

بررسی سینتیکی و هم دماهای تعادلی حذف آلاینده نفتی بنزن از محیط های آبی با استفاده از خاکستر مخروط

کاج

چکیده

آلودگی آب با مواد نفتی امروزه یکی از مشکلات زیست محیطی کشور های نفت خیز از جمله ایران می باشد. با توجه به اهمیت موضوع، تصفیه آلاینده نفتی بنزن به وسیله زیست جاذب ها در طی سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بنزن یک ترکیب شیمیایی آلی با فرمول مولکولی C_6H_6 است که جزء از نفت خام و یکی از مهم ترین مواد پتروشیمی می باشد. حد مجاز سازمان بهداشت جهانی (WHO) برای بنزن در آب آشامیدنی ۱۰ میکروگرم بر لیتر است. در سال های اخیر، مواد زائد کشاورزی به علت هزینه کم، سازگاری با محیط زیست، قابل دسترس بودن به طور طبیعی از میان انواع دیگر جاذب ها که برای درمان فاضلاب به کار گرفته می شوند ترجیح داده می شود. هدف از انجام این تحقیق، بررسی حذف بنزن توسط تکنیک ناپیوسته (پیمانه ای) و پیوسته (ستونی) و پارامترهای موثر بر آن می باشد. در این پژوهش، خاکستر مخروط کاج برای حذف بنزن از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. و قابلیت این ماده به عنوان جاذب با تغییرات غلظت اولیه بنزن، مقدار جاذب، زمان تماس، تغییر دما و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. مدل های هم دمای جذب لانگمویر، فروندلیچ بر داده های جذب بنزن برازش داده شد. مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون ذره ای و تابع توانی برای توصیف داده های سینتیک جذب بنزن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می دهد جذب بهینه بنزن در $pH=7$ و جرم بهینه جاذب برابر ۱۰۰ گرم در لیتر (۰/۱ گرم در ۱۰ میلی لیتر) بدست آمد. زمان تعادل ۱۰ دقیقه و حداکثر ظرفیت جذب ۳۶۶ میلی گرم بر گرم جاذب در غلظت بنزن ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. از بین مدل های هم دمای جذب، مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده ها نشان داد. همچنین در مطالعات سینتیکی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده های جذب بنزن داشت. برای تکمیل بررسی ها روی جاذب معرفی شده، آزمایش های ستونی با ورود پیوسته محلول بنزن به ستون جاذب، تا زمان رسیدن جاذب به حد اشباع انجام شد. آزمایش های ستونی با قطر ۳ سانتی متر، ۳ گرم جاذب، غلظت ورودی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و دبی ۱۰۰ میلی لیتر بر ساعت با ورود پیوسته محلول بنزن، نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب ستون برای حذف بنزن، در برابر ۲۹۵ میلی گرم بر گرم جاذب به دست می آید. با توجه به نتایج به دست آمده در این آزمایش، مشخص شد که خاکستر مخروط کاج قابلیت بالایی در حذف بنزن از محیط های آبی دارا می باشد.

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

۱- مقدمه

نفت خام یک ترکیب بسیار پیچیده و حاوی هزاران هیدروکربن با اندازه‌ها و ساختار گوناگون است. با ورود نفت خام به پلایشگاه و طی مراحل و عملیات مختلف، محصول‌های گوناگون و متفاوتی از جمله بنزن از آن تولید می‌گردد [۱۴]. 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 سانتی گراد است، نقطه جوش آن ۸۰/۱ درجه سانتی گراد و از پایداری بالایی برخوردار است (WHO 1987). نشت، دفن و انهدام محصولات حاوی بنزن و تخلیه فاضلاب صنعتی عامل انتشار بنزن به آب‌های زیرزمینی و خاک می‌باشد همچنین از طریق برف و باران بنزن موجود در هوا که ناشی از سوخت خودروها، گاز خروجی از آگزوز وسایل نقلیه، تبخیر بنزن در پمپ بنزین‌ها و سوختن نفت و گاز است، دوباره به زمین بر گردد [۳۰].

این ماده شیمیایی موجب ناهنجاری کوروموزومی شده و جهش‌زا می‌باشد در حیوانات آزمایشگاهی تماس دراز مدت سبب آسیب‌های کبدی و کلیوی و تومورهای روده بزرگ و نهایتاً سرطان می‌شود [۱] 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.

جدول ۱: اثرات مضر ترکیب بنزن بر بدن انسان [۱۰].

راه‌های ورود مواد نفتی به بدن انسان			ترکیب
ورود از طریق تماس پوستی	ورود از طریق خوردن و آشامیدن	ورود از طریق تنفس	بنزن WHO 1996
نابودی غده لنفاوی، آسیب به غدد لیموس، آسیب به مغز استخوان	سرطان، کم‌خونی سختی در تنفس در سیستم دفاعی	حمله به سیستم عصبی، خواب‌آلودگی، سردرد سرگیجه، کاهش تناسب حرکت بدن، تهوع	

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^۱ از جمله روش‌های متداول تصفیه آب‌های آلوده به مواد نفتی هستند که در گروه فیزیکی - شیمیایی دسته‌بندی می‌گردند. تکنولوژی‌های جذب سطحی یکی از موثرترین روش‌های حذف موثر مواد آلی موجود در آب‌ها می‌باشد [۲۷]. 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 محیط‌زیست گشته است. فرآیند جذب بازدهی بالایی دارد،

^۱ Air stripping

مقرون به صرفه بوده و اجرای آن به آسانی امکان پذیر است. جاذب مورد استفاده را نیز می توان طی یک فرآیند جذبی مناسبی دوباره احیاء کرد که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است [۲۶].

در ادامه به شرح مختصری از تحقیقات عمده در این زمینه می پردازیم.

Guo و همکاران در سال ۲۰۰۸، جذب سطحی فلزات سنگین سرب، روی، کادمیم، مس و نیکل را توسط جاذب لینگنین باقی مانده از صنایع کاغذسازی، را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج این تحقیق 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 [۲۰].

