

# بررسی آزمایشگاهی تأثیر pH، دما و پراکسید هیدروژن بر حذف بنزین از آب توسط کربن فعال دانه‌ای

پرویز منجمی<sup>۲</sup>

ناصر طالب بیدختی<sup>۳</sup>

ایوب کریمی جشنی<sup>۱</sup>

هستی هاشمی نژاد<sup>۱</sup>

(دریافت ۸۷/۵/۱۹ پذیرش ۸۷/۱۰/۲۳)

## چکیده

امروزه آلودگی آب با مواد نفتی یکی از مشکلات زیست‌محیطی جدی در ایران است. نشت بنزین از مخازن ذخیره قدیمی، مخازن پمپ بنزین‌ها و به‌خصوص پالایشگاه‌ها یکی از دلایل مهم این آلودگی به‌شمار می‌رود. در این تحقیق، جذب ترکیبات نفتی (بنزین) توسط کربن فعال دانه‌ای به‌عنوان یک جاذب مؤثر با روش جذب ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که ظرفیت جذب کربن فعال تابع پارامترهایی مانند pH، دما و غلظت پراکسید هیدروژن می‌باشد و بیشینه ظرفیت تعادل کربن فعال برای حذف ترکیبات بنزین در pH برابر ۸ بوده و میزان جذب ترکیبات نفتی توسط کربن فعال با افزایش دما (کاهش نیروی واندروالس بین جاذب و آلاینده) و غلظت پراکسید هیدروژن در سیستم (کاهش غلظت اولیه مواد آلاینده به دلیل اکسیداسیون) کاهش می‌یابد. به این ترتیب مقدار بیشینه جذب مواد نفتی در pH برابر ۸ و دمای ۱۰ درجه سلسیوس به‌مقدار ۱۲۹/۰۵ mg COD/g GAC تعیین گردید. داده‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده در این مطالعه با دو مدل فروندلیچ و لانگمیر برازش داده شدند و ضریب تعیین به‌دست آمده حکایت از مناسب بودن مدل فروندلیچ دارد. همچنین با تحلیل رگرسیون مدلی با ضریب تعیین ۰/۹۸۱، برای توصیف بهتر تغییرات میزان جذب در حالت تعادل با در نظر گرفتن تأثیرات pH، دما و پراکسید هیدروژن، ارائه گردید. به‌طور کلی مدل پیشنهادی دارای ضریب تعیین بالاتری نسبت به مدل فروندلیچ می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کربن فعال دانه‌ای، جذب سطحی، بنزین، آب آلوده، ایزوترم، پراکسید هیدروژن.

## Experimental Study of Effects of pH, Temperature and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Gasoline Removal from Contaminated Water Using Granular Activated Carbon

Hasti Hasheminejad<sup>1</sup>  
Naser Taleb Beydokhty<sup>3</sup>

Ayoub Karimi- Jashni<sup>2</sup>  
Parviz Monajemi<sup>4</sup>

(Received Dec. 8, 2007 Accepted Apr. 23, 2008)

### Abstract

Contamination of water with petroleum compounds is a serious environmental problem in Iran. Old fuel storage tanks, gasoline stations, and oil refineries are the main sources of gasoline leakage into water resources. In this study, the batch adsorption technique was used to investigate adsorption of petroleum compounds (gasoline) on granular activated carbon. Experiments showed that the adsorption capacity of activated carbon is a function of pH, temperature, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in solution. Maximum adsorption of petroleum compounds was obtained at pH of 8. Adsorption of petroleum compounds was increased by decreasing temperature (due to decreasing van der Waals forces between the adsorbent and the adsorbate) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in solution (due to the decrease in the initial concentration of the adsorbate by oxidation). In this experiment, the maximum equilibrium capacity of granular activated carbon was 129.05 mg COD/g GAC at pH 8 and at an ambient temperature of 10°C. The experimental adsorption data were fitted to the Freundlich and Langmuir adsorption model. The correlation coefficients calculated indicate that the Freundlich model was best fitted. Also, the regression analysis was used with a correlation coefficient of 0.981 to develop a model for describing the relationship between absorption variation in equilibrium state, pH, temperature, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On the whole, the correlation coefficient calculated by the proposed model was found to be higher than Freundlich's.

**Keywords:** Granular Activated Carbon, Adsorption, Gasoline, Contaminated Water, Isotherm, Hydrogen Peroxide.

1. Assist. Prof., Dept. of Civil Eng., Isfahan University of Technology, (Corresponding Author) (+98 311) 3913833 hhasheminejad@cc.iut.ac.ir
2. Assist. Prof., Dept. of Civil and Environmental Engineering, Shiraz University
3. Prof., Dept. of Civil and Environmental Engineering, Shiraz University

- ۱- استادیار، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی اصفهان  
hhasheminejad@cc.iut.ac.ir (۰۳۱۱) ۳۹۱۳۸۳۳
- ۲- استادیار، بخش مهندسی راه، ساختمان و محیط زیست، دانشگاه شیراز
- ۳- استاد، بخش مهندسی راه، ساختمان و محیط زیست، دانشگاه شیراز

کربن اشاره شده است [۷]. آیوتومانو<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ با مطالعه بر روی نمونه‌های آب برداشت شده از چاه‌های موجود در بندر هرکورت<sup>۵</sup> نیجریه نشان دادند که غلظت آلودگی از مقدار اولیه ۹۳۰۴/۷ میلی‌گرم در لیتر به غلظت متوسط نهایی ۳۶۱ میلی‌گرم در لیتر (راندمان حذف ۹۶ درصد) توسط کربن فعال دانه‌ای<sup>۶</sup> در مدت زمان ۷ روز رسید [۶]. چو<sup>۷</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۶ به بررسی تأثیر pH و دما بر تصفیه آب حاوی ۲-متیل ۴-کلروفونوکسی استیک اسید توسط کربن فعال F-400 پرداختند. آنها نشان دادند که ظرفیت جذب در حالت تعادل با کاهش pH و دما محلول افزایش می‌یابد [۱۰]. ژنگ<sup>۸</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۵ به بررسی امکان تصفیه پسابهای پالایشگاه توسط کربن فعال پودری پرداختند. در این آزمایش‌ها از پساب آلوده حاوی TOC اولیه ۳۰۰۰-۲۶۰۰ ppm استفاده گردید. کربن فعال پودری مورد استفاده از دو نوع YL-200-I و YL-200-II بود. نتیجه آزمایش‌ها حاکی از آن بود که YL-200-II عملکرد بهتری نسبت به YL-200-I داشته است که با کمک آن نرخ حذف TOC در پساب به بیش از ۹۹ درصد می‌رسد [۱۱].

کرمانی و بینا در سال ۱۳۸۷ با استفاده از خاکستر سبوس برنج و کربن فعال به حذف هیدروکربن فنل از آب پرداختند. مطالعات ناپیوسته سینتیکی انجام شده نشان داد که زمان تعادل برای حذف ۱۰ mg/L فنل توسط جاذبهای یاد شده ۵ ساعت و حداکثر ظرفیت جذب ۱ mg phenol/gr GAC است. در این مطالعه مشخص شد که افزایش غلظت اولیه فنل، افزایش ظرفیت جذب و افزایش دز جاذب، کاهش ظرفیت جذب را به همراه دارد [۱۲]. سعیدی و پژوهش‌فر نیز در سال ۱۳۸۷ به مطالعه حذف فنل از طریق جذب سطحی توسط کربن فعال پرداختند. آنها با کمک کربن فعال توانستند فاضلاب با غلظت ۱۵۰ تا ۱۷۰ میلی‌گرم در لیتر را با راندمان ۷۱/۹۹ درصد تصفیه نمایند [۱۳]. بیات و همکاران در سال ۱۳۸۳ به بررسی توانایی گرافیت ورقه ورقه در جذب گازوئیل و نفت خام سبک و سنگین از سطح آب دریا پرداختند. آنها نشان دادند قدرت جذب این جاذب در آزمایشگاه در حدود ۷۰ گرم آلاینده بر گرم جاذب برای مواد نفتی می‌باشد. آنها همچنین نشان دادند که با کاهش ویسکوزیته مواد نفتی میزان جذب آن توسط گرافیت افزایش و زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد [۱۴].

