

## حذف بنزن، تولوئن و متازایلن از محلول‌های آبی توسط نانوزئولیت Fe-ZSM-5 سنتز شده از خاکستر زغال سنگ

سید مصطفی حسینی اصل، مجتبی معصومی<sup>\*,\*</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آیت الله آملی، آمل، ایران

محمود تاج بخش

دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، نانوزئولیت مزوخره Fe-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ) با استفاده از روش سنتز گرمایی از نوعی خاکستر زغال سنگ (CFA) دارای مقادیر زیادی از صفحه‌های موسکویت ساخته شد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن به همراه CFA با استفاده از فناوری‌های شناسایی مورد ارزیابی قرار گرفتند. محصول تولید شده (Fe-ZSM-5) برای حذف هم‌زمان ترکیب‌های آلی فرار شامل بنزن (B)، تولوئن (T) و متازایلن (X) از محلول‌های آبی استفاده شدند. اثر مؤلفه‌های جذب شامل pH محلول، دوز جذب، زمان تماس، غلظت اولیه جذب‌شونده‌ها و دمای جذب نسبت به بازدهی حذف بنزن، تولوئن و متازایلن با استفاده از آزمایش‌های جذب بررسی شدند. بیش‌ترین ظرفیت جذب Fe-ZSM-5 ( $q_{\max}$ ) در شرایط بهینه  $\text{pH}=7$  و زمان تماس ۹۰ دقیقه به دست آمد ( $q_{\max}; B=9/16 < T=9/57 < X=9/9 \text{ mg/g}$ ). مطالعات سینتیک و هم‌دمای جذب نشان دادند که داده‌های تعادلی جذب به خوبی با مدل‌های شبه-درجه دوم و فروندلیچ متناسب می‌باشند. به علاوه، بررسی‌های ترمودینامیکی نشان داد که واکنش جذب BTX در دماهای کم‌تر بر روی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 شدنی، گرم‌ازا و خودبه‌خودی است. بر اساس نتایج تجربی به دست آمده، نانوزئولیت Fe-ZSM-5 می‌تواند به عنوان یک جاذب سبز و کارآمد برای حذف هیدروکربن‌های خطرناک از محلول‌های آبی به کار گرفته شود.

**واژگان کلیدی:** CFA، نانوزئولیت Fe-ZSM-5، BTX، جذب.

**KEYWORDS:** CFA, Fe-ZSM-5 nano-zeolite, BTX, adsorption.

### مقدمه

آلی فرار، تک آروماتیک‌های بنزن، تولوئن و زایلن (BTX)<sup>۱</sup> به عنوان خطرناک‌ترین هیدروکربن‌ها برای سلامت انسان‌ها، موجودات زنده و زیست بوم به شمار می‌روند [۲]. ترکیبات BTX به طور وسیعی در تولید مواد شیمیایی به عنوان پیش‌سازها و حلال

مصرف بی‌رویه فرآورده‌های نفتی و مواد شیمیایی به خصوص در کشورهای در حال توسعه و همچنین تخلیه مقادیر چشمگیری از ترکیبات آلی فرار به محیط‌زیست از جمله عواقب خطرناک صنعتی شدن محسوب می‌شوند [۱]. در میان انواع فراوان ترکیبات

\*Email: mojtabamasomi.98@yahoo.com

\* عهده‌دار مکاتبات

<sup>۱</sup> Benzene, Toluene and m-Xylene

مساحت سطح ویژه بالا، تخلخل بالا و ساختار لانه‌زنبوری منجر به استفاده گسترده از آن به عنوان پیش‌ساز مؤثر در ساخت فرآورده‌های با ارزش افزوده بالا مانند جاذب‌های ژئوپلیمری، کاتالیستی، کاتالیست نوری و ژئولیتی شده است [۱۳]. ژئولیت‌های ساخته شده از CFA نوعی آلومینوسیلیکات‌های بلوری با کانال‌ها و حفره‌های به هم پیوسته می‌باشند که از واحدهای ساختمانی  $\text{SiO}_2$  و  $\text{AlO}_2$  در یک شبکه سه‌بعدی تشکیل شده‌اند [۱۴]. آن‌ها از پتانسیل بالایی برای استفاده در ساخت مبدل یونی، غربال‌گر مولکولی، غشاء، کاتالیست و جاذب‌ها به منظور تصفیه پساب‌های آلوده برخوردار می‌باشند زیرا آن‌ها از ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مطلوبی مانند مقاومت گرمایی بالا، محتوی بلوری زیاد، مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها بالا برخوردارند [۱۵].

ژئولیت ZSM-5<sup>۲</sup> یک عضوی از خانواده ژئولیت‌های پنتاسیل محسوب می‌شود و دارای حفره‌های متوسط در یک شبکه سه‌بعدی از چهار چوب MFI<sup>۳</sup> بوده که از حلقه‌های اکسیژن ده عضوی و کانال‌های مستقیم و سینوسی تشکیل شده است [۱۷-۱۶]. این نوع از ژئولیت به دلیل پایداری گرمایی بالا، مساحت سطح بالا، مکان‌های فعال اسیدی زیاد با شبکه حفره‌های یکنواخت، توجه زیادی را در میان محققان به خود جلب کرده است [۱۸-۱۷]. به منظور بهبود عملکرد جذب ZSM-5، یکی از بهترین رویکردها تعویض عناصر سیلیس با فلزهای کاتیونی مثل آهن سه ظرفیتی در چهارچوب MFI است [۱۹]. حضور یون  $\text{Fe}^{۳+}$  در شبکه بلوری Fe-ZSM-5 منجر به پایداری بیشتر ژئولیت، خاصیت بهتر آب‌دوستی/آب‌گریزی و همچنین فعالیت و انتخاب‌پذیری بیشتر ژئولیت می‌شود [۲۰].

یکی از روش‌های مرسوم ساخت Fe-ZSM-5، تبلور گرمایی<sup>۴</sup> می‌باشد که عناصر آهن در طول فرایند سنتز به صورت مستقیم در ساختار ژئولیت ادغام می‌شود و این فرایند به مؤلفه‌های مهمی مانند نسبت واکنش‌دهنده‌ها، زمان، دمای واکنش و غیره وابسته است [۱۷]. به طور کلی، ساختار ژئولیت Fe-ZSM-5 ممکن است از گونه‌های متفاوتی از آهن مانند تک‌عنصر  $\text{Fe}^{۳+}$  یا  $\text{Fe}^{۲+}$ ، دو عنصر Fe-O-Fe، چند عنصر Fe oxo و یا پیوند خورده با آلومینیوم و سیلیس در چهارچوب خارجی (T=Si, Al) Fe-O-T و غیره باشد [۲۱]. از مهم‌ترین برتری‌های فناوری الحاق مستقیم می‌توان به پراکندگی یکنواخت گونه‌های آهن در مکان‌های داخلی و خارجی چهارچوب ژئولیت، کاهش هزینه‌های تولید و بهبود ظرفیت جذب

های مهم در بسیاری از کارخانه‌ها کاربرد دارند [۳]. پساب آلوده به BTX غالباً توسط صنایع گوناگونی مانند صنایع نفت، پالایش، شیمیایی، پتروشیمی، رنگ، پلیمر و غیره به محیط‌زیست وارد می‌شوند [۴]. از جمله اثرهای زیان‌آور ترکیبات BTX بر روی بهداشت عمومی می‌توان به سمیت مضمّن آن‌ها، خاصیت جهش‌زایی و سرطان‌زایی آن‌ها اشاره نمود که BTX را به آلوده‌کننده‌های معروف و نگران‌کننده حتی در غلظت‌های ناچیز تبدیل کرده است [۵]. آژانس حمایت از محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا ترکیبات BTX را جزء آلودگی‌های آلی اولویت‌دار برشمرد و بیش‌ترین غلظت مجاز آن‌ها را در آب‌های آشامیدنی و سطحی به ترتیب  $۱۰/۰۰۵ \text{ mg/L}$  و ۱۰ اعلام کرد [۶]. از این روی، حذف ترکیبات BTX از پساب‌ها یک اقدام ضروری قلمداد می‌شود.

روش‌های رایج کاهش آلودگی‌های BTX از پساب‌ها شامل فناوری‌های تخریب (مانند اکسایش گرمایی، اکسایش کاتالیستی، کاهش زیستی و غیره) و بازیابی (مانند تراکم، استفاده از فیلترهای غشایی، جذب و غیره) است که هر کدام نقاط ضعف و قوت مخصوص به خود را دارد [۴]. از میان روش‌های بازیابی، جذب توسط فاز جامد به عنوان یکی از کارآمدترین، اقتصادی‌ترین و امیدوارکننده‌ترین فناوری‌ها برای تصفیه پساب‌های دارای آروماتیک‌های BTX شناخته می‌شود زیرا این روش انعطاف‌پذیری بالایی داشته و از مرحله‌های طراحی و عملیات ساده‌ای نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است [۶]. یکی از کارآمدترین جاذب‌ها مواد متخلخل هستند که دارای سطوح و ویژگی‌های بافتی یگانه‌ای می‌باشند [۶]. جاذب‌های متخلخل استفاده شده در حذف BTX از محلول‌های آبی عبارت‌اند از کربن فعال [۱]، نانولوله‌های کربنی [۷]، ژئولیت‌ها [۸]، سیلیکات‌ها [۹]، مواد معدنی و دورریز [۱۰] و غیره. از مهم‌ترین چالش‌های موجود در میان پژوهشگران در زمینه جذب، یافتن جاذب‌های ارزان قیمت و کارآمد است که می‌تواند از مواد دورریز معدنی و صنعتی مانند خاکستر زغال‌سنگ (CFA)<sup>۱</sup> ساخته شود و جایگزین مناسبی برای جاذب‌های تجاری گران موجود در بازار باشد [۱۱].

یکی از ارزان‌ترین منابع آلومینوسیلیکات CFA است که یک فرآورده جانبی از احتراق زغال‌سنگ در کارخانه‌ها و نیروگاه‌های برق مبتنی بر سوخت زغال‌سنگ به شمار می‌رود و پراکندگی آن در محیط‌زیست منجر به عواقب جبران‌ناپذیری برای زیست‌بوم و موجودات زنده می‌شود [۱۲]. ویژگی‌های قابل توجه CFA از جمله

(۱) Coal Fly Ash

(۳) Mordenite Framework Inverted

(۲) Zeolite Socony Mobil-5

(۴) Hydrothermal

جذب به منظور حذف BTX از محلول‌های آبی ارزیابی شدند. همچنین برای تعیین ویژگی‌های جذب BTX بر روی Fe-ZSM-5، مطالعات هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک جذب انجام شدند.

## مواد و روش‌ها

### مواد و تجهیزات

ماده دور ریز CFA خام استفاده شده در این پژوهش از شرکت زغال سنگ البرز مرکزی واقع در سوادکوه تهیه شد. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده شامل تتراپروپیل‌آمونیم‌برومید (TPABr)<sup>۱</sup>، تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS)<sup>۲</sup>، سدیم هیدروکسید (NaOH)<sup>۳</sup>، هیدروکلریک اسید (HCl)<sup>۴</sup>، نیترات آهن (III)، متانول، بنزن، تولوئن و متازایلن از فراورده‌های شرکت مرک آلمان بوده است. به دلیل حالیت کم BTX در آب، از محلول آب و اتانول به عنوان کمک حلال برای ساخت محلول BTX استفاده شد. سپس غلظت‌های دلخواه BTX با روش رقیق کردن تهیه شدند و در هر آزمایش pH محلول‌ها توسط HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد. پس از آزمایش‌های جذب، غلظت باقی‌مانده BTX در محلول‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS, Varian ۳۴۰۰/Saturn II, USA)<sup>۵</sup> اندازه‌گیری شد.

