

## بررسی سینتیک و هم‌دماهای تعادلی حذف آلاینده نفتی بنزن از محیط‌های آبی با استفاده از خاکستر مخروط کاج

جهانگیر عابدی کوپایی\* و زهرا ایروانی<sup>۱</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۱۱)

### چکیده

امروزه، آلودگی آب با مواد نفتی یکی از مشکلات زیست‌محیطی کشورهای نفت‌خیز از جمله ایران است. با توجه به اهمیت موضوع، تصفیه آلاینده نفتی بنزن به‌وسیله زیست‌جاذب‌ها در طی سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنزن یک ترکیب شیمیایی آلی با فرمول مولکولی  $C_6H_6$  است که جزئی از نفت خام و یکی از مهم‌ترین مواد پتروشیمی است. حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای بنزن در آب آشامیدنی  $10$  میکروگرم بر لیتر است. در سال‌های اخیر، مواد زائد کشاورزی به علت هزینه کم، سازگاری با محیط زیست، قابل دسترس بودن به‌طور طبیعی از میان انواع دیگر جاذب‌ها که برای درمان فاضلاب به کار گرفته می‌شوند ترجیح داده می‌شود. هدف از انجام این پژوهش، بررسی حذف بنزن توسط تکنیک ناپیوسته (پیمانه‌ای) و پیوسته (ستونی) و پارامترهای مؤثر بر آن است. در این پژوهش، خاکستر مخروط کاج برای حذف بنزن از محلول‌های آبی استفاده شد و قابلیت این ماده به‌عنوان جاذب با تغییرات غلظت اولیه بنزن، مقدار جاذب، زمان تماس، تغییر دما و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های هم‌دما جذب لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های جذب بنزن برازش داده شد. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره‌ای و تابع توانی برای توصیف داده‌های سینتیک جذب بنزن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد جذب بهینه بنزن در  $pH=7$  و جرم بهینه جاذب برابر  $100$  گرم در لیتر ( $1/10$  گرم در  $10$  میلی لیتر) بدست آمد. زمان تعادل  $10$  دقیقه و حداکثر ظرفیت جذب  $366$  میلی گرم بر گرم جاذب در غلظت بنزن  $2000$  میلی گرم بر لیتر به‌دست آمد. از بین مدل‌های هم‌دما جذب، مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌ها نشان داد. همچنین، در مطالعات سینتیک، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب بنزن داشت. برای تکمیل بررسی‌ها روی جاذب معرفی شده، آزمایش‌های ستونی با ورود پیوسته محلول بنزن به ستون جاذب، تا زمان رسیدن جاذب به حد اشباع انجام شد. آزمایش‌های ستونی با قطر  $3$  سانتی‌متر،  $3$  گرم جاذب، غلظت ورودی  $1000$  میلی‌گرم در لیتر و دبی  $100$  میلی‌لیتر بر ساعت با ورود پیوسته محلول بنزن، نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب ستون برای حذف بنزن، در برابر  $295$  میلی‌گرم بر گرم جاذب به‌دست می‌آید. با توجه به نتایج به‌دست آمده در این آزمایش، مشخص شد که خاکستر مخروط کاج قابلیت بالایی در حذف بنزن از محیط‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده های نفتی، بنزن، محیط آبی، خاکستر مخروط کاج

۱. گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات: پست الکترونیکی: [koupai@cc.iut.ac.ir](mailto:koupai@cc.iut.ac.ir)

## مقدمه

نفت خام یک ترکیب بسیار پیچیده و حاوی هزاران هیدروکربن با اندازه‌ها و ساختار گوناگون است. با ورود نفت خام به پالایشگاه و طی مراحل و عملیات مختلف، محصول‌های گوناگون و متفاوتی از جمله بنزن از آن تولید می‌شود (۳).

بنزن یکی از مهم‌ترین، رایج‌ترین و سمی‌ترین ترکیبات آلی نفتی و یک گاز بی‌رنگ با چگالی ۰/۸۷ گرم بر سانتی متر مکعب در ۲۰ درجه سانتی‌گراد است، نقطه جوش آن ۸۰/۱ درجه سانتی‌گراد و از پایداری زیادی برخوردار است (۱۸). نشت، دفن و انهدام محصول‌های حاوی بنزن و تخلیه فاضلاب صنعتی عامل انتشار بنزن به آب‌های زیرزمینی و خاک است. همچنین، از طریق برف و باران بنزن موجود در هوا که ناشی از سوخت خودروها، گاز خروجی از آگروز وسایل نقلیه، تبخیر بنزن در پمپ بنزین‌ها و سوختن نفت و گاز است، دوباره به زمین برگردد (۱۹).

این ماده شیمیایی موجب ناهنجاری کوروموزومی شده و جهش‌زا است. در حیوانات آزمایشگاهی تماس دراز مدت سبب آسیب‌های کبدی و کلیوی و تومورهای روده بزرگ و در نهایت سرطان می‌شود (۷) که در جدول ۱ به اثرات مضر آن بر بدن انسان اشاره شده است. استاندارد سازمان جهانی بهداشت، برای بنزن در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم در لیتر است.

انواع روش‌ها برای تصفیه آب آلوده به مواد نفتی وجود دارد که به دو دسته کلی فیزیکی - شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند. روش‌های فیلتراسیون، جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی و هوادهی (Air stripping) از جمله روش‌های متداول تصفیه آب‌های آلوده به مواد نفتی هستند که در گروه فیزیکی - شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند. تکنولوژی‌های جذب سطحی یکی از مؤثرترین روش‌های حذف مؤثر مواد آلی موجود در آب‌ها است (۱۶). در جذب سطحی آلاینده‌ها در سطح یک جاذب انباشته می‌شوند، در نتیجه غلظت آنها در حجم محلول کاهش می‌یابد. با استفاده از این عمل می‌توان بسیاری از فرایندهایی را که توسط سایر روش‌های جداسازی غیر ممکن

است، انجام داد. اهمیت این روش منجر به افزایش کاربرد آن در فرایندها و محیط زیست شده است. فرآیند جذب بازدهی زیادی دارد، مقرون به صرفه بوده و اجرای آن به آسانی امکان‌پذیر است. جاذب مورد استفاده را نیز می‌توان طی یک فرایند جذبی مناسبی دوباره احیاء کرد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است (۱۵).

در ادامه به شرح مختصری از پژوهش‌های عمده در این زمینه پرداخته شده است:

گائو و همکاران (۸) جذب سطحی فلزات سنگین سرب، روی، کادمیم، مس و نیکل را توسط جاذب لینگنین باقی‌مانده از صنایع کاغذسازی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این پژوهش نشان داد که پس از ۶۰ دقیقه تماس، حداکثر جذب عناصر اتفاق افتاد و پس از آن ثابت شد. بررسی نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر از برازش بهتری برخوردار است.

آشتوخی و همکاران (۲) حذف یون‌های سرب و مس را از محلول‌های آبی با استفاده از پوست انار به‌عنوان یک جاذب مورد مطالعه قرار دادند. در این پژوهش، آزمایش‌های جذب به‌عنوان تابعی از pH، زمان تماس، غلظت محلول و مقدار جاذب در نظر گرفته شدند. pH بهینه برای رسیدن به بیشترین جذب برای سرب و مس به ترتیب برابر ۵/۶ و ۵/۸ تعیین شد. داده‌های ایزوترم جذب با مدل‌های تمکین، فرنللیخ و لانگمویر برازش داده شدند. بررسی نتایج نشان داد که برای یون‌های سرب، مدل ایزوترم لانگمویر و برای یون‌های مس ایزوترم فرنللیخ از برازش بهتری برخوردار است.