سعادت در سال ۱۳۸۵ با استفاده از واحدهای شناورسازی ثقلی، لخته‌سازی، جذب توسط کربن فعال و فیلتر ماسه‌ای توانست

توسعه آلودگی‌های نفتی در سفره‌های آب زیرزمینی (به‌عنوان پایدارترین و مطمئن‌ترین منبع آب آشامیدنی) به‌خصوص در اثر نشت از مخازن ذخیره سوخت زیرزمینی، پمپ‌های بنزین، لوله‌های انتقال مواد نفتی و فعالیت پالایشگاهها و دیگر صنایع نفتی، یکی از مشکلات محیط زیست می‌باشد [۱]. در ایران نیز در نمونه‌برداری‌های انجام شده از چاه‌های اطراف پالایشگاههای نفت، آلودگی آبهای زیرزمینی به مواد نفتی مشاهده شده است که از جمله این موارد می‌توان به آلودگی آب زیرزمینی در نواحی اطراف پالایشگاههای اصفهان، شیراز و تهران به‌عنوان نمونه اشاره نمود [۲].

حضور مواد نفتی در آب می‌تواند بر روی سلامت انسان اثرات نامطلوبی داشته باشد به‌عنوان نمونه متیل ترشیری بوتیل اتر<sup>۱</sup> که یکی از مواد مضاف به بنزین جهت افزایش عدد اکتان آن می‌باشد، یکی از ترکیبات مقاوم در محیط زیست است. ورود متیل ترشیری بوتیل اتر به بدن انسان از طریق آب می‌تواند موجب اسهال، سوزش در معده و روده و آسیب به بافت کبد گردد [۳]. مطالعات نشان می‌دهد بنزن که از ترکیبات مهم موجود در بنزین است می‌تواند از طریق آشامیدن وارد بدن شود و ایجاد سرطان نماید [۴]. به این ترتیب مطالعه در مورد تصفیه آب آلوده به ترکیبات نفتی به‌خصوص در منابع آب دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد.

روشهای تصفیه آب آلوده به مواد نفتی به دو دسته کلی فیزیکی-شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند. روشهای فیلتراسیون، جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی و تزریق هوا<sup>۲</sup> از جمله روشهای متداول تصفیه آبهای آلوده به مواد نفتی هستند که در گروه فیزیکی-شیمیایی دسته‌بندی می‌گردند [۳]. تکنولوژی جذب سطحی یکی از مؤثرترین روشها جهت حذف مؤثر مواد آلی موجود در آب است. در بررسی‌های انجام شده در مورد فرایند جذب مواد نفتی، از جاذبهای متفاوتی مثل بنتونیت، کربن فعال، زئولیت و خاک پیت<sup>۳</sup> استفاده شده است [۵-۹].

استفاده از ستون‌های کربن فعال با جریان رو به پایین به‌منظور جذب ترکیبات آلی از آب یکی از روشهای متداول است که توسط سازمان حفاظت محیط زیست امریکا نیز به آن سفارش شده است. در گزارشی که در سال ۲۰۰۰ توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست امریکا منتشر شد، از مهم‌ترین مزایای این فرایند به مواردی نظیر مؤثر بودن برای حذف مواد آلی محلول، نیاز به حجم کم، قابلیت تطابق با سیستم‌های تصفیه موجود، راه‌اندازی آسان و احیای مجدد

<sup>4</sup> Ayotomuno

<sup>5</sup> Harcourt port

<sup>6</sup> Granular Activated Carbon (GAC)

<sup>7</sup> Cho

<sup>8</sup> Zhang

<sup>1</sup> Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)

<sup>2</sup> Air Stripping

<sup>3</sup> Peat

روغن پساب پالایشگاه شیراز و روغن ماشین را تصفیه نماید. در این مطالعه متوسط میزان حذف COD از پساب حاوی روغن ماشین در سیستم ناپیوسته ۹۸/۷ درصد و در سیستم پیوسته ۹۶/۴۲ درصد به دست آمد. راندمان حذف COD از پساب پالایشگاه شیراز برای سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته به ترتیب ۹۷/۹۶ درصد و ۹۵/۸۷ درصد به دست آمد. مقدار COD و روغن باقی‌مانده در پساب تصفیه شده در این روش، به خصوص پس از عبور از ستون حاوی کربن فعال، دارای مقدار روغن کمتر از حد تعیین شده استاندارد یعنی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برای استفاده در کشاورزی بود [۱۵]. همان طور که در مطالعات بالا مشخص شده است، حذف ترکیبات نفتی از منابع آب به خصوص با توجه به سمی بودن بسیاری از این ترکیبات برای انسان بسیار حائز اهمیت می‌باشد.

در تحقیقات پیشین که هدف آنها بررسی حذف یک ترکیب نفتی از آب بود، تنها بررسی راندمان حذف سیستم مورد توجه قرار گرفته است؛ ولی در مطالعاتی که هدفشان بررسی حذف یک ماده به تنهایی بود (مانند حذف ۲-متیل ۴-کلرو فنوکسی استیک اسید و یا فنل)، تأثیر پارامترهایی مانند pH و دما مورد توجه قرار گرفته است. از اینرو هنوز این سوال مطرح است که قدرت جذب کربن فعال برای آب آلوده به ترکیبات نفتی، به خصوص بنزین که آلاینده عمده منابع آبی در اطراف پالایشگاههای ایران است و گروه وسیعی از هیدروکربن‌ها را در بر می‌گیرد، به چه صورت خواهد بود. سوال مهم‌تر اینکه، نحوه تغییر قدرت جذب بنزین توسط کربن فعال با تغییر pH و دمای محلول و در شرایط حضور یک اکسید کننده به چه صورت می‌باشد. آیا این پارامترها بر ظرفیت جذب بنزین توسط کربن فعال تأثیر می‌گذارند. در صورت تأثیر، ارتباط این پارامترها را با ظرفیت جذب کربن فعال و غلظت آلاینده در محلول در حالت تعادل به چه صورت می‌توان بیان نمود.

با توجه به مزایای یاد شده کربن فعال، در این تحقیق با بهره‌گیری از کربن فعال دانه‌ای، به بررسی تصفیه‌پذیری آب آلوده به مواد نفتی توسط کربن فعال دانه‌ای پرداخته شد. در ادامه مطالعات با در نظر گرفتن تأثیر عواملی همانند pH، دما و حضور همزمان یک ماده اکسید کننده همانند پراکسید هیدروژن کنار کربن فعال، قدرت جذب کربن فعال مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت داده‌های به دست آمده برای ایزوترم جذب با دو مدل فروندلیچ<sup>۱</sup> و لانگمیر<sup>۲</sup> برازش داده شد. سپس با استفاده از آنالیز رگرسیون، ارتباط بین ظرفیت جذب و غلظت در حالت تعادل با پارامترهای فوق برآورد شد.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- مواد و دستگاههای مورد استفاده

با تحلیل فراوانی داده‌های حاصل از نمونه‌های برداشت شده از آب آلوده به مواد نفتی در چاههای اطراف پالایشگاه اصفهان و در نظر گرفتن توزیع احتمال مناسب (توزیع لوگ-نرمال)، ۲/۵ درصد حجمی بنزین در آب، به عنوان غلظت مناسب برای ساخت نمونه‌ها مورد توجه قرار گرفت (غلظت معادل با ۹۰ درصد احتمال). به این ترتیب، آب آلوده مورد استفاده در این مطالعه از افزودن ۲/۵ درصد حجمی بنزین به آب مقطر در آزمایشگاه به صورت مصنوعی تولید شد. غلظت COD اولیه در نمونه‌ها بر اثر افزودن این مقدار بنزین به آب، ۱۷۶۹/۲۵ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد.

