه انتخاب فناوری مناسب برای تصفیه آب تولیدی در سکوها نفتی به عنوان یکی از مسائل مهم در بخش پسماندهای صنعت بالادستی نفت مطرح است. تاکنون روش‌های گوناگونی مانند روش‌های فیزیکی شامل (جذب، تبخیر، الکترودیالیز)، شیمیایی (ترسیب شیمیایی، اکسایش شیمیایی، الکتروشیمی، فنتون، اوزون)، زیستی (لجن فعال، تصفیه غشایی) استفاده شده‌اند [۱۲].

یکی از موثرین و پرکاربردترین روش‌های مورد استفاده برای جمع‌آوری آلاینده‌های نفتی استفاده از جاذب‌ها است. در فرایند جذب سطحی مواد آلاینده با اتصال فیزیکی یا شیمیایی روی سطوح متخلخل جاذب از محلول اولیه جدا می‌شوند. تاکنون جاذب‌های آلی طبیعی، جاذب‌های آلی سنتزی و جاذب‌های معدنی گوناگونی به‌منظور حذف آلاینده‌های نفتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. عمدتاً در تصفیه آب همراه از کربن فعال، اورگانوکلای<sup>۱</sup>، کولپیمرها، زئولیت‌ها و رزین‌ها استفاده می‌شود. در این فرایند مواد آلی و فلزهای سنگین به سطح جاذب اتصال می‌یابند. به‌طور مثال، کربن فعال توانایی حذف ترکیب‌های هیدروکربن‌های تک‌حلقه‌ای بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین<sup>۲</sup> (BTEX) محلول را دارد درحالی‌که اورگانوکلای موجب حذف هیدروکربن‌های آزاد نامحلول می‌شود. عملکرد جاذب‌ها با توجه به تغییرهای دما، ترکیب‌های پیچیده آلی و شوری بالا و غلظت پایین فلزهای سنگین و pH متفاوت است

سازمان‌های ذیربط را به‌عنوان چالش‌های پیش روی آب نام برده است. به‌دلیل توزیع غیریکنواخت آب شیرین، در آینده نزدیک، کمبود آب در برخی از مناطق جهان به‌عنوان یک مشکل جدی درخواهد آمد. فاکتورهای مربوط به زندگی بشری مانند آلوده‌کردن منابع آب از روش تولید آب‌های آلوده شهری، روستایی، کشاورزی، صنعتی، و دامی و عدم مدیریت مناسب منابع آب نیز نقش موثری در بروز این مشکل دارد. آلودگی آب نه تنها ممکن است با تغییرات فیزیکی و بیولوژیکی همراه باشد، بلکه به‌دلیل حل شدن فزاینده مواد سمی و نامطلوب در آب، آلودگی شیمیایی نیز ممکن است ایجاد شود [۱]. یکی از منابع فراوانی که می‌توان با تصفیه مناسب، آن را تبدیل به آب مورد استفاده برای مصرف‌های صنعتی یا کشاورزی نمود و همزمان از ورود آلودگی‌های بسیار مضر به طبیعت جلوگیری کرد، تصفیه آب همراه تولید شده در فرایند استخراج نفت و گاز است. آب همراه (آب همراه نفت و گاز) بزرگ‌ترین جریان پساب در فعالیت‌های استخراج گاز و نفت می‌باشد. آب تولیدی همراه نفت که شامل مخلوطی از ترکیب‌های آلی و معدنی است بیش‌ترین پسماند صنایع بالادستی نفت و گاز می‌باشد. با افزایش برداشت از مخازن زیرزمینی، روز به‌روز حجم این آب افزایش یافته و تخلیه نامناسب آن در خشکی و دریا مشکل‌های زیست محیطی زیادی به همراه خواهد داشت. بنابراین استفاده از روش مناسب تصفیه یا ترکیبی از روش‌های تصفیه برای کاهش یا حذف مواد آلاینده از پساب‌ها و استفاده مجدد از آن‌ها در صنایع بسیار ضرورت دارد [۱۱-۱].

یکی از مشکل‌های دائمی در تولید نفت و گاز، فرایند تولید آب از مخازن به‌عنوان جزء جدانشدنی فرایند تولید هیدروکربن‌هاست. این آب به دلیل مجاورت با مخازن از لحاظ کیفیت شبیه به نفت یا گاز تولیدی است که در صورت عدم تصفیه مطابق با استانداردهای زیست محیطی اعلام شده می‌تواند اثرهای زیان باری در پی داشته باشد. علاوه بر این در فرایند تولید نفت و گاز مواد گوناگونی استفاده می‌شوند که برخی از آن‌ها خطرناک و سمی هستند و باید حذف گردند. در بسیاری از مناطق جهان قوانین و مقرراتی برای جلوگیری از آلودگی‌های زیست محیطی وضع شده و حتی در برخی مناطق بسیاری از فعالیت‌هایی که منجر به تولید پسماندهای خطرناک نفت و گاز می‌شوند ممنوع شده است. در خصوص موادی که از نظر زیست محیطی نگرانی قابل توجهی ایجاد می‌کنند، اغلب کشورها استانداردهای سخت و دقیقی برای تخلیه آب تولیدی تنظیم کرده‌اند [۱۲،۲]. در ایران میانگین روزانه حد مجاز نفت و روغن در آب

(۱) Organoclay

(۲) Benzene, toluene, and the three xylene hydrocarbons

کند. بنابراین اورگانوکیلی یک جاذب مناسب معرفی شد [۱۶]. کارواله<sup>۱۰</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۲ میلادی حذف هیدروکربن‌های تک حلقه‌ای و فنول را با استفاده از جاذب اورگانوکیلی اسمتیت<sup>۱۱</sup> اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-Br بررسی نمودند. کارایی سنتتیک و تعادلی جذب در سامانه‌های تک حل‌شونده ۵۵ تا ۹۰ درصد در سامانه‌های چند حل‌شونده ۳۰ تا ۹۰ درصد در pH ۹ و در دمای ۲۹۷ کلون به دست آمد. مدل لانگمویر-فروندلیش با داده‌های تجربی و ضریب همبستگی ۰/۹۸ و ۰/۹۹ مطابقت داشت. فنول و اتیل بنزن بیشینه جذب ۸/۲۸ میلی‌گرم بر گرم و ۶/۶۷ میلی‌گرم بر گرم را در سامانه‌های تک حل‌شونده نشان دادند. تولوئن و پارا-زایلین بالاترین ثابت جذب را نشان دادند که متناسب با تمایل زیاد این ترکیب‌ها به جذب روی سطح اورگانوکیلی بود. فنول ثابت جذب سنتتیک پایینی را نشان می‌داد که نشان‌دهنده پایین بودن سرعت جذب بود [۱۷].

پارک<sup>۱۲</sup> و همکاران جذب بیس فنول را از محلول‌های آبی با استفاده از اورگانوکیلی سنتز شده از مونت موریلونیت با مولکول‌های سورفکتانت متفاوت بررسی نمودند. اورگانوکیلی‌های سنتز شده ظرفیت جذب ۲۵۶/۴۱ میلی‌گرم بر گرم را از روش تبادل کاتیون با DDTMA نشان دادند [۱۸]. پارک و همکاران اورگانوکیلی بر پایه مونت موریلونیت را از روش برهمکنش سورفکتانت‌های کاتیونی دودسیل تری متیل‌آمونیم برومید<sup>۱۳</sup> (DDTMA) و دی‌دوسیل‌دی‌متیل‌آمونیم برومید<sup>۱۴</sup> (DDDMA) تهیه کردند. میزان بارگذاری سورفکتانت‌ها و شکل ساختاری آن‌ها بررسی شد. کارایی این ترکیب‌ها برای حذف پارا-کلروفنول و پارا-نیتروفنول از محلول‌های آبی در شرایط گوناگون بررسی شد. جایگیری سورفکتانت‌های حجیم‌تر در فضای بین لایه‌ای منجر به جذب مولکول‌های بزرگ‌تر آلاینده‌های آلی شد [۱۹].

موتا<sup>۱۵</sup> و همکاران در سال ۲۰۱۴ میلادی خاک رس اصلاح شده با نمک آمونیوم نوع چهارم آلکیل‌دی‌متیل‌بنزن‌آمونیم کلرید<sup>۱۶</sup> (ADMBAC) و دیس‌تری‌آریل دی‌متیل‌آمونیم کلرید<sup>۱۷</sup> (DSDMAC) را تهیه نمودند و به‌عنوان جاذب نفت از تعلیق‌های

[۱۲]. خاک‌های رسی و اورگانوکیلی‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند ناحیه سطح بالا، امکان افزایش قابلیت آگریزی، سرعت جذب بالا، دردسترس و ارزان بودن، امکان افزایش فضای بین لایه‌ای، ظرفیت جذب بالاتر قدرت جذب بالا برای حذف هیدروکربن‌های آلی و غیرآلی نسبت به سایر جاذب‌ها و افزایش ظرفیت جذب به عنوان یکی از کارآمدترین جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌های نفتی برشمرده شده‌اند [۱۳، ۱۴]. اصلاح خاک‌های رس با استفاده از ترکیب‌های آلی دوست ویژگی‌های جذبی آن‌ها را به خصوص برای مواد آلی افزایش می‌دهد. اصلاح سطح خاک رس توسط سورفکتانت، جاذب را از حالت آبدوست به حالت آگریزی یا آلی دوست تغییر می‌دهد. ترکیب‌های آلی مانند BTEX ها و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای<sup>۱</sup> (PAHs) تمایل زیادی برای جذب بر روی جاذب‌های آلی دارند [۱۵].

مک براید<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۷ میلادی، بوید<sup>۳</sup> در سال ۱۹۸۸ میلادی و ایوانز<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۱۹۸۹ میلادی اثبات کردند که کاتیون‌های آمونیوم نوع چهارم مانند هگزادسیل تری‌متیل‌آمونیم بروماید<sup>۵</sup> (HDTMA-Br) می‌توانند با خاک‌های رسی برهمکنش داشته باشند و جایگزین کاتیون‌های معدنی روی سطح آن‌ها شوند. همچنین کاتیون‌های بزرگ‌تر از کاتیون‌های HDTMA می‌توانند در فضای بین لایه‌ای ترکیب‌های معدنی جایگزین شوند و یک فضای اضافی به منظور تسهیل جذب ترکیب‌های آلی ایجاد کنند [۱۳-۱۵]. موزاد<sup>۶</sup> و همکاران اورگانوکیلی بنتونیت را به منظور حذف آلاینده‌های نفت از آب استفاده نمودند. غلظت نفت از ۲۶ تا ۳۸۱ میلی‌گرم بر لیتر متفاوت بود. مطالعه‌های آزمایشگاهی نشان داد زمان جذب نفت در همه تعلیق‌های نفتی کم‌تر از یک ساعت و سنتتیک جذب هم بر اساس معادله‌های شبه مرتبه اول لاگ‌گون<sup>۷</sup> و شبه مرتبه دوم هو<sup>۸</sup> و هم‌دما جذب هم براساس مدل فروندلیش<sup>۹</sup> می‌باشد. میزان حذف مواد معدنی نفت ۸۸-۹۶ درصد، آب همراه ۸۸-۸۹ درصد و خروجی پالایشگاه ۳۰-۵۵ درصد به دست آمد. اورگانوکیلی توانست ۱۰۰ درصد نفت را از تعلیق‌های نفت-آب جدا

- (۱) Polycyclic aromatic hydrocarbon  
(۳) Boyd  
(۵) Hexadecyltrimethylammonium bromide  
(۷) Lagergren  
(۹) Freundlich model  
(۱۱) Smectite  
(۱۳) Dodecyltrimethylammonium bromide  
(۱۵) Mota  
(۱۷) Distearyl dimethyl ammonium chloride