ترکیبات شیمیایی CFA و Fe-ZSM-5 توسط دستگاه طیف-سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF; Philips, Netherland)<sup>۶</sup> مشخص شدند. ترکیبات معدنی و فازهای بلوری هر دو نمونه با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD; Philips, Netherlands)<sup>۷</sup> شناسایی شدند (CuK $\alpha$ , V<sub>(ac)</sub>=۴۰ kV, I<sub>c</sub>=۳۰ mA Ni). داده‌های آنالیز XRD برای محاسبه متوسط اندازه بلورهای Fe-ZSM-5 (از معادله شرر)<sup>۸</sup> و میزان تبلور نسبی<sup>۹</sup> آن استفاده شدند [۳۰-۳۱].

طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه برای شناسایی ویژگی‌های شیمیایی سطوح جاذب‌ها استفاده شد (فناوری KBr Pellet cm<sup>-1</sup>, FT-IR; Tensor ۲۷, Germany)<sup>۱۰</sup>. میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان برای بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی (FESEM, MIRA ۳, TESCAN, Czech Republic)<sup>۱۱</sup> جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین ریخت‌شناسی، اندازه بلورها و

فعالیت کاتالیستی زئولیت اشاره نمود [۲۲]. این ویژگی‌ها، غربالگر مولکولی Fe-ZSM-5 را به یک کاتالیست چند منظوره در بسیاری از صنایع استراتژیک تبدیل کرده است که مثال‌هایی از موارد کاربرد آن استفاده در مجموعه‌ای از واکنش‌های کاتالیستی مهم مانند اکسایش، برش هیدروکربن‌ها<sup>۱</sup> و غیره و همچنین فرایندهای جذب و جداسازی می‌باشند [۲۲]. مطالعات بر روی مقاله‌های علمی حاکی از آن است که زئولیت Fe-ZSM-5 در حذف برخی از آلودگی‌های مهم آبی مانند مشتق‌های بنزن [۲۳]، کلروبنزن [۲۰]، تولوئن [۲۴]، آدنین [۱۹]، متفورمین [۲۵]، آنیلین [۲۶]، کافئین [۲۲]، ایوپوروفن [۲۷] و غیره مورد استفاده قرار گرفت.

یکی از اساسی‌ترین معایب زئولیت Fe-ZSM-5 وجود میکروحفره‌ها می‌باشد که منجر به محدودیت‌های نفوذ زیادی برای مولکول‌های مهمان می‌شود و در نتیجه عملکرد آن را کاهش می‌دهد [۲۸]. به منظور غلبه بر این نقص، افزایش نرخ انتقال جرم داخلی و همچنین بهبود پایداری و فعالیت زئولیت، دو رویکرد موثر تولید زئولیت‌های مزوحره و یا تولید نانوبلورهای زئولیتی می‌باشند [۲۸]. در پژوهش پیشین چاپ شده، نانوزئولیت مزوحره HZSM-5 به صورت موفقیت آمیزی از خاکستر زغال سنگ ساخته شد که عملکرد جذب قابل قبولی از خود به نمایش گذاشت [۲۹]. مهم‌ترین تفاوت این پژوهش افزودن اتم آهن با روش الحاق مستقیم به چهارچوب داخلی نانوزئولیت نوع MFI است که به عنوان یک رویکرد مناسب برای گسترش کانال‌های درونی زئولیت، افزایش واکنش‌پذیری آن و در نتیجه بهبود ظرفیت جذب نانوزئولیت تلقی می‌شود. بنابراین ساخت نانوزئولیت مزوحره Fe-ZSM-5 از CFA را می‌تواند به عنوان یک روش نویدبخش، کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف آلودگی‌های BTX از محلول‌های آبی قلمداد کرد.

در این پژوهش، نانوزئولیت Fe-ZSM-5 از نوعی CFA دارای صفحه‌های به هم چسبیده موسکویت توسط روش تبلور گرمایی ساخته شده و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن به همراه CFA با استفاده از روش‌های شناسایی گوناگون مورد بررسی قرار گرفتند. سپس، ظرفیت‌های جذب جاذب‌های ذکر شده توسط آزمایش‌های

(۱) Hydrocarbons Cracking

(۳) Tetraethyl orthosilicate

(۵) Hydrogen chloride

(۷) X-ray fluorescence

(۹) Scherrer equation

(۱۱) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۲) Tetrapropylammonium bromide

(۴) Sodium hydroxide

(۶) Gas chromatography-mass spectrometry

(۸) X-ray diffraction

(۱۰) Relative crystallinity

(۱۲) Field Emission Scanning Electron Microscope

مدت ۲۴ ساعت خشک شد و نهایتاً در دمای °C ۵۵۰ به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. زئولیت تولید شده Fe-ZSM-5 نام گذاری شد.

### آزمایش‌های جذب BTX

تاثیر pH محلول بر روی جذب BTX با افزودن ۵ g/L نانوزئولیت Fe-ZSM-5 در ۱۰ mL از محلول BTX در ظرف‌های شیشه‌ای درسته (V=۵۰ mL) بررسی شد. غلظت اولیه BTX (C<sub>0-BTX</sub>) ۴۵ ppm بوده و مخلوط در شیکر انکوباتور به مدت یک ساعت تکان داده شد و مخلوط در شیکر انکوباتور به مدت یک ساعت تکان داده شد (T=۲۵ °C, V=۳۰۰ rpm). آزمایش‌های جذب با افزودن دوز جذب (D=۱-۱۱ g/L) در pH=۷ بهینه (pH=۷) و شرایط معینی از سایر متغیرها (C<sub>BTX</sub>=۴۵ ppm, t=۶۰ min, T=۲۵ °C) انجام شدند. آزمایش‌های سینتیکی در زمان‌های تماس متفاوت (t=۱-۱۲۰ min) تحت شرایط معین انجام شدند (pH=۷, D=۵ g/L, C<sub>BTX</sub>=۴۵ ppm, T=۲۵ °C). آزمایش‌های جذب هم‌دما در غلظت‌های اولیه گوناگونی از BTX (C<sub>BTX</sub>) در بازه بین ۲۰-۲۰۰ ppm انجام شدند در حالی که سایر متغیرها ثابت بودند (D=۵ g/L, C<sub>BTX</sub>=۴۵ ppm, T=۲۵ °C, pH=۷, t=۹۰ min). مؤلفه‌های ترمودینامیکی با به کارگیری نتایج آزمایش‌های جذب در سه دما (۴۵ °C و ۶۵ °C و ۲۵ °C) و مقادیر ثابتی از سایر متغیرها (D=۵ g/L, C<sub>BTX</sub>=۴۵ ppm, pH=۷, t=۹۰ min) محاسبه شدند.

پس از پایان زمان تماس، سوسپانسیون سانتریفیوژ و فیلتر شد و سپس فاز آلی محلول از فاز آبی با استفاده از روش استخراج مایع-مایع توسط کلروفرم طی دو ساعت جدا شد. سرانجام، غلظت‌های هر یک از اجزای BTX با تزریق فاز آلی جدا شده در دستگاه GC-MS اندازه‌گیری شدند. علاوه بر این، میزان فراریت BTX به علت تبخیر و یا جذب بر روی دیواره‌ها با استفاده از محلول اولیه BTX در شرایط مشابه آزمایشی بررسی شد. مقدار به‌دست آمده از فراریت BTX برای تصحیح تمامی آزمایش‌های جذب در نظر گرفته شد. تمامی آزمایش‌های جذب دو بار انجام شدند و مقادیر متوسط برای بررسی‌های بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ظرفیت جذب BTX در حالت تعادلی (q<sub>e</sub>, mg/g) و درصد حذف BTX (R%) توسط معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شدند.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در معادله فوق C<sub>0</sub> (ppm)، C<sub>e</sub> (ppm)، V (L) و m (g) به ترتیب

پراکندگی Fe-ZSM-5 توسط دستگاه میکروسکپ الکترونی عبوری مورد بررسی بیشتری قرار گرفت (TEM, CM۳۰, Philips, Netherland)<sup>(۱)</sup>. متوسط توزیع اندازه ذره نانوبلورهای Fe-ZSM-5 نیز توسط دستگاه پراکندگی نور دینامیکی و با استفاده از روش پراکندگی مرطوب (DLS: SZ-۱۰۰z, Japan)<sup>(۲)</sup> انجام شد. مساحت سطح ویژه، حجم حفره‌ها و متوسط قطر حفره‌های جاذب‌ها با استفاده از هم‌دماهای جذب-دفع نیتروژن از روش BET<sup>(۳)</sup> در فشار نسبی (p/p<sub>۰</sub>) ۰/۰۳-۰/۹۹ و روش BJH<sup>(۴)</sup> به‌دست آمدند (BELSORP MINI II، ساخت ژاپن). به علاوه، مساحت سطح حفره‌های میکرو و حجم حفره‌های میکرو از روش نموار t محاسبه شدند در حالی که حجم حفره‌های مزو با تفریق حجم حفره‌های میکرو از حجم کل حفره‌ها به‌دست آمد.

### تهیه نانوزئولیت Fe-ZSM-5

ابتدا خاکستر زغال‌سنگ خام غربال شد و پودر غربال شده (> ۷۵ μm) در کوره الکتریکی و در دمای °C ۸۰۰ به مدت ۶ ساعت سوزانده شد. سپس به منظور حذف ناخالصی‌ها، CFA سوزانده شده چندین بار توسط آب دی‌یونیزه شسته شد و در دمای °C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نانوزئولیت Fe-ZSM-5 به‌دست آمده از CFA با روش گرمایی طی مرحله‌های زیر Fe-ZSM-5 ساخته شد:

یک گرم از CFA به ۶۲ mL از محلول NaOH (۱ M) اضافه شد و در دمای °C ۱۰۰ به مدت ۵ ساعت با دور ۷۵۰ rpm رفلاکس شد (محلول الف) [۳۲]. در ادامه، TPABr به عنوان عامل هدایت ساختاری به محلول الف اضافه شد و به شدت طی دو ساعت با سرعت ۷۵۰ rpm بهم زده شد. از سویی دیگر، ۰/۱ g از نیترات آهن (III) به صورت جداگانه با ۶۲ mL از محلول NaOH (۱ M) مخلوط شد (V=۷۵۰ rpm) و سپس ۳۴ mL TEOS به عنوان منبع سیلیکا به صورت قطره‌ای به آن اضافه شد (محلول ب). پس از اتمام رفلاکس، محلول ب به محلول الف اضافه شد و با سرعت ۷۵۰ rpm در دمای محیط به مدت نیم ساعت بهم خورد [۳۳]. محلول ترکیب شده توسط دستگاه فراصوت به یک مخلوط همگن تبدیل شد و ژل تهیه شده به راکتور گرمایی اتوکلاو منتقل شد و در دمای °C ۱۶۰ به مدت ۴۸ ساعت برای انجام فرایند تبلور در آون گرما داده شد. سپس فراورده جامد سانتریفیوژ شد، چندین مرتبه با آب دی‌یونیزه شسته شد تا pH آن به ۷ رسید. جامد شسته شده فیلتر شد و در دمای °C ۱۱۰ به

(۱) Transmission electron microscopy

(۳) Brunauer-Emmett-Teller

(۲) Dynamic light scattering

(۴) Barrett-Joyner-Halenda

غلظت‌های اولیه و تعادلی جاذب در محلول، حجم محلول و جرم جاذب می‌باشند.