جاذب مورد استفاده در این مطالعه، کربن فعال دانه‌ای محصول کارخانه مرک<sup>۳</sup> آلمان با شماره محصول 1.02514.1000 بود. در ابتدا به منظور برطرف کردن ناخالصی‌ها از سطح کربن فعال، این ماده به مدت نیم ساعت با آب مقطر جوشانده و پس از خنک شدن و ته‌نشینی، سه بار با آب مقطر شسته شد. پس از آن، کربن فعال به مدت ۲۴ ساعت در اون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک و تا زمان مصرف در دسیکاتور نگهداری شد [۱۶]. خصوصیات کربن فعال مورد استفاده در این مطالعه بر اساس استاندارد ASTM<sup>۴</sup> در آزمایشگاه تعیین گردید. بر اساس این آزمایش‌ها سطح مخصوص کربن فعال ۹۹۶/۴ مترمربع بر گرم، چگالی آن ۰/۵۶۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب، درصد رطوبت ۲۰/۳۹، pH در آب ۸/۶۷ و درصد خاکستر باقی‌مانده ۷/۰۹ به دست آمد. pH نمونه‌ها با دستگاه pH متر ساخت کارخانه هچ<sup>۵</sup> مدل sens ion<sup>TM3</sup> اندازه‌گیری گردید. دما در طول آزمایش با کمک انکیپاتور مدل Bv80RI محصول کارخانه ممرت<sup>۶</sup> ثابت نگه‌داشته شد و از محلول پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد ساخت کارخانه مرک برای اضافه نمودن به محلول استفاده شد.

### ۲-۲- روش انجام آزمایش

در این مطالعه برای تعیین قدرت جذب از تکنیک بسته استفاده شده است. ظروف مورد استفاده در ابتدا با اسید کرومیک، مواد شوینده و آب مقطر سه مرتبه شسته شد. در هر آزمایش از ۵۰۰ میلی لیتر آب آلوده دارای pH و غلظت پراکسید هیدروژن مورد نظر استفاده شد و به محلول، ۵ گرم کربن فعال دانه‌ای در دمای مورد نظر اضافه گردید. محدوده تغییرات pH مورد استفاده در این مطالعه ۵ تا ۹ و محدوده دماهای اعمالی به نمونه‌ها ۱۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس

<sup>3</sup> Merck

<sup>4</sup> American Standard Testing Method

<sup>5</sup> Hach

<sup>6</sup> Memmert

<sup>1</sup> Freundlich

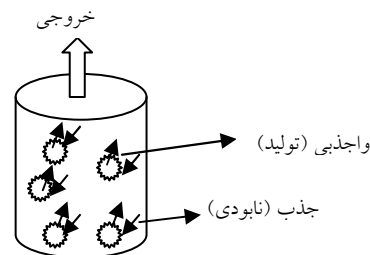
<sup>2</sup> Langmuier

می‌باشد. پراکسید هیدروژن نیز در غلظتهای ۰،۳/۳۳ و ۰،۶/۶۶ میلی‌گرم در لیتر به نمونه‌ها اضافه گردید. در این مطالعه پراکسید هیدروژن به منظور بررسی تغییرات قدرت جذب کربن فعال با توجه به انجام اکسیداسیون مواد نفتی جذب شده بر روی سطح جاذب یعنی احیای کربن فعال، استفاده شد.

نمونه‌ها پس از آماده شدن به آرامی با کمک همزن مغناطیسی<sup>۱</sup> به هم زده شدند و از نمونه‌ها در زمان‌های مختلف نمونه‌برداری گردید. غلظت COD نمونه‌ها با استفاده از روش رفلکس بسته<sup>۲</sup> مطابق با کتاب استاندارد متد 5220 D اندازه‌گیری شد [۱۷].

در این آزمایش، برای هر حالت سه سری نمونه (A, B و C) استفاده گردید. یک سری از نمونه‌ها حاوی جاذب و آب آلوده به مواد نفتی (سری A)، سری دیگر شامل جاذب به همراه آب مقطر به منظور اندازه‌گیری میزان نشت احتمالی اکسیژن مورد نیاز شیمیایی از کربن فعال به‌عنوان شاهد (سری B) و سری آخر شامل نمونه‌های آب آلوده به مواد نفتی فاقد کربن فعال به‌منظور اندازه‌گیری مقدار احتمالی کاهش COD (کاهش بر اثر تبخیر و یا جذب به جداره ظرف محتوی نمونه و یا اکسیداسیون) در حین انجام آزمایش به عنوان نمونه شاهد (سری C) می‌باشد.

در مراحل مختلف آزمایش با توجه به سری‌های فوق مقدار غلظت آلاینده موجود در سیستم (C<sub>a</sub>) با استفاده از موازنه جرمی در سیستم تعیین گردید (شکل ۱). در این موازنه جرمی مقدار تجمع در سیستم برابر با تفاضل غلظت اولیه (C<sub>0</sub>) از مقدار اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سری A (C<sub>a</sub>) به‌صورت (C<sub>a</sub>-C<sub>0</sub>) می‌باشد و مقدار غلظت ورودی برابر با صفر در نظر گرفته شده است. از طرف



شکل ۱- تصویر شماتیک سیستم مورد مطالعه (حجم کنترل مورد استفاده برای موازنه جرم)

دیگر مقدار خروجی از سیستم برابر با C<sub>0</sub>-C<sub>c</sub> می‌باشد که C<sub>c</sub> مقدار غلظت اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سری C است. مقدار غلظت اندازه‌گیری شده در نمونه‌های سری B بیانگر مقدار تولید در سیستم

<sup>1</sup> Magnet stirrer

<sup>2</sup> Closed reflux

(C<sub>B</sub>) و مقدار غلظت جذب شده توسط کربن فعال (C<sub>F</sub>)، به‌عنوان عبارت نابودی لحاظ شده است.

$$(۱) \quad \text{تولید} + \text{نابودی} - \text{خروجی} - \text{ورودی} = \text{تجمع در سیستم}$$

بنابراین:

$$(۲) \quad (C_A - C_0) (V/t) = (0) (V/t) - (C_0 - C_C) (V/t) - (C_F) (V/t) + (C_B) (V/t), C_F = C_B + C_C - C_A$$