آشتوخی و همکاران در ۲۰۰۸، حذف یون های سرب و مس را از محلول های آبی با استفاده از پوست انار به عنوان یک جاذب مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق، آزمایش های جذب به عنوان تابعی از pH، زمان تماس، غلظت محلول و مقدار جاذب در نظر گرفته شدند. pH بهینه برای رسیدن به حداکثر جذب برای سرب و مس به ترتیب برابر ۵/۶ و ۵/۸ تعیین شد. داده های ایزوترم جذب با مدل های تمکین، فرنللیخ و لانگمویر برازش داده شدند. بررسی نتایج نشان داد که برای یون های سرب، مدل ایزوترم لانگمویر و برای یون های مس ایزوترم فرنللیخ از برازش بهتری برخوردار است [۱۳].

لورتویتایاپونت و اسیریسایت (۲۰۱۰)، 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 میلی گرم بر گرم بدست آمد. ایزوترم جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شده که مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده های خاکستر استخوان دارد [۲۳]. هاشمی نژاد و همکاران در سال ۲۰۰۸ به بررسی جذب ترکیبات نفتی (بنزین) توسط چهار جاذب، خاک اره، کربن فعال دانه ای (GAC)، کربن فعال پودری (PAC) و پیت توسط تکنیک جذب ناپیوسته پرداختند. در این تحقیق تأثیر پارامترهایی همانند pH و غلظت اولیه مواد نفتی مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر ظرفیت جذب مواد نفتی بدست آمده در pH=۸ و $T=10^{\circ}\text{C}$ به مقدار $\text{mgCOD/gr}_{\text{adsorbent}}$ ۸۴/۰۳، ۱۲۹/۰۹، ۱۳۴/۱۹ و ۷۷ به ترتیب برای خاک اره گردو، GAC، PAC و پیت بدست آمد. از طرفی با افزایش غلظت اولیه مواد نفتی از ۰/۵ تا ۲/۵ درصد حجمی بنزن در آب، شاهد افزایش ظرفیت جذب به میزان حداکثر ۷۴/۵۱٪ بوده، همچنین داده های آزمایشگاهی بدست آمده در این پژوهش با سه مدل خطی، فرنللیخ و لانگمویر برازش داده شدند و ضریب همبستگی بدست آمده حکایت از مناسب بودن مدل فرنللیخ می کند [۱۰].

در زمینه آلودگی منابع آب به ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک، تحقیقاتی وسیعی توسط پژوهشگران و متخصصین از جمله پرداختی در آب های سواحل جنوبی دریای خزر [۲] و عسگرزاده در دشت شازند اراک [۶] صورت گرفته که نشان می دهد که منابع آب ایران به طور جدی در معرض آلودگی آلاینده های نفتی قرار دارند.

هدف از انجام این تحقیق، بررسی حذف بنزن توسط تکنیک پیمانه ای و پیوسته و پارامترهای موثر بر آن شامل pH، مدت زمان تماس، غلظت اولیه بنزن، دما و مقدار جاذب می باشد. همچنین بهترین مدل های هم دمای جذب و مدل های سینتیک برای توصیف داده های سینتیک جذب بنزن تعیین می گردد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، مخروط کاج تهیه و بعد از شست و شو 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 در آمده و رنگ سفید پیدا کند خاکستر حاصله^۱ APC نامگذاری شد.

۲-۱- تعیین خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده

۲-۱-۱- طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX^۲)

میکروسکوپ الکترونی مدل SEM-Serin, AIS 2100 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 به طور کلی براساس این اصل کلی است که هر عنصر دارای ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه‌ی منحصر به فردی از قله‌ها را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد.

۲-۱-۲- تصویر برداری میکروسکوپ الکترون رویی (SEM^۳)

در این تحقیق از میکروسکوپ الکترون رویی مدل XI30 Philips ساخت کشور هلند موجود در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده گردید.

۲-۱-۳- تعیین توزیع اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج

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

۲-۲- آزمایش‌های جذب ناپیوسته

بعد از آماده سازی بستر، مطالعات جذب در چند بخش تاثیر pH، زمان تماس، دما، میزان جاذب و تاثیر 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 بر روی دیواره ظرف در نظر گرفته شد.

^۱ Ash pine cone

^۲ Energy Dispersive X ray

^۳ Scanning Electron Microscopy

۲-۲-۱- تعیین pH بهینه جذب بنزن

با استفاده از محلول بنزن تهیه شده (۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) مقدار ۱۰ میلی لیتر از این محلول را در هر ظرف شیشه ای ریخته و به هر کدام ۰/۱ گرم جاذب اضافه گردید. pH آن ها با استفاده از NaOH و HCl به ترتیب بر روی ۱-۲، ۳-۴، ۵-۶، ۷، ۸-۹، ۱۰-۱۲ تنظیم گردید.

۲-۲-۱- تعیین زمان تعادل فرایند جذب

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

۲-۲-۳- تعیین میزان بهینه جاذب

بایکسان قرار دادن شرایط قبل پس از تعیین pH و زمان بهینه، به هر یک از نمونه ها به ترتیب ۰/۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱ گرم جاذب اضافه گردید.

۲-۲-۴- تاثیر جاذب بر غلظت های مختلف بنزن

با ثابت نگه داشتن سایر شرایط، غلظت های مختلف ۵۰، ۵۰۰، ۱۵۰۰، ۳۵۰۰، ۱۰۰۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲-۵- 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.

لازم به ذکر است که جذب آلاینده ی آلی بنزن در محیط آب دو بار تقطیر/تانول (۲۰:۸۰) انجام می شود، آزمایش ها در دمای محیط آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسوس) انجام شد، برای جدا کردن فاز جامد از محلول شفاف، از کاغذ صافی استفاده شد و غلظت بنزن با استفاده از دستگاه GC^۱ تعیین شد.

تمام آزمایش ها به صورت سه بار تکرار و اعداد حاصله نتیجه میانگین گیری می باشند.

