

مطالعه سینتیک، تعادل و ترمودینامیک جذب یون‌های سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین تبادل یون آمبرلیت XAD-7 آغشته به استخراج‌کننده بیس (۲، ۴، ۴- تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید

آزاده یاراحمدی^۱، مسعود نصیری زرنندی^۱، محمد حسن خانی^۲، علی یداللهی^{۲*}

۱. دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان- ایران
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران- ایران

چکیده

در این پژوهش جذب یون‌های سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته به استخراج‌کننده بیس (۲، ۴، ۴- تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید (سیانکس-۲۷۲) در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی رزین تهیه‌شده، با استفاده از تکنیک‌های آنالیز تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) و میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) به انجام رسید. اثر پارامترهای عملیاتی چون pH محلول، زمان تماس محلول با رزین، دمای فرایند و غلظت اولیه محلول یون‌های فلزی بر فرایند جذب سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی بررسی شد. نتیجه‌ی بررسی‌ها نشان داد که با افزایش pH محلول، میزان جذب سریم و لانتانیم افزایش یافته و جذب بیشینه در pH ۶ رخ می‌دهد. از سه مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف داده‌های تعادلی بهره گرفته شد. نتایج نشان داد که داده‌های تجربی جذب سریم و لانتانیم با ایزوترم لانگمویر بهتر برازش می‌شوند ($R^2_{(Co)}=0.999$ ، $R^2_{(La)}=0.998$). بیشینه ظرفیت رزین برای جذب یون‌های سریم و لانتانیم به ترتیب برابر با ۱۱/۱۷ و ۶/۴۸ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعه سینتیک فرایند جذب با استفاده از سه مدل: شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و نفوذ درون ذره‌ای نشان داد که داده‌های سینتیک جذب سریم و لانتانیم، با معادله‌ی سرعت شبه مرتبه‌ی دوم بهتر برازش شدند ($R^2_{(Co)}=0.966$ ، $R^2_{(La)}=0.985$). بررسی پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات آنتالپی (ΔH°)، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) برای فرایند جذب در دماهای مختلف صورت گرفت. مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی و مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان داد که فرایند جذب سریم و لانتانیم گرماگیر و خودبه‌خودی است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۴ بهمن ۱۳۹۹

دریافت پس از اصلاح: ۲۸ مرداد ۱۴۰۰

پذیرش نهایی: ۴ شهریور ۱۴۰۰

کلمات کلیدی:

سریم

لانتانیم

رزین آغشته به سیانکس-۲۷۲

آمبرلیت XAD-7

ایزوترم جذب

* عهده دار مکاتبات

Ayadollahi@aeoi.org.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

لانتانیم و سریم به‌عنوان عناصر نادر خاکی سبک کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارند [۱-۲]. سریم در مبدل‌های کاتالیزوری اگزوز خودروها، ساخت شیشه‌های رنگی، استفاده در سنگ‌های قیمتی، فلزات تراشه‌های کامپیوتری، صنعت شیمی نفت و تهیه‌ی بلورهای تولیدکننده‌ی اشعه‌ی فرابنفش و ... استفاده می‌شود. هم‌چنین از لانتانیم اکسید در ساخت باتری‌های ترکیبی (هیبریدی) نیکلی، دوربین‌های دیجیتالی، عینک‌های مخصوص دید شب، لامپ تلویزیون رنگی، لامپ فلورسنت و ... استفاده می‌شود [۳]. با توجه به کاربردهای وسیع این عناصر در صنایع جدید، فناوری‌های کلیدی و اهمیت تجاری آن‌ها، میزان تقاضا برای این عناصر رو به افزایش است [۴]. به همین دلیل در چند سال اخیر تلاش‌های زیادی در زمینه‌ی توسعه روش‌های خالص‌سازی و جداسازی آن‌ها انجام گرفته است. در میان روش‌های مختلفی که برای جذب و جداسازی عناصر نادر خاکی به کار گرفته شده‌اند، فرایند جذب بر روی رزین‌های آغشته به حلال (SIR)^۱، یک فناوری کارآمد، مؤثر و اقتصادی شناخته شده است. در این روش سطح رزین با یک حلال استخراج‌کننده آغشته می‌شود که فرایند تبادل یون توسط آن انجام می‌گیرد. رزین‌های آغشته به استخراج‌کننده، خواص رزین‌های تبادل یون و استخراج‌کننده را به‌صورت هم‌زمان دارند. این فناوری در قیاس با سایر روش‌های جداسازی مزایایی هم‌چون طراحی ساده، انعطاف‌پذیری بیشتر، پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب، تولید حداقل پسماند ثانویه و امکان بازیابی مجدد رزین را دارا است. ویژگی‌های سطح رزین و گروه‌های عاملی استخراج‌کننده در کارایی SIR و فرایند جذب بسیار اهمیت دارد. رزین‌های درشت حفره از جمله رزین‌های آمبرلیت سری XAD به‌عنوان یک پایه‌ی پلیمری خنثی دارای ساختاری سه‌بعدی و مستحکم بوده و به دلیل نسبت بالای سطح به-جرم، برای تهیه SIR بهترین هستند. رزین پلیمری آمبرلیت XAD-7 با ساختار آکرلیک استر به دلیل برخورداری از خلل و فرج دایمی و مناسب، پایداری شیمیایی زیاد در مقابل اسیدها، بازها و عوامل اکسنده، مقاومت مکانیکی زیاد، آلی دو ستی^۲ و تورم نسبتاً کم در خلال فرایند آغشته‌سازی می‌تواند به مقادیر زیاد استخراج‌کننده آغشته شده و بستری

مناسب برای تهیه‌ی SIR باشد [۵-۷]. تاکنون مطالعات مختلفی در ارتباط با کاربرد رزین‌های آغشته شده به حلال با استفاده از استخراج‌کننده‌های تجاری از جمله استخراج‌کننده‌های ارگانوفسفری شامل DEHPA (دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید)، سیانکس-۲۷۲ (بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید)، DEHTPA (دی (۲-اتیل هگزیل) دی تیوف سفریک اسید)، HEHEHP (۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو-۲-اتیل هگزیل استر)، سیانکس-۳۰۲ (بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) مونو تیوف سفریک اسید) و سیانکس-۳۰۱ (بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) دی تیوف سفریک اسید) برای استخراج و جداسازی عناصر نادر خاکی، اورانیم، ایتیریم، استرانسیم و ... گزارش شده است.

در مطالعه‌ای که توسط رفعتی و همکاران (۲۰۰۷) برای جذب انتخابی عناصر لانتانیم و سریم از محلول ساختگی حاوی یون‌های فلزی با استفاده از روش کروماتوگرافی استخراجی، به انجام رسید رزین آمبرلیت XAD-4 آغشته شده به حلال، سیانکس-۳۰۲ به‌عنوان فاز ثابت و رزین پلیمری استایرن دی وینیل بنزن (آمبرلیت XAD-4) به‌عنوان ماده‌ی پایه به کار رفت. نتایج نشان داد که pH محلول تأثیر بسیار مهمی بر جذب لانتانیدها و دیگر یون‌ها دارد. هم‌چنین رزین رفتار جذبی مناسبی برای استخراج لانتانیدها از خود نشان داد، به‌نحوی که برای لانتانیم و سریم به ترتیب ۹۷ و ۷۰ درصد جذب مشاهده شد.

سوفانی^۳ و همکاران (۲۰۰۸) حذف لانتانیم و گادولینیم از محیط نیتراتی با استفاده از آمبرلیت XAD-4 آغشته شده به Aliquat-336 را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. در این مطالعه ظرفیت رزین آغشته شده به Aliquat-336 برای جذب لانتانیم و گادولینیم به ترتیب ۴/۷۳ و ۴/۴۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نتایج نشان داد که آمبرلیت XAD-4 آغشته شده به Aliquat-336، یک رزین کارآمد برای حذف لانتانیم و گادولینیم از محلول آبی نیتراتی است [۹].