از طرف دیگر در سیستم‌های فاقد نمونه شاهد رابطه زیر برقرار است:

$$(۳) \quad C_a = C_0 - C_F$$

و به این ترتیب با در نظر گرفتن موازنه جرم بر روی جرم آلاینده‌ها در سیستم رابطه زیر به دست می‌آید:

$$(۴) \quad q \cdot m = (C_0 - C_a) V,$$

$$q = [(C_0 - C_a)V]/m$$

که در این رابطه:

m جرم جاذب، C<sub>0</sub> غلظت اولیه آلاینده در نمونه، C<sub>a</sub> غلظت آلاینده موجود در سیستم بعد از انجام عمل جذب، q جرم آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب و V حجم نمونه می‌باشد. روابط ۲ و ۴ در محاسبه غلظت آلاینده‌ها در نمونه و در محاسبه مقدار q<sub>e</sub> (ظرفیت جذب در حالت تعادل) در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر pH بر ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای

pH یکی از پارامترهای مهم برای کنترل فرایند جذب به شمار می‌رود. در این مطالعه به‌منظور بررسی اثر pH بر ظرفیت جذب مواد نفتی به وسیله کربن فعال دانه‌ای، از pHهای ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ استفاده گردید. در این مرحله از آزمایش، دما در ۱۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگهداشته شد. در این بررسی، بیشترین کاهش COD در نمونه‌های سری C با pH برابر ۵ به میزان ۱/۵۳ درصد به دست آمد. این کاهش می‌تواند به دلیل تبخیر از نمونه‌ها و یا جذب این مواد به دیواره شیشه‌ای ظرف حاوی نمونه باشد. همچنین حضور کربن فعال در آب مقطر به عنوان نمونه شاهد سری B موجب افزایش COD در نمونه‌ها نگردید.

شکل ۲- الف، تغییرات COD به دست آمده از موازنه جرمی یاد شده در مراحل قبلی را در pHهای مختلف بر حسب زمان تماس نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌گردد، در این نمونه‌ها ترکیبات نفتی با کربن فعال پس از گذشت زمان ۲ ساعت به تعادل رسیده‌اند. همچنین میزان جذب این ترکیبات در ۵ دقیقه نخست تماس بیشترین مقدار بوده به نحوی که ۶۶ درصد حذف COD به عنوان بیشترین میزان در این مدت انجام می‌پذیرد. این

مکان‌های جذب توسط یون هیدروژن توسط شاکلا و همکاران<sup>۲</sup> در سال ۲۰۰۵ نیز مورد توجه قرار گرفت [۱۹]. افزایش pH در نمونه‌ها منجر به افزایش غلظت یون هیدروکسید در محلول گردیده و یون هیدروکسید در رقابت با ترکیبات نفتی یونیزه شده قرار می‌گیرد. یون هیدروکسید بسیار فعال‌تر از ترکیبات نفتی یونیزه شده است و با توجه به حجم کمتر در رقابت با مواد نفتی می‌تواند فعال‌تر عمل کند به این ترتیب، زمانی که pH در شرایطی است که مولکول‌ها در فرم غیر یونیزه خود هستند میزان جذب نسبت به شرایطی که ترکیبات در فرم یونیزه خود می‌باشند، بیشتر است. بنابراین بیشترین میزان ظرفیت جذب ترکیبات نفتی توسط کربن فعال در شرایطی است که ترکیبات دارای کمترین میزان یونیزه شدن هستند که این شرایط در pH برابر ۸ در نمونه اتفاق می‌افتد. این نتایج با تحقیقات پیشین هماهنگی دارد [۱۶ و ۲۰-۲۲]. در مطالعات قبلی مشخص گردیده است که جذب فنل توسط کربن فعال در pH کمتر از ۸ که مولکول‌ها در فرم غیر یونیزه خود هستند، بسیار بیشتر از شرایطی است که مولکول‌ها یونیزه شده‌اند یعنی pH بیشتر از ۱۰ [۲۰-۲۲].

### ۳-۲- تأثیر دما بر روی ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای

به منظور اندازه‌گیری میزان جذب بنزین توسط کربن فعال دانه‌ای در دماهای متفاوت، از دماهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درجه سانتی‌گراد استفاده گردید. pH در این مرحله از مطالعه در مقدار ۸ ثابت نگه داشته شد. میزان ورود COD به آب نیز در این مرحله از مطالعه همانند مرحله قبل در نمونه‌های سری B، مقدار صفر اندازه‌گیری گردید. نتیجه بررسی غلظت‌ها در نمونه‌های سری C حکایت از ۱/۴۶ درصد کاهش در مقدار COD در حالت پیشینه، به علت تبخیر و یا جذب به جداره ظرف محتوی نمونه دارد.

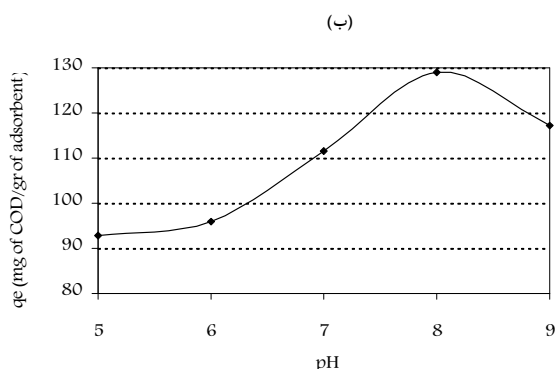
میزان حذف در مدت زمان ۵ دقیقه به دلیل بالا بودن میزان غلظت در شروع آزمایش و در نتیجه زیاد بودن گرادیان غلظت بین محلول و سطح کربن فعال می‌باشد. با افزایش زمان تماس، شیب نمودار کاهش یافته به طوری که پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان تماس بیشترین میزان حذف به ۷۲/۹۸ درصد رسید.

شکل ۲-ب تغییرات ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای در حالت تعادل ( $q_e$ ) را در مقادیر مختلف pH نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این تغییرات در pH معادل ۸، بیشینه مقدار جذب در حالت تعادل برای  $q_e$  COD، ۱۲۹/۰۴ mg COD/g of GAC، به دست آمد. میزان تغییرات بین کمترین و بیشترین مقدار جذب بنزین توسط کربن فعال برابر با ۲۸/۰۶ درصد بود.

دلیل مشاهدات ذکر شده در آزمایش‌ها را می‌توان به این صورت شرح داد که ماده نفتی مورد استفاده یعنی بنزین از ترکیبات آروماتیک و آلیفاتیک تشکیل می‌گردد. این ترکیبات شامل پیوندهای کربن-هیدروژن هستند که در آنها هیدروژن به یک کربن غیر اشباع و یا کربن رادیکال متصل است. پدیده فوق مزدوج شدن<sup>۱</sup> در مورد چنین ترکیباتی به خصوص زمانی که شامل پیوندهای هیدروژن بیشتر باشند (عمده ترکیبات موجود در بنزین) رخ می‌دهد. این پدیده می‌تواند موجب یونیزه شدن ترکیبات موجود در بنزین گردیده و آزاد سازی یون هیدروژن را به همراه داشته باشد [۱۸].

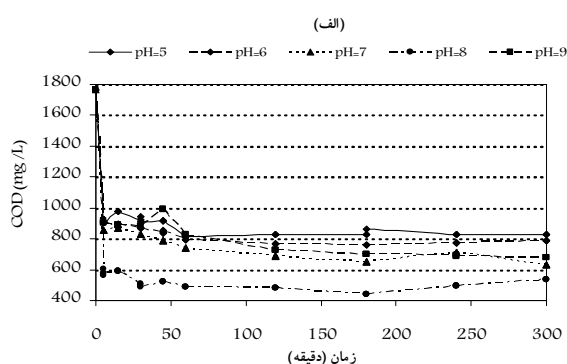
با کاهش pH نمونه‌ها، میزان غلظت یون هیدروژن در نمونه افزایش یافته و تمایل جذب آن (نسبت به ترکیبات نفتی موجود در محلول با بار منفی) با گروه‌های فعال کربوکسیل موجود بر روی سطح کربن فعال که دارای بار منفی می‌باشند، افزایش می‌یابد و به این ترتیب احتمالاً یون هیدروژن جذب شده به کربن فعال از میزان مکان‌های موجود برای جذب مواد نفتی می‌کاهد. این کاهش

<sup>2</sup> Shukla et al.