نتایج حاصل از تاثیر تغییر پارامترهای مختلف بر کارایی حذف بنزن توسط خاکستر مخروط کاج در نمودارهای مندرج در شکل های ۲ تا ۶ آورده شده است. برای تعیین میزان تاثیر فرایند و محاسبه کارایی فرایند در هر مرحله از آزمایش ها از رابطه ۱ استفاده شد که در این رابطه C و C₀ به ترتیب نشان دهنده غلظت های در نمونه شاهد و غلظت بنزن بعد از اضافه کردن جاذب در هر مرحله است.

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

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

¹ Gas chromatography

C_0 : غلظت آلاینده بعد از اضافه کردن جاذب (mg/lit)

E: راندمان حذف بر حسب درصد

۲-۲-۶- آزمایش‌های ایزوترم جذب

جذب تعادلی معمولاً به وسیله معادله هم دمای تشکیل شده از تعدادی پارامتر که مقادیرشان خواص سطح و تمایل جاذب را بیان می‌کنند، توصیف می‌شوند. رابطه تعادلی بین جاذب و جذب شونده، به وسیله هم دمای جذب که نشان دهنده نسبت بین میزان ماده جذب شونده و مقدار باقی مانده تعادلی در محلول و یا غلظت تعادلی اولیه در محلول می‌باشد، بیان می‌شود. به منظور تعیین مدل ایزوترم جذب در این مطالعه از دو مدل فروندلیچ و لانگمویر استفاده گردید. مدل لانگمویر به صورت معادله ۲ قابل بیان است. فرض این نظریه این است که هیچ برهم کنشی بین مولکول‌های جذب شده 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 [۱۹].
مدل فروندلیچ به صورت معادله ۴ قابل بیان است:

$$S_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

K_F و n به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب است و ثابت مدل می‌باشند [۲۴].

۲-۲-۷- سینتیک جذب سطحی

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

معادله سینتیکی شبه مرتبه اول ۱ (معادله لاگارجون)

برای تعیین معادلات سینتیک بر اساس ظرفیت جذب جامد از غلظت محلول، معادله سرعت مرتبه اول لاگارجون که شبه مرتبه اول نامیده می‌شود، استفاده شد که به صورت زیر عنوان می‌شود [۲۲]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (۴)$$

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

q_e : مقدار جذب شونده در فاز جامد در زمان تعادل (mg/g).

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

معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱

معادله شبه مرتبه دوم به صورت زیر می‌باشد [۲۱]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (۵)$$

معادله پخشیدگی درون ذره‌ای^۲

برای جذب های متخلخل پخشیدگی مولکول‌های جذب شونده یا یون‌ها در خلل و فرج‌ها منجر به بیان مدل سینتیکی پخشیدگی درون ذره‌ای شد. این مدل همچنین 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 می‌باشد [۱۸].

$$\left(\frac{q_t}{q_e}\right) = \left(\frac{4}{\pi^{1/2}}\right) R_D t^{1/2} - C \quad (۶)$$

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

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (۷)$$

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

I : عرض از مبدأ

^۱ Pseudo-Second order kinetic mode

^۲ Overall diffusion coefficient

معادله تابع توانی^۱

این معادله از خانواده معادلات توانی^۲ و به صورت زیر می‌باشد [۲۱].

$$q_t = a \cdot t^b \quad (۸)$$

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

a و b : ثابت معادله

۲-۳- آزمایش‌های جذب پیوسته

برای انجام آزمایش از ستون‌های شیشه‌ای با قطر داخلی ۲ و ۳ سانتی متر و طول ۲۰ سانتی متر 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 میلی گرم بر لیتر استفاده شد.

۳- نتایج

۳-۱- خصوصیات ذرات تولیدی

۳-۱-۱- آنالیز ترکیب شیمیایی بر اساس تفکیک انرژی (EDX)

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

جدول ۲: نتایج آنالیز عنصری EDX خاکستر مخروط کاج

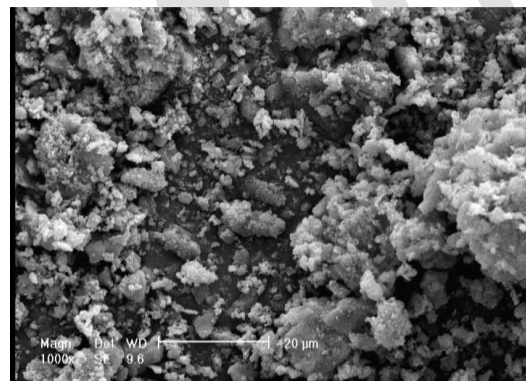
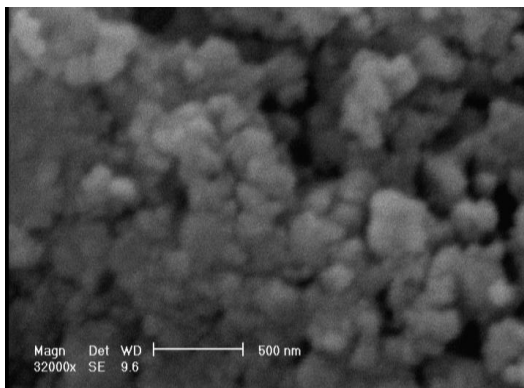
عنصر	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
خاکستر مخروط کاج	۴۷/۳۱	۰/۷۷	۲/۶۵	۲/۹۲	۱۷/۷	۱/۰۳	۴/۶۴	۷	۲۳/۸۹	۲/۰۸

^۱ Power function model

^۲ Power family

تصویربرداری و آنالیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

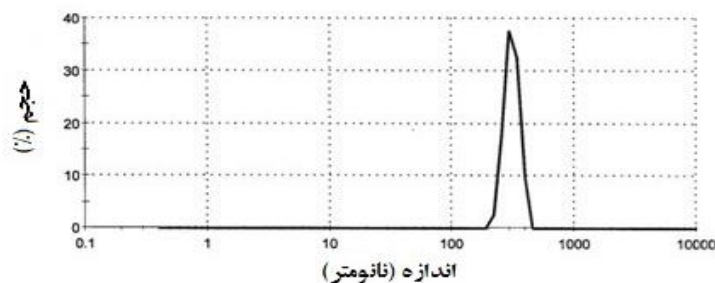
مرفولوژی خاکستر مخروط کاج در شکل‌های زیر در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود بیشتر حالت توده‌ای و شبه اسفنجی دارد و به میزان قابل توجهی دارای خلل و فرج می‌باشد.