### مدل‌های سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب، روشی مناسب برای یافتن بازدهی جذب جاذب و مکانیزم جذب می‌باشد. در این مطالعه، جذب BTX بر روی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 توسط سه مدل خطی سینتیکی (جدول ۲) شامل مدل‌های شبه درجه اول (PFO) [۳۴]، شبه درجه دوم (PSO) [۳۵] و نفوذ درون ذره (IPD) [۳۶] بررسی شدند. فرضیه‌های مدل لاگ‌گرن (PFO) عبارت است از وجود مکان‌های فعال بر روی سطوح جامد که نقش مهمی را بر روی نرخ جذب بازی می‌کند [۳۴]. در مدل PFO،  $q_e$  (mg/g) و  $q_t$  (mg/g) به ترتیب مقادیرهای BTX جذب شده در حالت تعادلی و در زمان  $t$  می‌باشند و مقدار  $k_1^{-1}$  (min) نرخ ثابت درجه اول می‌باشد (جدول ۲). فرضیات مدل PSO بر اساس جذب شیمیایی توسط الکترون‌های به اشتراک گذاشته شده یا الکترون‌های مبادله شده بین جاذب و جذب شونده است. تعاملات شیمیایی در این مدل توسط نیروهای کووالانسی و تبادل یونی انجام می‌شود [۳۵]. در مدل PSO،  $q_e$  (mg/g) و  $k_2$  (g/mg.min) به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و نرخ ثابت PSO می‌باشند. همچنین مکانیزم نفوذ در فرایند جذب معمولاً توسط مدل IPD تعیین می‌شود [۳۶]. در مدل IPD،  $K_1$  (mg/g.min<sup>0.5</sup>) و  $C$  (mg/g) به ترتیب نرخ ثابت IPD و ثابت IPD می‌باشند که ضخامت لایه مرزی را نشان می‌دهد.

### مدل‌های هم‌دمای جذب

به منظور درک بهتر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی فرآیند جذب صورت گرفته بر روی سطوح جاذب، عموماً از مدل‌های هم‌دمای جذب استفاده می‌شود. در این بخش از پژوهش، مدل‌های هم‌دمای لانگمویر<sup>۴</sup> [۳۷]، فروندلیچ<sup>۵</sup> [۳۸] و D-R<sup>۶</sup> [۳۹] برای تخمین مؤلفه‌های هم‌دمای جذب BTX بر روی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 استفاده شد (جدول ۳).

فرضیه‌های مدل هم‌دمای لانگمویر عبارتند از پوشش تک لایه‌ای جذب شونده بر روی سطوح ناهمگن جاذب، وجود مکان‌های

جذب یکسان با انرژی‌های یکسان بر روی سطوح جاذب و فقدان تعامل بین مولکول‌های جذب شده [۳۷]. ثوابت مدل لانگمویر (جدول ۳) شامل  $q_e$  (mg/g): ظرفیت جذب تعادلی،  $q_m$  (mg/g): حداکثر ظرفیت جذب،  $K_L$  (L/mg): ثابت لانگمویر و  $R_L$ ; ( $R_L = \frac{1}{1+K_L C_i}$ ): فاکتور جداسازی بی‌بعد که نشان‌دهنده طبیعت جذب است می‌باشند ( $R_L = 1$ : خطی،  $R_L = 0$ : برگشت‌ناپذیر،  $0 < R_L < 1$ : نامطلوب و  $R_L > 1$ : مطلوب).

فرضیه‌های مدل فروندلیچ بر اساس جذب چندلایه بر روی سطوح ناهمگن جاذب با امکان برگشت‌پذیری استوار است [۳۸]. ثابت‌های مدل فروندلیچ شامل  $q_e$  (mg/g): ظرفیت جذب تعادلی،  $K_f$  ((mg/g). (L/mg)<sup>1/n</sup>): ظرفیت جذب که نشان‌دهنده ویژگی‌های جذب می‌باشد ( $1 < n < 10$ ): خوب،  $n < 1$ : نسبتاً سخت و  $n < 1$ : ضعیف). مدل D-R به خوبی می‌تواند جذب بر روی سطوح جاذب با پتانسیل جذب متفاوت را توصیف کند [۳۹]. ثابت‌های معادله D-R عبارتند از:  $q_e$  (mg/g): ظرفیت جذب تعادلی،  $q_m$  (mg/g): ظرفیت جذب تک‌لایه،  $K_D$  (mol<sup>1/2</sup>/KJ<sup>2</sup>): ضریب فعالیت متناسب با انرژی آزاد جذب (E; KJ/mol)،  $E$ : پتانسیل پولانی<sup>۷</sup>،  $R$ : ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/mol.K)،  $T$  (K): دمای مطلق. علاوه بر این، مکانیزم جذب با استفاده از مقدار  $E$  مشخص می‌شود (mol/kJ)  $E < 8$ : جذب فیزیکی (برهمکنش - های  $\pi - \pi$  و واندروالس)،  $E < 16$  kJ/mol: جذب تبادل یونی شیمیایی و  $E > 16$  kJ/mol: جذب شیمیایی (نفوذ).

### مطالعات ترمودینامیکی

مطالعات ترمودینامیکی اطلاعات مفیدی را درباره امکان‌پذیری و مناسب بودن فرآیند جذب فراهم می‌سازد. جذب BTX توسط نانوزئولیت Fe-ZSM-5 در سه دما (۲۵، ۴۵ و ۶۵) تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت و مؤلفه‌های اصلی ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس استاندارد ( $\Delta G^\circ$ )<sup>۸</sup>، تغییرات آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ )<sup>۹</sup> و تغییرات آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ )<sup>۱۰</sup> با استفاده از معادله‌های (۳) تا (۶) تعیین شدند [۴۰].

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

(۱) Pseudo-First Order

(۳) Intra Particle Diffusion

(۵) Freundlich

(۷) Polanyi potential

(۲) Pseudo-Second Order

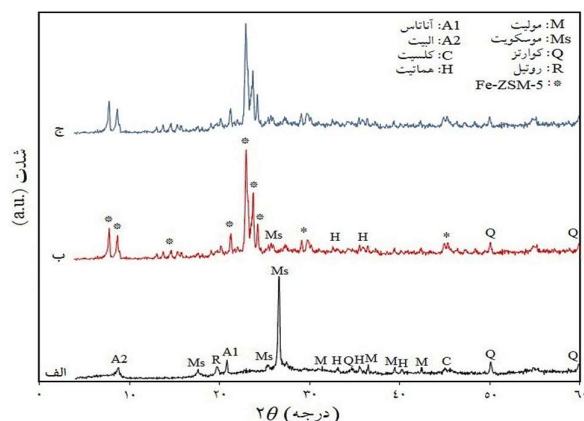
(۴) Langmuir

(۶) Dubinin-Radushkevich

(۸) Gibbs free energy changes

جدول ۱ - ترکیب‌های شیمیایی CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5

| ترکیب‌ها        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | S    | L.O.I |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|------|-------|
| RFA (wt.%)      | ۵۷/۰۶            | ۲۶/۶۱                          | ۵/۸۷                           | ۱/۶۸             | ۱/۲۵ | ۲/۰۳ | ۰/۷               | ۳/۴۹             | ۰/۳۴                          | ۰/۰۶ | ۰/۲۳ | ۰/۶۸  |
| Fe-ZSM-5 (wt.%) | ۹۲/۶۹            | ۲/۲۷                           | ۰/۶                            | ۰/۸۳             | ۰/۸۶ | ۰/۴۶ | ۱/۱۶              | ۰/۵۲             | ۰/۰۴                          | ۰/۰۲ | ۰/۲۶ | ۰/۲۹  |



شکل ۱ - پراش اشعه ایکس از (الف) CFA و (ب) نانوزئولیت Fe-ZSM-5 و (ج) نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده پس از مرحله پنجم آزمایش جذب-دفع

شناسایی فازهای معدنی موجود در CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5 توسط دستگاه XRD نشان می‌دهد که CFA دارای مواد بی‌نظم و فازهای بلوری می‌باشد و اغلب از موسکویت<sup>۱</sup> و کوارتز<sup>۲</sup> تشکیل شده است (شکل ۱-الف). قله‌های پراش از نمونه Fe-ZSM-5 (شکل ۱-ب) در  $2\theta = 7/84^\circ$  و  $8/76^\circ$  و همچنین در  $2\theta = 23^\circ$ ،  $23/08^\circ$  و  $24/28^\circ$  منحصراً وجود بلورهای چهارچوب مرسوم MFI را تایید می‌کند [۲۲]. فازهای آهن شناسایی شده در  $2\theta = 33^\circ$  و  $36^\circ$  و همچنین فقدان بازتاب‌های مهم دیگر در طیف XRD نمونه Fe-ZSM-5، دلالت بر توزیع مطلوب اکسید آهن در ساختار زئولیت تولید شده دارد [۴۳]. متوسط اندازه کریستال Fe-ZSM-5 تقریباً ۴۷ نانومتر به دست آمد و نرخ تبلور نسبی آن بیش از ۹۰٪ مطابق استاندارد محاسبه شد [۴۱]. از سویی دیگر، پراش اشعه x از نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده پس از مرحله پنجم آزمایش جذب-دفع BTX نشان می‌دهد (شکل ۱-ج) که زوایای قله‌های اصلی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده در مقایسه نمونه ابتدایی آن (شکل ۱-ب) دچار تغییر نشدند اما از شدت آن‌ها کمی کاسته شده است. بنابراین نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده یکپارچگی ساختاری خود را پس از پنج مرحله جذب

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (۴)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (۵)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۶)$$

در معادله‌های فوق،  $K_d$ ، R و T به ترتیب ثابت تعادل ترمودینامیکی، ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/mol·K) و دمای مطلق می‌باشند. مقادیر  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  از روش رسم نمودار خطی  $\ln K_d$  نسبت به  $1/T$  محاسبه شد (معادله ۶).

### آزمایش‌های جذب-دفع

در این پژوهش، امکان استفاده مجدد از نانوزئولیت Fe-ZSM-5 در پنج مرحله جذب-دفع و در شرایط بهینه  $T = 25^\circ C$ ،  $pH = 7$ ،  $D = 5 \text{ g/L}$ ،  $t = 90 \text{ min}$ ،  $C_{(-)BTX} = 45 \text{ ppm}$  مورد بررسی قرار گرفت. پس از هر مرحله از آزمایش جذب چندجزئی، جذب اشباع شده توسط سانتریفیوژ از محلول BTX جدا شد و برای تبخیر BTX جذب شده، جذب در آون در دمای  $90^\circ C$  به مدت ۱۶ ساعت خشک شد. سپس جذب بازیافت شده برای مرحله بعدی آزمایش جذب، در شرایط مشابه مورد استفاده قرار گرفت.

### نتایج و بحث

#### ویژگی‌های معدنی و فیزیکی شیمیایی جاذب

ترکیبات شیمیایی CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5 توسط آنالیز XRF شناسایی شدند. همان‌گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، ماده اولیه CFA متعلق به کلاس F می‌باشد زیرا اجزای اصلی آن از اکسیدهای سیلیکا، آلومینیوم و آهن ( $> 70\%$ ) تشکیل شده‌اند [۴۱]. مقدار قابل توجه آلومینوسیلیکات (بیش از ۸۰٪) در CFA، وجود ذره‌های شیشه‌ای نامنظم با ساختار متخلخل و همچنین وجود کانال‌های ریز با انرژی سطح ویژه و فعالیت زیاد را تایید می‌کند [۴۲]. نتایج XRF نشان می‌دهد که نسبت‌های  $SiO_2/Al_2O_3$  و  $SiO_2/Fe_2O_3$  در نانوزئولیت Fe-ZSM-5 به ترتیب ۴۰/۸ و ۱۵۴/۴ به دست آمدند.