- (۲) McBride  
(۴) Evans  
(۶) Moazed  
(۸) Ho  
(۱۰) Carvalho  
(۱۲) Park  
(۱۴) Didodecyldimethylammonium bromide  
(۱۶) Dimethyl benzyl ammonium chloride

با هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMA) از روش واکنش سدیم مونت موریلونیت با سورفکتانت HDTMA-Br تهیه شد. سپس ساختار جاذب تهیه شده با استفاده از روش‌های FT-IR، TGA، PSD، BET، XRD، FESEM و TEM شناسایی شد. در ادامه، کارایی جاذب اصلاح شده به منظور حذف آلاینده‌های آب همراه چاه نفتی شامل کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی<sup>۸</sup> (COD)، اکسیژن مورد نیاز زیستی<sup>۹</sup> (BOD)، مواد جامد معلق<sup>۱۰</sup> (TSS)، نفت و چربی و کدورت مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی و حلال‌ها از شرکت‌های فلوکا، مرک و سیگما آلدریج تهیه و بدون نیاز به خالص‌سازی بیش‌تر مورد استفاده قرار گرفتند. دستگاه pH متر مدل آکوالتیک<sup>۱۱</sup> AL15 برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت. به منظور جداسازی جاذب اصلاح شده از دستگاه سانتریفیوژ (Kokusan-H108N) ساخت کشور ژاپن استفاده شد. فرایند جذب در یک واحد جارست ۶ سلولی (شرکت فراوران آزمون تجهیز شیمی گیلان، ساخت ایران) انجام شدند. برای گرم کردن نمونه‌ها برای تعیین اکسیژن مورد نیاز شیمیایی<sup>۱۲</sup> (COD) در دمای ۱۵۰ °C از دستگاه راکتور هاضم اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، ساخت شرکت آکوالتیک کشور آلمان مدل 125AL استفاده شد و برای خواندن COD نمونه‌ها نیز از دستگاه COD متر آکوالتیک مدل AL 100 استفاده شد. مواد آلی غیرقابل تجزیه بیولوژیکی معمولاً به وسیله آزمایش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی اندازه‌گیری می‌شوند. COD یک پساب و یا آب آلوده میزان اکسیژن مورد نیاز برای اکسیداسیون مواد قابل اکسید شدن در یک لیتر آن می‌باشد. برای تعیین اکسیژن مورد نیاز زیستی (BOD) از دستگاه BOD ساخت شرکت آکوالتیک کشور آلمان مدل BOD600 استفاده شد. مقدار اکسیژن لازم برای تجزیه بیولوژیک مواد آلی موجود در یک لیتر پساب به روش هوازی در زمان و دمای معین را BOD گویند. طیف‌های فروسرخ (FT-IR) با استفاده از طیف سنج مدل (Shimadzu, FT-IR-8900) گزارش

نفت-آب مورد استفاده قرار دادند. فضای بین لایه‌ای در خاک رس اصلاح شده با نمک ADMBAC ۱/۹۶ نانومتر و برای نمک ۲/۲۵ نانومتر در مقایسه با خاک رس اصلاح نشده (۱/۵۶ نانومتر) مشاهده شد. بیش‌ترین ظرفیت جذب برای هر دو خاک رس اصلاح شده حدود ۴۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد [۲۰]. در پژوهشی که توسط یل‌زهر<sup>۱</sup> و الهزمی<sup>۲</sup> انجام شد خاک معدنی رس اصلاح شده از روش تبادل سورفکتانت HDTMA-Br روی سطح خاک رس بنتونیت تهیه شد. سنتز ترکیب با آنالیزهای طیف سنجی فروسرخ<sup>۳</sup> (FT-IR)، آنالیز تفرق اشعه ایکس<sup>۴</sup> (XRD) و آنالیز توزین گرمایی<sup>۵</sup> (TGA) به منظور تعیین گروه‌های سطحی، فضای بین لایه‌ای، و پایداری گرمایی بررسی شد. کارایی اورگانوکلکی تهیه شده برای حذف هیدروکربن‌ها و لکه‌های نفتی (بنزین و نفت سفید) از روش تاثیر پارامترهای گوناگونی مانند زمان تماس، غلظت جاذب و غلظت HDTMA مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که ظرفیت جذب اورگانوکلکی سنتزی در مقایسه با نمونه اولیه قابل توجه بود به طوری که ظرفیت جذب بیش از ۵ میلی‌گرم بر گرم برای نفت سفید و ۷ میلی‌گرم بر گرم برای بنزین پس از ۲۴ ساعت زمان تماس به دست آمد [۲۱].

خاک‌های رس معدنی/آلی<sup>۶</sup> (IOCs) با سورفکتانت‌های اکتادسیل تری متیل آمونیوم برومید<sup>۷</sup> (ODTMA) (آلی دوست) و هیدروکسی آلومینیوم (معدنی دوست) به منظور حذف بیس فنول بررسی شدند. ظرفیت جذب بیشینه لانگمویر برای خاک‌های رس معدنی/آلی بیش از ۱۰۹/۸۹ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد که به میزان بارگزاری ODTMA روی سطح بستگی داشت. برهمکنش‌های آگریز میان زنجیره‌های آلکیل از ODTMA و بیس فنول موجب جذب بیس فنول روی کلی‌های معدنی/آلی شد [۲۲]. اغلب این روش‌ها تنها مناسب برای پیش‌تصفیه بوده و بنابراین به منظور مصرف مجدد و یا تخلیه به منابع پذیرنده مشخص نیاز به تصفیه تکمیلی و موثر خاص خود دارند [۱۲].

بنابراین توسعه یک جاذب ارزان، در دسترس، با ظرفیت جذب بالا و جداسازی آسان از محیط واکنش و قابلیت استفاده مجدد مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، ابتدا مونت موریلونیت اصلاح شده

(۱) El-Zahhar

(۳) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۵) Thermal Gravimetry Analysis

(۷) Octadecyltrimethylammonium bromide

(۹) Biochemical oxygen demand

(۱۱) Aqualytic

(۲) Al-Hazmi

(۴) X-Ray Diffraction

(۶) Inorganiceorganic clays (IOCs)

(۸) Chemical oxygen demand

(۱۰) Total suspended solids

(۱۲) Chemical Oxygen Demand

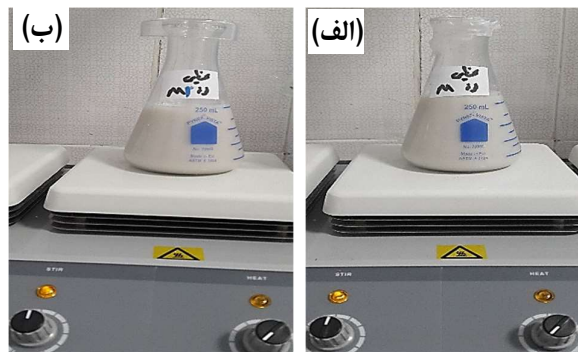


شکل ۲ - تست نیترات نقره واکنش سدیم مونت‌موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-Br

۱ N سدیم کلرید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت مخلوط و همزده شد. سپس محلول با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه جداسازی شده و به منظور حذف کلرید با آب مقطر شستشو داده شد. در مرحله بعدی به منظور اصلاح سدیم مونت‌موریلونیت با سورفکتانت HDTMA-Br، مقدار ۵ گرم از سدیم مونت‌موریلونیت با مقدار ۴/۸۶۰ و ۶/۴۸۰ گرم از سورفکتانت معادل با ۱۵۰ درصد و ۲۰۰ درصد ظرفیت تبادل سدیم مونت‌موریلونیت در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و به مدت ۲۴ ساعت همزده شد (شکل ۱). پس از سپری شدن زمان واکنش، به منظور جدا کردن یون‌های برماید از مونت‌موریلونیت‌های اصلاح شده، جاذب چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا جایی که کدورت قابل مشاهده در آب شستشو کاهش یابد. این فرایند توسط تست نقره نیترات نیز مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۲) [۲۴]. بدین صورت که با افزودن محلول نقره نیترات ۱ مولار به پساب به دست آمده از شستشوی جاذب اصلاح شده محلول از حالت شیری رنگ پس از پنج بار شستشو به شکل تقریباً بیرنگ تبدیل شد (شکل ۲). در پایان جاذب در آون با دمای ۶۵-۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

#### آب همراه چاه نفتی

به منظور انجام آزمایش‌های تصفیه، یک مخزن ۲۰ لیتری از آب همراه به آزمایشگاه آب و پساب دانشگاه گیلان انتقال یافت و تا زمان استفاده در یخچال نگهداری شد. نمونه مورد استفاده به عنوان آب همراه از واحد بهره‌برداری اهواز بود.



شکل ۱ - واکنش سدیم مونت‌موریلونیت (الف) سدیم مونت‌موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-Br (ب)

شده است. ساختار بلوری و تعیین نوع فازهای مونت‌موریلونیت اصلاح شده با استفاده از طیف‌سنج پراش پرتو X-ray<sup>۱</sup> (PHILIPS PW1730) و تابش Cu-Ka در گستره XRD نرمال<sup>۲</sup> با ۸۰-۱۰ (2θ) شناسایی شد. میزان تخلخل جاذب اصلاح شده با استفاده از هم‌دمای جذب و واجذب Barrett-Joyner-Halenda (BJH) و ناحیه سطح ویژه با روش اندازه‌گیری شدند. میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> از نوع (TE-SCAN) در ۱۵ kV و اسپکتروفتومتر پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۴</sup> (EDX) برای تعیین ریخت‌شناسی (ریخت‌شناسی) و اندازه کاتالیست نوری استفاده شد. کدورت نمونه‌ها با استفاده از کدورت‌سنج Lutron مدل Tu-2016 ساخت کشور تایوان بررسی شد.

#### روش تهیه جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده با HDTMA

ابتدا به منظور اصلاح خاک رس مونت‌موریلونیت با سورفکتانت HDTMA-Br، مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی<sup>۵</sup> (CEC) سورفکتانت از منابع استخراج شد. مقدار CEC برای این سورفکتانت، عدد ۱۰۸ میلی‌اکی‌والان در ۱۰۰ گرم گزارش شده است [۲۳]. در مرحله اول، به منظور افزایش فضای بین لایه‌ای مقدار ۶ گرم مونت‌موریلونیت به مدت ۲۴ ساعت در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) همزده شد. در ادامه سدیم مونت‌موریلونیت از روش واکنش تبدیلی با سدیم کلرید تهیه شد. به این منظور مونت‌موریلونیت به دست آمده از مرحله پیش با ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول

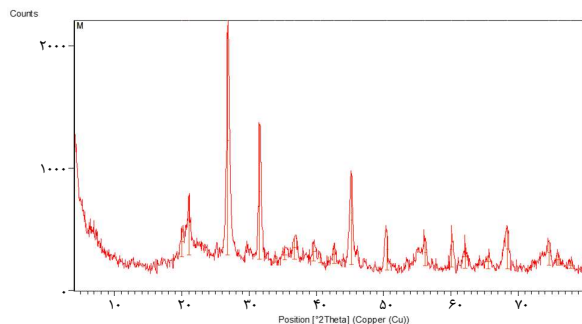
(۱) X-ray diffraction spectrometer

(۳) Scanning electron microscopy

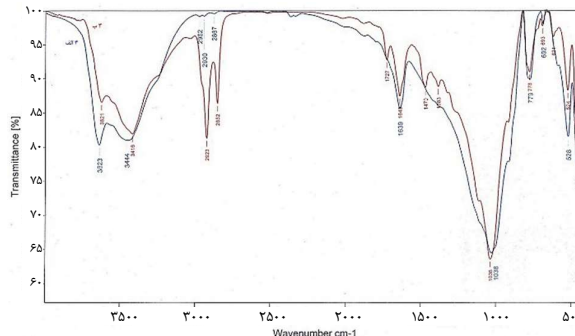
(۵) Cations-exchange-capacity

(۲) XRD normal

(۴) Energy-dispersive X-ray



شکل ۴ - طیف XRD مونت‌موریلونیت اصلاح شده



شکل ۳ - طیف فرورسرخ مونت‌موریلونیت (الف) پیش از اصلاح، طیف (ب) پس از اصلاح

مقارن و نامقارن پیوند (C-C) یا (C-H) در زنجیره آلکیل می‌باشند که نشان‌دهنده بارگذاری سورفکتانت روی سطح جاذب و در فضای بین لایه‌ای است. اتصال سورفکتانت با سطح مونت‌موریلونیت از سر گروه آمونیوم انجام می‌شود. پیک‌ها در ناحیه ۱۶۴۰ بر سانتی‌متر نیز مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه هیدروکسیل (OH) است. انتقال پیک‌های مشاهده شده در ۱۰۳۸ به ۱۰۳۶ بر سانتی‌متر، پیک موجود در ۵۲۸ به ۵۲۴ بر سانتی‌متر و پیک ۴۶۸ نیز به ۴۶۶ بر سانتی‌متر با منابع مطابقت دارد که مربوط به اتصال سورفکتانت در فضای بین لایه‌ای مونت‌موریلونیت می‌باشد [۲۴].