شکل ۲- (الف) تغییرات COD در pHهای مختلف بر حسب زمان تماس (ب) تغییرات جذب در حالت تعادل ( $q_e$ ) بر حسب pHهای مختلف

<sup>1</sup> Hyperconjugation



کامبیلا<sup>۱</sup> در سال ۲۰۰۷ و همکاران بر روی آب حاوی امولسیون روغن، اسنوینک<sup>۲</sup> در سال ۱۹۶۸ بر روی فنل و ۴-نیتروفنل و مطالعات انجام شده توسط زگورسکی و فاست<sup>۳</sup> در سال ۱۹۷۸ بر روی فنل و ۲،۴-دی کلروفنل اشاره نمود [۲۳، ۲۴].

### ۳-۳- بررسی تأثیر حضور همزمان پراکسید هیدروژن و کربن فعال در محلول بر ظرفیت جذب

به منظور بررسی تأثیر حضور هم‌زمان پراکسید هیدروژن و کربن فعال در محلول بر میزان جذب مواد نفتی، پراکسید هیدروژن در مقادیر ۰/۳۳ و ۶/۶۶ میلی‌گرم در لیتر به نمونه‌ها اضافه گردید. در این مرحله از مطالعات، دمای محیط در ۱۵ درجه سلسیوس و pH نمونه‌ها بر روی ۸ ثابت نگه‌داشته شد. تغییرات غلظت در نمونه‌های سری B نیز مانند حالت‌های گذشته، صفر بود.

شکل ۴- الف، تغییرات COD را در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر حسب زمان تماس نشان می‌دهد. همان‌طور که از این نمودار به دست می‌آید در شرایطی که غلظت پراکسید هیدروژن در نمونه برابر صفر باشد، بیشترین مقدار حذف به دست می‌آید. به دلیل بالا بودن گرادیان غلظت بین محلول و سطح جاذب در شروع آزمایش، میزان حذف COD در زمان‌های اولیه تماس مواد نفتی با آب زیاد بود و به ترتیب با نزدیک شدن به زمان تعادل یعنی ۶۰ دقیقه، از شدت میزان حذف به‌طور چشمگیری کاسته شد به‌طوری که نسبت راندمان حذف در ۵ دقیقه اول تماس به راندمان حذف در زمان تعادل ۰/۹۰۴ به دست آمد.

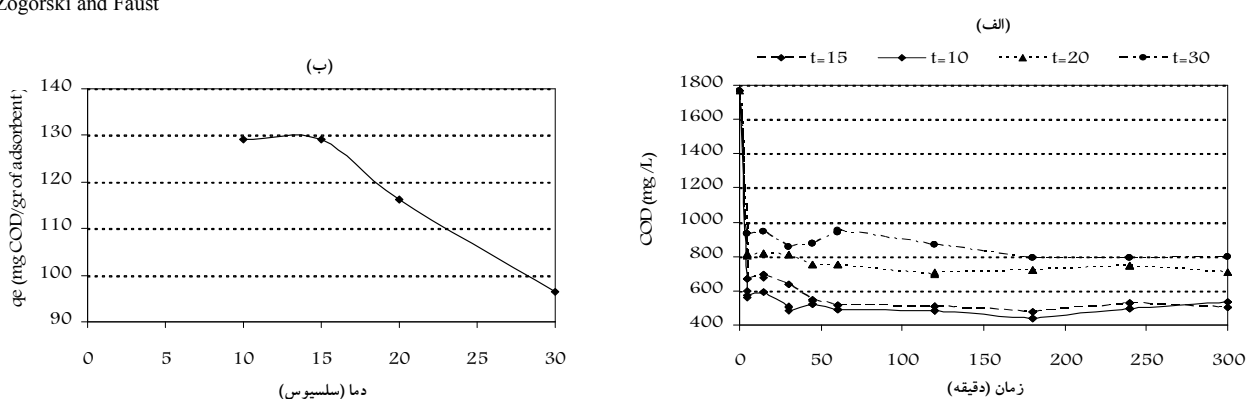
شکل ۴- ب، تغییرات ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای را در حالت تعادل (q<sub>e</sub>) برای حالت‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشاهده می‌گردد که ظرفیت جذب کربن فعال با افزایش

شکل ۳- الف تغییرات COD را در دماهای مختلف بر حسب زمان تماس نشان می‌دهد. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد مقدار COD در شرایطی که دمای نمونه‌ها برابر ۱۰ درجه سلسیوس می‌باشد، کمترین مقدار اندازه‌گیری شده را به خود اختصاص داده است. به بیان دیگر، در زمان تعادل یعنی ۳ ساعت، بیشینه جذب سطحی در دمای ۱۰ درجه سلسیوس بود. به دلیل بالا بودن گرادیان غلظت بین محلول و سطح جاذب در شروع آزمایش، بیشترین راندمان حذف COD در نمونه‌ها در مدت زمان تماس ۵ دقیقه برابر ۶۸/۹۲ درصد بود که این میزان با افزایش زمان تماس بیشتر شد به نحوی که در زمان تعادل راندمان مذکور به میزان ۷۲/۹۶ درصد رسید.

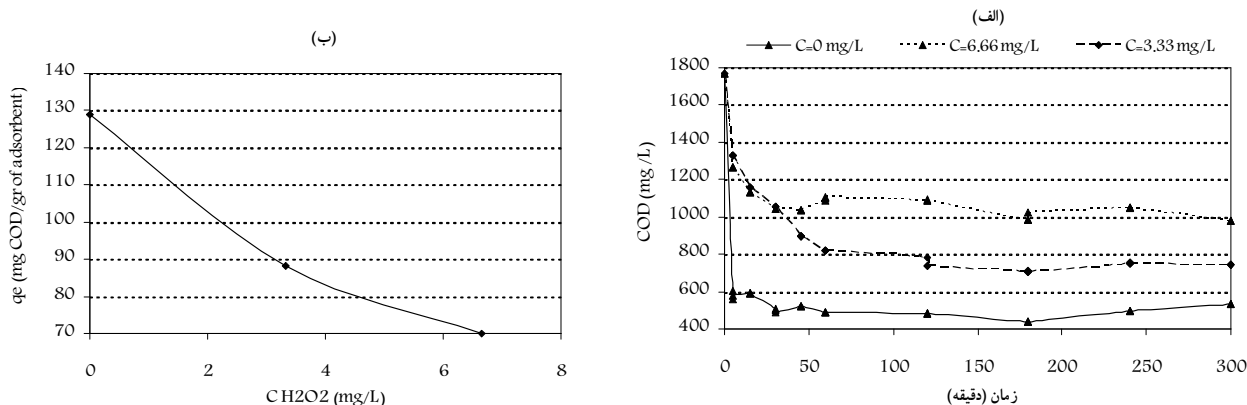
شکل ۳- ب، تغییرات ظرفیت جذب کربن فعال دانه‌ای در حالت تعادل (q<sub>e</sub>) را برای دماهای مختلف نشان می‌دهد. در این تحقیق مقدار بیشینه ظرفیت جذب مواد نفتی توسط کربن فعال دانه‌ای (در شرایط ۱۰°C و در حالت تعادل) ۱۲۹/۰۵ mg COD/g GAC تعیین گردید. همان‌طور که از نمودار بر می‌آید نسبت تغییرات q<sub>e</sub> در حالت کمترین به بیشترین برابر ۰/۷۵ است.