لورتویتایاپونت و اسیریسایتیت (۱۲) به بررسی جذب فلز سرب توسط انواع مختلف استخوان گراز پرداختند. ظرفیت جذب فلز سرب توسط پودر استخوان، خاکستر استخوان و خاکستر استخوان فعال شده به ترتیب ۴۱۷، ۱۸۲۸ و ۶۹۰ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. ایزوترم جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شده که مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های خاکستر استخوان دارد.

هاشمی نژاد و همکاران (۹) به بررسی جذب ترکیبات نفتی

جدول ۱. اثرات مضر ترکیب بنزن بر بدن انسان (۹)

ترکیب	راه‌های ورود مواد نفتی به بدن انسان
بنزن	ورود از طریق خوردن و آشامیدن ورود از طریق تماس پوستی
حمله به سیستم عصبی، خواب آلودگی، سردرد و سرگیجه، کاهش تناسب حرکت بدن، تهوع	سرطان، کم‌خونی، سختی در تنفس، در سیستم دفاعی
	نابودی غده لنفاوی، آسیب به غدد لیتموس، آسیب به مغز استخوان

### مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مخروط کاج تهیه و بعد از شست‌وشو با آب مقطر در کوره دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی اصفهان در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تحت حرارت قرار گرفته تا به صورت خاکستر درآمده و رنگ سفید پیدا کند. خاکستر حاصله (APC) Ash pine cone نام‌گذاری شد.

### تعیین خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X ray-EDX)

میکروسکوپ الکترونی مدل AIS 2100، SEM-Serin با ولتاژ ۱۵-۳۰ KV برای مشخص کردن ترکیب عنصری جاذب‌ها و تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی آنها به کار برده شد. قابلیت‌های توصیفی این روش به‌طور کلی براساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعهٔ منحصر به فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy (SEM) "۲-۸-۵ XE")

تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) "}

در این پژوهش از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل XI30 Philips ساخت کشور هلند موجود در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده گردید.

(بنزین) توسط چهار جاذب، خاک اره، کربن فعال دانه‌های (GAC)، کربن فعال پودری (PAC) و پیت توسط تکنیک جذب ناپیوسته پرداختند. در این پژوهش تأثیر پارامترهایی همانند pH و غلظت اولیه مواد نفتی مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب مواد نفتی به‌دست آمده در  $T=10^{\circ}C$  و  $pH=8$  به مقدار  $84/03 \text{ mgCOD/gr}_{\text{adsorbent}}$  و  $129/09$ ،  $134/19$  و  $77$  به ترتیب برای خاک اره گردو، GAC، PAC و پیت به‌دست آمد. از طرفی با افزایش غلظت اولیه مواد نفتی از  $0/5$  تا  $2/5$  درصد حجمی بنزن در آب، شاهد افزایش ظرفیت جذب به میزان حداکثر  $74/51\%$  بوده، همچنین داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده در این پژوهش با سه مدل خطی، فرندلیخ و لانگمویر برآزش داده شدند و ضریب همبستگی به‌دست آمده حکایت از مناسب بودن مدل فرندلیخ می‌کند.

در زمینه آلودگی منابع آب به ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک، پژوهش‌های وسیعی توسط پژوهشگران و متخصصین از جمله پرداختی (۱۴) در آب‌های سواحل جنوبی دریای خزر و عسگرزاده در دشت شازند اراک (۱) صورت گرفته که نشان می‌دهد که منابع آب ایران به‌طور جدی در معرض آلودگی آلاینده‌های نفتی قرار دارند.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی حذف بنزن توسط تکنیک پیمانه‌ای و پیوسته و پارامترهای مؤثر بر آن شامل pH، مدت زمان تماس، غلظت اولیه بنزن، دما و مقدار جاذب است. همچنین، بهترین مدل‌های هم‌دما جذب و مدل‌های سینتیک برای توصیف داده‌های سینتیک جذب بنزن تعیین می‌شود.

۵۰۰، ۱۵۰۰، ۳۵۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

### اثر دما بر فرایند جذب

با در نظر گرفتن سایر شرایط، کارایی حذف برای دماهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ مورد بررسی قرار گرفت. دما توسط دستگاه شیکر انکوباتور در دمای مطلوب تنظیم گردید.

گفتنی است که جذب آلاینده آلی بنزن در محیط آب دو بار تقطیر/اتانول (۲۰:۸۰) انجام می‌شود. آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسوس) انجام شد. برای جداکردن فاز جامد از محلول شفاف، از کاغذ صافی استفاده شد و غلظت بنزن با استفاده از دستگاه Gas chromatography (GC) تعیین شد. تمام آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار و اعداد حاصله نتیجه میانگین‌گیری هستند.

نتایج حاصل از تأثیر تغییر پارامترهای مختلف بر کارایی حذف بنزن توسط خاکستر مخروط کاج در نمودارهای مندرج در شکل‌های ۲ تا ۶ آورده شده است. برای تعیین میزان تأثیر فرایند و محاسبه کارایی فرایند در هر مرحله از آزمایش‌ها از رابطه ۱ استفاده شد که در این رابطه C و C<sub>0</sub> به ترتیب نشان‌دهنده غلظت‌ها در نمونه شاهد و غلظت بنزن بعد از اضافه‌کردن جاذب در هر مرحله است.

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C: غلظت آلاینده در نمونه شاهد (mg/lit)

C<sub>0</sub>: غلظت آلاینده بعد از اضافه‌کردن جاذب (mg/lit)

E: راندمان حذف بر حسب درصد

### آزمایش‌های ایزوترم جذب

جذب تعادلی به‌طور معمول به‌وسیله معادله هم‌دمای تشکیل شده از تعدادی پارامتر که مقادیرشان خواص سطح و تمایل جاذب را بیان می‌کنند، توصیف می‌شوند. رابطه تعادلی بین جاذب و جذب‌شونده، به‌وسیله هم‌دمای جذب که نشان‌دهنده نسبت بین میزان ماده

### تعیین توزیع اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج

برای تعیین اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج، از دستگاه جت میل (Jet mill) استفاده شد.

### آزمایش‌های جذب ناپیوسته

بعد از آماده‌سازی بستر، مطالعات جذب در چند بخش تأثیر pH، زمان تماس، دما، میزان جاذب و تأثیر غلظت‌های مختلف بنزن بر فرایند حذف در سیستم بسته مورد بررسی قرار گرفت. قابل به ذکر است که برای اندازه‌گیری هر پارامتر نمونه شاهد بدون حضور جاذب جهت اطمینان از عدم جذب بنزن روی دیواره ظرف در نظر گرفته شد.

### تعیین pH بهینه جذب بنزن

با استفاده از محلول بنزن تهیه شده (۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از این محلول را در هر ظرف شیشه‌ای ریخته و به هر کدام ۰/۱ گرم جاذب اضافه شد. pH آنها با استفاده از NaOH و HCl به ترتیب بر روی ۲-۱، ۴-۳، ۶-۵، ۷، ۹-۸ و ۱۱-۱۲ تنظیم شد.