#### آنالیز طیف پراش پرتو X مونت‌موریلونیت اصلاح شده

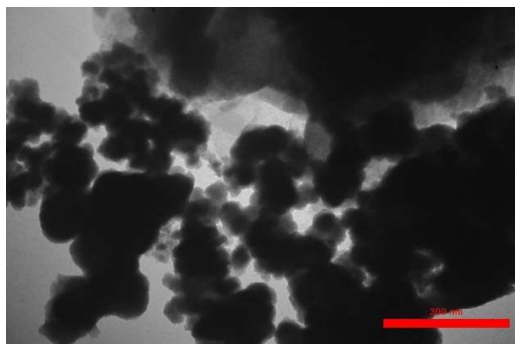
طیف‌سنج پراش پرتو X-ray (PHILIPS, CM120, Netherlands) و تابش Cu-Ka در گستره XRD نرمال<sup>۱</sup> با ۸۰-۱۰ (2θ) برای تعیین ساختار مونت‌موریلونیت اصلاح شده بررسی شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. آنالیز پراش پرتو X مونت‌موریلونیت اصلاح شده با کد استاندارد ۰۴۶۶-۰۶۵-۰۳ در ۲۰، ۲۱/۰°، ۲۶/۷°، ۳۶/۷°، ۳۹/۶°، ۴۰/۵°، ۴۲/۶°، ۵۰/۴°، ۶۰/۱۰°، ۶۵/۵°، ۶۸/۳°، ۷۵/۸° و ۷۷/۸° نیز مشاهده شد که با فرمول شیمیایی ترکیب سیلیسیوم اکسید (SiO<sub>2</sub>) در ساختار مونت‌موریلونیت مطابقت داشت. پراش پرتو X مونت‌موریلونیت اصلاح شده با کد استاندارد ۰۰-۰۰۳-۰۰۱۴ در ۲۰، ۲۰/۱۰°، ۲۱/۰°، ۳۵/۲°، ۴۵/۲°، ۵۶/۱°، ۶۲/۱°، ۶۵/۵° و ۶۸/۳° با فرمول شیمیایی ترکیب منیزیم اکسید (MgO)، آلومینیوم اکسید (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، و سیلیسیوم اکسید (SiO<sub>2</sub>) در ساختار مونت‌موریلونیت تطابق داشت. همچنین پراش‌های با کد استاندارد ۰۱-۰۷۵-۰۰۸۹۳ در ۲۰، ۳۱/۵°، ۳۵/۲°، ۴۵/۲°، ۵۶/۱°، ۶۵/۵°، ۶۸/۳° و ۷۴/۵° با فرمول شیمیایی ترکیب کلسیم سولفید (CaS) مطابقت داشت.

(۱) XRD normal

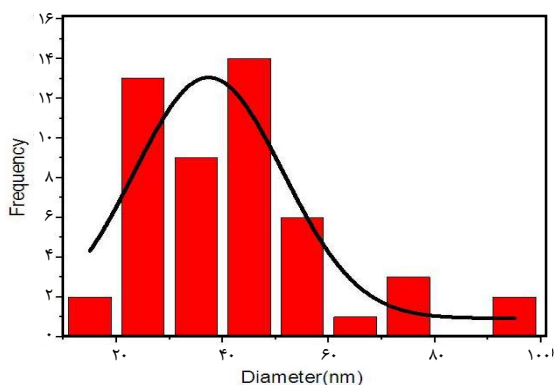
### نتیجه‌ها و بحث

#### آنالیز طیف سنجی فرورسرخ مونت‌موریلونیت اصلاح شده

آنالیز طیف‌سنجی فرورسرخ، به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی جاذب استفاده شد (شکل ۳). طیف فرورسرخ مونت‌موریلونیت پیش از اصلاح در شکل ۳-الف و طیف فرورسرخ مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با سورفکتانت HDTMA-Br در شکل ۳-ب نشان داده شده است. طیف فرورسرخ نمونه‌ها در گستره عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ بر سانتی‌متر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-الف برای سدیم مونت‌موریلونیت نشان داد که پیک‌ها در ناحیه ۳۶۲۳ و ۳۴۴۴ بر سانتی‌متر به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل (OH) و ارتعاش‌های کششی پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب جذب شده روی سطح یا حفره‌های جاذب می‌باشند. ارتعاش‌های خمشی گروه هیدروکسیل (OH) نیز در ۱۶۳۹ بر سانتی‌متر نشان داده شده است. پیک نشان داده شده در ناحیه ۱۰۳۸ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه (Si-O) و پیک‌های نشان داده شده در ۵۲۸ و ۴۶۸ بر سانتی‌متر نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه (Al-O-Si) و (Si-O-Si) می‌باشند که از پیک‌های شاخص مونت‌موریلونیت هستند [۲۶، ۲۵]. طیف فرورسرخ مونت‌موریلونیت پس از اصلاح با سورفکتانت HDTMA-Br در شکل ۳-ب نشان داده شده است. پیک‌های پهن در ناحیه ۳۶۲۱ و ۳۴۱۶ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی هیدروکسیل سورفکتانت بارگذاری می‌باشند. ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل (OH) و ارتعاش‌های کششی پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب جذب شده روی سطح یا حفره‌های جاذب نیز در این ناحیه مشاهده می‌شود. پیک‌ها در ۲۹۲۳ و ۲۸۵۲ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش‌های کششی



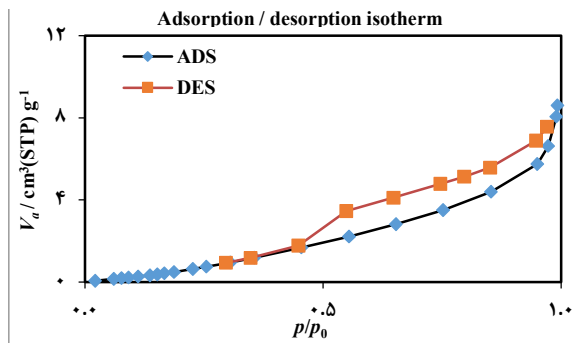
شکل ۷ - تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مونت-موریلونیت اصلاح شده



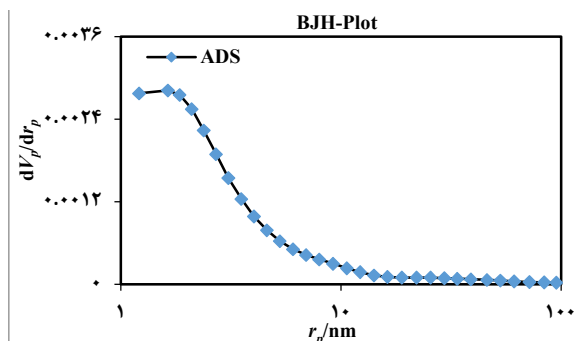
شکل ۸ - هیستوگرام توزیع اندازه ذره‌های مونت‌موریلونیت اصلاح شده

#### آنالیز طیف میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مونت-موریلونیت اصلاح شده

تصویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱</sup> (FESEM) به‌منظور تعیین ریخت‌شناسی جاذب اصلاح‌شده مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که از تصویر مشخص است، مونت‌موریلونیت اصلاح شده دارای اشکال نسبتاً گروی یکنواخت و منظم می‌باشد. توزیع اندازه حفره‌ها به‌منظور تعیین گستره اندازه حفره‌ها بررسی شد. هیستوگرام توزیع اندازه ذره‌ها ۳۷/۳۷ نانومتر در شکل ۸ نشان داده شده است که این مقدار بیش‌تر از مقدار مشاهده شده برای انواع خاک‌های رس (۵۰۰-۱۰ میکرومتر) می‌باشد. هیستوگرام یک نوع روش ترسیمی است که فراوانی نسبی اندازه ذره‌ها به‌وسیله مناطق گوناگون در آن نشان داده شده می‌شود. توزیع اندازه حفره‌ها در جاذب اصلاح‌شده نشان‌دهنده برهمکنش با سورفکتانت HDTMA-Br در فضای بین لایه‌ای و سطح مونت‌موریلونیت است [۲۹].



شکل ۵ - هم‌دم جذب و واجذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده در دمای ۷۷k

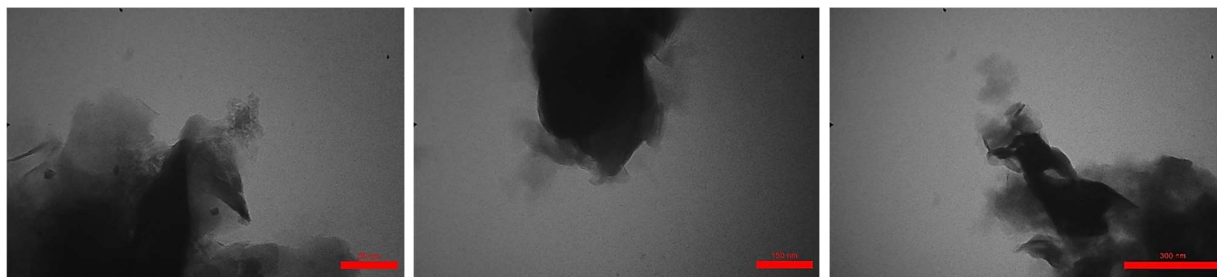


شکل ۶ - هم‌دم قطر متوسط حفره‌های مونت‌موریلونیت اصلاح شده در دمای ۷۷k

#### آنالیز طیف جذب و واجذب نیتروژن مونت‌موریلونیت اصلاح شده

طیف جذب و واجذب نیتروژن مونت‌موریلونیت اصلاح شده در شکل ۵ نشان داده شده است. مساحت ناحیه سطح BET ۱/۸۳ متر مربع بر گرم به‌دست آمد که در مقایسه با نمونه مونت‌موریلونیت (۴۲/۷۱ متر مربع بر گرم) کاهش قابل‌دیدهای داشت که نشان‌دهنده قرارگیری سورفکتانت روی سطح مونت‌موریلونیت و در فضای بین لایه‌ای می‌باشد [۲۷]. مطابق با دسته‌بندی آیوپاک، هم‌دم‌های جذب و واجذب از نوع چهارم هستند که متناسب با هم‌دم ترکیب‌های مزوحفره است [۲۸]. هم‌دم نوع چهارم مربوط به مواد مزوحفره است و مهم‌ترین مشخصه آن، هیستریزیس لوپ است که مربوط به معانات حفره‌ها است. جذب محدود در فشارهای نسبی بالا، منجر به مسطح شدن هم‌دم می‌شود که نشان‌دهنده پر بودن کامل حفره‌ها است [۲۸]. حجم کلی حفره‌ها در  $P/P_0 = 0.990$ ، مقدار  $0.121$  سانتی‌متر مکعب بر گرم از روش آنالیز BET به‌دست آمده است. منحنی به‌دست آمده نشان‌دهنده ساختار مزوحفره بود. قطر متوسط حفره‌ها ۲۶/۳۸ نانومتر به‌دست آمد. هم‌دم قطر متوسط حفره‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است.