رخ دادن مشاهدات مذکور با تغییرات دما را می‌توان به نوع جذب مربوط دانست. به‌طور کلی جذب سطحی به دو صورت فیزیکی و شیمیایی رخ می‌دهد. جذب فیزیکی ناشی از نیروی ضعیف اندروالس بین مولکول‌های ماده جذب شونده با سطح جاذب است که این نیرو با بالا رفتن دما و افزایش نیروی جنبشی مولکولی ضعیف گردیده و به راحتی شکسته می‌شود و به این ترتیب از میزان جذب سطحی در دمای بالا کاسته می‌گردد [۲۱]. در این مطالعه نیز با افزایش دما، کاهش در میزان جذب بنزین توسط کربن فعال به چشم می‌خورد که این نتایج دارای هماهنگی با تحقیقات گذشته است. به‌عنوان نمونه می‌توان به مطالعات انجام شده توسط

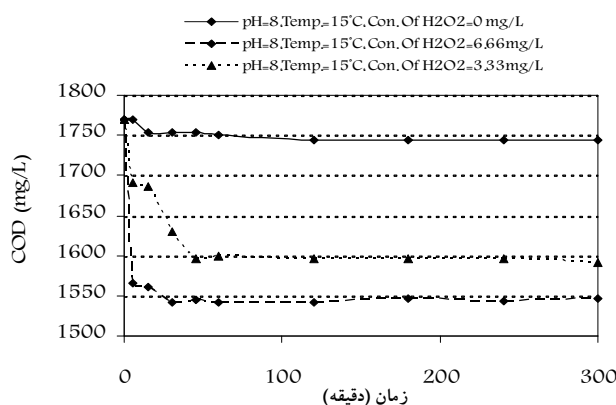
<sup>1</sup> Combiella  
<sup>2</sup> Snoyeink  
<sup>3</sup> Zogorski and Faust



شکل ۳- الف) تغییرات COD در دماهای مختلف بر حسب زمان تماس  
ب) تغییرات جذب در حالت تعادل (q<sub>e</sub>) بر حسب دماهای مختلف



شکل ۴- (الف) تغییرات COD در غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن بر حسب زمان تماس (ب) تغییرات جذب در حالت تعادل (qe) بر حسب COD در غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن



شکل ۵- تغییرات COD در نمونه‌های آب آلوده فاقد جاذب در غلظتهای مختلف پراکسید هیدروژن بر حسب زمان تماس

مواد نفتی است، مشاهده می‌گردد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در محلول، غلظت اولیه مواد نفتی در محلول کاهش می‌یابد. به این ترتیب با کاهش غلظت اولیه ماده آلاینده از میزان نیروی محرک آلاینده‌ها که موجب نفوذ آنها به داخل حفرات جاذب می‌شود، کاسته می‌گردد و در این صورت با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، میزان جذب مواد نفتی توسط کربن فعال دانه‌ای نیز کاهش می‌یابد.

### ۴-۳- مدل‌سازی ایزوترم جذب

در طراحی سیستم‌هایی که به‌روش جذب سطحی عمل می‌کنند، تعیین ایزوترم جذب دارای اهمیت ویژه‌ای است. در این بررسی‌ها ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل با کمک ثابت‌های ویژه‌ای که بیانگر خصوصیات سطح و تمایل جاذب برای جذب ماده آلاینده می‌باشد، بیان می‌گردد [۱۹]. به‌منظور تعیین مدل ایزوترم جذب در این مطالعه از دو مدل معروف فروندلیچ و لانگمیر استفاده گردید. مدل لانگمیر به‌صورت رابطه ۵ و فرم خطی آن به‌صورت رابطه ۶ قابل بیان است:

غلظت پراکسید هیدروژن در نمونه‌ها کاهش می‌یابد به‌طوری‌که مقدار بیشینه ظرفیت جذب مواد نفتی توسط کربن فعال دانه‌ای در شرایطی که نمونه‌ها فاقد پراکسید هیدروژن باشند و در حالت تعادل  $129/04 \text{ mg COD/g GAC}$  به‌دست آمد. میزان تغییرات بین کمترین و بیشترین مقادیر جذب بنزین توسط کربن فعال برابر با  $28/06$  درصد بود. با بررسی مشاهدات آزمایش، این فرضیه وجود دارد که حضور هم‌زمان پراکسید هیدروژن و کربن فعال در محلول، موجب تغییر در غلظت اولیه مواد نفتی و در نتیجه کاهش نیروی محرک جذب می‌شود. برای روشن شدن این فرضیه، آزمایش اضافه نمودن پراکسید هیدروژن به نمونه آب آلوده فاقد جاذب انجام شد که نتایج در شکل ۵ قابل مشاهده می‌باشد. با توجه به این نمودار، در شرایطی که غلظت پراکسید هیدروژن در نمونه صفر می‌باشد درصد کاهش غلظت در نمونه‌ها به‌دلیل تبخیر و یا جذب به‌جداره ظرف حاوی نمونه برابر با  $1/44$  درصد است. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن در نمونه‌ها، این میزان به‌دلیل انجام اکسیداسیون توسط پراکسید هیدروژن تا میزان  $12/56$  درصد افزایش می‌یابد. به این ترتیب با توجه به این که پراکسید هیدروژن یک اکسیدکننده قوی

مقادیر ضریب تعیین  $R^2$  نشان می‌دهد که مدل ایزوترم فروندلیچ با مقدار جذب ترکیبات نفتی توسط کربن فعال همبستگی بهتری دارد. مدل ایزوترم جذب فروندلیچ نشان دهنده سطح غیر یکنواخت کربن فعال مورد استفاده، است.

### ۳-۵- مدل سازی تأثیر پارامترها بر روی جذب

به منظور تعیین رابطه بین مقادیر  $q_e$ ،  $C_e$  و پارامترهای مورد نظر در این مطالعه از ۲۸۲۳ مدل خطی و غیر خطی موجود در نرم افزارهایی همانند Table Curve برای انجام تحلیل رگرسیون استفاده گردید. در زیر تعدادی از این روابط که دارای بیشترین مقادیر ضریب تعیین بودند به همراه مقادیر این ضریبها آورده شده است:

$$q_e = a c_e + b \log pH + c \log T \quad R^2 = 0.949$$

$$q_e = a c_e + b pH + c T \quad R^2 = 0.946$$

$$q_e = a \log c_e + b \log pH / \log T \quad R^2 = 0.926$$

$$\log q_e = a \log c_e + b \log pH + c \log T \quad R^2 = 0.926$$

$$q_e = a \log c_e + b \log pH + c \log T \quad R^2 = 0.926$$

در هر مورد با تحلیل رگرسیون، ضرایب مجهول و مقادیر ضریب تعیین مشخص شد. با در نظر گرفتن مقدار ضریب تعیین بهترین رابطه برای بیان این تأثیرات به صورت زیر بیان گردید:

$$q_e = 0.377C_e + 0.163C_e \cdot pH + 0.008C_e \cdot T - 2.71pH \cdot T - 0.00011C_e^2 - 3.093T^2 - 0.011pH^2 \cdot C_e + 0.802T^2 \cdot pH - 0.003C_{H_2O_2}^2 C_e - 0.043pH^2 \cdot T^2 - 264.32$$

<sup>2</sup> Correlation Coefficient

$$q_e = x/m = (b \cdot q_{max} \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (5)$$

$$C_e / (x/m) = 1 / (b \cdot q_{max}) + (1/q_{max}) C_e \quad (6)$$

که در آن:

$q_e$  ظرفیت جذب جذب در غلظت تعادلی با واحد میلی‌گرم بر گرم،  $C_e$  غلظت ماده نفتی در حالت تعادل بر حسب COD (میلی‌گرم در لیتر)،  $q_{max}$  بیشترین مقدار ترکیبات نفتی در واحد وزن جذب به منظور تشکیل یک تک لایه<sup>۱</sup> کامل بر روی سطح جذب (میلی‌گرم بر گرم) و  $b$  (لیتر بر میلی‌گرم) ثابت مدل است که با مقدار انرژی جذب دارای رابطه می‌باشد. معمولاً معادله لانگمیر در شرایطی که سطح جذب کاملاً همگن بوده و اندرکنش بین مولکول‌ها برای جذب ناچیز است کاربرد دارد [۲۵].