### تعیین زمان تعادل فرایند جذب

برای تعیین زمان تعادل بهینه، ۱۰ میلی‌لیتر از غلظت ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را برداشته و ۰/۱ گرم جاذب اضافه شد و بر روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد و برای هر یک از زمان‌های ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۸۰، ۳۰۰، ۴۸۰ و ۷۲۰ و ۱۴۴۰ دقیقه آزمایش انجام شد.

### تعیین میزان بهینه جاذب

با یکسان قراردادن شرایط قبل پس از تعیین pH و زمان بهینه، به هر یک از نمونه‌ها به ترتیب ۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ گرم جاذب اضافه شد.

### تأثیر جاذب بر غلظت‌های مختلف بنزن

با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، غلظت‌های مختلف ۰، ۵۰،

نامیده می‌شود، استفاده شد که به صورت زیر عنوان می‌شود (۱۱):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

$q_t$ : مقدار جذب‌شونده در فاز جامد در زمان  $t$  (mg/g).

$q_e$ : مقدار جذب‌شونده در فاز جامد در زمان تعادل (mg/g).

$k$ : ثابت سرعت شبه مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ).

**معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم**  
{ Pseudo-Second order kinetic model } (XE ۱-۹-۲)

معادله شبه مرتبه دوم " " {

معادله شبه مرتبه دوم به صورت زیر است (۱۰):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

**معادله پخشیدگی درون ذره‌ای**  
{ Overall diffusion coefficient } (XE ۱-۹-۳) - معادله

پخشیدگی درون ذره‌ای " " {

برای جذب‌های متخلخل پخشیدگی مولکول‌های جذب‌شونده یا یون‌ها در خلل و فرج‌ها منجر به بیان مدل سینتیکی پخشیدگی درون‌ذره‌ای شد. همچنین، این مدل پخشیدگی جامد همگن نیز نامیده می‌شود که برای توصیف انتقال جرم در کره همگن و بی‌شکل به کار می‌رود. شکل کلی این معادله به صورت زیر است (۵):

$$\left( \frac{q_t}{q_e} \right) = \left( \frac{4}{\pi^{1/2}} \right) R_D t^{1/2} - C \quad (6)$$

که در آن  $q_t$  و  $q_e$  مقدار ماده جذب‌شونده در زمان  $t$  و در حالت تعادل،  $R_D$  ضریب پخشیدگی کل و  $C$  ثابت مدل است. در نهایت داریم:

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (7)$$

$k_i$ : ضریب سرعت ( $\text{mg/g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ )

$I$ : عرض از مبدأ

معادله تابع توانی (Power function model) { (XE ۱-۹-۴) - معادله

معادله تابع توانی " " {

این معادله از خانواده معادلات توانی (Power family) و به

جذب‌شونده و مقدار باقی‌مانده تعادلی در محلول و یا غلظت تعادلی اولیه در محصول است، بیان می‌شود. به‌منظور تعیین مدل ایزوترم جذب در این مطالعه از دو مدل فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. مدل لانگمویر به صورت معادله ۲ قابل بیان است. فرض این نظریه این است که هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب‌شده وجود ندارد و ماده جامد نیز سطحی یکنواخت دارد. همچنین، مولکول‌ها در مکان‌های خود ثابت هستند و تنها یک لایه از مولکول‌ها در جذب شرکت می‌کنند.

$$S_e = \frac{S_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

که در آن  $S_e$  بر حسب (mg/g) ظرفیت جذب جاذب در غلظت تعادلی،  $C_e$  بر حسب (mg/L) غلظت تعادلی محلول،  $S_m$  بیشترین مقدار ظرفیت جذب و  $K_L$  (L/mg) ضریب لانگمویر است (۶).

مدل فروندلیچ به صورت معادله ۳ قابل بیان است:

$$S_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

و  $K_F$  و  $n$  به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب است و ثابت مدل هستند (۴).

**سینتیک جذب سطحی** { (XE ۱-۹-۱) - سینتیک جذب سطحی " " {

سینتیک جذب بیانگر سرعت جذب توسط جذب‌کننده و زمان رسیدن واکنش به تعادل است که در شناخت فرآیند جذب و کارایی جاذب نقش اساسی دارد. پیش‌بینی سرعت سیستم ناپیوسته برای طراحی سیستم‌های جذب لازم است. معمول‌ترین راه پیش‌بینی فرآیند سینتیک جذب، یافت بهترین معادله برازش شده سینتیک است.

**معادله سینتیکی شبه مرتبه اول**

Pseudo-First order kinetic model (معادله لاگارجرن)

{ (XE ۱-۹-۱) - معادله سینتیکی شبه مرتبه اول (معادله

لاگارجرن) " " {

برای تعیین معادلات سینتیک بر اساس ظرفیت جذب جامد از غلظت محلول، معادله سرعت مرتبه اول لاگارجرن که شبه مرتبه اول

صورت زیر است (۱۰).

$$q_t = a \cdot t^b \quad (۸)$$

$q_t$ : مقدار جذب شونده در فار جامد در زمان  $t$  (mg/g).

$a$  و  $b$ : ثابت معادله

دارای خلل و فرج است.

### تعیین توزیع اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج

با توجه به شکل ۲، منحنی دانه بندی از توزیع نرمالی برخوردار بوده و قطر ذرات با استفاده از دستگاه تعیین کننده اندازه ذرات (Malvern Zetasizer 3000, UK) کمتر از ۲۰۰ نانومتر است.

### نتایج حذف بنزن

#### نتایج مربوط به آزمایش‌های ناپیوسته (batch)

#### تأثیر زمان تماس بر حذف بنزن

تأثیر زمان تماس بر حذف بنزن در شکل ۳ نشان داده شده است. حذف بنزن پس از ۱۰ دقیقه به مقدار ثابتی رسیده و بعد از آن تغییر چشمگیری در میزان حذف اتفاق نمی‌افتد. این نتایج نشان می‌دهد حداکثر حذف بنزن در ۱۰ دقیقه اول حدود ۷۸ درصد بوده و سینتیک واکنش جذبی توسط آن بسیار سریع بوده است. زمان تعادل سریع، نشان می‌دهد که مکان‌های جذبی به‌خوبی در معرض بنزن قرار گرفته‌اند. در ادامه زمان بهینه، برای مراحل بعدی برای خاکستر ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

مرادی (۱۳) به‌منظور حذف فلزات سنگین سرب و مس از محلول‌های آبی از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به‌عنوان جاذب استفاده کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که پس از ۱۰ دقیقه تماس، حداکثر جذب عناصر اتفاق افتاد و پس از آن ثابت شد.