شکل ۱: تصاویر SEM خاکستر مخروط کاج در بزرگنمایی‌های مختلف

۳-۱-۲- 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 می‌باشد.



	قطر (نانومتر)	حجم (%)	عرض (نانومتر)
Peak 1:	311.7	100.0	43.33
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل ۲: توزیع اندازه ذرات خاکستر مخروط کاج

۳-۲- نتایج حذف بنزن

۳-۲-۱- 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 به خوبی در معرض بنزن قرار گرفته‌اند.

در ادامه زمان بهینه، برای مراحل بعدی برای خاکستر ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

مرادی (۱۳۸۸)، به منظور حذف فلزات سنگین سرب، مس از محلول‌های آبی از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان 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 [۷].

تأثیر غلظت‌های اولیه بنزن بر جذب

غلظت اولیه محلول، عامل تأثیرگذاری در راندمان حذف توسط جاذب می‌باشد. مکانسیم جذب در غلظت‌های پایین و بالا تا حدودی با هم متفاوت است. در غلظت‌های کم سایت‌های خاصی مسئول 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 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 به طور 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 °C برای جاذب‌های خاکستر مخروط کاج نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش میزان دما از ۲۵ به ۸۰ درجه سانتی گراد 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 می‌باشد. افزایش ناچیز راندمان جذب پس از جرم ۰/۱ گرم جاذب احتمالاً به دلیل رسیدن به ظرفیت تعادلی جذب در مقادیر بیشتر می‌باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد افزایش میزان جاذب، یکی از پارامترهای موثر در افزایش راندمان جذب است زیرا با افزایش میزان جاذب، سطح موجود و مکان‌ها برای جاذب تبادلی که در اختیار ماده جذب شونده 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 بالا می‌باشد و یون هیدروژون در سطح جاذب جذب شده و از تعداد مکان های 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 محل های جذب موجود روی سطح جاذب ها می‌تواند از دلایل قابل توجه برای بیان کاهش درصد حذف بنزن باشد. تاتی-کوستودس و همکاران نشان دادند که جذب یون های 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 [۲۸]. مرادی نیز به این نتیجه رسید [۷].

ایزوترم جذب

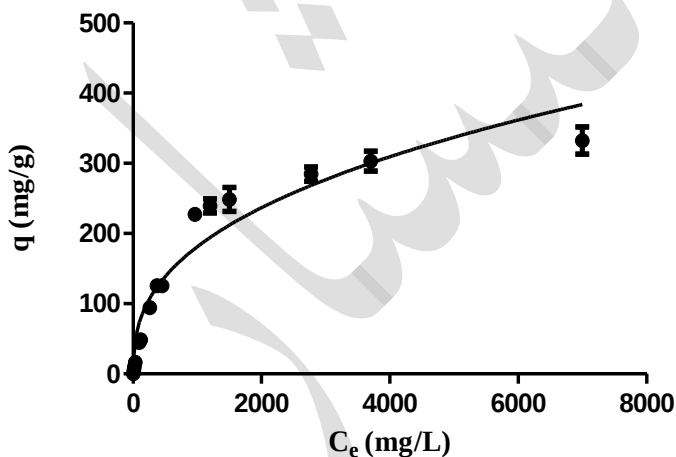
ایزوترم جذب معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به عنوان ابزارهایی برای توصیف و پیش‌بینی میزان جذب به کار می‌روند. در این تحقیق داده‌های به دست آمده از جذب بنزن توسط خاکستر به معادلات فرنللیخ و لانگمویر برازش داده شد. ثابت تخمین زده شده برای هر مدل و فاکتور آماری R^2 (جدول ۳) نشان داد که هر دو مدل به طور کلی قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب بنزن می‌باشد. 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 می‌باشد. پارامتری که در مدل لانگمویر به کار گرفته شده S_m است که نشان دهنده 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.

لورتویتایاپونت و اسیریسایتیت (۲۰۱۰)، 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 میلی گرم بر گرم بدست آمد. ایزوترم جذب نیز مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شده که مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های خاکستر استخوان دارد [۲۳].

جدول ۳- ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای مدل‌های هم دماهای جذب

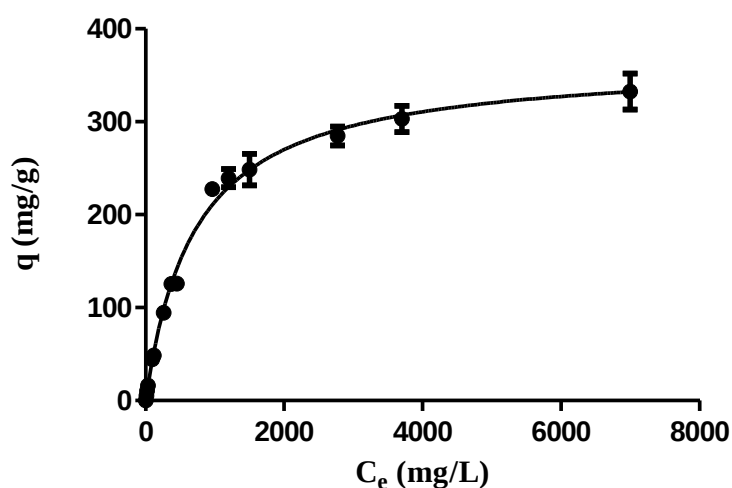
پارامتر	خاکستر مخروط کاج
Freundlich	
K_f	$۲/۳۸ \pm ۱۲/۶$
n	$۰/۱۶ \pm ۲/۵۹$
R^2	$۰/۹۲$
Langmuir	
K_L	$۰ \pm ۰/۰۰۱$
S_m	$۸/۱۲ \pm ۳۶۶$
R^2	$۰/۹۸۵$