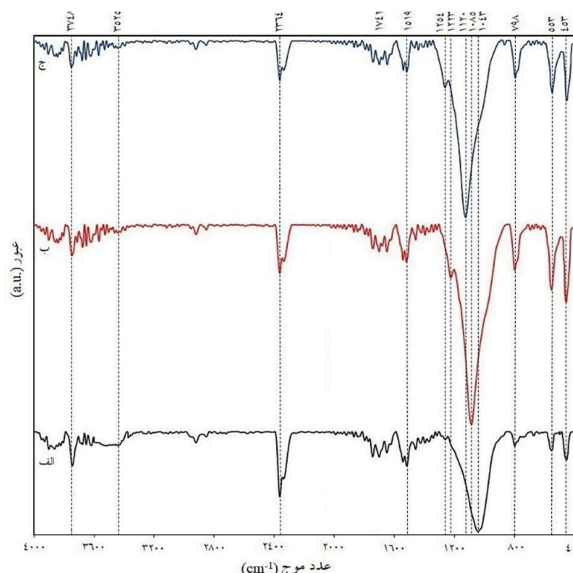
<sup>۱</sup> Quartz<sup>۲</sup> Muscovite

در اطراف  $2364 \text{ cm}^{-1}$  نیز به دلیل ارتعاش کششی نامتقارن دی اکسید کربن بوده که با کاتیون‌های زئولیت واکنش داده است [۴۸]. به علاوه، طیف IR در بازه  $3500-3800 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه‌های هیدروکسیل متصل شده به اتم‌های سیلیس و آلومینیوم مانند  $\text{Si-OH}$  و  $\text{Al-OH}$  (گروه‌های سیلانی) بر روی سطوح خارجی زئولیت است [۴۹]. به علاوه، طیف IR از نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده پس از مرحله پنجم آزمایش جذب-دفع حاکی از آن است که شدت ارتعاش‌های عبور در مقایسه با نوع ابتدایی آن کمی ضعیف‌تر شده است. تغییر نیافتن تعداد قله‌های عبور نمونه بازیافت شده نشان‌دهنده آن است که جذب فیزیکی می‌تواند نقش مؤثری در فرایند جذب BTX داشته باشد. همچنین، برخی جابه‌جایی‌های جزئی به ترتیب از  $1085 \text{ cm}^{-1}$  و  $1223 \text{ cm}^{-1}$  به  $1120 \text{ cm}^{-1}$  و  $1254 \text{ cm}^{-1}$  پس از عملیات جذب-دفع مشاهده شده است که احتمالاً به دلیل ایجاد برهمکنش‌های گوناگون بین مولکول‌های BTX و نانوزئولیت Fe-ZSM-5 است.

#### ریخت‌شناسی و ویژگی‌های بافتی جاذب‌ها

اندازه و سطوح CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5 توسط آنالیز FE-SEM مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). بر اساس نتایج آنالیز XRD و همچنین مشاهده صفحه‌های متراکم در عکس‌های FE-SEM از CFA، می‌توان استنباط کرد که CFA به عنوان ماده اولیه اساساً از صفحه‌های موسکویت طبیعی با اندازه‌های وجهی کوچک‌تر از سه میکرومتر تشکیل شده است (شکل ۳-الف). صفحه‌های موسکویت از یک صفحه دی-کتوهیدرال<sup>۱</sup> واقع در بین دو صفحه تتراهیدرال<sup>۲</sup> تشکیل شده‌اند و بیش‌تر مکان‌ها در صفحه‌ها تقریباً توسط اتم‌های سیلیس و آلومینیوم اشغال شده‌اند [۵۰]. شکل ۳-ب نشان می‌دهد که صفحه‌های موسکویت لایه‌برداری شده پس از سنتز گرمایی میان نانوبلورهای زئولیتی Fe-ZSM-5 پراکنده شدند. تصاویر FE-SEM از Fe-ZSM-5 به طور قابل توجهی شکل چندوجهی از نانوبلورهای متراکم با ساختار متخلخل را نشان می‌دهد که در میان صفحات توسعه‌یافته موسکویت فشرده شده‌اند (شکل ۳-ب). نانوبلورهای بی‌نظم Fe-ZSM-5 دارای اندازه‌های یکسان در بازه ۴۰-۳۰ نانومتر می‌باشند.

تراکم نانوبلورهای کوچک و ناهموار با صفحات جدا شده از موسکویت منجر به تشکیل حفره‌های خالی فراوان بر روی سطوح



شکل ۲ - طیف‌های FT-IR از (الف) CFA و (ب) نانوزئولیت Fe-ZSM-5 و (ج) نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازیافت شده پس از مرحله پنجم آزمایش جذب-دفع

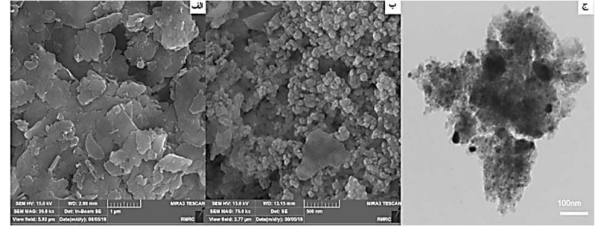
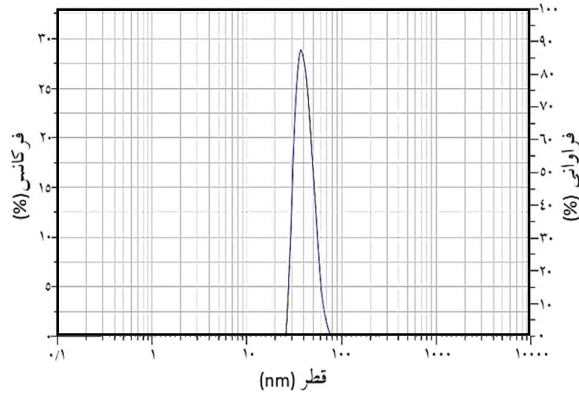
و احیاء حفظ کرده است و می‌تواند به عنوان یک جاذب مقرون به صرفه در نظر گرفته شود.

طیف‌های IR از نمونه CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5 ابتدایی و بازیافت شده در شکل ۲ الف، ب و ج نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، قله‌های ارتعاشی حوالی  $453 \text{ cm}^{-1}$  و  $553 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پیوندهای  $\text{T-O}$  ( $\text{T: Si, Al, Fe}$ ) و لرزش خمیدگی آن‌ها در چهارضلعی داخلی  $\text{TO}_4$  و کشش نامتقارن دو حلقه پنج‌گانه از چهارچوب MFI مربوط می‌شود [۴۴]. لرزش کششی در نزدیکی  $798 \text{ cm}^{-1}$  به کشش متقارن خارجی پیوند  $\text{T-O-T}$  ( $\text{T: Si, Al, Fe}$ ) در واحدهای دو-هشت ضلعی ( $\text{TO}_6$ ) نسبت داده می‌شود در حالی که یک پیوند قوی پدیدار شده در  $1085 \text{ cm}^{-1}$  در کنار شانه ضعیف آن تقریباً در  $1223 \text{ cm}^{-1}$  به کشش نامتقارن پیوندهای داخلی و خارجی  $\text{T-O-T}$  مربوط می‌شوند [۴۵]. تغییر مکان جزئی ظاهر شده در  $1043 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1085 \text{ cm}^{-1}$  به علت لرزش کششی پیوند  $\text{T-O}$  بوده (شکل ۲-ب) که شاید به دلیل جانشینی اتم‌های سیلیس و آلومینیوم با اتم آهن در چهارچوب زئولیت MFI است [۴۶].

پیوندهای ضعیف IR در حوالی  $1519 \text{ cm}^{-1}$  و  $1742 \text{ cm}^{-1}$  به لرزش کششی متقارن  $\text{C=O}$  مربوط می‌شوند [۴۷] و همچنین پیوند

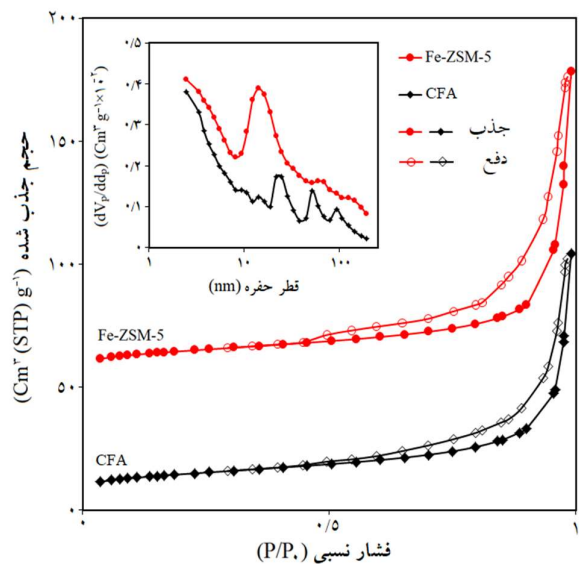
<sup>۱</sup> Tetrahedral

<sup>۲</sup> Di-octahedral



شکل ۳ - تصویرهای FESEM از Fe-ZSM-5 (الف) و CFA، (ب) نانوزئولیت Fe-ZSM-5 و (ج) TEM از نانوزئولیت Fe-ZSM-5

شکل ۴ - توزیع اندازه ذره‌های نانوزئولیت Fe-ZSM-5



شکل ۵ - هم‌دمای جذب-دفع نیتروژن و BJH توزیع اندازه حفره‌ها (درون) از CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5

نسبت به CFA تغییر چشمگیری پیدا نکرده است (جدول ۲). همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مساحت سطح ویژه نانوزئولیت Fe-ZSM-5 در مقایسه با CFA افزایش چشمگیری یافته است که شاید به دلیل توزیع مناسب نانوبلورهای یکنواخت بر روی سطوح زئولیت و همچنین توزیع مناسب سیلیکا در درون چهارچوب زئولیت است.

علاوه بر این، حضور نانو سیلیکات‌ها منجر به افزایش حجم کل حفره‌ها شده است در حالی که درصد حجم مزوحفره نانوزئولیت Fe-ZSM-5 کاهش یافته است که ممکن است به دلیل فشردگی نانوبلورها در میان صفحه‌های جدا شده باشد.

زئولیت شده است. نانوبلورهای به هم پیوسته مزوحفره Fe-ZSM-5 در عکس TEM نیز نمایش داده شده است (شکل ۳-ج). همان‌گونه که در شکل ۳-ج مشاهده می‌شود، وجود لکه‌های سیاه (اندازه متوسط حدود ۳۰ نانومتر) متعدد، دلالت بر توزیع مناسب ذره‌های اکسید آهن ریز در چهارچوب زئولیت و همچنین بر روی سطوح خارجی زئولیت دارد [۴۳]. قابل ذکر است که نمایش غیرشفاف تصویر TEM از نانوبلورهای متراکم به دلیل وجود صفحه‌های جدا شده از موسکویت در محصول نهایی است که تصاویر صفحه‌ها در راستای محور x و y در نمونه منجر به پوشش تصاویر نانوبلورها شده است.