#### تأثیر غلظت‌های اولیه بنزن بر جذب

غلظت اولیه محلول، عامل تأثیرگذاری در راندمان حذف توسط جاذب است. مکانسیم جذب در غلظت‌های پایین و بالا تا حدودی با هم متفاوت است. در غلظت‌های کم سایت‌های خاصی مسئولیت جذب را به عهده دارند که در غلظت‌های زیاد این سایت‌ها اشباع می‌شوند. همانگونه که شکل ۴ نشان می‌دهد، راندمان حذف بنزن با افزایش غلظت اولیه محلول کاهش

### آزمایش‌های جذب پیوسته

برای انجام آزمایش از ستون‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲ و ۳ سانتی‌متر و طول ۲۰ سانتی‌متر استفاده شد. ستون‌ها با ۳ گرم از جاذب پر شد. برای جلوگیری از خروج جاذب از ستون، انتهای ستون توسط توری پارچه‌ای پوشانده شد. برای ورود یکنواخت آب به داخل ستون و عدم خروج جاذب از انتهای ستون از پرل شیشه‌ای در ابتدا و انتها استفاده شد. برای مطمئن شدن از عدم جذب بنزن توسط شن، آزمایشی صورت گرفت که در ستون، فقط از شن استفاده شده بود. آزمایش‌ها برای جاذب خاکستر مخروط کاج بر اساس ماکزیمم دبی عبوری از جاذب انجام شد. نمونه‌ها از انتهای ستون در فاصله زمانی مشخص برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت. لازم به ذکر است که در تمامی آزمایش‌ها از محلولی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### خصوصیات ذرات تولیدی

#### آنالیز ترکیب شیمیایی براساس تفکیک انرژی (EDX)

نتایج آنالیز عنصری EDX خاکستر گل کاج در جدول ۲ آمده است. خاکستر مخروط کاج عمدتاً از اکسین، سیلیسیم و کلسیم تشکیل شده است و مقادیر ناچیزی از سدیم، منیزیم، آلومینیم، فسفر، گوگرد، پتاسیم، آهن در آن وجود دارد.

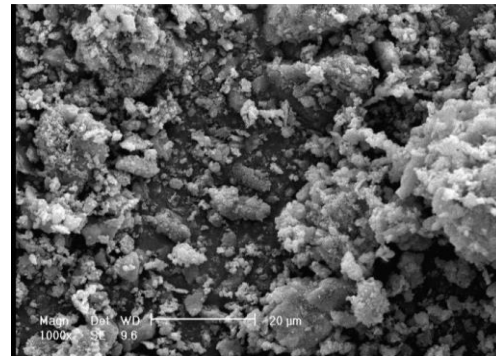
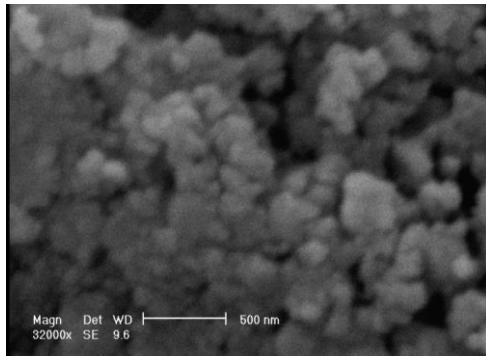
#### تصویربرداری و آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی

#### (SEM)

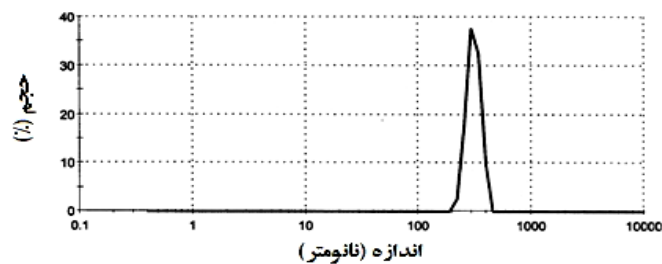
مورفولوژی خاکستر مخروط کاج در شکل ۱ در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود بیشتر حالت توده‌ای و شبه‌اسفنجی دارد و به میزان قابل توجهی

جدول ۲. نتایج آنالیز عنصری EDX خاکستر مخروط کاج

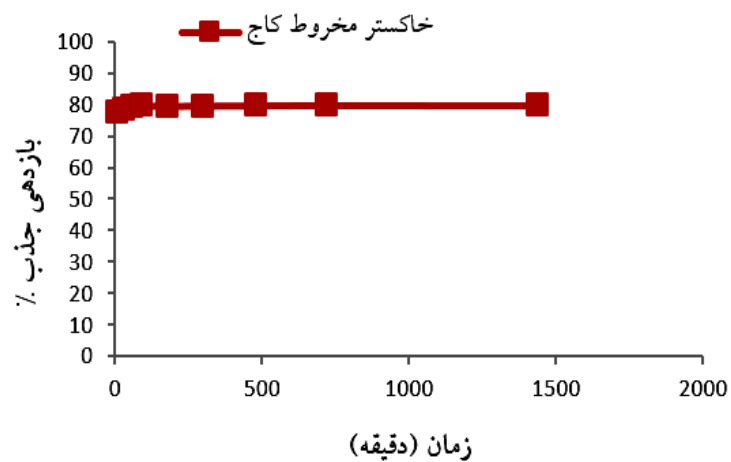
عنصر	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
خاکستر مخروط کاج	۴۷/۳۱	۰/۷۷	۲/۶۵	۲/۹۲	۱۷/۷	۱/۰۳	۴/۶۴	۷	۲۳/۸۹	۲/۰۸



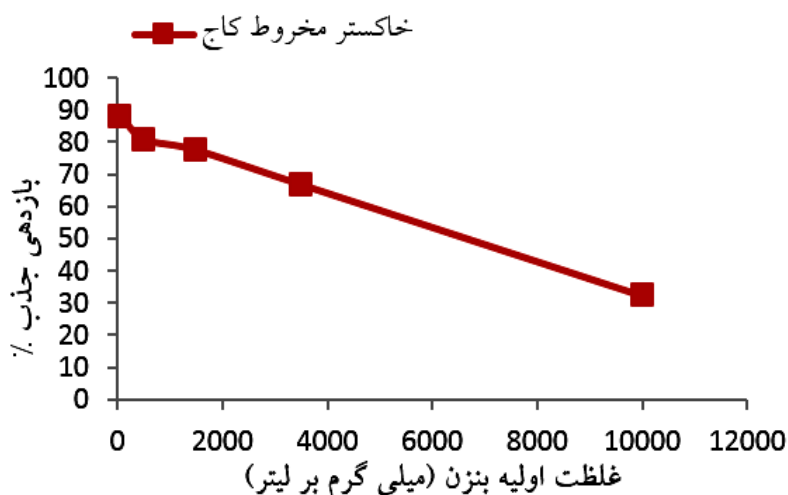
شکل ۱. تصاویر SEM خاکستر مخروط کاج در بزرگنمایی‌های مختلف



شکل ۲. توزیع اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج



شکل ۳. بررسی تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف بنزن



شکل ۴. بررسی تأثیر تغییرات غلظت بنزن بر کارایی حذف

همچنین، نتایج نشان می‌دهد افزایش میزان جاذب، یکی از پارامترهای مؤثر در افزایش راندمان جذب است زیرا با افزایش میزان جاذب، سطح موجود و مکان‌ها برای جاذب تبدلی که در اختیار ماده جذب‌شونده است افزایش می‌یابد.