Freundlich



شکل ۸- مقایسه هم دماهای جذب بنزن بوسیله APC برازش یافته با مدل فرندلیخ

Langmuir



شکل ۹- مقایسه هم دماهای جذب بنزن بوسیله APC برازش یافته با مدل لانگمویر

آزمایش‌های سینتیک جذب

سرعت جذب یکی از خصوصیات مهم برای تعیین کارایی یک جاذب به حساب می آید. جذب آلاینده روی سطح جاذب عموماً از طریق مراحل زیر صورت می گیرد: (۱) انتقال جذب شونده از توده محلول به سطح خارجی جاذب، (۲) عبور از طریق غشاء مایع^۱ وصل شده 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-جذب شونده معادل با مشابه نیروهای واندروالس) می شود. در مورد جاذب‌های متخلخل، جذب شونده پس از عبور از طریق غشاء مایع متصل به سطح خارجی جاذب، به آهستگی به داخل خلل و فرج پخشیده شده و جذب می شود. هر کدام از مراحل بالا که کندتر باشد سرعت کلی فرایند سینتیک جذب را تعیین می کند. اگر مرحله (۱) کندترین باشد، جذب فرایندی فیزیکی می باشد و در صورتی که مرحله (۲) کندترین مرحله باشد، فرایند فیزیکی پخشیدگی از طریق غشاء مایع سرنوشت فرایند را تحت تاثیر قرار می دهد. تنها زمانی که مرحله (۳) کندترین مرحله است، جذب از طریق فرایند شیمیایی کنترل می شود.

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 می شود، 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 می یابد. مرحله اول احتمالاً مربوط به جذب بنزن بر روی سطوح خارجی جاذب می باشد که به صورت سریع اتفاق می افتد. در ابتدا هم مکان‌های جذب خالی و هم غلظت بنزن موجود در محلول بالاست ولی هر چه واکنش به تعادل نزدیک می شود، مکان‌های جذب تقریباً اشغال می شوند، بنابراین به دلیل غلظت زیاد مواد اولیه واکنش جذب در ابتدا سریع است و هر چه به تعادل نزدیک می شویم سرعت جذب کندتر می شود. مرحله کند ثانویه احتمالاً مربوط به پخشیدگی بنزن به فضاهای بین لایه‌ای جاذب‌ها و یا جذب بر روی مکان‌های با انرژی کم می باشد.

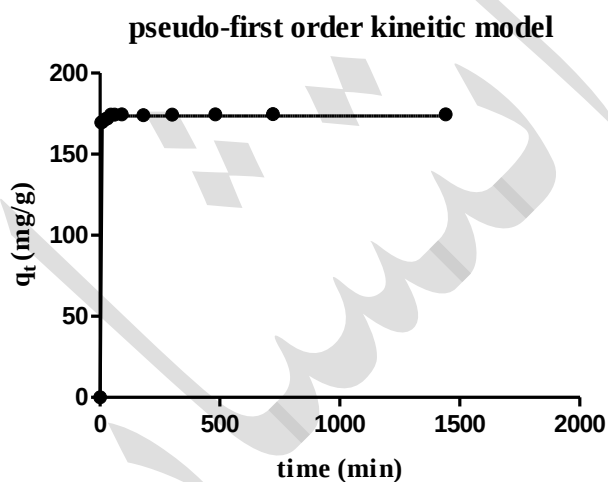
جدول ۶، نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب بنزن را نشان می دهد. مدل شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگتر، برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. نتایج حاصل از مدل شبه مرتبه اول برای جاذب به خوبی عمل کرده اما به عنوان بهترین مدل شناخته نمی شود. مدل تابع توانی، در توصیف داده‌های جذب بنزن بوسیله خاکستر کارایی کمتری دارد. معادلات رگرسیونی به دست آمده در مدل انتشار درون ذره‌ای جاذب مورد مطالعه، دارای عرض مبدا غیر صفر بودند. این نتایج نشان می دهد که فرایندهای کند پخشیدگی احتمالاً در جذب بنزن بوسیله خاکستر نقش نداشته است. به طور 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.

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

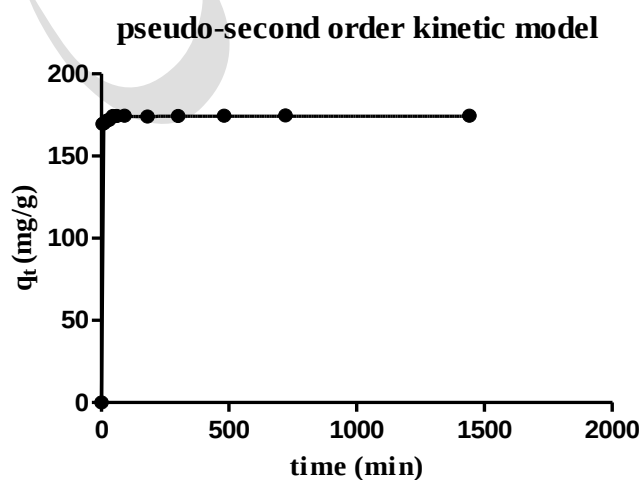
خاکستر مخروط کاج	
pseudo-first order kinetic model	
$0.53 \pm 173/6$	$(\text{mg/g}) q_e$

¹ Liquid film

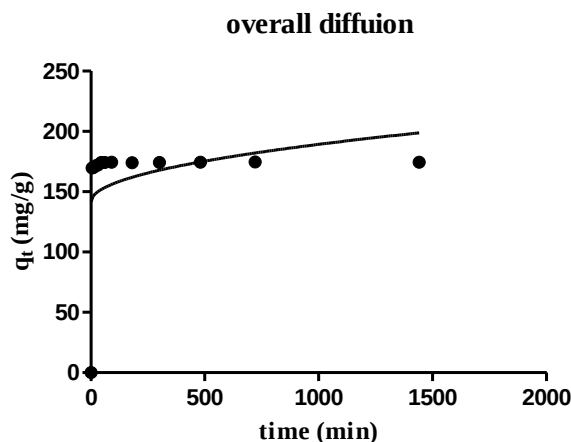
0.0899 ± 0.0749	$(\text{min}^{-1}) k_1$
0.9959	R^2
pseudo-second order kinetic model	
$0.567 \pm 174/3$	$(\text{mg/g}) q_e$
0.010 ± 0.03365	$(\text{min}^{-1}) k_2$
0.9965	R^2
overall diffusion	
$0.66 \pm 1/5.3$	$(\text{mg/g}^{-1} \text{min}^{-0.5}) K_i$
$10.75 \pm 141/8$	I
0.1208	R^2
power function	
$1/34 \pm 162/2$	a
0.016 ± 0.05225	b
0.9963	R^2