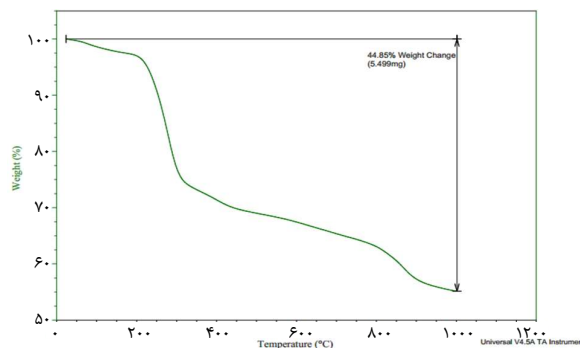
(۱) Field emission scanning electron microscopy



شکل ۹ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری مونت‌موریلونیت اصلاح شده

جدول ۱ - ترکیب‌های موجود در آب همراه خام

ردیف	پارامتر	مقدار اندازه‌گیری شده	واحد
۱	pH	۵/۱۲	-
۲	TSS	۲۰۱۸	mg/L
۳	COD	۲۰۵۰	mg/L
۴	BOD	۱۰۳۴	mg/L
۵	TDS	۱۶۹۳۹۰	mg/L
۶	فسفر کل	۲۰/۷۵	mg/L
۷	نفت و چربی	۹۰/۸	mg/L
۸	هدایت	۴۱/۵	mS
۹	کدورت	۴۳۵	NTU



شکل ۱۰ - آنالیز پایداری گرمایی مونت‌موریلونیت اصلاح شده

### آنالیز طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری مونت‌موریلونیت اصلاح شده

تصویر به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۱</sup> (TEM) به‌منظور شواهدی از فضای بین لایه‌ای از مونت‌موریلونیت اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت که در شکل ۹ نشان داده شده است. دو ناحیه رنگی با دو دانسیته الکترونی متفاوت وجود دارد. وجود ذره‌های مونت‌موریلونیت و همزمان حضور سورفکتانت HDTMA-Br ناحیه‌های تیره‌تر را نشان می‌دهد. وجود سورفکتانت HDTMA-Br می‌تواند به‌صورت ناحیه‌های خاکستری نشان داده شود. این نتیجه‌ها موید حضور سورفکتانت در روی سطح و فضای بین لایه‌ای مونت‌موریلونیت است [۳۰]. اتصال سورفکتانت در فضای بین لایه‌ای مونت‌موریلونیت از روش طیف فرسرخ اثبات شده است [۲۴].

### آنالیز طیف پایداری گرمایی مونت‌موریلونیت اصلاح شده

آنالیز پایداری گرمایی<sup>۲</sup> (TGA) مونت‌موریلونیت اصلاح شده برای تعیین میزان پایداری گرمایی مونت‌موریلونیت اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. کاهش وزن به علت وجود ترکیب‌های فرار در دماهای بالا در طیف TGA بررسی می‌شود. طیف TGA مونت‌موریلونیت اصلاح شده،

سه مرحله شکست را نشان داد. در مرحله اول و در بازه دمایی ۱۱۰ سلسیوس کاهش وزن مربوط به خروج مولکول‌های آب مشاهده شد. در مرحله دوم و در بازه دمایی ۲۰۰ تا ۲۱۵ سلسیوس و ۳۰۰-۳۵۰ سلسیوس بیشینه کاهش وزن مشاهده شد که مربوط به تخریب گرمایی زنجیر آلکیل و گروه آمونیوم آلکیل می‌باشد [۳۱]. در مرحله سوم از طیف TGA، کاهش وزن در بالاتر از ۶۰۰ سلسیوس مشاهده شد که به تخریب زنجیر آلکیل باقی‌مانده نسبت داده می‌شود. این نتیجه‌ها نشان داد که HDTMA روی سطح و به جای گروه هیدروکسیل جایگزین شده است [۳۰].

### آنالیز آب همراه چاه نفتی

ویژگی‌های آب همراه تهیه شده مورد آزمایش قرار گرفت که نتیجه‌های آن در جدول ۱ نشان داده شده است. نکته قابل توجه آن است که از آن جایی که میزان کل جامدهای محلول (TDS) شامل نمک سدیم کلرید محلول در نمونه‌های آب همراه بالا است و در اندازه‌گیری میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) اختلال ایجاد می‌کند بنابراین ابتدا میزان TDS با دو روش دستگاهی

(۱) Field emission scanning electron microscopy

(۲) Thermogravimetric Analysis



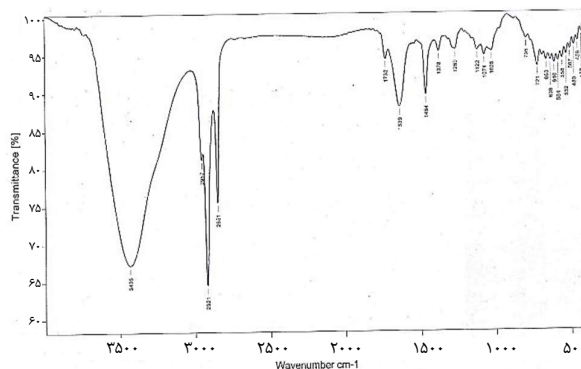
### آزمایش محاسبه میزان نفت و چربی در آب همراه

در این پژوهش از روش مبتنی بر جاذبه‌سنجی برای محاسبه میزان نفت و چربی آب همراه استفاده شد. روش‌های مبتنی بر جاذبه‌سنجی می‌تواند هر ماده‌ای که قابلیت استخراج توسط حلال را دارد و در طی تبخیر حلال حذف نمی‌شود و سپس قابلیت سنجش جرمی را دارند (همانند هیدروکربن‌ها، چربی‌های حیوانی، موم‌ها، صابون‌ها، گریس‌ها و مواد زیستی مرتبط) را اندازه‌گیری نماید. بعضی از روش‌های جاذبه‌سنجی، مرحله‌ای همانند استفاده از سیلیکاژل برای تمیز کردن و حذف مواد به علت تولیدات زیستی دارند. دستورالعمل‌های متعددی همچون EPA SW-846 9070 کل نفت و چربی‌های قابل بازیافت، برای اندازه‌گیری میزان نفت و چربی ارائه شده است [۳۳]. روش EPA 9071 برای لجن‌های نفتی هنگامی که نمونه شامل نسبت‌های سنگین و قطبی از نفت باشد همانند لیپیدهای زیستی، هیدروکربن‌های معدنی و بعضی از پساب‌های صنعتی پیشنهاد شده است [۳۴]. EPA با ارائه روش ۱۶۶۴ با عنوان تعیین مواد قابل استخراج توسط نرمال هگزان که توسط سیلیکاژل در آب‌های سطحی و شور و پساب‌های صنعتی و شهری جذب نمی‌شوند، روشی جایگزین را برای جلوگیری از استفاده فزون ۱۱۳ ارائه داده است [۳۵]. در این روش، ابتدا به‌منظور تعیین مقدار مناسب نمونه نفت و آب همراه نسبت‌های گوناگونی از آب همراه و نرمال هگزان با هم مخلوط شدند. سپس، مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر آب همراه با مقدار ۱۵ میلی‌لیتر نرمال هگزان سه بار استخراج شد. در ادامه، محلول نرمال هگزان در آون با دمای ۸۵ درجه سلسیوس تبخیر شد. مقدار نفت و چربی در نمونه آب همراه ۹۰/۸ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد.

### آزمایش‌های بررسی کارایی مونت‌موریلونیت اولیه و اصلاح شده

آزمایش‌های بررسی کارایی مونت‌موریلونیت اولیه به‌منظور حذف آلاینده آب همراه چاه نفت

در این پژوهش، شاخص COD به‌عنوان شاخص تعیین‌کننده میزان آلودگی پساب انتخاب شد. فرایند جذب در یک واحد جارتست ۶ سلولی انجام شد. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب همراه در هر آزمایش استفاده شد. مقدار جاذب مونت‌موریلونیت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم انتخاب شدند. مدت زمان جارتست یک ساعت با دور ۱۸۰ دور بر دقیقه و متعاقب آن ته‌نشینی به‌مدت ۳۰ دقیقه بود و در انتها نمونه‌ها فیلتر و جداسازی شدند. نتیجه‌های مربوط به فرایند جذب با جاذب‌های مونت‌موریلونیت در جدول ۲ نشان داده شده است. مقدار pH نمونه‌ها ۵/۱۲ بود. با افزایش دوز کاتالیست از



شکل ۱۱ - طیف FT-IR آب همراه چاه نفتی

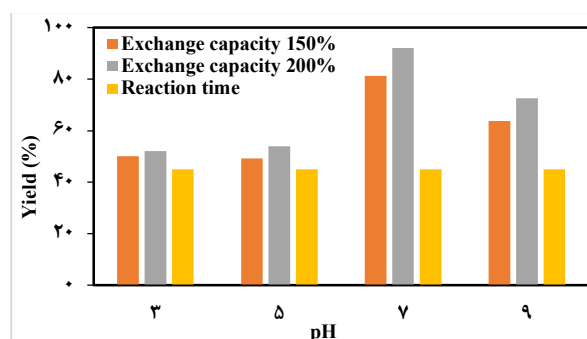
(TDS= ۱۶۹۳۹۰) و روش وزن‌سنجی (TDS= ۱۷۰۰۰۰) ارزیابی شد. در ادامه محلولی با این غلظت از نمک سدیم کلرید تهیه شد و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مربوط به آن مقدار ۲۲۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد. این مقدار از میزان COD اندازه‌گیری شده در آب همراه کم شد تا میزان واقعی COD به‌دست آید. ترکیب‌های موجود در آب همراه در جدول ۱ نشان داده شده است [۳۲]. هیدروکربن‌های موجود در آب همراه چاه نفتی توسط حسن زاده و همکاران بررسی شده‌اند [۳۲].

### طیف فروسرخ نمونه آب همراه

ساختار آب همراه به‌وسیله طیف فروسرخ تعیین شد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است. ارتعاش‌های کششی مشاهده شده در ناحیه ۳۴۳۵ بر سانتی‌متر می‌توان به وجود گروه‌های هیدروکسیل مشتق‌های فنولی نسبت داد. پیک‌های جذبی مشاهده شده در ناحیه‌های ۱۲۸۹ و ۱۱۲۲ بر سانتی‌متر با پیوند C-O کششی فنول‌ها مطابقت دارد. ارتعاش‌های مربوط به ترکیب‌های هیدروکربنی مانند گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  آلکان‌ها در ناحیه‌های ۲۸۰۰ تا ۳۰۰۰ بر سانتی‌متر مشاهده شدند. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه‌های ۱۴۶۴ و ۱۶۳۹ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های  $\text{C}=\text{C}$  ترکیب‌های حلقوی آروماتیک است که با ارتعاش‌ها مربوط به گروه‌های کربونیل آمیدی و اسیدی در همان ناحیه‌ها تداخل دارد. پیک‌های جذبی مشاهده شده در ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ بر سانتی‌متر به علت وجود پیوندهای C-O، C-N است. باندهای مربوط به C-H آروماتیک خمشی خارج از صفحه‌ای در ناحیه‌های ۷۲۱ و ۷۹۵ بر سانتی‌متر مشاهده شدند. همچنین باندهای موجود در ناحیه‌ها  $600 <$  بر سانتی‌متر متعلق به پیوندهای C-X نظیر C-Cl می‌باشند [۲۶].