نیشی‌هاما^۴ و همکاران (۲۰۱۳)، جداسازی لانتانیم و سریم با استفاده از یک رزین آغشته شده به حلال حاوی PC-88A (۲-اتیل-هگزیل فسفینیک اسید مونو ۲-اتیل هگزیل استر) و پوشش داده‌شده با پلی وینیل الکل پیوند شده به گلوکارآلدید یا دی وینیل سولفون را مورد ارزیابی قرار دادند.

³ Sofany

⁴ Syouhei Nishihama

¹ Solvent Impregnated Resin

² Organophilic

تولون (C₆H₅CH₃) با خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکت مرک تهیه و به عنوان رقیق کننده مورد استفاده قرار گرفت. استخراج کننده سیانکس-۲۷۲، با درجه خلوص ۸۵٪ از شرکت سایتک تهیه شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. سیانکس-۲۷۲ یک استخراج کننده ارگانوفسفری با گروه عاملی بیس (۲، ۴، ۴-تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید، چگالی ۰٫۹۲ گرم بر سانتیمتر مکعب و حد حلالیت ۱۶ میلی گرم بر لیتر در pH ۲٫۶ است [۱۵].

از تکنندهی مکانیکی گالن کامپ ساخت کشور ایتالیا برای هم زدن محلول ها استفاده شد. برای اندازه گیری غلظت محلول یون های سریم و لانتانیم، از دستگاه طیف سنج نشر اتمی - پلاسما جفت شدهی القایی (ICP-AES) مدل آ ایکس توربو ۱۵۰ (AXTurbo150) شرکت واریان در طول موج های به ترتیب، ۳۷۹٫۴۷۸ و ۴۱۳٫۷۶۴ نانومتر استفاده شد. برای تعیین pH محلول از pH سنج مدل متروهم ۷۸۰ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. برای مشخصه یابی رزین های آغشته شده، از طیف سنج تبدیل فوریه- زیر قرمز (FTIR) مدل پراکین المر اسپکتروم ۰۶،۰۳،۱۰ ساخت کشور آمریکا، دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مدل وگااسکن، تی اسکن اس.ا. ساخت کشور جمهوری چک، یکپارچه شده (ترکیب شده) با طیف سنج انرژی پاشندهی پرتو ایکس (EDX) مدل رانتچ ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۲- آغشته سازی رزین آمبرلیت XAD-7 با سیانکس-

۲۷۲

برای آغشته سازی رزین آمبرلیت XAD-7 با سیانکس-۲۷۲، ابتدا مقدار ۲۰ گرم رزین سه مرتبه با آب مقطر دوبار تقطیر شده شست و شو داده شد تا ناخالصی های آن حذف و خلل و فرج داخلی رزین برای فرایند آغشته سازی با استخراج کننده آماده گردد. آن گاه رزین شسته شده از صافی عبور داده شد و در مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط کاملاً خشک شد. در ادامه، ۱۵ گرم از رزین خشک با ۳۰ میلی لیتر سیانکس-۲۷۲، ۰٫۵ مولار در تولون در دمای محیط روی هم زن با دور ثابت برای مدت زمان دو ساعت در تماس قرار داده شد. سپس دانه های رزین از فاز آلی جدا و با هیدروکلریک اسید ۲ مولار چندین بار شسته شد تا محلول زیر صافی عاری از فاز آلی شود. در انتها دانه های رزین با آب مقطر شسته و در مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط به طور کامل خشک شد.

بررسی آن ها نشان داد که پوشش SIR به طور موفقیت آمیزی نشأت استخراج کننده در طول جذب را مهار می کند. ایزوترم جذب لانتانیم با SIR و SIR-GA از ایزوترم یا معادله لانگمویر پیروی کرده و حداکثر مقدار جذب SIR و SIR-GA به ترتیب ۰٫۳۴۵ و ۰٫۲۵۲ میلی مول بر گرم به دست آمد [۱۰].