#### تأثیر pH بر حذف بنزن

همانگونه که شکل ۷ نشان می‌دهد با افزایش میزان pH از ۱ تا ۷، راندمان جذب، از ۲۴/۵ تا ۵۷/۵ درصد افزایش یافته است. در pH های پایین، غلظت  $H^+$  در محلول زیاد است و یون هیدروژن در سطح جاذب جذب شده و از تعداد مکان‌های جذب موجود بر روی سطح جاذب کاسته و ظرفیت جذب برای بنزن کاهش می‌یابد. با افزایش میزان pH از ۷ تا ۱۲، راندمان جذب، از ۵۷/۵ به ۳۰/۴۵ درصد کاهش یافته است. در pH های بالا رقابت بین  $OH^-$  و بنزن برای قرار گرفتن در محل‌های جذب موجود روی سطح جاذب‌ها می‌تواند از دلایل قابل توجه برای بیان کاهش درصد حذف بنزن باشد. تاتی کوستودس و همکاران (۱۷) نشان دادند که جذب یون‌های سرب و کادمیم توسط خاک اره کاج با افزایش pH افزایش یافته و در pH برابر با ۵/۵ به حداکثر میزان خود می‌رسد و بعد از آن میزان جذب با افزایش pH کاهش می‌یابد (۱۷). که با نتایج پژوهش‌های مرادی مطابقت دارد (۱۳).

می‌یابد. در غلظت‌های اولیه کم بنزن، نسبت بنزن به تعداد مکان‌های جذب موجود کوچک است. بنابراین، جذب مستقل از غلظت اولیه است، اما با افزایش غلظت بنزن، وضعیت تغییر می‌کند و رقابت برای مکان‌های جذب شدت می‌یابد. در نتیجه درصد جذب به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد، اما مقدار جذب در واحد جرم جاذب افزایش پیدا می‌کند.

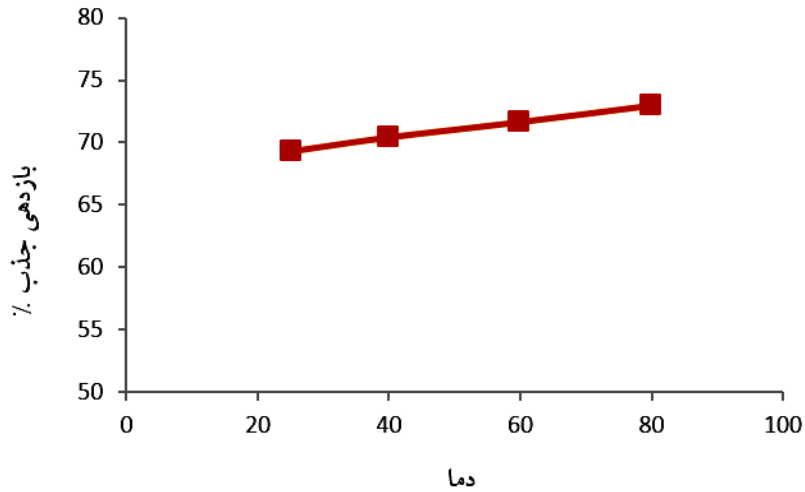
#### تأثیر دما بر حذف بنزن

شکل ۵ تغییرات راندمان جذب بنزن با افزایش دما از ۲۵ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای جاذب‌های خاکستر مخروط کاج نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش میزان دما از ۲۵ به ۸۰ درجه سانتی‌گراد راندمان جذب تقریباً ثابت و برابر ۷۰ درصد است.

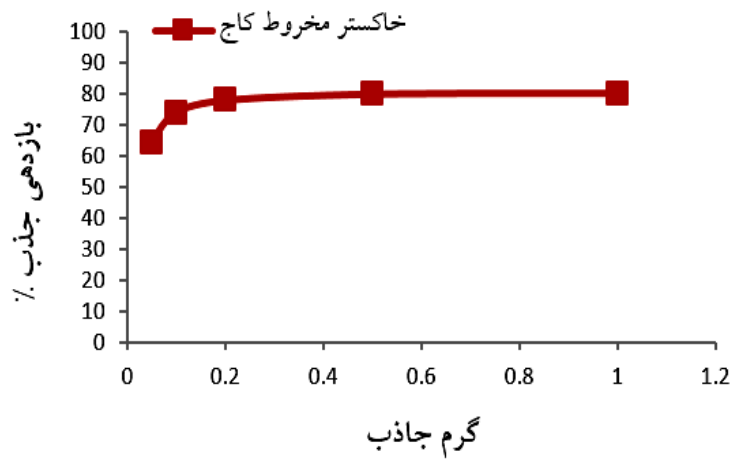
#### تأثیر میزان جاذب بر حذف بنزن

در شکل ۶ با افزایش میزان جاذب، از ۰/۰۵ به ۱ گرم غلظت بنزن خروجی برای خاکستر مخروط کاج، راندمان جذب از ۶۵ به ۸۶/۵ درصد افزایش یافت. البته باید توجه داشت که تا جرم ۰/۱ گرم روند تغییرات سریع و بعد از آن کند است. افزایش ناچیز راندمان جذب پس از جرم ۰/۱ گرم جاذب شاید به دلیل رسیدن به ظرفیت تعادلی جذب در مقادیر بیشتر است.

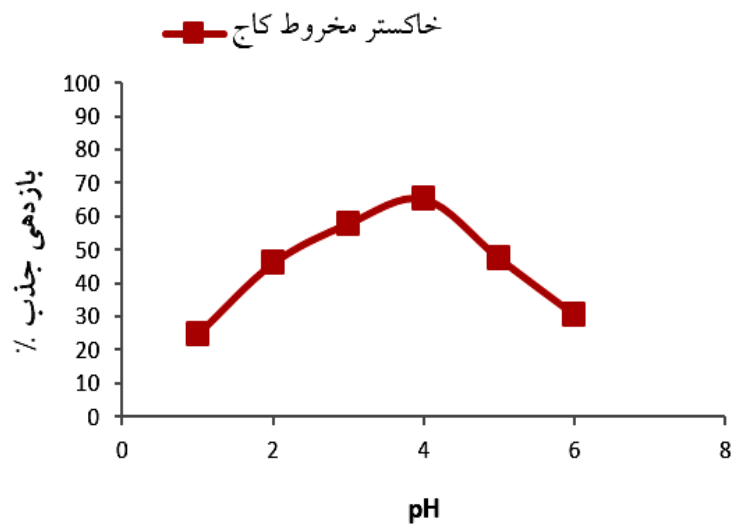




شکل ۵. بررسی تأثیر تغییرات دما بر کارایی حذف بنزن



شکل ۶. بررسی تأثیر میزان تغییرات جاذب بر کارایی حذف بنزن



شکل ۷. بررسی تأثیر تغییرات PH بر کارایی حذف بنزن

## ایزوترم جذب

ایزوترم جذب معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به‌عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب به کار می‌روند. در این پژوهش داده‌های به‌دست‌آمده از جذب بنزن توسط خاکستر به معادلات فرندلیخ و لانگمویر برازش داده شد (شکل‌های ۸ و ۹). ثابت تخمین زده شده برای هر مدل و فاکتور آماری  $R^2$  (جدول ۳) نشان داد که هر دو مدل به‌طور کلی قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب بنزن هستند. مقایسه مقادیر  $R^2$  در بین دو مدل نشان می‌دهد که مدل لانگمویر، در برآورد مقادیر جذب بنزن برای جاذب خاکستر مخروط کاج از عملکرد بهتری برخوردار است. پارامتری که در مدل لانگمویر به کار گرفته شده  $S_m$  است که نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. لازم به ذکر است که  $S_m$  تخمین زده شده بوسیله مدل توسط خاکستر ۳۶۶ می‌باشد که با نتایج حاصل از آزمایشگاه تطابق نزدیکی دارد.