جدول ۴ - تاثیر pH روی تصفیه آب همراه با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده

ردیف	ظرفیت تبادل مونت-موریلونیت (%)	مقدار pH	COD پس از تصفیه (mg/L)	درصد حذف COD (%)
۱	۱۵۰	۳	۱۰۲۳	۵۰/۰۹
۲	۲۰۰		۹۸۴	۵۲
۳	۱۵۰	۵	۱۰۴۱	۴۹/۲۱
۴	۲۰۰		۹۴۵	۵۳/۹۰
۵	۱۵۰	۷	۳۸۶	۸۱/۱۷
۶	۲۰۰		۱۶۳	۹۲/۰۴
۷	۱۵۰	۹	۷۴۳	۶۳/۷۵
۸	۲۰۰		۵۶۳	۷۲/۵۳



شکل ۱۲ - نمودار بررسی اثرهای pH روی تصفیه آب همراه با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده

موریلونیت اصلاح شده در جدول ۳ نشان داده شده است. در شرایط بهینه مقدار ۰/۳ گرم از جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده میزان حذف COD ۵۲/۶۸ درصد در شرایط pH اولیه آب همراه ۵/۱۲ به دست آمد.

**اثرهای pH در آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده**  
تاثیر pH روی آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب همراه در هر آزمون استفاده شد. آزمایش‌ها با مقدار بهینه ۰/۳ گرم از جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مدت زمان ۴۵ دقیقه و در بازه pH ۳ تا ۷ انجام شدند. نتیجه‌های مربوط به فرایند تصفیه با جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده در شکل ۱۲ و جدول ۴ نشان داده شده است. در شرایط بهینه ظرفیت تبادل کاتیون جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده ۲۰۰ درصد و در pH ۷، میزان حذف COD مقدار ۹۲/۰۴ درصد به دست آمد.

از آن جایی که آلاینده‌های نفتی دارای بار منفی هستند می‌توانند به وسیله ذره‌های دارای بار مثبت جذب شوند. سطح جاذب

جدول ۲ - کارایی جاذب مونت‌موریلونیت در حذف آلاینده آب همراه چاه نفت

ردیف	مقدار مونت‌موریلونیت (g)	COD پس از تصفیه (mg/L)	درصد حذف COD (%)
۱	۰/۱	۱۸۰۰	۱۱/۷۶
۲	۰/۲	۱۳۸۰	۳۲/۳۵
۳	۰/۳	۱۴۱۰	۳۰/۸۸
۴	۰/۴	۱۵۲۰	۲۵/۴۹
۵	۰/۵	۱۵۵۰	۲۴/۰۱

جدول ۳ - اثر دوز مونت‌موریلونیت اصلاح شده در حذف آلاینده آب همراه چاه نفت

ردیف	مقدار مونت‌موریلونیت (g)	COD پس از تصفیه (mg/L)	درصد حذف COD (%)
۱	۰/۱	۱۳۵۰	۳۴/۱۴
۲	۰/۲	۱۱۰۰	۴۶/۳۴
۳	۰/۳	۹۷۰	۵۲/۶۸
۴	۰/۴	۹۸۳	۵۲/۰۴
۵	۰/۵	۱۲۳۰	۴۰

۰/۱ به ۰/۲ گرم کارایی تخریب از ۱۱/۷۶ درصد به ۳۲/۳۵ درصد افزایش و در دوز کاتالیست ۰/۵ گرم به ۲۴/۰۱ درصد کاهش می‌یابد. افزایش سطح فعال کاتالیست عامل اصلی در افزایش میزان حذف است. مقدار کاتالیست بیش‌تر از ۰/۲ گرم منجر به کاهش کارایی تخریب می‌شود. با بالا رفتن مقدار کاتالیست ویژگی تجمع کاتالیست و پدیده کدورت افزایش می‌یابد که منجر به عدم نفوذ نور به سطوح در دسترس کاتالیست و در نتیجه کاهش راندمان تخریب می‌شود. بنابراین در غلظت‌های بالا مکانسیم تجمع کاتالیست مشاهده می‌شود [۳۷،۳۶]. در شرایط بهینه با مقدار ۰/۲ g از جاذب مونت‌موریلونیت میزان حذف COD ۳۲/۳۵ درصد به دست آمد.

اثرهای میزان جاذب در آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده

در این مرحله نیز پارامتر COD به عنوان شاخص تعیین کننده میزان آلودگی پساب انتخاب شد و فرایند جذب با استفاده از دستگاه جارست مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب همراه در هر آزمایش استفاده شد. مقدار جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ گرم انتخاب شدند. مدت زمان جارست یک ساعت با دور ۱۸۰ دور بر دقیقه و متعاقب آن ته‌نشینی به مدت ۳۰ دقیقه بود و در انتها نمونه‌ها با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. نتیجه‌های مربوط به فرایند جذب با جاذب مونت

جدول ۵- نتیجه‌های آزمایش‌های براساس طراحی مرکب مرکزی شامل کاهش COD آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده

ردیف	متغیرها				پاسخها
	A: دوز جذب (g)	pH: B	C: زمان تماس (min)	COD پس از تصفیه (mg/L)	
۱	۰/۲۰	۵	۳۰	۱۲۵۲	۳۸/۹۲
۲	۰/۴۰	۵	۳۰	۱۱۹۳	۴۱/۸۰
۳	۰/۲۰	۹	۳۰	۸۹۸	۵۶/۱۹
۴	۰/۴۰	۹	۳۰	۸۷۵	۵۷/۳۱
۵	۰/۲۰	۵	۶۰	۷۹۳	۶۱/۳۱
۶	۰/۴۰	۵	۶۰	۵۴۵	۷۳/۴۰
۷	۰/۲۰	۹	۶۰	۷۳/۴۱	۵۸/۲۰
۸	۰/۴۰	۹	۶۰	۶۷۲	۶۷/۲۱
۹	۰/۱۳	۷	۴۵	۱۱۹۹	۴۱/۵۱
۱۰	۰/۴۷	۷	۴۵	۹۹۲	۵۱/۶۰
۱۱	۰/۳۰	۳/۶۴	۴۵	۱۰۲۵	۵۰
۱۲	۰/۳۰	۱۰/۳۶	۴۵	۷۸۰	۶۱/۹۵
۱۳	۰/۳۰	۷	۱۹/۷۷	۷۹۵	۶۱/۲۱
۱۴	۰/۳۰	۷	۷۰/۲۳	۱۹۵	۹۰/۴۸
۱۵	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۶۶	۹۱/۹۰
۱۶	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۸۰	۹۱/۲۱
۱۷	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۷۶	۹۱/۴۱
۱۸	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۶۸	۹۱/۸۰
۱۹	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۶۴	۹۲
۲۰	۰/۳۰	۷	۴۵	۱۶۳	۹۲/۰۴

در شرایط بهینه دوز جذب ۰/۳ گرم، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه ۹۲/۰۴ درصد به دست آمد.

#### بررسی اثرهای پارامترها روی کاهش COD در آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده

اثرهای پارامترها روی کاهش COD با استفاده از مدل سطح پاسخ سه بعدی در زمان تماس ۴۵ دقیقه (به عنوان نقطه مرکزی طراحی) بررسی شد (شکل ۱۳-ا). بیشینه کاهش COD مقدار ۹۲/۰۴ درصد در pH ۷ با دوز جذب ۰/۳ گرم به دست آمد. به منظور کاهش هزینه اقتصادی و به دست آوردن کارایی بالاتر از فرایند تصفیه، تعیین دوز بهینه ضروری است [۳۸].

مونت موریلونیت اصلاح شده دارای بار مثبت است بنابراین ذره‌های دارای بار منفی نفت از طریق نیروی الکترواستاتیک به سطح جاذب متصل می‌شود. کاهش pH منجر به افزایش پروتون در دسترس و افزایش بار مثبت در سطح جاذب و در نتیجه افزایش جذب می‌شود. در محیط بازی، به دلیل افزایش دانسیته بار منفی در سطح جاذب، دافعه الکترواستاتیک با ذره‌های آلاینده افزایش یافته و در نتیجه راندمان واکنش حذف کاهش می‌یابد [۲۶].

#### بررسی کاهش COD با استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها و بهینه سازی به روش سطح پاسخ

نتیجه‌های درصد کاهش COD با استفاده از طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) در جدول ۵ نشان داده شده است. تناسب داده‌ها با معادله‌های خطی، دو فاکتوری، چند جمله‌ای، و مکعبی با استفاده از آنالیز واریانس بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که معادله چند جمله‌ای درجه دوم برای کاهش COD مناسب است. معادله کدگذاری شده برای تشخیص تاثیر نسبی عامل‌ها با مقایسه ضریب‌های هر عامل مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله (۱) مربوط به کاهش COD در زیر نشان داده شده است:

$$\text{CODreduction} = 91.75 + 3.08A + 3.19B + 8.43C - 0.6AB + 2.14AC - 5.26BC - 16.12A^2 - 12.79B^2 - 5.76C^2 \quad (1)$$

که در این مدل A مقدار دوز جذب بر حسب گرم، B مقدار pH و C زمان تماس دقیقه است. آنالیز واریانس (ANOVA) برای این مدل در جدول ۶ نشان داده شده است. مقدار پارامتر F برای این مدل ۱۸۰۵/۵۸ و مقدار P کم‌تر از ۰/۰۵ (۰/۰۰۰۱) است، که نشان دهنده معنی‌دار بودن مدل می‌باشد. همچنین کم بودن ( $< 0/05$ ) مقدار P با سطح اطمینان قابل توجه ۹۵ درصد و ضریب تعیین بالا ( $R^2 = 0/9994$ ) نشان دهنده مناسب بودن مدل برای بیان رابطه واقعی بین پارامترها است. نسبت سیگنال به نویز ۱۱۲/۷۲۲ بود که با مقدار بزرگ‌تر از ۴ مطابقت داشت. نتیجه‌ها نشان داد که این مدل برای ارتباط بین پارامترها مناسب است. A دوز جذب بر حسب گرم، B pH و C زمان تماس بر حسب دقیقه پارامترهای تاثیر گذار بودند. در این مدل عبارت‌های  $B$ ,  $AC$ ,  $BC$ ,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$  قابل توجه بودند.