بررسی ها نشان داد که سیانکس-۲۷۲ به طور مؤثر برای استخراج فلزات واسطه نظیر آهن، کبالت، مس، روی، کادمیم و وانادیم و همچنین عناصر نادر خاکی به کار گرفته شده است. همچنین سیانکس-۲۷۲ نسبت به سایر استخراج کننده ها از انتخاب پذیری بالاتری در استخراج فلزات نادر خاکی از محلول های آبی برخوردار بوده و به دلیل داشتن ضریب استخراج بالا، پایداری و حداقل انحلال پذیری در آب، گزینه مناسبی برای آغشته سازی رزین ها و تهیهی SIR است. کاربرد سیانکس-۲۷۲ در فرایندهای استخراج با حلال و SIR در مراجع مختلف گزارش شده است [۱۱-۱۳].

با این حال بررسی منابع علمی نشان می دهد که تاکنون مطالعه ای در ارتباط با کاربرد رزین های آغشته شده به استخراج کنندهی سیانکس-۲۷۲ برای جذب یون های سریم و لانتانیم از محلول های آبی انجام نشده است. در این پژوهش، آغشته سازی رزین آمبرلیت XAD-7 به استخراج کنندهی سیانکس-۲۷۲ به انجام رسید و کاربرد آن در جذب یون های سریم و لانتانیم در یک سیستم ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. برای انجام این، پارامترهای ترمودینامیکی، سینتیکی و ایزوترم های تعادلی فرایند جذب این عناصر مورد بررسی قرار گرفت.

۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات

رزین آمبرلیت XAD-7 یک رزین غیر یونی با ساختار آکریلیک استر محصول شرکت فلوکا بود. ابعاد رزین تهیه شده ۲۹۷ تا ۸۴۱ میکرون، چگالی خشک و مرطوب آن به ترتیب برابر با ۱٫۲۴ و ۱٫۰۵ گرم به سانتی متر مکعب، مساحت سطح BET آن ۴۵۰ متر مربع بر گرم و میانگین حجم حفرات آن ۱٫۱۴ سانتی متر مکعب بر گرم بود [۱۴]. سریم نترات ۶ آبه [Ce(NO₃),6H₂O] و لانتانیم نترات ۶ آبه [La(NO₃),6H₂O] برای تهیهی محلول یون های فلزی، سدیم هیدروکسید (NaOH) و نیتریک اسید (HNO₃) مورد استفاده برای تنظیم pH محلول، همگی از شرکت مرک تهیه شدند. حلال آلی

۲-۳- روش انجام آزمایش‌های جذب ناپیوسته

جذب یون‌های سریم و لانتانیم در سیستم ناپیوسته به صورت تابعی از پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه محلول یون‌های فلزی و دمای فرایند مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش‌های جذب، ابتدا ۲۰ میلی‌لیتر محلول حاوی یون‌های سریم و لانتانیم با غلظت مشخص به درون ظروف پلی‌اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و pH آن با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس مقدار معینی رزین به محلول اضافه و ظروف پلی‌اتیلنی برای مدت زمان معین در دمای مشخص درون تکاننده مکانیکی قرار داده شد. پس از گذشت زمان مورد نظر رزین‌ها با استفاده از کاغذ صافی از محلول جدا و غلظت تعادلی یون‌های سریم و لانتانیم در محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت‌شده القایی (ICP-AES) اندازه‌گیری شد.

مقدار یون فلزی جذب شده به ازای یکای جرم رزین (ظرفیت جذب رزین برای یون فلزی) (mg g^{-1}) با استفاده از معادله‌ی زیر محاسبه شد:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad (1)$$

و درصد جذب یون فلزی با معادله‌ی زیر محاسبه شد:

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

در این جا، C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی، mg g^{-1} ؛ V حجم محلول، L و M جرم جاذب خشک، g است [۱۶].

۳- نتایج

۳-۱- مشخصه‌یابی رزین آغشته‌شده به استخراج‌کننده

بررسی ریخت‌شناسی سطح رزین در قبل و بعد از آغشته شدن با استخراج‌کننده‌ی سیانکس-۲۷۲، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، به انجام رسید (شکل ۱). حضور ریزذره‌ها در سطح رزین حاکی از عامل‌دار شدن آن توسط استخراج‌کننده است. همچنین مات یا کدر شدن رزین در بعد از آغشته‌سازی نشانه‌ی آغشته‌سازی موفق رزین است. برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در سطح رزین قبل و پس از آغشته‌سازی با