لورتوتی‌تایپونت و اسپیرسایتیت (۱۲) به بررسی جذب فلز سرب توسط انواع مختلف استخوان گراز پرداختند. ظرفیت جذب فلز سرب توسط پودر استخوان، خاکستر استخوان و خاکستر استخوان فعال‌شده به ترتیب ۴۱۷، ۱۸۲۸ و ۶۹۰ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. ایزوترم جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شده که مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های خاکستر استخوان دارد.

## آزمایش‌های سینتیک جذب

سرعت جذب یکی از خصوصیات مهم برای تعیین کارایی یک جاذب به حساب می‌آید. جذب آلاینده روی سطح جاذب اغلب از طریق مراحل زیر صورت می‌گیرد: (۱) انتقال جذب شونده از توده محلول به سطح خارجی جاذب، (۲) عبور از طریق غشاء مایع (Liquid film) وصل‌شده به سطح جاذب و (۳) اثرات متقابل با اتم‌های سطحی جاذب که منجر به جذب

شیمیایی (تعامل قوی جاذب- جذب شونده معادل با تشکیل پیوند کووالانسی) یا جذب ضعیف (تعامل ضعیف جاذب جذب‌شونده معادل با مشابه نیروهای واندروالس) می‌شود. در مورد جاذب‌های متخلخل، جذب‌شونده پس از عبور از طریق غشاء مایع متصل به سطح خارجی جاذب، به آهستگی به داخل خلل و فرج پخشیده شده و جذب می‌شود. هر کدام از مراحل بالا که کندتر باشد سرعت کلی فرایند سینتیک جذب را تعیین می‌کند. اگر مرحله (۱) کندترین باشد، جذب فرایندی فیزیکی است و در صورتی که مرحله (۲) کندترین مرحله باشد، فرایند فیزیکی پخشیدگی از طریق غشاء مایع سرنوشت فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تنها زمانی که مرحله (۳) کندترین مرحله است، جذب از طریق فرایند شیمیایی کنترل می‌شود.

در شکل‌های ۱۰ تا ۱۳ اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب بنزن بوسیله خاکستر مخروط کاج به همراه مدل‌های برازش یافته بر آنها ارائه گردیده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، منحنی سینتیک جذب برای جاذب در دو مرحله مشخص تشکیل شده است: مرحله اول که در آن جذب توسط جاذب سریع بوده و به دنبال آن مرحله دوم، که جذب تدریجی بوده و با نزدیک شدن واکنش به حالت تعادل، سرعت جذب به آهستگی کاهش می‌یابد. مرحله اول احتمالاً مربوط به جذب بنزن بر روی سطوح خارجی جاذب می‌باشد که به صورت سریع اتفاق می‌افتد. در ابتدا هم مکان‌های جذب خالی و هم غلظت بنزن موجود در محلول زیاد است ولی هرچه واکنش به تعادل نزدیک می‌شود، مکان‌های جذب تقریباً اشغال می‌شوند. بنابراین، به دلیل غلظت زیاد مواد اولیه واکنش جذب در ابتدا سریع است و هر چه به تعادل نزدیک می‌شویم سرعت جذب کندتر می‌شود. مرحله کند ثانویه احتمالاً مربوط به بخشیدگی بنزن به فضاهای بین لایه‌ای جاذب‌ها و یا جذب روی مکان‌های با انرژی کم است.

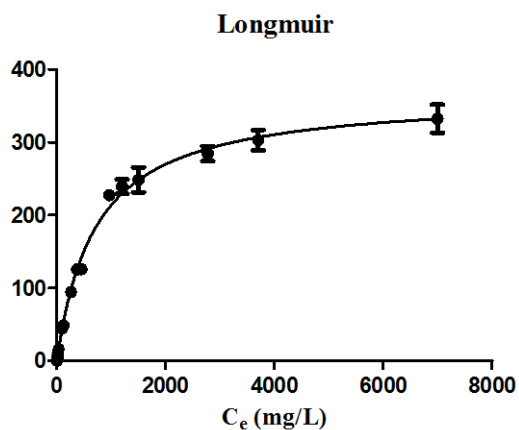
جدول ۴ نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب بنزن را نشان می‌دهد. مدل شبه مرتبه دوم با  $R^2$  بزرگتر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. نتایج حاصل از مدل شبه مرتبه

جدول ۳. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای مدل‌های هم‌دماهای جذب

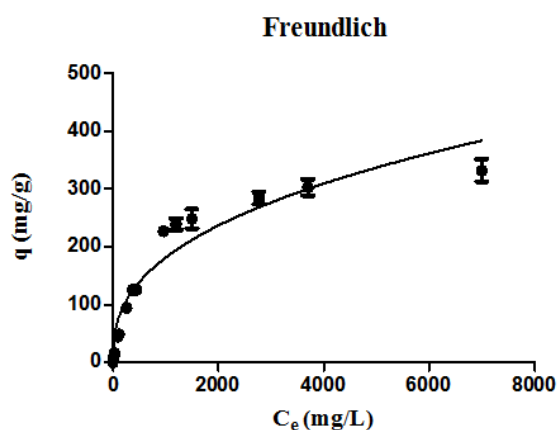
پارامتر	خاکستر مخروط کاج
Freundlich	
$K_f$	$12/6 \pm 2/38$
$n$	$2/59 \pm 0/16$
$R^2$	$0/92$
Langmuir	
$K_L$	$0/001 \pm 0$
$S_m$	$366 \pm 8/12$
$R^2$	$0/985$

جدول ۴. ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای مدل‌های سینتیک جذب

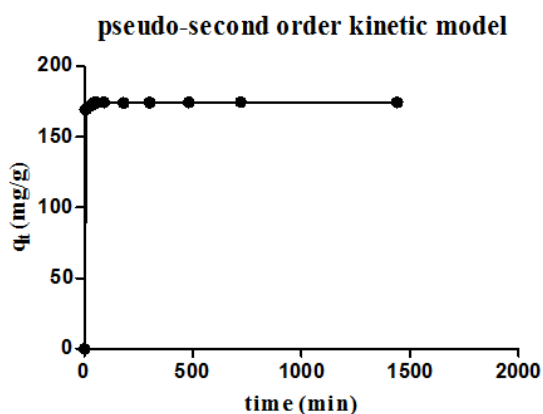
خاکستر مخروط کاج	
Pseudo-first order kinetic model	
$q_e(\text{mg/g})$	$173/6 \pm 0/53$
$k_1(\text{min}^{-1})$	$0/749 \pm 0/0899$
$R^2$	$0/9959$
Pseudo-second order kinetic model	
$q_e(\text{mg/g})$	$174/3 \pm 0/567$
$k_2(\text{min}^{-1})$	$0/03365 \pm 0/010$
$R^2$	$0/9965$
Overall diffusion	
$K_i(\text{mg/g}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	$1/503 \pm 0/66$
$I$	$141/8 \pm 10/75$
$R^2$	$0/1208$
Power function	
$a$	$162/2 \pm 1/34$
$b$	$0/005225 \pm 0/0016$
$R^2$	$0/9963$