مدل فروندلیچ و فرم خطی آن به ترتیب به صورت روابط ۷ و ۸ قابل بیان است:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{(1/n)} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (8)$$

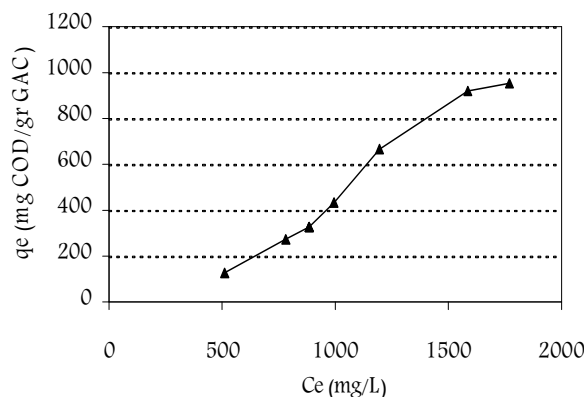
که در این روابط:

$n$  و  $K_f$  ثابت مدل می‌باشند و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب است [۲۵]. به منظور استفاده از مدل لانگمیر و فروندلیچ می‌توان از روابط خطی مدل استفاده نمود. شکل ۶ تغییرات  $q_e$  بر حسب  $C_e$  را برای شرایطی که pH نمونه‌ها ۸، دمای محیط ۱۰ درجه سلسیوس و غلظت پراکسید هیدروژن برابر صفر باشد، نشان می‌دهد. ثابتهای دو مدل لانگمیر و فروندلیچ به همراه مقدار  $R^2$  در جدول ۱ آورده شده است.

<sup>1</sup> Monolayer

جدول ۱- مقدار ثابتهای ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ به همراه مقادیر  $R^2$  بر حسب COD در pH برابر ۸ و دمای ۱۰ درجه سلسیوس

مدل ایزوترم فروندلیچ			مدل ایزوترم لانگمیر			پارامتر مورد آزمایش
$R^2$	n	$K_f [(mg/g)(L/mg)^{(1/n)}]$	$R^2$	b (L/mg)	$q_{max}$ (mg/g)	
۰/۹۸۶	۰/۵۸۹	۰/۰۰۳۴	۰/۸۱۱	۰/۰۰۰۲۴	۱۰۰۰	COD

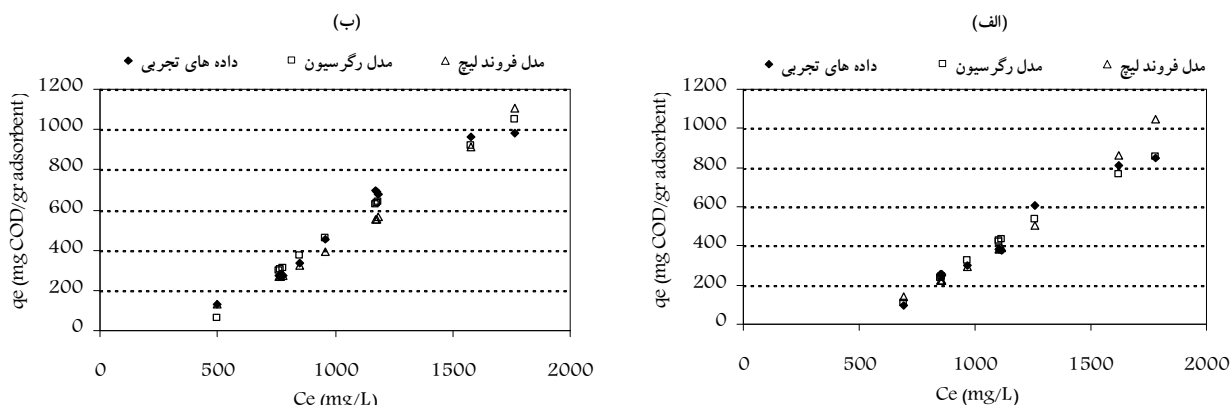


شکل ۶- تغییرات جذب در حالت تعادل ( $q_e$ ) بر حسب  $C_e$  بر اساس COD اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه در pH ۸ و دمای ۱۰ درجه سلسیوس



جدول ۲- مقدار ثابتهای ایزوترم جذب فروندلیچ به همراه مقدار  $R^2$  بر حسب COD

شرایط آزمایشگاهی	pH دما (°C)	غلظت $H_2O_2$ (mg/L)	۵	۶	۷	۸	۹	۸	۸	۸
ایزوترم فروندلیچ			۰/۰۰۰۱۶	۰/۰۰۰۸۷	۰/۰۰۱۶	۰/۰۰۲۸	۰/۰۰۰۸۸	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۲۲	۰/۰۰۱۶
			۰/۴۷۷	۰/۵۳۰	۰/۵۵۹	۰/۵۷۷	۰/۵۳۰	۰/۵۸۹	۰/۵۴۰	۰/۵۶۲
			۰/۹۲۰	۰/۹۵۹	۰/۹۶۷	۰/۹۷۲	۰/۹۴۱	۰/۹۸۶	۰/۹۵۸	۰/۹۵۸
			۰/۴۴۳	۰/۴۶۵	۰/۴۴۳	۰/۴۴۳	۰/۴۴۳	۰/۴۴۳	۰/۴۴۳	۰/۴۴۳
			۰/۶۶۶	۰/۳۳۳	۰/۶۶۶	۰/۳۳۳	۰/۶۶۶	۰/۳۳۳	۰/۶۶۶	۰/۳۳۳



شکل ۷- مقادیر جذب در حالت تعادل ( $q_e$ ) بر حسب  $C_e$  برای نتایج آزمایشگاهی، مدل رگرسیون پیشنهادی و ایزوترم جذب فروندلیچ (الف)  $pH=5$  و (ب)  $pH=8$  و دمای  $10^\circ C$

پارامترهایی همانند pH، دما و غلظت یک ماده اکسیدکننده (پراکسید هیدروژن) مورد بررسی قرار گرفت.

ظرفیت بیشینه جذب در حال تعادل توسط کربن فعال در pH برابر ۸ و در شرایط دمای  $10^\circ C$   $129/05 \text{ mg COD/g of GAC}$  به دست آمد. این نتایج نشان دهنده افزایش قدرت جذب مواد نفتی توسط کربن فعال در شرایطی است که pH نمونه به صورتی است که مولکولها در فرم غیر یونیزه خود قرار دارند. از طرف دیگر نتایج این مطالعات نشان داد که قدرت جذب کربن فعال دانه‌ای با افزایش دمای نمونه (به علت کاهش نیروی واندرالس بین آلاینده و سطح جاذب) و افزایش غلظت پراکسید هیدروژن (به علت اکسیداسیون بنزین و کاهش غلظت آن و در نتیجه کاهش نیروی محرک برای مواد آلاینده جهت نفوذ به داخل حفرات کربن فعال) کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این مطالعه با دو مدل معروف فروندلیچ و لانگمیر برآزش داده شدند و مقادیر ضریب تعیین به دست آمده، حکایت از مناسب بودن مدل فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمیر داشت. در پایان نیز با تحلیل رگرسیون، مدلی برای توصیف بهتر نحوه تغییرات میزان جذب در حالت تعادل با در نظر گرفتن تأثیرات پارامترهای pH، دما و غلظت پراکسید هیدروژن در محلول ارائه گردید. به طور کلی مدل پیشنهادی دارای ضریب تعیین بالاتری در مقایسه با مدل فروندلیچ است.