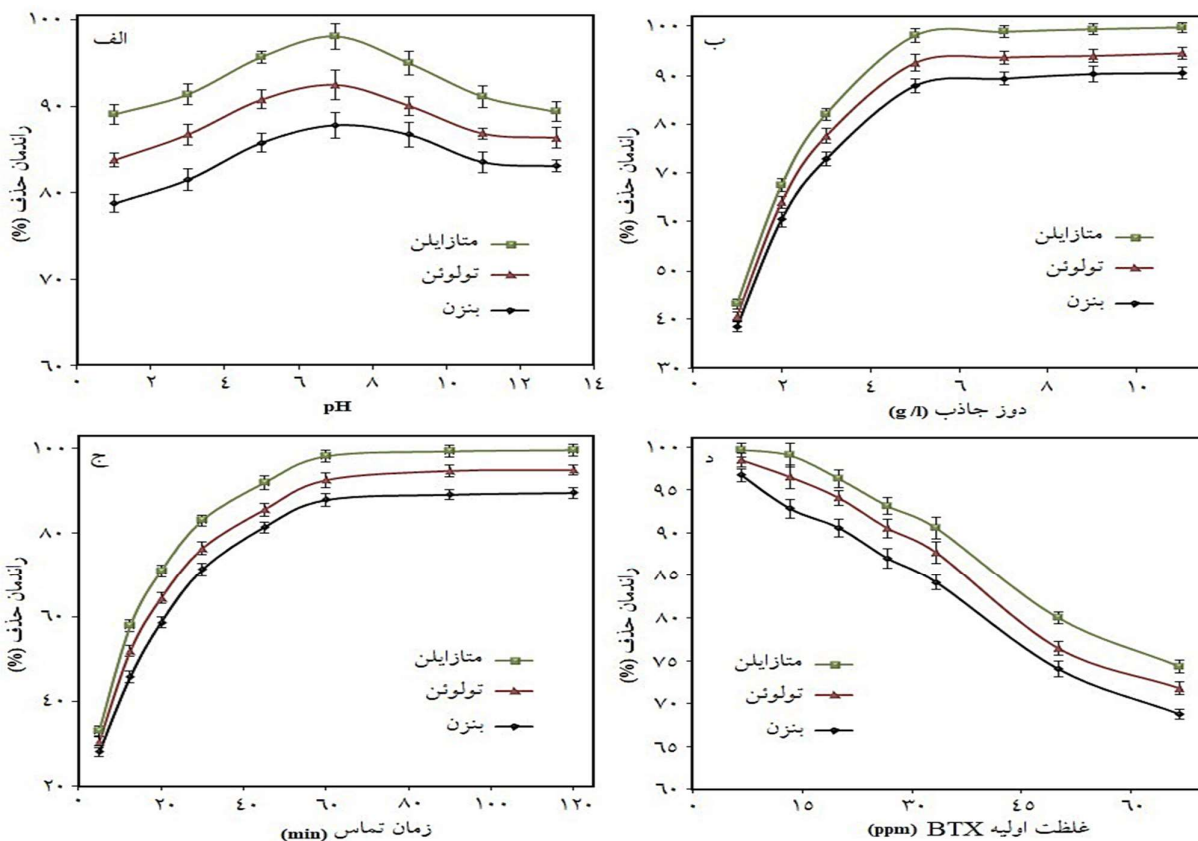
به علاوه، توزیع اندازه ذره نانوزئولیت Fe-ZSM-5 آشکار می‌سازد که نانوبلورهای Fe-ZSM-5 دارای یک توزیع اندازه باریک در بازه بین ۸۰-۲۶ نانومتر می‌باشند (شکل ۴) و متوسط اندازه ذرات نانوبلورها تقریباً ۳۹ نانومتر به دست آمد که نتایج آنالیزهای XRD، FE-SEM و TEM را تایید می‌کند.

هم‌دمای جذب-دفع نیتروژن و توزیع اندازه حفرات جاذب CFA، نانوزئولیت Fe-ZSM-5 در شکل ۵ نشان داده است. نتایج به دست آمده از جاذب‌ها یک فرم رایج مشابه با هم‌دمای نوع چهار (IV) با حلقه هیستریزس  $H_3$  در بازه  $0.044 < p/p_0 < 0.99$  را نشان می‌دهد که حاکی از وجود مقادیر چشمگیری از مزوحفره‌های شکافی شکل بر روی سطوح نانو سیلیکات‌های متراکم و ذرات نرم صفحه مانند است [۵۱]. وجود مزوحفره‌ها در نمونه‌های CFA و Fe-ZSM-5 توسط منحنی‌های جذب BJH مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۵). توزیع گسترده اندازه حفره‌ها در بازه ۲۰۰-۲ نانومتر نشان‌دهنده حضور مزو و ماکرو حفره‌ها در جاذب‌ها است. با این حال، مزو حفره بودن جاذب‌ها بیشتر مشهود است زیرا بیش‌تر داده‌های قطر حفره‌ها در بازه مزو شامل مقیاس متوسط ۱۵-۲ nm و مقیاس بزرگ ۵۰-۱۵ nm می‌باشند. نتایج آنالیز BJH نشان می‌دهد که متوسط قطر حفره‌های نانوزئولیت Fe-ZSM-5 (۱۲/۴۱ nm)



جدول ۲ - ویژگی‌های بافتی CFA و نانوزئولیت Fe-ZSM-5

| $D_{av}$ (nm) | $V_{Meso}$ % | $V_{Meso}$ (Cm <sup>۳</sup> /g) | $V_{Micro}$ (Cm <sup>۳</sup> /g) | $V_{Total}$ (Cm <sup>۳</sup> /g) | $S_{Ext}$ (m <sup>۲</sup> /g) | $S_{Micro}$ (m <sup>۲</sup> /g) | $S_{BET}$ (m <sup>۲</sup> /g) | SiO <sub>۲</sub> /Al <sub>۲</sub> O <sub>۳</sub> | جاذب     |
|---------------|--------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|----------|
| ۱۲/۲۷۵        | ۹۲/۶۹        | ۰/۱۴۷۱                          | ۰/۰۱۱۶                           | ۰/۱۵۸۷                           | ۴۳/۹۵                         | ۷/۷۵                            | ۵۱/۷                          | ۲/۱۴   | CFA      |
| ۱۲/۴۱         | ۷۲/۵۹        | ۰/۱۹۶                           | ۰/۰۷۴                            | ۰/۲۷                             | ۳۰/۶                          | ۱۰/۲                            | ۴۰/۸                          | ۴۰/۰۱  | Fe-ZSM-5 |



شکل ۶ - راندمان حذف BTX نسبت به تغییرهای (الف) pH، (ب) دوز جاذب، (ج) زمان تماس و (د) غلظت اولیه BTX

مکان‌های فعال Fe-ZSM-5 می‌باشد. بنابراین،  $pH=7$  به عنوان  $pH$  بهینه برای آزمایش‌های بعدی تعیین شد.

#### تأثیر دوز جاذب

یافتن دوز بهینه جاذب یکی از ضروری‌ترین مؤلفه‌ها برای رسیدن به بالاترین میزان تعامل بین جذب‌شونده‌ها و جاذب شناخته می‌شود. شکل ۶-ب نشان می‌دهد که درصدهای حذف BTX با افزایش دوز جاذب از ۱ به ۱۱ g/L به بالاترین میزان خود رسیده‌اند ( $X=99/79\% < T=94/49\% < R=90/41\%$ ). این پدیده شاید به دلیل افزایش دانسیته گروه‌های واکنشی بر روی سطوح خارجی جاذب باشد که با مولکول‌های BTX پیوند می‌دهند. همچنین فراوانی

#### مطالعات جذب

##### تأثیر pH محلول

رفتار جذبی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 نسبت به تغییرات  $pH$  محلول BTX در شرایط ثابتی از سایر مؤلفه‌ها بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، نرخ جذب BTX توسط Fe-ZSM-5 با تغییر مقادیر  $pH$  رشد چشمگیری نداشته است (تقریباً ۱۰٪) که حاکی از پایداری مناسب جاذب در بازه وسیعی از  $pH$  محلول است. در  $pH=7$ ، راندمان‌های حذف BTX به بیش‌ترین میزان خود رسیده که نشان می‌دهد ( $X=98/11\% < T=92/49\% < R=87/81\%$ ) مناسب‌ترین  $pH$  برای تعامل بیشتر بین آروماتیک BTX و

جدول ۳ - سینتیک جذب BTX بر روی نانوزئولیت Fe-ZSM-5

| X     | T     | B     | مولفه‌ها                         | معادله‌های خطی  | مدل سینتیکی |
|-------|-------|-------|----------------------------------|---|-------------|
| ۲/۹۷۷ | ۲/۸۳۹ | ۲/۶۷۱ | $q_{e-exp}$ (mg/g)               | $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$    | PFO         |
| ۳/۲۷۴ | ۲/۸۵۳ | ۳/۲۴۲ | $q_e$ (mg/g)                     |   |             |
| ۰/۰۶۹ | ۰/۰۵۸ | ۰/۰۶۷ | $K_1$ (min <sup>-1</sup> )       |   |             |
| ۰/۹۶۲ | ۰/۹۷۵ | ۰/۹۵۶ | $R^2$                            |   |             |
| ۲/۹۷۷ | ۲/۸۳۹ | ۲/۶۷۱ | $q_{e-exp}$ (mg/g)               | $\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$ | PSO         |
| ۳/۲۹۸ | ۳/۱۸۱ | ۳/۰۳  | $q_e$ (mg/g)                     |   |             |
| ۰/۰۲۹ | ۰/۰۲۶ | ۰/۰۲۵ | $K_2$ (g/mg.min)                 |   |             |
| ۰/۳۲۲ | ۰/۲۶۹ | ۰/۲۲۶ | $h = k_2 q_e^2$                  |   |             |
| ۰/۹۹۸ | ۰/۹۹۸ | ۰/۹۹۷ | $R^2$                            |   |             |
| ۰/۲۱۶ | ۰/۲۱۵ | ۰/۲۱۱ | $K_i$ (mg/g.min <sup>0.5</sup> ) | $q_t = k_1 t^{0.5} + c$                               | IPD         |
| ۱/۰۰۵ | ۰/۸۵  | ۰/۷۳۱ | C (mg/g)                         |   |             |
| ۰/۸۱۱ | ۰/۸۴۴ | ۰/۸۴۶ | $R^2$                            |   |             |

از مدل PSO می‌باشند ( $0.975 < R^2 < 0.986$ ). سازگاری بالای مقدرهای  $R^2$  مدل PSO با داده‌های آزمایشگاهی بر این نکته دلالت دارد که مکانیزم برتر جذب BTX بر روی Fe-ZSM-5 اغلب شیمیایی بوده و توسط تعاملات گیرنده-دهنده الکترونی  $\pi - \pi$ ، تعامل الکترواستاتیکی<sup>۱</sup> و جاذبه غیرقطبی بین حلقه‌های آروماتیک مولکول‌های BTX و گروه‌های عاملی Fe-ZSM-5 رخ داده است [۲]. از سویی دیگر، مقدرهای بالای  $R^2$  مدل PFO مؤید آن است که در کنار تعاملات شیمیایی، جذب فیزیکی نیز نقش مهمی در مکانیزم جذب بازی می‌کند و فرآیند جذب احتمالاً توسط تعاملات غیرپیوندی، واندروالس<sup>۲</sup> پراکنده و ممان دوقطبی بین مولکول‌های BTX و چهارچوب Si-O-Si زئولیت Fe-ZSM-5 انجام می‌شود [۸، ۵۳، ۵۴]. در نتیجه مکانیزم‌های جذب مولکول‌های BTX بر روی Fe-ZSM-5 به احتمال زیاد از تعاملات فیزیکی شیمیایی پیروی می‌کنند [۵۵]. جدول ۳ نشان می‌دهد که داده‌های به دست آمده از مدل سینتیکی IPD تناسب خوبی با داده‌های آزمایشگاهی ندارند و می‌توان نتیجه گرفت که نرخ جذب فقط توسط نفوذ درون ذره‌ای کنترل نمی‌شود.