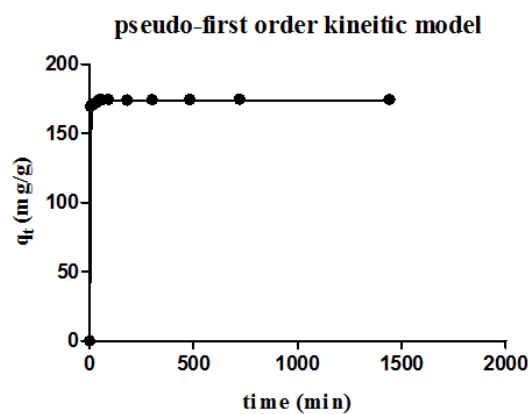
شکل ۹. مقایسه هم‌دماهای جذب بنزن بوسیله APC برآزش یافته با مدل لانگمویر



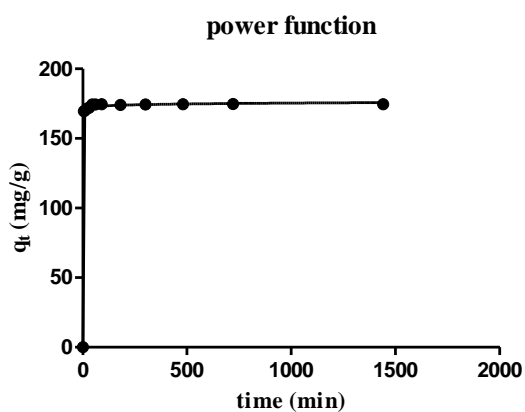
شکل ۸. مقایسه هم‌دماهای جذب بنزن بوسیله APC برآزش یافته با مدل فرندلیخ



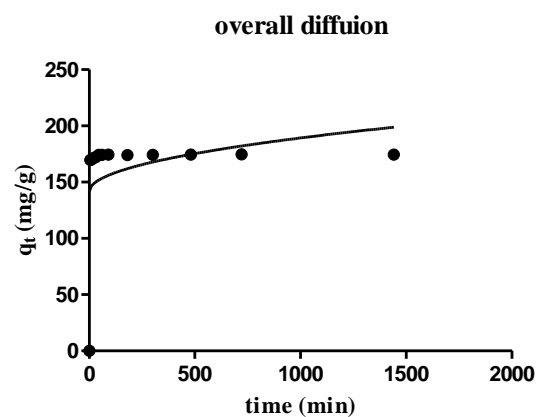
شکل ۱۱. مدل سینتیک درجه دو برآزش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



شکل ۱۰. مدل سینتیک درجه یک برآزش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



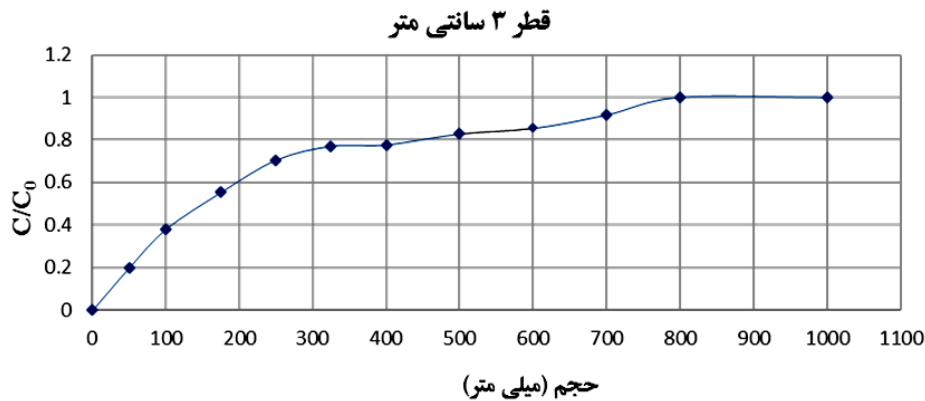
شکل ۱۳. مدل سینتیک تابع توانی برآزش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



شکل ۱۲. مدل سینتیک پخشیدگی درون ذره‌ای برآزش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC

جدول ۵. ظرفیت جذب جاذب‌ها در آزمایش به روش پیوسته و ناپیوسته

نوع جاذب	خاکستر مخروط کاج
( $S_m$ ) در شرایط پیوسته (mg/g)	۲۹۴/۹
( $S_m$ ) در شرایط ناپیوسته (mg/g)	۳۶۶
درصد کاهش ظرفیت جذب در ستون نسبت به شرایط ناپیوسته	۱۹/۴۲



شکل ۱۴. منحنی رخنه بنزن عبوری از ستون‌های خاکستر با غلظت ورودی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و قطر ۳ cm

بنابراین، در ادامه قطر ستون را افزایش داده و برای هر دو جاذب در قطر ۳ سانتی متر با دبی یکسان (۱۰۰ mL/h) آزمایش انجام شد (شکل ۱۴). به‌منظور مقایسه نتایج آزمایش پیوسته با آزمایش ناپیوسته انجام شده در این پژوهش، ابتدا میزان غلظت مواد آلاینده در فاز جامد ( $S_m$ ) برای ستون محاسبه گردید (تقسیم جرم آلاینده جذب شده توسط جاذب‌ها بر جرم جاذب مورد استفاده در ستون (mg/gr absorbent)) و با مقادیر غلظت مواد آلاینده در فاز جامد ( $S_m$ ) در آزمایش‌های ناپیوسته مقایسه گردید. مقایسه مقادیر جدول ۵ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب‌ها در ستون نسبت به آزمایش ناپیوسته کمتر است و جاذب از تمامی ظرفیت خود برای جذب بنزن در ستون استفاده نکرده‌است. علت این امر را می‌توان تفاوت شرایط انجام آزمایش دانست چرا که در شرایط ناپیوسته جاذب‌ها در محلول معلق بوده و تمامی سطوح مؤثر آن در معرض تماس با آب آلوده دانست در صورتی که در ستون جاذب‌ها معلق نبوده و این کاهش ظرفیت جذب می‌تواند به دلیل عدم تماس تمامی سطوح جاذب‌ها با آب آلوده به بنزن باشد.

اول برای جاذب به خوبی عمل کرده اما به‌عنوان بهترین مدل شناخته نمی‌شود. مدل تابع توانی، در توصیف داده‌های جذب بنزن بوسیله خاکستر کارایی کمتری دارد. معادلات رگرسیونی به‌دست آمده در مدل انتشار درون‌ذره‌ای جاذب مورد مطالعه، دارای عرض مبدأ غیر صفر بودند. این نتایج نشان می‌دهد که فرایندهای کند پخشیدگی احتمالاً در جذب بنزن بوسیله خاکستر نقش نداشته است. به‌طور کلی از لحاظ رتبه‌بندی مدل شبه مرتبه دوم، شبه مرتبه اول، توانی و درون ذره‌ای در رتبه اول تا چهارم در جذب سینتیک بنزن توسط خاکستر قرار دارد.

#### نتایج مربوط به آزمایش‌های پیوسته

در آزمایش ستونی محلول بنزن به صورت پیوسته با دبی ثابت، وارد ستون حاوی جاذب خاکستر مخروط کاج (APC) گردید. ابتدا با قطر ۲ سانتی متر برای هر دو جاذب تست زده شد ولی جاذب خاکستر بسیار کند آلاینده را از خود عبور داد ( $Q \approx 0$ ).