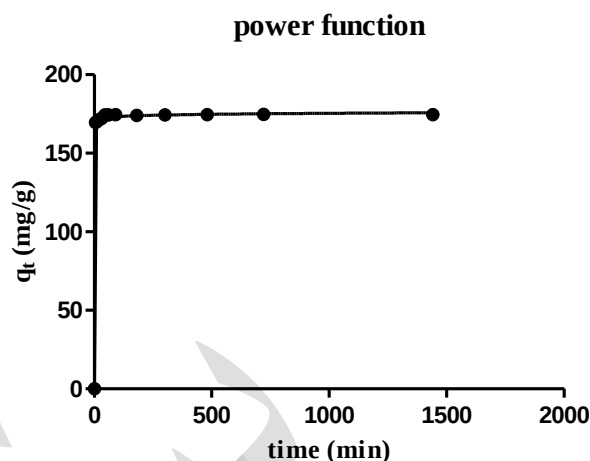
شکل ۱۰- مدل سینتیک درجه یک برازش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



شکل ۱۱- مدل سینتیک درجه دو برازش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



شکل ۱۲- مدل سینتیک پخشیدگی درون ذره‌ای برازش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC



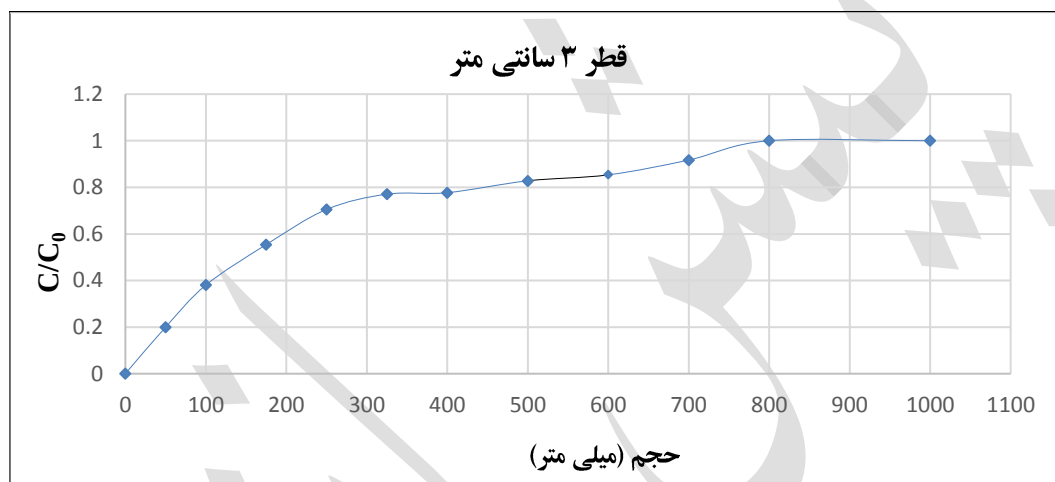
شکل ۱۳- مدل سینتیک تابع توانی برازش داده شده بر داده‌های جذب بنزن بوسیله APC

۳-۲-۲- 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 ($Q \approx 0$) بنابراین در ادامه قطر ستون را افزایش داده و برای هر دو جاذب در قطر ۳ سانتی متر با دبی یکسان (100 mL/h) آزمایش انجام شد. به منظور 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 ۷ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب جاذب‌ها در ستون نسبت به آزمایش ناپیوسته کمتر می‌باشد و جاذب از تمامی ظرفیت خود برای جذب بنزن در ستون استفاده نکرده است. علت این امر را می‌توان تفاوت شرایط انجام آزمایش دانست چرا که در شرایط ناپیوسته جاذب‌ها در محلول معلق بوده و تمامی سطوح موثر 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.

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 ستون های خاکستر با غلظت ورودی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و قطر ۳ cm

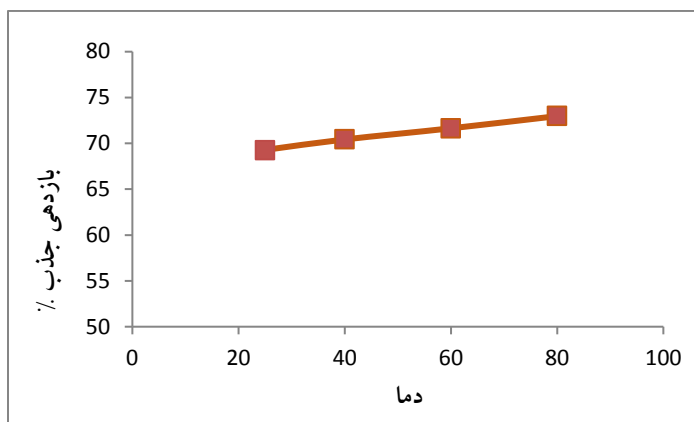
۴- نتیجه گیری

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 می باشد. در این تحقیق از جاذب گیاهی برای حذف بنزن در آب استفاده شد و مخروط کاج که به وفور در ایران دیده می شود و تاکنون تحقیقی 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 pH محلول آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. از روش های EDX، Size Distribution Report by Intensity، برای مشخصه یابی جاذب ها استفاده شد. برای تکمیل مطالعات روی جاذب معرفی شده، آزمایش های 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 می شود و بیشترین کارایی حذف در pH=۷ به دست آمد. جاذب دارای قابلیت بالایی در حذف بنزن از محیط آبی بوده است. نتایج به دست آمده از آزمایش های جذب در فرایند ناپیوسته و ضریب همبستگی