#### تأثیر غلظت اولیه BTX

تغییرات راندمان حذف BTX نسبت به غلظت اولیه BTX در شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۶-د می‌توان مشاهده کرد، راندمان‌های حذف BTX با افزایش غلظت اولیه تا ۲۰۰ ppm کاهش یافته‌اند (بنزن):  $68.74\%$ ؛  $68.74\%$ ؛  $71.77\%$

مکان‌های جذب بر روی سطوح جاذب نیز می‌تواند دلیلی دیگر برای کاهش غلظت‌های BTX در محلول‌ها پس از فرآیند جذب باشد [۵۲].

#### تأثیر زمان تماس

راندمان حذف BTX توسط Fe-ZSM-5 در زمان‌های تماس متفاوت از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۶-ج نشان داده شده است، افزایش سریع راندمان حذف BTX در یک ساعت ابتدایی رخ داده است (بنزن): از  $28.1\%$  به  $87.81\%$ ، تولوئن: از  $30.55\%$  به  $92.49\%$  و زایلن:  $33.08\%$  به  $98.11\%$  که احتمالاً به دلیل دسترسی بیشتر مولکول‌های BTX به مکان‌های فعال موجود بر روی سطوح خارجی جاذب در مرحله‌های ابتدایی جذب بوده است. در ادامه، نرخ افزایش راندمان حذف BTX به شدت کاهش یافته (بنزن):  $89.04\%$ ، تولوئن:  $94.66\%$  و زایلن:  $99.26\%$  که به احتمال زیاد به دلیل کاهش تدریجی تعداد مکان‌های فعال خالی جاذب در برابر میزان محلول جذب‌شونده است. علاوه بر این، رشد ناچیز (< ۵٪) راندمان حذف BTX در ۱۲۰ دقیقه مؤید آن است که فرآیند جذب در ۹۰ دقیقه به حالت تعادلی رسید.

#### سینتیک جذب

ثوابت سینتیکی و مقدرهای  $R^2$  برای جذب BTX بر روی نانوزئولیت Fe-ZSM-5 با استفاده از مدل‌های خطی سینتیک جذب محاسبه شدند (جدول ۳). نتایج مدل سینتیکی PFO به روشنی نشان می‌دهد که مقدرهای  $R^2$  این مدل برای هر جذب‌شونده کم‌تر

<sup>۲</sup> Van der Waals

<sup>۱</sup> Electrostatics

جدول ۴ - هم‌دمای جذب BTX بر روی نانوذرتولیت Fe-ZSM-5

| X           | T           | B           | مؤلفه‌ها                                     | معادله‌های خطی  | مدل هم‌دما |
|-------------|-------------|-------------|--|---|------------|
| ۱۰/۰۲       | ۹/۹۳        | ۱۰/۰۵       | $q_m$ (mg/g)                                 | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_e}$ | لانگمویر   |
| ۰/۸۳۵       | ۰/۵۰۹       | ۰/۳۰۹       | $K_L$ (L/mg)                                 |   |            |
| ۰/۱۵۲-۰/۰۱۷ | ۰/۲۲۷-۰/۰۲۹ | ۰/۳۲۶-۰/۰۴۸ | $R_{L C_i - C_f}$                            |   |            |
| ۰/۹۷۷       | ۰/۹۷۶       | ۰/۹۷۷       | $R^2$  | $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$            | فروندلیچ   |
| ۴/۲۵۲       | ۳/۳۰۶       | ۲/۵۹۲       | $K_f(\text{mg/g} \cdot (\text{L/mg})^{1/n})$ |   |            |
| ۰/۲۹۱       | ۰/۳۷        | ۰/۳۴۹       | $1/n_f$                                      |   |            |
| ۳/۴۳۹       | ۲/۶۹۸       | ۲/۳۲۶       | $n_f$  |   |            |
| ۰/۹۹۲       | ۰/۹۹۲       | ۰/۹۹۳       | $R^2$  | $\ln q_e = \ln q_m - K_D \varepsilon^2$                 | D-R        |
| ۰/۲e-۰۷     | ۰/۵e-۰۷     | ۹e-۰۷       | $K_D(\text{mol}^2/\text{KJ}^2)$              |   |            |
| ۶/۱۱۲       | ۵/۸۰۵       | ۵/۴۷۴       | $q_m(\text{mg/g})$                           |   |            |
| ۵           | ۳/۱۶۲       | ۰/۷۴۵       | $E$ (KJ/mol)                                 |   |            |
| ۰/۷۹۱       | ۰/۷۵۷       | ۰/۷۱۷       | $R^2$  | $E = 1/\sqrt{2K_D}$                                     |            |

جدول ۵ - مؤلفه‌های ترمودینامیکی جذب BTX بر روی نانوذرتولیت Fe-ZSM-5

| $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) |       |       | $\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | جذب شونده |
|---------------------------|-------|-------|-----------------------------|---------------------------|-----------|
| ۲۵ °C                     | ۴۵ °C | ۶۵ °C |                             |                           |           |
| -۱/۲۰۴                    | ۰/۷۶۱ | ۱/۹۷  | -۰/۰۸۰۱                     | -۲۴/۹۹                    | بنزن      |
| -۳/۱۳۷                    | ۰/۰۳۹ | ۱/۴۰۲ | -۰/۱۱۵                      | -۳۷/۲۷۵                   | تولوئن    |
| -۸/۱۶۵                    | -۰/۸۸ | ۰/۷۴۴ | -۰/۲۲۸                      | -۷۵/۵۱۹                   | متازایلن  |

[۵۷]. همچنین مقادیر  $R_L$  محاسبه شده از مدل هم‌دمای لانگمویر تایید می‌کند که فرآیند جذب BTX مطلوب بوده است. علاوه بر این، مقادیر انرژی آزاد جذب ( $\Delta E < \text{kJ/mol}$ ) محاسبه شده از مدل D-R مشخص می‌کند که جذب فیزیکی به علت تعاملات  $\pi - \pi$  و واندروالس نیز بین مولکول‌های BTX و نانوذرتولیت Fe-ZSM-5 رخ داده است [۵۴].

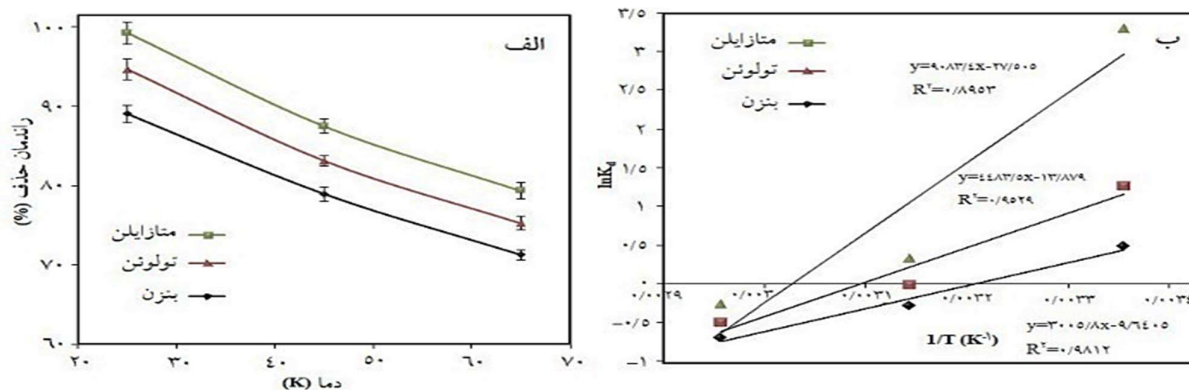
و زایلن: (۷۴/۳٪) که احتمالاً به دلیل اشغال تدریجی مکان‌های فعال روی سطوح Fe-ZSM-5 با افزایش غلظت BTX است [۵۶]. به علاوه، بیش‌ترین ظرفیت‌های جذب BTX به‌دست آمده در غلظت ۲۰۰ ppm احتمالاً به دلیل فعالیت نیروهای تحریک‌کننده مانند نیروی واندروالس در غلظت‌های بالا بوده که به طور چشمگیری مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد را می‌کاهد [۵۷].

#### تأثیر دما و ترمودینامیک جذب

راندمان جذب BTX توسط نانوذرتولیت Fe-ZSM-5 در سه دمای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ °C و در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۷-الف به تصویر کشیده شده است، افزایش دما از ۲۵ °C به ۶۵ °C منجر به کاهش راندمان حذف BTX شده است. مطابق معادله (۶)، مؤلفه‌های ترمودینامیکی با رسم  $\ln K_d$  نسبت به  $1/T$  برای هر جذب‌شونده محاسبه شدند (شکل ۷-ب) و تمامی مقادیر در جدول ۵ آورده شده است. مقادیر منفی  $\Delta H^\circ$  نشان‌دهنده خاصیت گرمایی جذب BTX در طبیعت است در حالی که مقادیر منفی کم به‌دست آمده از  $\Delta S^\circ$  حاکی از کاهش بی‌نظمی مابین فازهای جامد و مایع است. به علاوه، مقادیر پایین  $\Delta G^\circ$  مؤید

#### هم‌دمای جذب

داده‌های آزمایشگاهی جذب BTX بر روی نانوذرتولیت Fe-ZSM-5 با استفاده از سه مدل هم‌دمای جذب مورد بررسی قرار گرفتند. همان‌گونه که در جدول ۴ می‌توان مشاهده کرد، مدل هم‌دمای فروندلیچ بهترین تناسب را با داده‌های جذب آزمایشگاهی از خود نشان داده است ( $0.992 < R^2 < 0.993$ ). نتایج به‌دست آمده مؤید آن است که انرژی‌های پیوندی متفاوتی در مکان‌های فعال بر روی سطوح ناهمگن Fe-ZSM-5 وجود دارند که منجر به جذب چندلایه BTX در یک سامانه چندجزئی شده است. مقادیر  $n$  به‌دست آمده ( $2/5 < n < 3/4$ ) آشکار می‌سازد که جذب BTX توسط Fe-ZSM-5 از شدت مطلوبی برخوردار است



شکل ۷ - (الف) راندمان حذف BTX نسبت به تغییرهای دما، (ب) نمودار  $\ln K_d$  نسبت به  $1/T$  ( $K^{-1}$ )

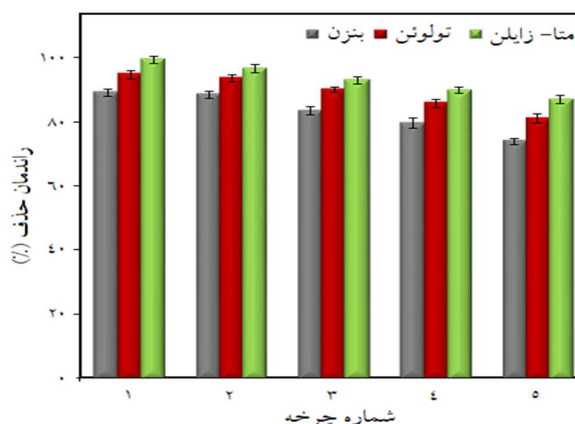
که نانوزئولیت Fe-ZSM-5 از پتانسیل چشمگیری برای استفاده در فرآیند حذف آلودگی‌های BTX از محلول‌های آبی برخوردار است.