## نتیجه گیری

روی جاذب معرفی شده، آزمایش‌های ستونی در دو مرحله برای بررسی عملکرد جاذب، تا زمان رسیدن جاذب به حد اشباع انجام شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه بنزن از بازدهی حذف کاسته شده و با افزایش زمان و دما و غلظت ماده جاذب، بازدهی حذف بیشتر می‌شود و بیشترین کارایی حذف در  $\text{pH}=7$  به دست آمد. جاذب دارای قابلیت بالایی در حذف بنزن از محیط آبی بوده است. نتایج به دست آمده از آزمایش‌های جذب در فرایند ناپیوسته و ضریب همبستگی حکایت از مناسب بودن مدل لانگمویر برای خاکستر است و ماکزیم ظرفیت در جذب در شرایط ناپیوسته به دست آمد که این مقادیر در ستون کمتر است و نشان می‌دهد که جاذب از تمامی ظرفیت خود برای جذب بنزن در ستون استفاده نکرده است.

به دلیل ارزان و در دسترس بودن زیست مواد و عدم نیاز به واردات آن، زیست موادها گزینه بسیار مناسبی به عنوان جاذب برای حذف آلاینده های نفتی است. در این پژوهش از جاذب گیاهی برای حذف بنزن در آب استفاده شد و مخروط کاج که به وفور در ایران دیده می‌شود و تاکنون پژوهشی در زمینه پاسخگویی آن به جذب بنزن صورت نگرفته، به عنوان جاذبی گیاهی برای حذف بنزن از محیط آبی بررسی شد. قابلیت خاکستر مخروط کاج به عنوان جاذب با تغییرات غلظت اولیه بنزن، میزان جاذب، زمان تماس و  $\text{pH}$  محلول آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. از روش های EDX، Intensity، Size Distribution Report by Intensity، برای مشخصه یابی جاذبها استفاده شد. برای تکمیل مطالعات

## منابع مورد استفاده

1. Asgarzadeh Targhabeh, H., A. A. Bazarafshan and H. Haji Pourfard. 2012. Survey of oil pollutants in the underground waters of Arak Refinery area. *Journal of Environmental Science* 32: 47-56.
2. Ashtoukhy, E., N. Amin and O. Abdelwahab. 2008. Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peat as a new adsorbent. *Desalination* 223: 162-174.
3. ATSDR. 1999. Total Petroleum Hydrocarbons, Appendix A, Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology.
4. Barka, N., A. Assabbane, A. Nounahd, L. Laanabc and Y. Aitichou. 2010. Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent. *Desalination* 235: 264-275.
5. Cooney, D. O. 1999. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishes, Boca Raton.
6. Do, D. D., E. A. Ustinov and H. D. Do. 2008. Porous texture characterization from gas-solid adsorption. PP. 239-271. In: Bottani, E. J. and J. M. D. Tascon (Eds.), Adsorption by Carbons, Elsevier Science.
7. Esmaili, A. 1381. Pollutants, health and standards in the environment. Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
8. Guo, X., S. Zhang and X. Q. Shan. 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Material* 151: 134-142.
9. Hasheminejad, H. 2017. Laboratory investigation and modeling of underground water treatment contaminated with petroleum substances with the help of GAC, PAC, peat adsorbents and natural cellulosic materials (sawdust). PhD thesis in Civil-Water Engineering. Shiraz University, Shiraz, Iran (In Farsi).
10. Ho, Y. S. and G. Mckay. 2002. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat. *Adsorption Science Technology* 20 (8): 797-815.
11. Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenanmen adsorption gel ster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Hand lingar.
12. Lurtwitayapont, S. and T. Srisatit. 2010. Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. *Environment Asia* 3 (1):32-38.
13. Moradi, M. 2018. Experimental study of the separation of heavy metal ions from aqueous solutions by magnetic nanoparticles coated with iron oxide or polyvinyl alcohol. Master's Thesis, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran (In Farsi).
14. Pardakhti, A. 2018. Investigating the amount of TPTI and BTEX pollutants in the waters of the southern shores of the Caspian Sea. In: 3<sup>rd</sup> Tehran Environmental Engineering Conference and Exhibition, Tehran, Iran (In Farsi).
15. Sharma, Y. C., V. Srivastava, V. K. Singh, S. N. Kaul and C. H. Weng. 2009. Nano-adsorbents for the removal of

- metallic pollutants from water and wastewater. *Environmental Technology* 6 (30): 583-609.
16. Sullivan, E. J., R. S. Bow Man, L. Katz and K. Kinney. 2005. Water treatment technology for oil and gas produced water. *Water* 330.
  17. Taty-Costodes, V. C., H. Fauduet, C. Porte and A. Delacroix. 2003. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of pinus sylvestris. *Journal of Hazardous Material* 105: 121-142.
  18. WHO, 1996. Benzene in Drinking Water, background document for development of WHO guidelines for drinking water quality. 2<sup>nd</sup> Vol. 2, health criteria and other supporting information, Geneva.
  19. [www.en.wikipedia.org/wiki/Benzene](http://www.en.wikipedia.org/wiki/Benzene)

## Kinetics and Isotherm Investigation of Benzene Removal from Aqueous Solution Using Ash Pine Cone

J. Abedi Koupai\* and Z. Iravani<sup>1</sup>

(Received: April 8-2016 ; Accepted: August 2-2017)

### Abstract

Water pollution with petroleum products is one of the serious environmental problems in Iran. According to the importance of this issue, refining benzene by bio-adsorbent has attracted much attention in recent years. The maximum permissible limit assigned by World Health Organization (WHO) for benzene in drinking water is 0.001 mg/L. In recent years, attempts made to develop inexpensive adsorbents utilizing abundant natural materials. Agricultural waste materials often employed as adsorbent may have potential marketing preference for wastewater treatment among other adsorbent types due to the low cost, environmentally friendly, naturally accessible, and efficiency. The objective of this study was to investigate the removal of benzene by batch and continuous techniques. In this study, the ash cone pine (APC) was used for the removal of benzene from aqueous solutions and its ability as an adsorbent, while the variable initial concentration of benzene, the amount of adsorbent, contact time, temperature, and pollutant's solution pH were investigated. Langmuir and Freundlich Isotherm models were fitted to benzene adsorption equilibrium data. Kinetic models including pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion, and power function were used to describe kinetic data of benzene adsorption. The results showed that optimum benzene adsorption was observed at pH=7, and the optimum amount of adsorbent was 0.1 g. The observed equilibrium time was 10 minutes. The equilibrium adsorption capacities were 366 mg/g at 2000 mg/L initial benzene concentration. Linear and non-linear isotherm studies showed that equilibrium data better fitted the Langmuir isotherm model. Kinetic studies showed better applicability of the pseudo-second-order kinetics model. Column adsorption experiments were performed to check the adsorbent performance during continuously injecting benzene solution into the adsorbent column until the adsorbent has been saturated to complete the studies on the introduced adsorbent. The results for columns with continuous inflow indicated that the maximum capacity of adsorption of benzene for the adsorbent column with a diameter of 3cm, and input concentration of 1000 mg/L, and an input rate of 100 mL/h for ash cone pine (APC) was 295 mg/g. The results of this experiment showed that APC has a high capability for the removal of benzene from aqueous solutions.

**Keywords:** Oil pollutants, Benzene, Aqueous solution, Ash pine cone

---

1. Department of Water Science and Engineering, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

\*: Corresponding author, Email: koupai@cc.iut.ac.ir