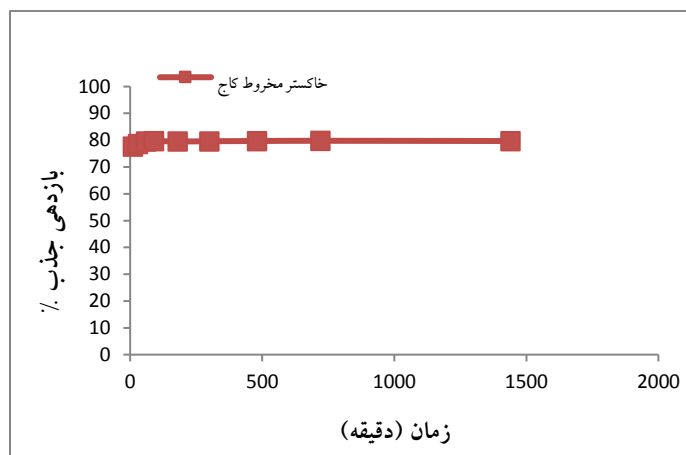
حکایت از مناسب بودن مدل لانگمویر برای خاکستر است و ماکزیمم ظرفیت در جذب در ناپیوسته ۲۹۵ بدست آمد که این مقادیر در ستون کمتر می باشد و نشان می دهد که جاذب از تمامی ظرفیت خود برای جذب بنزن در ستون استفاده نکرده است.

پایان

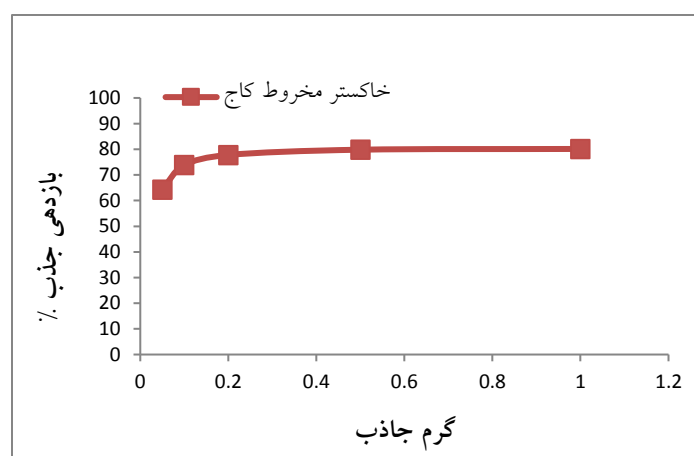
دانشیار



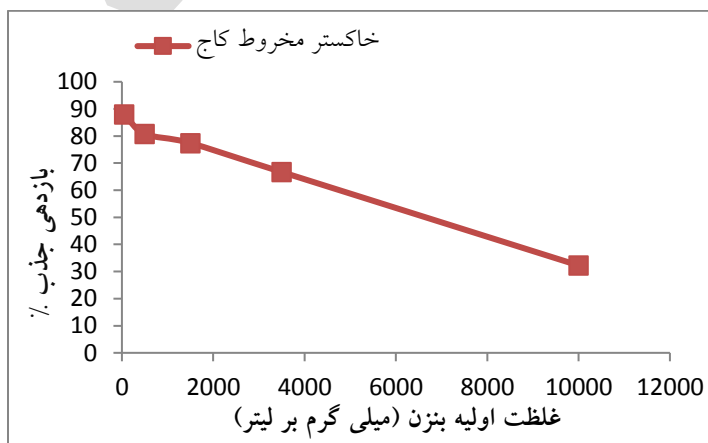
شکل ۵: بررسی تأثیر تغییرات دما بر کارایی حذف بنزن



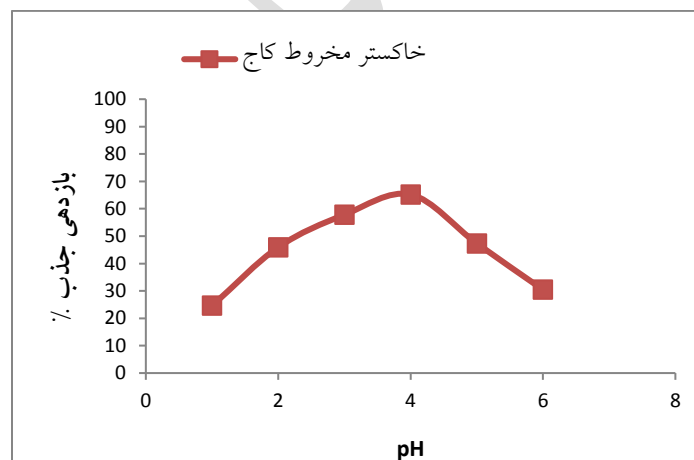
شکل ۳: بررسی تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف بنزن