#### مقایسه جاذب

بیش‌ترین ظرفیت جذب نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بررسی شده در این پژوهش با عملکرد سایر جاذب‌های دارای سیلیکات که در جذب BTX از محلول‌های آبی استفاده شدند، مورد مقایسه قرار گرفتند. همان‌گونه که در جدول ۶ نشان داده شده است، با توجه به شرایط اولیه آزمایش، ظرفیت جذب Fe-ZSM-5 بسیار بالاتر از سایر جاذب‌های گزارش شده است. بنابراین، Fe-ZSM-5 می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای حذف آلاینده‌های BTX از محلول‌های آبی به خصوص در واحدهای صنعتی در نظر گرفته شود.

#### نتیجه‌گیری

نانوزئولیت Fe-ZSM-5 به صورت موفقیت‌آمیزی از یک نوع CFA دارای مقدارهای زیادی از صفحه‌های موسکویت با روش تبلور گرمایی ساخته شد و سپس در فرآیند جذب آروماتیک‌های BTX از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر مؤلفه‌های مهم جذب شامل pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه BTX و دمای جذب بر روی راندمان حذف BTX در شرایط بهینه آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. تناسب بالای داده‌های تعادلی با مدل‌های PSO و فروندلیچ اثبات کرد که جذب BTX بر روی سطوح ناهمگن Fe-ZSM-5 چند لایه بوده و به احتمال زیاد از مکانیزم‌های فیزیکی شیمیایی شامل تعامل‌های الکترونی دهنده-گیرنده  $\pi - \pi$ ، الکترواستاتیک، غیر قطبی و واندروالس مابین حلقه‌های آروماتیک مولکول‌های BTX و ساختار نانوزئولیت



شکل ۸ - مرحله‌های آزمایش‌های جذب-دفع BTX توسط نانوزئولیت Fe-ZSM-5

آن است که جذب فیزیکی نقش مهمی در مکانیزم جذب BTX توسط نانوزئولیت Fe-ZSM-5 بازی می‌کند.

همان‌گونه که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، افزایش دما منجر به تغییر علامت مقادیر  $\Delta G^\circ$  از منفی به مثبت برای هر جذب شونده شده است. از لحاظ ترمودینامیکی این پدیده خودبه‌خودی بودن و مطلوبیت فرآیند جذب BTX بر روی Fe-ZSM-5 در دمای پایین را تایید می‌کند. همچنین مقادیر مثبت  $\Delta G^\circ$  در دمای بالا اشاره به تمایل فرآیند جذب به حالت غیرخودبه‌خودی است.

#### فرآیند جذب-دفع نانوزئولیت‌ها

همان‌گونه که در شکل ۸ قابل مشاهده است، پس از پنج مرحله متوالی راندمان‌های حذف بنزن، تولوئن و متا-زایلین توسط نانوزئولیت Fe-ZSM-5 به ترتیب به  $۷۳/۸۱$ ،  $۸۰/۹۶$  و  $۸۶/۸۱$ ٪ کاهش یافتند. کاهش آرام راندمان حذف طی مرحله‌های جذب-دفع نشان می‌دهد

جدول ۶ - مقایسه عملکرد جاذب‌های دارای سیلیکات در جذب BTX از محلول‌های آبی

| منابع     | q <sub>m</sub> (mg/g) |       |       | شرایط آزمایش |                    |                      |                       | جاذب                  |
|-----------|-----------------------|-------|-------|--------------|--------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
|           | B                     | T     | X     | pH           | t <sup>۱</sup> (h) | D <sup>۲</sup> (g/L) | C. <sup>۳</sup> (ppm) |                       |
| [۵۸]      | ۶/۱۱                  | ۸/۶۴  | ۱۱/۴۱ | —            | ۲۴                 | ۱۰                   | ۲۵۰                   | زئولیت Na-P1          |
| [۵۹]      | ۰/۰۳۸                 | ۰/۰۵  | ۰/۱۲۹ | —            | ۲۴                 | ۵۰                   | ۲۴۰                   | زئولیت Na-P1          |
| [۵۴]      | ۷/۰۴۱                 | ۵/۱۴۷ | ۱۲/۴۳ | —            | ۲۴                 | ۴                    | ۳۰                    | POS                   |
| [۱۰]      | ۵/۹۲                  | ۶/۷۱  | ۸/۱۹  | ۷            | ۲۴                 | ۵                    | ۱۵۰                   | PEG-Mt                |
| [۶۰]      | ۱۲/۱۳                 | ۱۳/۷۵ | ۱۳/۹۸ | —            | ۲۴                 | ۳۰                   | ۳۰                    | زئولیت HDTMA-Y        |
| [۶۱]      | ۳/۴۶                  | ۶/۲۵  | ۶/۸۱  | —            | ۲۴                 | —                    | ۱۰۰                   | زئولیت HDTMA-Na-X     |
| [۸]       | ۱۴/۳۵                 | ۱۰/۴۳ | ۷/۸   | —            | ۲۴                 | ۳۰                   | ۱۰۰                   | زئولیت Na-ZSM-5 تجاری |
| [۸]       | ۹/۵                   | ۸/۵۴  | ۷/۲۷  | —            | ۲۴                 | ۳۰                   | ۱۰۰                   | زئولیت SMZ-100        |
| این پژوهش | ۱۰/۰۵                 | ۹/۹۳  | ۱۰/۰۲ | ۷            | ۱/۵                | ۵                    | ۲۰۰                   | نانوزئولیت Fe-ZSM-5   |

<sup>۱</sup>: زمان تماس، <sup>۲</sup>: دوز جاذب، <sup>۳</sup>: غلظت اولیه BTX

سازگار با محیط‌زیست و مقرون به صرفه برای زدودن آلودگی‌های BTX از محلول‌های آبی و پساب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

Fe-ZSM-5 پیروی می‌کند. همچنین مقادیر شاخص‌های ترمودینامیکی به دست آمده مؤید آن است که جذب BTX بر روی Fe-ZSM-5 امکان‌پذیر و گرمازا بوده و در دماهای پایین خودبه‌خودی است. به طور خلاصه، بررسی‌های داده‌های تجربی نشان می‌دهد که نانوزئولیت Fe-ZSM-5 می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد،

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۲۸

## مراجع

- [1] Saha D., Mirando N., Levchenko A., [Liquid and Vapor Phase Adsorption of BTX in Lignin Derived Activated Carbon: Equilibrium and Kinetics Study](#), *J. Cleaner Prod.*, **182**: 372-378 (2018).
- [2] Ge J.C., Choi N.J., [Performance of Electrospun Nanofibrous Membranes for Trapping of BTX Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metal Ions: Mechanisms, Isotherms and Kinetics](#), *J. Cleaner Prod.*, **217**: 388-397 (2019).
- [3] Chen J., Liu R., Gao Y., Li G., An T., [Preferential Purification of Oxygenated Volatile Organic Compounds Than Monoaromatics Emitted from Paint Spray Booth and Risk Attenuation by the Integrated Decontamination Technique](#), *J. Cleaner Prod.*, **148**: 268-275 (2017).
- [4] de Oliveira Frós A.C.D., de Oliveira M.A., Macêdo Soares A.A., Hallwass F., Chojnacki J., Barros B.S., Júnior S.A., Kulesza J., [Selective Adsorption of BTEX on Calixarene-based Molecular Coordination Network Determined by <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy](#), *Inorg. Chim. Acta*, **492**: 161-166 (2019).
- [5] da Luz C., Ulson de Souza S.M.D.A. G., de Souza A.A.U., Dervanoski A., Moraes A.D.O.S., Wood B.D., [A Multiscale Model for Carbon Adsorption of BTX Compounds: Comparison of Volume Averaging Theory and Experimental Measurements](#), *Chem. Eng. Sci.*, **184**: 285-308 (2018).
- [6] Lian Q., Konggidinata M.I., Ahmad Z.U., Gang D.D., Yao L., Subramaniam R., Revellame E., Holmes W.B., Zappi M., [Combined Effects of Textural and Surface Properties of Modified Ordered Mesoporous Carbon \(OMC\) on BTEX Adsorption](#), *J. Hazard. Mater.*, **377**: 381-390 (2019).

- [7] Anjum H., Johari K., Gnanasundaram N., Appusamy A., Thanabalan M., [Investigation of Green Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and its Application in Adsorption of Benzene, Toluene & P-Xylene from Aqueous Solution](#), *J. Cleaner Prod.*, **221**: 323-338 (2019).
- [8] Farsouni Eydi E., Shariati A., Khosravi-Nikou M.R., [separation of BTEX Compounds \(Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes\) from Aqueous Solutions using Adsorption Process](#), *J. Dispersion Sci. Technol.*, **40(3)**: 453-463 (2019).
- [9] Filho C.M.C., Matias T., Durães L., Valente A.J.M., [Efficient Simultaneous Removal of Petroleum Hydrocarbon Pollutants by a Hydrophobic Silica Aerogel-Like Material](#), *Colloids Surf., A*, **520**: 550-560 (2017).
- [10] Nourmoradi H., Nikaeen M., Khiadani M., [Removal of Benzene, Toluene, Ethyl-Benzene and Xylene \(BTEX\) from Aqueous Solutions by Montmorillonite Modified with Nonionic Surfactant: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study](#), *Chem. Eng. J.*, **191**: 341-348 (2012).
- [11] Hosseini Asl S.M., Masomi M., Hosseini M., Javadian H., Ruiz M., Sastre A.M., [Synthesis of Hydrous Iron Oxide/Aluminum Hydroxide Composite Loaded on Coal Fly Ash as an Effective Mesoporous and Low-Cost Sorbent for Cr \(VI\) Sorption: Fuzzy Logic Modeling](#), *Process Saf. Environ. Prot.*, **107**: 153-167 (2017).
- [12] Hosseini Asl S. M., Ghadi A., Sharifzadeh Baei M., Javadian H., Maghsudi M., Kazemian H., [Porous Catalysts Fabricated from Coal Fly Ash as Cost-Effective Alternatives for Industrial Applications: A Review](#), *Fuel*, **217**: 320-342 (2018).
- [13] Hosseini Asl S. M., [Formation of the international fossil fuel agency \(IFFA\) as a logical proposal for exiting from the environmental crisis of the century, mini review](#), *RRHOAJ*, **3 (4)**: 299-301 (2019).
- [14] Chen Y., Cong S., Wang Q., Han H., Lu J., Kang Y., Kang W., Wang H., Han S., Song H., Zhang J., [Optimization of Crystal Growth of Sub-Micron ZSM-5 Zeolite Prepared by using Al\(OH\)<sub>3</sub> Extracted from Fly Ash as an Aluminum Source](#), *J. Hazard. Mater.*, **349**: 18-26 (2018).
- [15] Hosseini Asl S.M., Javadian H., Khavarpour M., Belviso C., Taghavi M., Maghsudi M., [Porous Adsorbents Derived from coal Fly Ash as Cost-Effective and Environmentally-Friendly Sources of Aluminosilicate for Sequestration of Aqueous and Gaseous Pollutants: A Review](#), *J. Cleaner Prod.*, **208**: 1131-1147 (2019).
- [16] Sahebdelfar S., Yaripour F., Ahmadpour S., Khorasheh F., [Methanol-to-Hydrocarbons Product Distribution over SAPO-34 and ZSM-5 Catalysts: The Applicability of Thermodynamic Equilibrium and Anderson-Schulz-Flory Distribution](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **38(2)**: 49-59 (2019).
- [17] Alipour S.M., Halladj R., Askari S., [Effects of the Different Synthetic Parameters on the Crystallinity and Crystal Size of Nanosized ZSM-5 Zeolite](#), *Rev. Chem. Eng.*, **30(3)**: 289-322 (2014).