همان‌گونه که از جدول ۵ بر می‌آید بیشینه حذف COD با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده با ظرفیت تبادل ۲۰۰ درصد

(۱) Central Composite Designs

جدول ۶ - آنالیز ANOVA برای مدل چند جمله‌ای درجه دوم برای کاهش COD آزمایش‌های تصفیه آب همراه با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده

مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	درجه آزادی	جمع مربعات	نوع مدل
< ۰/۰۰۰۱	۱۸۰۵/۵۸	۸۰۱/۴۴	۹	۷۲۱۲/۹۲	مدل برای کاهش COD
< ۰/۰۰۰۱	۲۹۱/۹۶	۱۲۹/۵۹	۱	۱۲۹/۵۹	A: دوز جاذب (g)
< ۰/۰۰۰۱	۳۱۳/۲۷	۱۳۹/۰۵	۱	۱۳۹/۰۵	B: مقدار pH
< ۰/۰۰۰۱	۲۱۸۶/۴۷	۹۷۰/۵۰	۱	۹۷۰/۵۰	C: زمان تماس
۰/۰۲۸	۶/۶۰	۲/۹۳	۱	۲/۹۳	AB
< ۰/۰۰۰۱	۸۲/۳۵	۳۶/۵۵	۱	۳۶/۵۵	AC
< ۰/۰۰۰۱	۴۹۸/۶۷	۲۲۱/۳۴	۱	۲۲۱/۳۴	BC
< ۰/۰۰۰۱	۸۴۳۶/۹۵	۳۷۴۴/۸۸	۱	۳۷۴۴/۸۸	A <sup>2</sup>
< ۰/۰۰۰۱	۵۳۱۰/۸۷	۲۳۵۷/۳۲	۱	۲۳۵۷/۳۲	B <sup>2</sup>
< ۰/۰۰۰۱	۱۰۷۸/۸۹	۴۷۸/۸۸	۱	۴۷۸/۸۸	C <sup>2</sup>
		۰/۴۴	۱۰	۴/۴۴	باقی مانده
۰/۰۲۸۴	۶/۷۱	۰/۷۷	۵	۳/۸۶	عدم تطابق
		۰/۱۲	۵	۰/۵۸	خطای محض
			۱۹	۷۲۱۷/۳۵	مجموع تصحیحات

جدول ۷ - تصفیه آب همراه با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده

نوع تصفیه	تعداد آزمایش‌ها	پارامتر	پیش از تصفیه	پس از تصفیه	واحد	درصد حذف (%)
تصفیه با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده	۱	COD	۲۰۵۰	۱۶۳	mg/L	۹۲/۰۴
	۲	BOD	۱۰۳۴	۸۴	mg/L	۹۱/۸۷
	۳	TSS	۲۰۱۸	-	mg/L	۱۰۰
	۴	نفت و چربی	۹۰/۸	۶	mg/L	۹۳/۳۹
	۵	کدورت	۴۳۵	۰/۰۳	Ntu	۹۹/۹

۳۰ دقیقه میزان درصد حذف COD ۵۷/۴۶ درصد به دست آمد. با افزایش زمان تماس ۵۹ دقیقه و در pH ۵ میزان حذف COD به ۸۴/۰۸ درصد رسید. همچنین با افزایش pH به ۸/۹۶ و در زمان تماس ۵۹ دقیقه، میزان حذف COD ۸۰/۲۲ درصد نتیجه شد.

#### شرایط بهینه

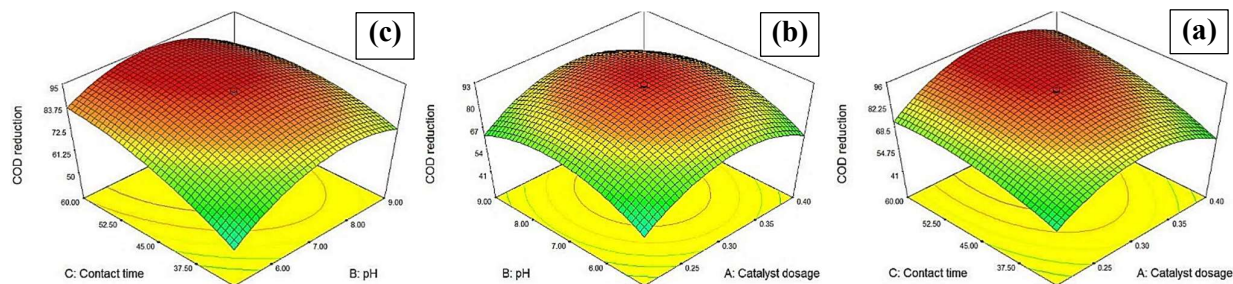
RSM می‌تواند به منظور ارزیابی ترکیب بهینه فاکتورها برای تعیین بالاترین درصد کاهش COD استفاده شود. بیشینه کاهش COD مقدار ۹۴/۰۵ درصد برای کاهش COD با انحراف ۰/۳۳ درصد به دست آمد. مقدارهای داده‌های تجربی در شرایط بهینه دوز جاذب ۰/۳ گرم، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه، بیشینه حذف COD با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده با ظرفیت تبادل ۲۰۰ درصد مقدار حذف ۹۲/۰۴ درصد به دست آمدند. مقایسه میان مقدارهای واقعی و پیش‌بینی شده پاسخ‌ها در شکل ۱۴ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده با مقدارهای پیش‌بینی شده تطابق مناسبی داشتند.

در شرایط بهینه دوز جاذب ۰/۳ گرم، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه، بیشینه حذف COD با استفاده از مونت-موریلونیت اصلاح شده با ظرفیت تبادل ۲۰۰ درصد مقدار حذف ۹۲/۰۴ درصد به دست آمد سایر پارامترها نیز در شرایط بهینه بررسی شدند که در جدول ۷ نشان داده شده است.

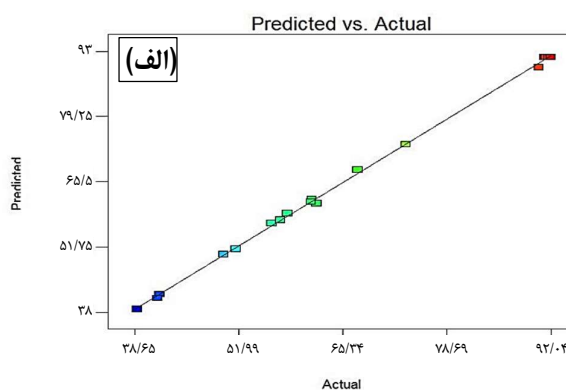
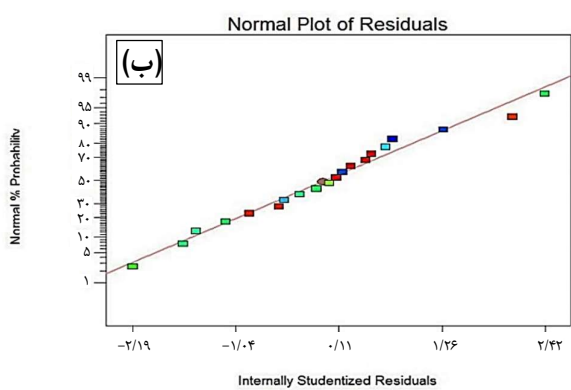
#### بررسی قابلیت بازیابی مونت-موریلونیت اصلاح شده

به منظور بازیابی مونت-موریلونیت اصلاح شده با HDTMA-Br، ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آب همراه در هر تکرار آزمایش استفاده شد. مقدار جاذب مونت-موریلونیت، میزان بهینه ۰/۳ گرم انتخاب شد. مدت زمان جارتست یک ساعت با دور ۱۸۰ دور بر دقیقه و متعاقب آن ته‌نشینی به مدت ۳۰ دقیقه بود و در انتها نمونه‌ها فیلتر و جداسازی شدند. مقدار جاذب جداسازی شده به ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. pH محلول در ۱۳ تنظیم شد و سپس محلول به

کاهش COD در دوز جاذب ۰/۲۱ گرم و در pH ۵/۲۲، مقدار ۶۰/۹۵ درصد به دست آمد. با افزایش دوز کاتالیست به ۰/۳ گرم در pH ۷، درصد کاهش COD به ۹۲/۰۴ درصد افزایش یافت. سپس در دوز جاذب ۰/۴ گرم و pH ۸/۹۲، درصد تخریب به ۶۹/۹۵ درصد کاهش یافت. سرعت کاهش COD با افزایش سطح فعال کلی افزایش یافت اما در غلظت جاذب بالاتر از مقدار بهینه ۰/۳ گرم کارایی تخریب، کاهش نشان داد [۳۹]. تجمع جاذب در غلظت‌های بالای مونت-موریلونیت اصلاح شده ایجاد می‌شود [۳۹]. با افزایش pH نیز میزان درصد حذف COD کاهش یافت. زیرا در محیط بازی، دانسیته بار منفی در سطح جاذب افزایش یافته و در نتیجه موجب ایجاد دافعه الکترواستاتیکی با ذره‌های آلاینده شده و در نتیجه بازده واکنش حذف کاهش می‌یابد [۲۶]. برهمکنش میان دوز جاذب و زمان تماس روی کاهش COD در شکل ۱۳ نشان داده شده است. درصد کاهش COD ۶۱/۵۱ درصد با دوز جاذب ۰/۲ گرم در مدت زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. کاهش COD ۹۲/۰۴ درصد با دوز جاذب ۰/۲ گرم در مدت زمان ۴۵ دقیقه نتیجه شد. سپس با دوز جاذب ۰/۴ گرم در مدت زمان ۵۹ دقیقه درصد کاهش COD به ۸۴/۲۳ درصد کاهش نشان داد. برهمکنش میان pH و زمان تماس نیز در شکل ۱۳ نشان داده شده است. در pH ۵ و زمان تماس



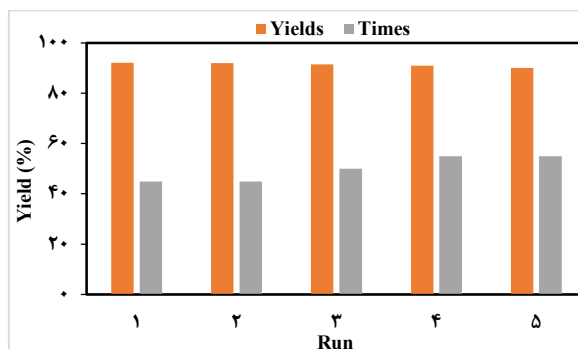
شکل ۱۳- دیاگرام سطح پاسخ نشان‌دهنده برهمکنش میان پارامترهای دوز جاذب و pH در کاهش COD (a)، دوز جاذب و زمان تماس در کاهش COD (b) و pH و زمان تماس در کاهش COD (c)



شکل ۱۴- (الف) ارتباط میان درصد واقعی حذف COD و مقادیر پیش‌بینی شده به‌وسیله مدل طراحی شده، (ب) ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده در کاهش COD

### بررسی سنتیک کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده

فرایندهای حذف یا کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی را می‌توان توسط مدل‌های سنتیکی توصیف کرد که به‌عنوان مدل‌های واپاشی شناخته شده‌اند. طی فرایند جذب سطحی، حذف مواد جذب شونده از محلول و همزمان افزایش غلظت آن در سطح جاذب صورت می‌گیرد. با گذشت زمان غلظتی از جذب شونده که در محلول باقی می‌ماند با غلظتی از آن که در سطح جاذب جذب می‌شود به یک تعادل ترمودینامیکی می‌رسد. به زمان مورد نیاز برای انجام این مرحله، زمان تعادل می‌گویند. مطالعه‌های سنتیکی مسیرهای انجام واکنش، نوع و مکانیسم واکنش‌های جذبی را مشخص می‌کند. همچنین سرعت جذب حل‌شونده توسط جاذب در سطح مشترک جامد-مایع نیز از روش این مطالعه‌ها توصیف می‌شود [۴۱]. در این مطالعه ۴ مدل سنتیکی برای آنالیز داده‌های سنتیکی کاهش COD با استفاده از مونت‌موریلونیت اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. مدل سنتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم،



شکل ۱۴- کارایی جاذب مونت‌موریلونیت اصلاح شده در ۵ واکنش متوالی

مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس ذره‌های احیا شده در محلول آبی با دستگاه سانتریفیوژ با دور ۱۵۰۰ rpm جداسازی شدند [۴۰]. در ادامه جاذب بازیابی شده به منظور واکنش‌های متوالی استفاده شد. نتیجه‌های بررسی‌ها نشان داد که جاذب اصلاح‌شده می‌تواند بدون کاهش کارایی حذف و با بهره بالا برای پنج واکنش متوالی استفاده شود.