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



شکل ۴: بررسی تأثیر تغییرات غلظت بنزن بر کارایی حذف



شکل ۷: بررسی تأثیر تغییرات PH بر کارایی حذف بنزن

دین دانشیار

منابع

- [۱] اسماعیلی، ع.، ۱۳۸۱. آلاینده ها بهداشت و استاندارد در محیط زیست. دانشگاه تربیت مدرس، ص ۳۵۲
- [۲] پرداختی، ع.، ۱۳۸۸. بررسی میزان آلاینده های TPTI و BTEX موجود در آب های سواحل جنوبی دریای خزر، سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست تهران.
- [۳] خواهشی، ش.، و م. سعیدی، ۱۳۸۹. ارزیابی کاربرد پودر آهن ظرفیتی در پاکسازی آب های آلوده به کروم و نترات. چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست. تهران.
- [۴] رحمانی، ع.، ر.، ر. نوروزی، م. ت. صمدی و ع. افخمی، ۱۳۸۷. حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات آهن تولید شده. مجله سلامت و محیط، ۱ (۲): ۶۷-۷۴.
- [۵] عرب، ت و همکاران.، ۱۳۸۸. نشت مواد نفتی به منابع آب و آثار زیست محیطی آن (مطالعه موردی رودخانه زاینده رود). دهمین سمینار سراسری آبیاری و کاهش تبخیر. ۱۹ تا ۲۱ بهمن، کرمان.
- [۶] عسگرزاده، ح.، همکاران.، ۱۳۸۲. بررسی آلاینده های نفتی در آب های زیر زمینی منطقه پالایشگاه اراک، مجله محیط شناسی شماره ۳۲ صفحه ی ۴۷-۵۶.
- [۷] مرادی م.، ۱۳۸۸. مطالعه تجربی جداسازی یون های فلزات سنگین از محلول های آبی توسط نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده یا پلی وینیل الکل، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی. دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۸] منوچهری، غ.، ۱۳۸۵. مقابله با آلودگی های نفتی در خلیج فارس، محل انتشار ششمین همایش ملی دو سالانه انجمن متخصصان محیط زیست ایران.
- [۹] نوری سپهر، م.، ۱۳۸۵. مدیریت کنترل آلاینده های نفتی آب های ساحلی در بنادر، دانشگاه علوم پزشکی سمنان
- [۱۰] هاشمی نژاد. ه. ۱۳۸۷. بررسی آزمایشگاهی و مدلسازی تصفیه آب زیرزمینی آلوده به مواد نفتی با کمک جاذب های GAC، PAC، peat و مواد سلولزی طبیعی (خاک اره). پایان نامه دکتری مهندسی عمران-آب. دانشگاه شیراز.

[11] Agency, U. S. E. P., 2007. *Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water*. 18: 21-28.

[12] Arshadi, M., M. Ghiaci, A. Gill. 2011. Schiff base ligands immobilized on a nanosized Sio₂-Al₂O₃ mixed oxied as adsorbent for heavy metals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 13628-13635.

- [13] 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.
- [14] ATSDR. 1999. Total petroleum hydrocarbons, Appendix A, Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Division of Toxicology*.
- [15] Boparai, H. K., M. Joseph, and D. M. O Carroll. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto zero valent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 186: 458-465.
- [16] Bulut, Y., and Z. Baysal. 2006. Removal of Pb(2) from wastewater using wheat bran. *J. Environ. Manage.* 78: 107-113.
- [17] Chojnacka, K., and I. Michalak. 2009. Using wood and bone ash to remove metal ions from solutions. *Global NEST J.* 11(2): 205-217.
- [18] Cooney, D.O., 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, Lewis Publishes, Boca Raton.
- [19] D.D. Do, E.A. Ustinov, H.D. Do, Porous texture characterization from gas–solid adsorption, in: E.J. Bottani, J.M.D. Tascon (Eds.), *Adsorption by Carbons*, Elsevier Science, 2008, pp. 239–271.
- [20] Guo, X., S., Zhang. X. Q., Shan. 2008. Adsorption of metal ions on lignin, *J. Hazard. Mater.* 151: 134-142.
- [21] Ho, Y.S., G., McKay. 2002. Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat, *Adsorp. Sci. Technol.*, 20(8): 797-815.
- [22] Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Hand lingar*.
- [23] Lurtwitayapont, S., and T. Srisatit. 2010. Comparison of lead removal by various types of swine bone adsorbents. *Environment Asia*. 3(1):32-38.
- [24] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounahd, L. Laanabc, Y. Aitichou, Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent, *Desalination* 235 (2010) 264–275.
- [25] Peltier, S., E. Cotte, D. Gatel, L. Herremans, and J. Carvard, 2003. Nanofiltration improvements of water quality in a large distribution system. *Water technology: Water supply*. 3:193-200.
- [26] 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, *Environ. Technol.* 6(30): 583-609.
- [27] Sullivan, E J., Bowman, R. S., Katz, L., Kinney, k., (2005)“Water Treatment Technology for Oil and Gas Produced Water”, [online]

www.unm.edu/~cstp/reports/H2o_session_4/4-5_sullivan.pdf [available: 21 Jul 2007].

- [28] 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. *J. Hazard. Mater.* 105: 121-142.
- [29] Wang, F. Y., Wang, H., Ma, J. W., 2010, "Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal", *J. Hazard. Mater.*, 177: 300-306
- [30] www.en.wikipedia.org/wiki/Benzene

Investigation of kinetics and isotherm removal of benzene from aqueous solution by using ash pine cone

Abstract

Water pollution with petroleum products is one of the serious environmental problems in Iran. Given the importance of the issue, refining of 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 (WHO, 1996). In recent years, attempts are therefore being 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 efficient. The aim 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 removal of benzene from aqueous solutions and its ability as an adsorbent, while variable initial concentration of benzene, the amount of adsorbent, contact time, temperature and pollutant's solution pH were investigated.

Isotherm models, Langmuir and Freundlich were fitted to benzene adsorption equilibrium data. Kinetic models, pseudo first order, pseudo second order, intra particle diffusion and power function were used to describe kinetic data of benzene adsorption. The results show optimum benzene adsorption was observed at pH=7 and optimum amount of adsorbent was 0.1 g. The observed equilibrium time was 10 minutes. The equilibrium adsorption capacities was 366 mg/g at 2000 mg/L initial benzene concentration. Linear and non-linear isotherm studies showed that equilibrium data better fitted to Langmuir isotherm model. Kinetic studies showed better applicability of pseudo-second order kinetics model. To complete the studies on the introduced adsorbent, column adsorption experiments were performed to check the adsorbent performance during continuously injected benzene solution into the adsorbent column, until the adsorbent has been saturated. The results for columns with continuous inflow indicated that the maximum capacity of adsorption of benzene, for adsorbent column with diameter of 3cm and input concentration of 1000 mg/L and input rate of 100 mL/h, for ash cone pine (APC) was 295 mg/g. The results of this experiment showed that APC has high capability for removal benzene from aqueous solutions.

Key words: Oil pollutants, Benzene, Aqueous solution, Ash pine cone

دین دانشیار