- [18] Sistani S., Ehsani M.R., Kazemian H., [Microwave Assisted Synthesis of Nano Zeolite Seed for Synthesis Membrane and Investigation of its Permeation Properties for H<sub>2</sub> Separation](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29(4)**: 99-104 (2010).
- [19] Anizelli P.R., Baú J.P.T., Valezi D.F., Canton L.C., Carneiro C.E.A., Mauro E.D., da Costa A.C.S., Galante D., Braga A.H., Rodrigues F., Coronas J., Casado-Coterillo C., Zaia C.T.B. V., Zaia D.A.M., [Adenine Interaction with and Adsorption on Fe-ZSM-5 Zeolites: A Prebiotic Chemistry Study using Different Techniques](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **226**: 493-504 (2016).
- [20] Zhu Q., Yan J., Dai Q., Wu Q., Cai Y., Wu J., Wang X., Zhan W., [Ethylene Glycol Assisted Synthesis of Hierarchical Fe-ZSM-5 Nanorods Assembled Microsphere for Adsorption Fenton Degradation of Chlorobenzene](#), *J. Hazard. Mater.*, **385**: 121581 (2019).
- [21] Brandenberger S., Krocher O., Tissler A., Althoff R., [The Determination of the Activities of Different Iron Species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH<sub>3</sub>](#), *Appl. Catal. B: Envir.*, **95(3-4)**: 348-357 (2010).
- [22] Motuzas J., Drobek M., Martens D.L., Vallicari C., Julbe A., da Costa J.C.D., [Environmental Mineralization of Caffeine Micro-Pollutant by Fe-MFI Zeolites](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25(4)**: 3628-3635 (2018).
- [23] Milojević-Rakić M., Dondur V., Damjanović-Vasilić L.J., Rac V., Rakić V., [The Accessibility of Sites Active in the Dissociative Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in FeZSM-5 Zeolite](#), *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **1**: 231-246 (2018).
- [24] Peng Y., Zhang L., Jiang Y., Han S., Zhu Q., Meng X., Xiao F.S., [Fe-ZSM-5 Supported Palladium Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Toluene Abatement](#), *Catal. Today*, **332**: 195-200 (2019).
- [25] Niaei H.A., Rostamizadeh M., [Adsorption of Metformin from an Aqueous Solution by Fe-ZSM-5 Nano-Adsorbent: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **142**: 106003 (2019).
- [26] Sheng-Tao J., J-Zhong Z., Shu-Li B., Yu-Jiang G., Jun Y., [Research on Fe-Loaded ZSM-5 Molecular Sieve Catalyst in High-Concentration Aniline Wastewater Treatment](#), *Desalin. Water Treat.*, **57(2)**: 791-798 (2016).
- [27] Adityosulindro S., Julcour C., Barthe L., [Heterogeneous Fenton Oxidation using Fe-ZSM-5 Catalyst for Removal of Ibuprofen in Wastewater](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **6(5)**: 5920-5928 (2018).
- [28] Meng L., Zhu X., Hensen E.J., [Stable Fe/ZSM-5 Nanosheet Zeolite Catalysts for the Oxidation of Benzene to Phenol](#), *ACS catal.*, **7(4)**: 2709-2719 (2017).
- [29] Hossini Asl S.M., Masom M., Tajbakhsh M., [Hybrid Adaptive Neuro-Fuzzy Inference Systems for Forecasting Benzene, Toluene & M-Xylene Removal from Aqueous Solutions by HZSM-5 Nano-Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash](#), **258**: 120688 (2020).

- [30] Scherrer P., [Bestimmung der Größe und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen](#), *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*, **2**: 98-100 (1918).
- [31] Iqbal A., Sattar H., Haider R., Munir S., [Synthesis and Characterization of Pure Phase Zeolite 4A from Coal Fly Ash](#), *J. Cleaner Prod.*, **219**: 258-267 (2019).
- [32] Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchaikul V., Atong D., [Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 Catalysts for Selective Aromatic Formation from Pyrolytic Vapors of Rubber Wastes](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **124**: 733-741 (2017).
- [33] Du T., Qu H., Liu Q., Zhong Q., Ma W., [Synthesis, Activity and Hydrophobicity of Fe-ZSM-5@ Silicalite-1 for NH<sub>3</sub>-SCR](#), *Chem. Eng. J.*, **262**: 1199-1207 (2015).
- [34] Lagergren S., Svenska B.K., [The Theory of Adsorption on Geloester Substances](#), *Vetenskapsakad Handlingar*, **24**: 1-39 (1898).
- [35] Ho Y.S., McKay G., [Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes](#), *Process Biochem.*, **34(5)**: 451-465 (1999).
- [36] Weber W.J., Morris J.C., [Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution](#), *J. San. Eng. Div. ASCE*, **89(2)**: 31-60 (1963).
- [37] Langmuir I., [The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and platinum](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **40**: 1361-1403 (1918).
- [38] Freundlich H., [Kolloidfällung und Adsorption](#), *Angew. Chemie.*, **20(18)**: 749-750 (1907).
- [39] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., [Three-Dimensional Filling of Micropores](#), *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.*, **55**: 331-340 (1947).
- [40] Perrot P., [A to Z of Thermodynamics](#), Oxford University Press on Demand, England (1998).
- [41] ASTM C618-08, [Standard Specification for Coal FA and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a mineral admixture in Concrete](#), ASTM International, 9-18 (2008).
- [42] Qi L., Teng F., Deng X., Zhang Y., Zhong X., [Experimental Study on Adsorption of Hg\(II\) with Microwave-Assisted Alkali-Modified Fly Ash](#), *Powder Technol.*, **351**: 153-158 (2019).
- [43] Hosseinpour M., Akizuki M., Yoko A., Oshima Y., Soltani M., [Novel Synthesis and Characterization of Fe-ZSM-5 Nanocrystals in Hot Compressed Water for Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub>](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **292**: 109708 (2020).
- [44] Yuan E., Wu G., Dai W., Guan N., Li L., [One-Pot Construction of Fe/ZSM-5 Zeolites for the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia](#), *Cat. Sci. Tech.*, **7**: 3036-3044 (2017).
- [45] Mohan N., Cindrella L., [Direct Synthesis of Fe-ZSM-5 Zeolite and its Prospects as Efficient Electrode Material in Methanol Fuel Cell](#), *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **40**: 361-368 (2015).
- [46] Ahmad M., Raman A.A.A., Basirun W.J., Bhargava S.K., [Treatment of Textile Effluent Containing Recalcitrant Dyes using MOF Derived Fe-ZSM-5 Heterogeneous Catalyst](#), *RSC Adv.*, **6**: 51078-51088 (2016).
- [47] Katara S., Kabra S., Sharma A., Hada R., Rani A., [Surface Modification of Fly Ash by Thermal Activation: A DR/FT-IR Study](#), *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.*, **3**: 299-307 (2013).



- [48] Garrone E., Fubini B., Bonelli B., Onida B., Area C.O., [Thermodynamics of CO Adsorption on the Zeolite Na-ZSM-5 A Combined Microcalorimetric and FT-IR Spectroscopic Study](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**: 513-518 (1999).
- [49] Rostamizadeh M., Jafarizad A., Gharibian S., [High Efficient Decolorization of Reactive Red 120 Azo Dye Over Reusable Fe-ZSM-5 Nanocatalyst in Electro-Fenton Reaction](#), *Sep. Purif. Technol.*, **192**: 340-347 (2018).
- [50] Jia F., Su J., Song S., [Can Natural Muscovite be Expanded?](#), *Colloid. Surface A*, **471**: 19-25 (2015).
- [51] Thomes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S., [Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure and Applied Chemistry*, **87(9-10)**: 1051-1069 (2015).
- [52] Javadian H., Ghasemi M., Ruiz M., Sastre A.M., Hosseini Asl S.M., Masomi M., [Fuzzy Logic Modeling of Pb \(II\) Sorption onto Mesoporous NiO/ZnCl<sub>2</sub>-Rosa Canina-L Seeds Activated Carbon Nanocomposite Prepared by Ultrasound Assisted Co-Precipitation Technique](#), *Ultrason. Sonochem.*, **40**: 748-762 (2018).
- [53] Zhao Y.W., Shen B.X., Sun H., [Chemical Liquid Deposition Modified ZSM-5 Zeolite for Adsorption Removal of Dimethyl Disulfide](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **55(22)**: 6475-6480 (2016).
- [54] Moura C.P., Vidal C.B., Barros A.L., Costa L.S., Vasconcellos L.C.G., Dias F.S., Nascimento R.F., [Adsorption of BTX \(Benzene, Toluene, O-Xylene, and P-Xylene\) from Aqueous Solutions by Modified Periodic Mesoporous Organosilica](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **363**: 626-634 (2011).
- [55] Tiana H., Yuana L., Wang J., Wu H., Wang H., Xiang A., Ashoke B., Rajulud A.V., [Electrospinning of Polyvinyl Alcohol into Crosslinked Nanofibers: An Approach to Fabricate Functional Adsorbent for Heavy Metals](#), *J. Hazard. Mater.*, **378**: 120751 (2019).
- [56] Feng W., Wan Z., Daniels J., Li Z., Xiao G., Yu J., Xu D., Guo H., Zhang D., May E.F., Li G.K., [Synthesis of High Quality Zeolites from Coal Fly Ash: Mobility of Hazardous Elements and Environmental Applications](#), *J. Cleaner Prod.*, **202**: 390-400 (2018).
- [57] Javadian H., Asadollahpour S., Ruiz M., Sastre A.M., Ghasemi M., Hosseini Asl S.M., Masomi M., [Using Fuzzy Inference System to Predict Pb \(II\) Removal from Aqueous Solutions by Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Activated Myrtus Communis Leaves Carbon Nanocomposite](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **91**: 186-199 (2018).
- [58] Szala B., Bajda T., Matusik J., Zięba K., Kijak B., [BTX Sorption on Na-PI Organo-Zeolite as a Process Controlled by the Amount of Adsorbed HDTMA](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **202**: 115-123 (2015).
- [59] Bandura L., Kołodynska D., Franus W., [Adsorption of BTX from Aqueous Solutions by Na-PI Zeolite Obtained from Fly Ash](#), *Process Saf. Environ. Prot.*, **109**: 214-223 (2017).

- [60] Vidal C.B., Raulino G.S.C., Barros A.L., Lima A.C.A., Ribeiro J.P., Pires M.J.R., Nascimento R.F., [BTEX Removal from Aqueous Solutions by HDTMA-Modified Y Zeolite](#), *J. Environ. Manage.*, **112**: 178-185 (2012).
- [61] Wołowiec M., Muir B., Zięba K., Bajda T., Kowalik M., Franus W., [Experimental Study on the Removal of VOCs and PAHs by Zeolites and Surfactant-Modified Zeolites](#), *Energ. Fuel.*, **31(8)**: 8803-8812 (2017).