درون ذره‌ای بیان می‌کند که پیشرفت فرایند جذب از دو مرحله اصلی نشأت می‌گیرد که شامل انتقال ذره‌های جذب شونده از محلول آبی به سطح ذره‌های جاذب و نفوذ مولکول‌های جذب شونده به درون خلل و فرج جاذب است. مدل سهمی گون-نفوذ برای کنترل پدیده نفوذ در جاذب استفاده شد که با معادله زیر نشان داده می‌شود:

$$\left(\frac{1 - \frac{M_t}{M_0}}{t}\right) = kt^{-\frac{1}{2}} + a \quad (۴)$$

در معادله (۴)،  $k$  ثابت سرعت،  $M_0$  و  $M_t$  غلظت آلاینده برحسب میلی‌گرم بر لیتر در زمان صفر و در زمان  $t$  و  $a$  هم یک مقدار ثابت برحسب میلی‌گرم بر گرم است که اطلاعاتی از ضخامت لایه مرزی در اطراف جاذب در اختیار قرار می‌دهد و هر چه مقدار آن بزرگتر باشد تاثیر لایه مرزی بیش‌تر است. در صورتی که نمودار  $\left(\frac{1 - \frac{M_t}{M_0}}{t}\right)$  برحسب  $t^{-\frac{1}{2}}$  خطی باشد که از مبدا مختصات عبور می‌کند فرایند جذب از مدل نفوذ درون ذره‌ای است اما اگر از مبدا عبور نکند نشان می‌دهد که نفوذ درون ذره‌ای به‌تنهایی مکانیسم غالب نیست و ممکن است که سایر مکانیسم‌های سنتیکی نیز به‌طور همزمان جذب را کنترل کنند [۴۵].

مدل فروندلیش اصلاح شده نیز به‌منظور تعیین تبادل یون یا جذب روی جاذب به کار گرفته می‌شود که یک سامانه جذب و واجذب کنترل شده را نشان می‌دهد. مدل هم‌دما فروندلیش جذب حل‌شونده از سیال (مایع یا گاز) را به سطح جامد توصیف می‌کند. براساس فرضیات این مدل، مراکز جذبی به‌طور قوی اشغال شده‌اند و قدرت اتصال مراکز جذبی با افزایش میزان پوشش مراکز جذبی کاهش می‌یابد. معادله فروندلیش معادله‌ای تجربی است و بر این فرض استوار است که جاذب سطح ناهمگن دارد و متشکل از طبقات گوناگونی از مراکز جذبی است. فرم کلی معادله فروندلیش اصلاح شده به‌صورت زیر بیان می‌شود [۴۶]:

$$\frac{M_0 - M_t}{M_0} = kt^b \quad (۵)$$

در این معادله  $k$  ثابت سرعت،  $M_0$  و  $M_t$  غلظت آلاینده برحسب میلی‌گرم بر لیتر در زمان صفر و در زمان  $t$  و  $b$  هم یک مقدار ثابت است. در این پژوهش مدل‌های کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی از روش داده‌های سنتیک تجربی به‌دست آمد. مدل‌های سنتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، سهمی گون-نفوذ و مدل فروندلیش اصلاح شده به کار گرفته شدند که در شکل ۱۵ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که روند کاهش COD با استفاده از مدل سهمی

سهمی گون-نفوذ<sup>۱</sup> و مدل فروندلیش اصلاح شده<sup>۲</sup> بررسی شد. آزمایش‌های سنتیکی تخریب با دوز جاذب ۰/۳g، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه انجام شد.

مدل سنتیکی شبه مرتبه اول برای جذب سطحی آلاینده‌ها روی سطح جاذب استفاده می‌شود. در این مدل نفوذ مهم‌ترین مرحله کنترل کننده سرعت می‌باشد. این مدل مقاومت اصلی در فرایند جذب را مربوط به مرحله اتصال جزء جذب شونده به مراکز جذب می‌داند. در این مدل فرض بر این است که شدت پرشدن مراکز و جایگاه‌های جذب به‌صورت خطی متناسب با تعداد مراکز و جایگاه‌های خالی جذب می‌باشد. مدل شبه مرتبه اول که مدل لاگرگرن<sup>۳</sup> نیز نامیده می‌شود، برای توصیف جذب سطحی ذره‌ها جذب شونده از محیط آبی کاربرد دارد. مدل سنتیکی شبه مرتبه اول با معادله زیر داده شده است [۴۲]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_{e1} - k_1 t \quad (۲)$$

در معادله (۲)،  $k_1$  ثابت سرعت برحسب بر دقیقه،  $q_e$  و  $q_t$  مقدار آلاینده جذب شده در لحظه تعادل و در زمان  $t$  برحسب میلی‌گرم بر گرم هستند.  $q_{e1}$  ظرفیت جذب به‌دست آمده براساس مدل شبه مرتبه اول است. از روش رسم نمودار  $\ln(q_e - q_t)$  در برابر  $t$  می‌توان به‌ترتیب  $k_1$  و  $q_{e1}$  را از روی شیب و عرض از مبدا رسم شده به‌دست آورد [۴۳]. برای مطالعه سنتیک جذب سطحی در معادله سرعت مرتبه دوم، فرایند جذب مربوط به مرحله اتصال جزء جذب شونده به مراکز جذب می‌باشد با این فرض که شدت پرشدن مراکز و جایگاه‌های خالی جذب متناسب با مربع تعداد مراکز و جایگاه‌های خالی جذب است. این مدل مرحله‌های جذب مانند فیلم خارجی، جذب سطحی و نفوذ بین ذره‌ای را در بر می‌گیرد. برطبق این مدل مکانیسم جذب شیمیایی مرحله کنترل کننده سرعت است و ثابت معادله مستقل از قطر ذره‌ها و سرعت جریان خواهد بود و به دما و غلظت یون‌های موجود در محلول بستگی دارد. معادله شبه مرتبه دوم در زیر نشان داده شده است [۴۴]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (۳)$$

در معادله (۳)،  $k_2$  ثابت سرعت برحسب میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه و  $q_{e2}$  ظرفیت جذب به‌دست آمده برحسب میلی‌گرم بر گرم برطبق مدل شبه مرتبه دوم است. با رسم نمودار  $t/q_t$  در برابر  $t$  از روی عرض از مبدا می‌توان مقدار  $k_2$  و از روی شیب آن به مقدار دست یافت [۴۴]. مدل سهمی گون-نفوذ به بررسی مکانیسم نفوذ جذب شونده در جاذب و تعیین مرحله کنترل کننده سرعت می‌پردازد. مدل نفوذ

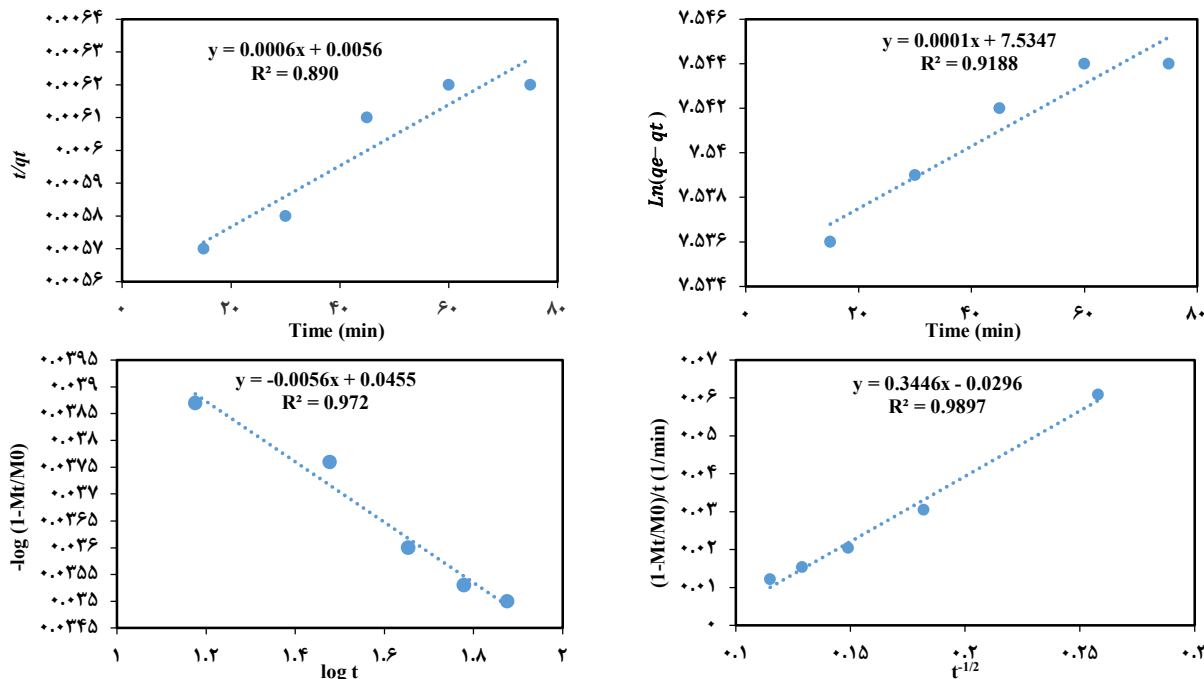
(۱) Parabolic diffusion

(۳) Lagergerm

(۲) Modified Freundlich

جدول ۸ - پارامترهای سنتتیک در کاهش COD با استفاده از (دوز جاذبها ۰/۳g، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه)

تخریب آلاینده‌ها							
شبه مرتبه اول		شبه مرتبه دوم		سه‌می گون-نفوذ		فروندلیش اصلاح شده	
R <sup>2</sup>	k <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k
۰/۹۱۸۸	۰/۰۰۰۱	۰/۸۹۰۹	۰/۰۰۰۰۶	۰/۹۸۹۷	۰/۳۴۴۶	۰/۹۷۷۲	۰/۰۰۵۶



شکل ۱۵ - مدل‌های سنتتیک کاهش COD (a) شبه مرتبه اول (b) شبه مرتبه دوم (c) سه‌می گون-نفوذ (d) فروندلیش اصلاح شده با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده

روش‌های FT-IR، TGA، PSD، BET، XRD، FESEM و TEM اثبات نماییم. کارایی جاذب اصلاح شده به منظور حذف آلاینده‌های آب همراه چاه نفتی شامل کاهش اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز زیستی (BOD)، مواد جامد معلق (TSS)، نفت و چربی و کدورت مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه حذف COD با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده با ظرفیت تبادل ۲۰۰ درصد در شرایط بهینه دوز جاذب ۰/۳ گرم، pH ۷ و زمان تماس ۴۵ دقیقه ۹۲/۰۴ درصد به دست آمد. درصد کاهش BOD، TSS، نفت و چربی و کدورت نیز به ترتیب ۹۱/۸۷ درصد، ۱۰۰ درصد، ۴۰ درصد و ۹۹/۹ درصد به دست آمد. مدل سنتتیک سه‌می گون-نفوذ با  $R^2$  معادل ۰/۹۸۹۷ برای سنتتیک کاهش COD با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده به دست آمد.

گون-نفوذ با دقت بیش تری گون-نفوذ با دقت بیش تری می‌تواند توصیف شود.  $R^2$  محاسبه شده برای این مدل‌ها نزدیک به واحد است. مدل سه‌می گون-نفوذ با  $R^2$  معادل ۰/۹۸۹۷ برای کاهش COD با استفاده از مونت موریلونیت اصلاح شده به دست آمد. این نتیجه‌ها نشان داد که تخریب سریع آلاینده‌ها در مدت زمان کوتاه متناسب با برهمکنش کاتیونی قوی میان آلاینده‌های آب همراه چاه نفت و سطح باردار جاذب اصلاح شده می‌باشد. مدل سه‌می گون-نفوذ نشان می‌دهد که مرحله محدود کننده سرعت (انتقال الکترون) به وسیله نفوذ مولکول‌های آلاینده از محلول به مراکز فعال روی سطح جاذب‌ها کنترل می‌شود.