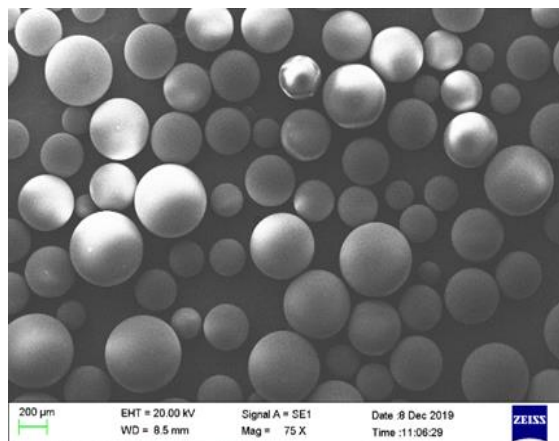
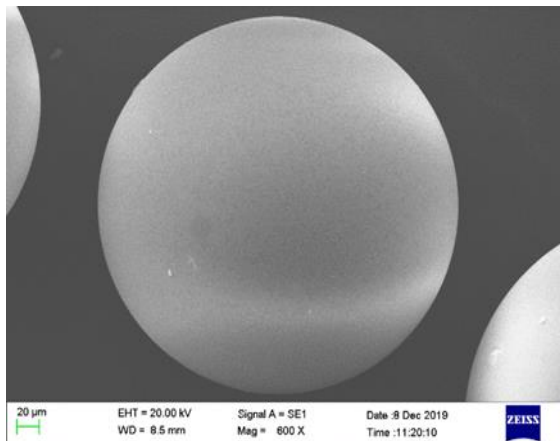
استخراج‌کننده، از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FTIR)، بهره گرفته شد. طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز ابزاری مناسب برای درک ساختار شیمیایی رزین است. شکل ۲، طیف‌های تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز رزین را در محدوده‌ی عدد موج 500 تا 4000 cm^{-1} در قبل و در بعد از آغشته شدن با استخراج‌کننده، ترسیم می‌کند. مشاهده می‌شود که شدت قله‌ها به دنبال پوشش رزین کاهش یافته است. در این طیف‌ها، قله در 2976.2 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه آلیفاتیک C-H، و قله‌ی واقع در 1468.4 cm^{-1} ناشی از تغییر شکل گروه CH_3 به CH است. قله‌ی ظاهر شده در 1728 cm^{-1} مربوط به کشش بسامدی C=O است. قله‌های واقع در 1146.1 و 1262.5 cm^{-1} متناظر با کشش C-O در استر است. قله‌های متقارن و نامتقارن در 2959.2 cm^{-1} و 2874.1 cm^{-1} مربوط به CH_2 بوده و ارتعاش کششی P-O-H و P=O در قله‌های به ترتیب 958.1 cm^{-1} و 1141.6 cm^{-1} مربوط به گروه ارگانوفسفری هستند. حضور این قله‌ها نشانه‌ی آغشته‌سازی موفق رزین توسط استخراج‌کننده‌ی سیانکس-۲۷۲ است. همچنین قله‌ی واقع در 3450 cm^{-1} منسوب به OH ناشی از وجود رطوبت در رزین قبل از آغشته‌سازی است، پس از آغشته‌سازی رزین قله‌ی مربوط به OH از بین رفته که این امر به دلیل از بین رفتن طبیعت آب‌دوست رزین پس از آغشته‌سازی است [۱۷-۱۹].