مقدار ضریب تعیین به دست آمده برای این مدل  $R^2=0/981$  است. در ادامه مطالعات مقادیر  $C_e$  و  $q_e$  در pH، دماها و غلظت‌های متفاوت پراکسید هیدروژن در محلول در آزمایشگاه تعیین و با مدل فروندلیچ برآزش داده شدند (جدول ۲).

شکل ۷ الف و ب، مقدار  $q_e$  بر حسب  $C_e$  برای داده‌های به دست آمده در آزمایشگاه، داده‌های به دست آمده از مدل رگرسیون (رابطه ۹) و مدل فروندلیچ در شرایطی که کمترین و بیشترین اختلاف بین ضریب‌های تعیین بود را نشان می‌دهد. مقادیر ضریب تعیین به دست آمده به همراه نتایج نشان داده شده در شکل ۷ بیانگر این مطلب است که مدل رگرسیون تعیین شده در بیشتر موارد (به استثنای حالتی که pH نمونه‌ها ۸ و دمای آنها  $10^\circ C$  درجه سلسیوس باشد) از دقت مناسبی در مقایسه با مدل فروندلیچ برخوردار است. حداکثر و حداقل خطای به دست آمده برای مدل پیشنهادی به ترتیب  $76/20$  درصد و  $0/02$  درصد می‌باشد. این در حالی است که برابر با  $61/14$  درصد و  $0/214$  درصد می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از تکنیک جذب به صورت ناپیوسته، تصفیه آب آلوده به بنزین با بهره‌گیری از روش جذب سطحی به کمک کربن فعال مورد مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه تأثیر

- 1- W.H.O. (1996). *Benzene in drinking water*, Guidelines for Drinking water Quality, 2<sup>nd</sup> Ed., Geneva.
- ۲- احمدی، م. (۱۳۸۴). "مطالعه عملی و تئوری تصفیه بیولوژیکی آبهای آلوده به هیدروکربنهای نفتی." پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز.
- 3- ATSDR. (1996). *Toxicological profile for methyl tert- butyl ether*, Division of Toxicology, Atlanta, GA.
- 4- ATSDR. (1995). *Toxicological profile for benzene*, Division of Toxicology, Atlanta, GA.
- 5- Beall, G.W.(2003). "The use of organo clay in water treatment." *Applied Clay Science*, 24, 11-20.
- 6- Ayotamuno, M.J., kogbara, R. B., Ogaji, S.O.T., and Probert, S.D. (2006). "Petroleum contaminated groundwater remediation using activated carbon." *Applied Energy*, 83, 1258-1264.
- 7- USEPA. (2000). *Wastewater technology, fact sheet: Granular activated carbon adsorption and regeneration*, EPA 832-F-00-017.U.S.EPA, Washington D.C.
- 8- Sullivan, E. J., Bow man, R. S., Katz, L., and Kinney, k. (2005). "Water treatment technology for oil and gas produced water." <[http://www.unm.edu/~cstp/reports/H2o\\_session\\_4/4-5\\_sullivan.pdf](http://www.unm.edu/~cstp/reports/H2o_session_4/4-5_sullivan.pdf)> (21 Jul 2007).
- 9- Bentio, J.M., Guillermo, R., Enrique, O., Eva, F., Cambiella, A., Carmen, P., and Jose, C. (2002). "Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil- containing wastewaters." *Desalination*, 147, 5-10.
- 10- Cho, S.Y., Park, S.S., Kim, S.J., and Kin, T.Y. (2006). "Adsorption and desorption characteristics of 2-Methyl 4-Chlorophenoxy Acetic Acid on to activated carbon." *Korean J. of Chemical Engineering*, 23(4), 638-644.
- 11- Zhang, C., Li, Q., and Kang, C. (2005). "Wastewater produced from an oilfield and continuous treatment with an activated carbon." *Process Biochemistry*, 40(2), 873-877.
- ۱۲- کرمانی، م.، و بینا، ب. (۱۳۸۷). "کاربرد خاکستر سیوس برنج و کربن فعال جهت حذف فنل از محلولهای آبی." *دومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران.*
- ۱۳- سعیدی، م.، و پژوهش‌فر، س.پ. (۱۳۸۷). "جذب سطحی فنل موجود در فاضلاب صنعتی به کمک کربن فعال و کربن پوست بادام و گردو." *دومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران.*
- ۱۴- بیات، ا.، آقامیری، س.ف.، محب، ا.، و وکیلی‌نژاد، غ. (۱۳۸۳). "جذب مواد نفتی از روی آب دریاها و اقیانوسها توسط گرافیت ورقه ورقه." *نهمین کنفرانس ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.*
- ۱۵- سعادت، س. (۱۳۸۵). "تصفیه‌پذیری فیزیکی شیمیایی پساب دارای روغن پالایشگاه نفت شیراز درمقیاس آزمایشگاهی." پایان نامه کارشناسی ارشد، مهندسی راه و ساختمان، دانشگاه شیراز.
- 16- Karimi- Jashni, A. (1994). "Effect of pH on adsorption and desorption equilibria and kinetics of 2- Nitrophenol and phenol onto two activated carbons." M.Sc. Thesis, University of Ottawa, Ontario, Canada.
- 17- APHA. (2005). *Standard Method for Examination of Water and Wastewater*, 21 Ed., Publication Office American Public health Association, New York, Washington D.C.
- 18- Smith, M.B., and March, J. (2001). *March's advanced organic chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley and Sons Inc., New York.

- 19- Shukla, S.S., Yu. L.J., Dorris, K.L., and Shukla, A. (2005). "Removal of Nickel from aqueous solutions by sawdust." *J. Hazard. Mater.*, 121, 243-246.
- 20- Zogorski, J. S., and Faust, S.D. (1978). "Equilibra of adsorption of phenol by granular activated carbon." *Chemistry of Wastewater Technology*, Ann Arbor, Michigan.
- 21- Hameed, B.H., Chin, L.H., and Rengaraj, S. (2008). "Adsorption of 4-Chlorophenol on to activated carbon prepared from rattan Sawdust." *Desalination*, 225, 185-198.
- 22- Cooney, D.O., and Wijaya, J. (1987). "Effect of pH and added salts on the adsorption of ionizable organic species on to activated carbon from aqueous solution." *Proc. 2<sup>nd</sup> Eng. Found., Conf. Fundam. Adsorpt.*, LiAPis New York, 185- 194.
- 23- Cambiella, A., Ortea, E., Rios, G., Bentio, J.M., Pazos, C., and Coca, J. (2006). "Treatment of oil-in-water emulsions: performance of a sawdust bed filter." *J. Hazard. Mater.*, 131, 195-199.
- 24- Snoeyink, V.L. (1968). "Adsorption of strong acids, phenol and 4-Nitrophenol from aqueous solution." Ph.D Thesis, Dept. of Civil Eng., University of Michigan, Michigan.
- 25- AWWA. (1990). *Water quality and treatment*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw- Hill Inc., USA.