### نتیجه‌گیری

در این پروژه ما توانستیم مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-Br را تهیه نماییم و ساختار آن را با انواع

### قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی پژوهشکده حوضه آبی

دریای خزر دانشگاه گیلان در انجام طرح پژوهشی به شماره قرارداد:

۲۵۵۶۸۶۰ صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

## مراجع

- [۱] حقیقی فرد جعفرزاده ن.ا.، فرهنگ م.، آلودگی دریا، انتشارات آوای قلم، (۱۳۸۵).
- [۲] دانشفر م.ا.، ارجمند م.، پهلوان زاده ح.، قدمی ا.، قدم ج.، بررسی و انتخاب سیستم مناسب تصفیه آب تولیدی همراه نفت برای استفاده در سکوه‌های نفتی، ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۱۱۴: ۵۲ تا ۶۱ (۱۳۹۳).
- [3] Padervand M., Ghasemi S., Hajiahmadi S., Wang C., *K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>/Fe<sub>3</sub>N/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as an Enhanced Visible Light-Driven Quaternary Photocatalyst for Acetamiprid Photodegradation, CO<sub>2</sub> Reduction, and Cancer Cells Treatment*, *Appl. Surf. Sci.*, **544**: 148939 (2021).
- [4] Padervand M., Gholami M.R., *Removal of Toxic Heavy Metal Ions from Waste Water by Functionalized Magnetic Core-Zeolitic Shell Nanocomposites as Adsorbents*, *Environ Sci Pollut Res.*, **20**: 3900–3909 (2013).
- [5] Padervand M., Salari H., Ahmadvand S.S., Gholam M.R., *Removal of an Organic Pollutant from Waste Water by Photocatalytic Behavior of AgX/TiO<sub>2</sub> Loaded on Mordenite Nanocrystals*, *Res. Chem. Intermed.*, **38**: 1975–1985 (2012).
- [6] Padervand M., Rhimi B., Wang C., *One-Pot Synthesis of Novel Ternary Fe<sub>3</sub>N/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst for Efficient Removal of Rhodamine B and CO<sub>2</sub> Reduction*, *J. Alloys Compd.*, **852**: 156955 (2021).
- [7] Padervand M., Lichtfouse E., Didier Robert Wan C., *Removal of Microplastics from the Environment. A Review*, *Environ. Chem. Lett.*, **18**: 807–828 (2020).
- [8] Padervand M., Tasviri M., Gholam M.R., *Effective Photocatalytic Degradation of an Azo Dye over Nanosized Ag/AgBr-Modified TiO<sub>2</sub> Loaded on Zeolite*, *Chem. pap.*, **65**: 280–288 (2011).
- [9] Padervand M., Heidarpour H., Goshadehzehna M., Hajiahmadi S., *Photocatalytic Degradation of 3-Methyl-4-Nitrophenol over Ag/AgCl-Decorated/[MOYI]-Coated/ZnO Nanostructures: Material Characterization, Photocatalytic Performance, and in-Vivo Toxicity Assessment of the Photoproducts*, *Environ. Technol. Innov.*, **21**: 101212 (2021).
- [۱۰] پادروند م.، جلبلیان ا.، فوتوکاتالیست دوتایی صفحه‌ای شکل AgBr-Bi<sub>24</sub>Br<sub>10</sub>O<sub>31</sub> با فعالیت بالا تحت نور مرئی، شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸: ۷۷–۸۳ (۱۳۹۸).
- [۱۱] پادروند م.، الهی فرد م.ر.، ساختارهای اصلاح شده هسته (مغناطیس) - لایه (ژئولیتی) با قابلیت حذف یون‌های فلزهای سنگین از پساب‌ها، شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۷: ۱۲۵–۱۳۱ (۱۳۹۷).
- [12] Fakhru'l-Razi A., Pendashteh A., Chuah Abdullah L., Radiah Awang Biak D., Siavash Madaeni S., Zainal Abidin Z., *Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment*, *J. Hazard. Mater.*, **170**: 530-551 (2009).



- [13] McBride M.B., Pinnava I.J., Mortland M.M., "Advances in Environmental Science and Technology", John Wiley, New York, USA, (1977).
- [14] Boyd S.A., Lee J.F., Mortland M., Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification, *Nature*, **333**: 345-347 (1988).
- [15] Evans J.C., Pancoski S.E., Organoclay Modified Clays, *Transp. Res. Rec.*, **1219**: 160-168 (1989).
- [16] Moazed H., Viraraghavan T., Asce F., Removal of Oil from Water by Bentonite Organoclay, *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, **9**: 130-134 (2005).
- [17] Carvalho M.N., Da Motta M., Benachour M., Sales D.C.S., Abreu C.A.M., Evaluation of BTEX and Phenol Removal from Aqueous Solution by Multi-Solute Adsorption Onto Smectite Organoclay, *J. Hazard. Mater.*, **239(240)**: 95-101 (2012).
- [18] Zheng S., Sun Z., Park Y., Ayoko G.A., Frost, R.L., Removal of Bisphenol A from Wastewater by Ca-Montmorillonite Modified with Selected Surfactants, *Chem. Eng. Sci.*, **234**: 416-422 (2013).
- [19] Park Y., Sun Z., Ayoko G.A., Frost R.L., Bisphenol A Sorption by Organomontmorillonite: Implications for the Removal of Organic Contaminants from Water, *Chemosphere*, **107**: 249-256 (2014).
- [20] Mota M.F., Rodrigues M.G.F., Machado F., Oil-Water Separation Process with Organoclays: A Comparative Analysis, *Appl. Clay Sci.*, **99**: 237-245 (2014).
- [21] El-Zahhar A.A., Al-Hazmi G.A., Organically Modified Clay for Adsorption of Petroleum Hydrocarbons, *Eur. Chem Bull.*, **4(2)**: 87-91 (2015).
- [22] Rathnayake S.I., Xi Y, Frost R.L, Ayoko G.A., Environmental Applications of Inorganiceorganic Clays for Recalcitrant Organic Pollutants Removal: Bisphenol A, *J. Colloid Interface Sci.*, **470**: 183-195 (2016).
- [23] Nourmoradia H., Nikaeena M., Khiadani (Hajian) M., Removal of Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX) from Aqueous Solutions by Montmorillonite Modified with Nonionic Surfactant: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, *Chem. Eng. Sci.*, **191**: 341-348 (2012).
- [24] Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of Acid Dye onto Organobentonite, *J. Hazard. Mater.*, **128**: 138-144 (2006).
- [25] Chang K.C., Lai M.C., Peng C.W., Chen Y.T., Yeh J.M., Lin C.L., Yang J.C., Comparative Studies on the Corrosion Protection Effect of DBSA-Doped Polyaniline Prepared from in Stiu Emulsion Polymerization in the Presence of Hudrophilic Na<sup>+</sup>-MMT and Organophilic Organo-MMT Clay Platelets, *Electrochim. Acta.*, **51**: 5645-5653 (2006).
- [26] Eren E., Afsin B., Onal Y., Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite, *J. Hazard. Mater.*, **161**: 677-85 (2009).
- [27] Park Y., Ayoko G.A., Kurdi R. Horvath E., Kristof J., Frost R.L., Adsorption of Phenolic Compounds by Organoclays: Implications for the Removal of Organic Pollutants from Aqueous Media, *J. Colloid Interface Sci.*, **406**: 196-208 (2013).

- [28] Cheng P., Qiu J., Gu M., Shangguan W., [Synthesis of Shape-Controlled Titania Particles from a Precursor Solution Containing Urea](#), *Mater. Lett.*, **58**: 3751-3755 (2004).
- [29] Tan X., Liu F., Hu L., Reed A.H., Furukawa Y., Zhang G., [Evaluation of the Particle Sizes of Four Clay Minerals](#), *Appl. Clay Sci.*, **135**: 313-324 (2017).
- [30] Alshabanat M., Al-Arrash A., Mekhamer W., [Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites: Study of the Morphology and Effects of Sonication Time on Thermal Stability](#), *J. Nanomater.*, **2013**: 650725 (2013).
- [31] Cervantes-Uc J.M., Cauich-Rodriguez J.V., Vazquez-Torres H., Garas-Mesias L.F., Paul D.R., [Thermal Degradation of Commercially Available Organoclays Studied by TGA-FT-IR](#), *Thermochim. Acta.*, **457**: 92-102 (2007).
- [32] Hasanzadeh R., Abbasi Sourakia B., Pendashteh A., Khayati G., Fakhru'l-Razi A., [Application of Isolated Halophilic Microorganisms Suspended and Immobilized on Walnut Shell as Biocarrier for Treatment of Oilfield Produced Water](#), *J. Hazard. Mater.*, **400**: 123197 (2020).
- [33] [SW-846 Test Method 9070A: n-Hexane Extractable Materials \(HEM\) for Aqueous Samples](#), Environmental Protection Agency.
- [34] [SW-846 Test Method 9071B: n-Hexane Extractable Material \(HEM\) for Sludge, Sediment, and Solid Samples](#), Environmental Protection Agency.
- [35] [EPA Method 1664 Revision A for Determination of Oil and Grease and Non Polar Material in EPA's Wastewater and Hazardous Waste Programs](#), Environmental Protection Agency.
- [36] Mir N.A., Haque M., Khan A., Muneer M., Vijayalakshmi S., [Photocatalytic Degradation of Herbicide Bentazone in Aqueous Suspension of TiO<sub>2</sub>: Mineralization, Identification of Intermediates and Reaction Pathways](#), *Environ. Technol.*, **35**: 407-415 (2014).
- [37] Mirmasoomi S.R., Mehdipour Ghazi M., Galedari M., [Photocatalytic Degradation of Diazinon Under Visible Light using TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Synthesized by Ultrasonic-Assisted Impregnation Method](#), *Sep. Purif. Technol.*, **175**: 418-427 (2016).
- [38] Fathinia S., Fathinia M., Rahmani A.A., Khataee A., [Preparation of Natural Pyrite Nanoparticles by High Energy Planetary Ball Milling as a Nanocatalyst for Heterogeneous Fenton Process](#), *Appl. Surf. Sci.*, **327**: 190-200 (2015).
- [39] Khodami Z., Nezamzadeh-Ejchieh A., [Investigation of Photocatalytic Effect of ZnO-SnO<sub>2</sub>/Nano Clinoptilolite System in the Photodegradation of Aqueous Mixture of 4-Methylbenzoic acid/2-Chloro-5-Nitrobenzoic Acid](#), *J. Mol. Catal. A Chem.*, **409**: 59-68 (2005).
- [40] Yang L., Zhou Z., Xiao L., Wang X., [Chemical and Biological Regeneration of HDTMA-Modified Montmorillonite after Sorption with Phenol](#), *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 5057-5061 (2003).
- [41] Han R., Ding D., [Use of Rice Husk for the Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution in Column Mode](#), *Bioresour. Technol.*, **99**: 2938-2944 (2008).

- [42] Langmuir, I., [The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **40(9)**: 1361-1403 (1918).
- [43] Bulut E., Ozacar M., Sengil I.A., [Equilibrium and Kinetic Data and Process Design for Adsorption of Congo Red onto Bentonite](#), *J. Hazard. Mater.*, **154**: 613-622 (2008).
- [44] Ho Y.S., McKay G.A., [Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents](#), *Process Saf. Environ. Prot.*, **76(4)**: 332-340 (1998).
- [45] Kodama T., Harada Y., Ueda M., Shimizu K., Shuto K., Komarneni S., [Selective Exchange and Fixation of Strontium Ions with Ultrafine Na-4-mica](#), *Langmuir*, **17**: 4881-4886 (2001).
- [46] Kuo S., Lotse G., [Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Hematite and Gibbsite](#), *Soil Sci.*, **116**: 400-406 (1974).