۳-۲- اثر pH محلول بر فرایند جذب

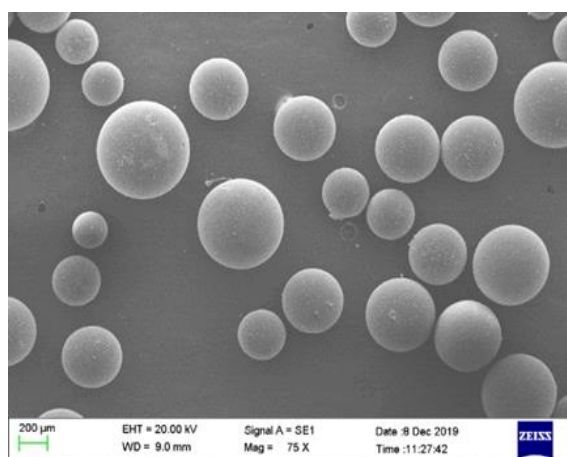
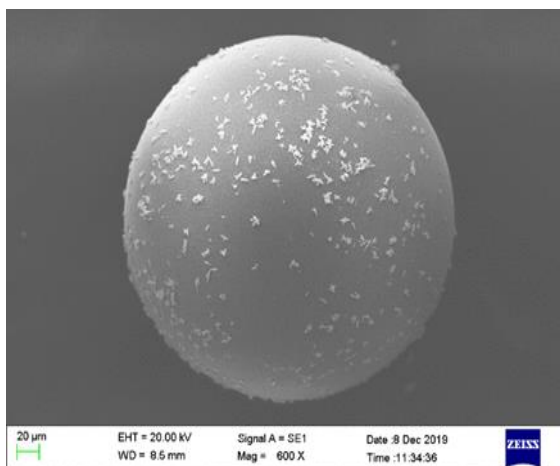
pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب عناصر نادر خاکی است. تأثیر pH محلول بر جذب یون‌های سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به استخراج‌کننده‌ی سیانکس-۲۷۲ در محدوده‌ی ۲ تا ۷، در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، غلظت اولیه‌ی ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول یون‌های سریم و لانتانیم و با استفاده از ۰/۳۵ گرم رزین مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۳ مقدار یون‌های سریم و لانتانیم جذب شده به ازای یکای جرم رزین، برحسب pH اولیه‌ی محلول نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار یون‌های سریم و لانتانیم جذب شده، با افزایش pH، افزایش یافته و در pH ۶ به بیشینه مقدار خود رسیده و در مقادیر بالاتر از pH ۶ مجدداً کاهش می‌یابد.

لانتانیم افزایش یافته و بیشینه‌ی جذب در ۶ برابر با رخ می دهد. در pH های بالاتر از ۶ کاتیون‌های سریم و لانتانیم رسوب می کنند که این امر ناشی از تشکیل کمپلکس یون‌های فلزی به دلیل وجود یون هیدروکسید موجود در محلول و کلوییدی شدن آن‌ها است. بنابراین در مطالعات بعدی pH بهینه ۶ در نظر گرفته شد [۲۰].

استخراج کننده‌ی سیانکس-۲۷۲ یک استخراج کننده‌ی اسیدی است و در طی فرایند جذب H^+ آزاد می نماید. بنابراین در pH های پایین، H^+ در رقابت با کاتیون‌های سریم و لانتانیم برای تشکیل کمپلکس با سیانکس-۲۷۲ موفق تر عمل نموده و جذب یون‌های سریم و لانتانیم کاهش می یابد. با افزایش pH (کاهش غلظت یون‌های هیدروژن)، جذب یون‌های سریم و

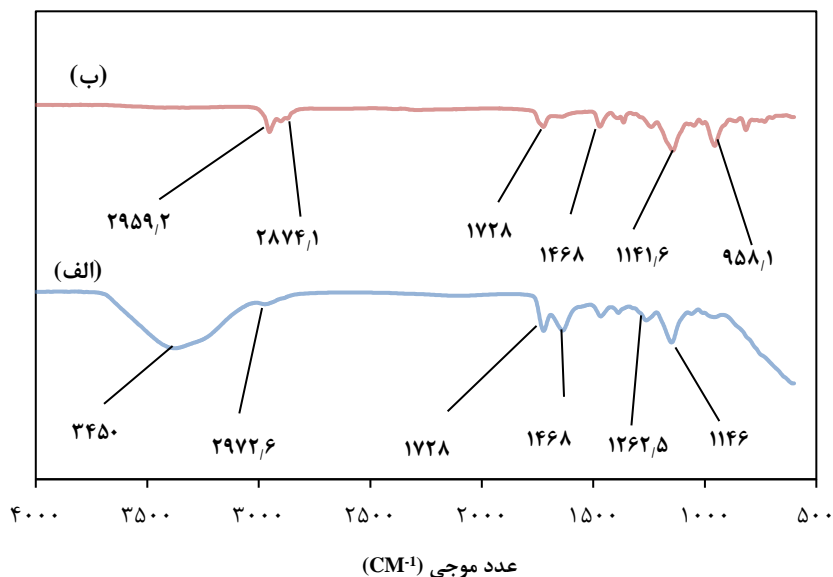


(الف)

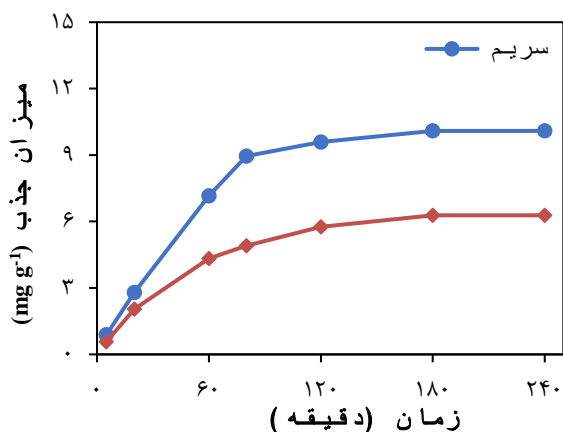


(ب)

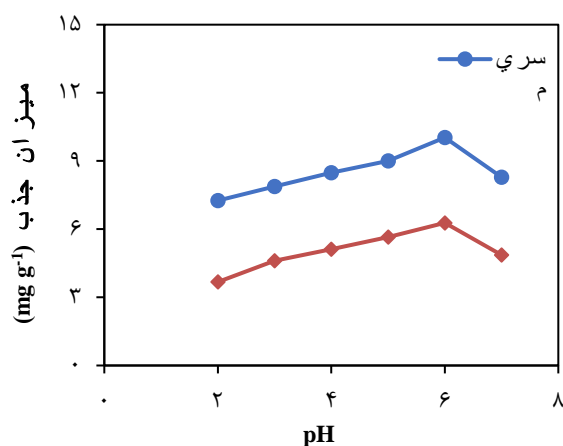
شکل ۱- تصویر SEM سطح رزین آمبرلیت XAD-7 (الف) شسته شده با آب مقطر و (ب) بعد از آغشته سازی با سیانکس-۲۷۲



شکل ۲- طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FTIR) رزین آمبرلیت XAD-7 (الف) قبل از آغشته‌سازی (ب) بعد از آغشته‌سازی با سیانکس-۲۷۲



شکل ۴- اثر زمان تماس بر سینتیک جذب یون‌های سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته‌شده به سیانکس-۲۷۲ (مقدار رزین 0.35 g ، $\text{pH } 6$ ، دما 25°C ، غلظت اولیه‌ی یون‌های فلزی 200 mg L^{-1}).

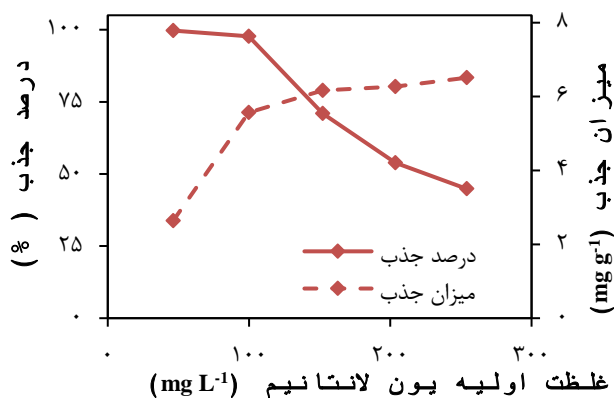


شکل ۳- تأثیر pH محلول بر مقدار یون‌های سریم و لانتانیم جذب شده به ازای یکای جرم رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته‌شده به سیانکس-۲۷۲ (مقدار رزین 0.35 g ، زمان تماس ۲۴ ساعت، دما 25°C ، غلظت اولیه‌ی یون‌های فلزی 200 mg L^{-1}).

با توجه به شکل ۴، مقدار یون‌های سریم و لانتانیم جذب‌شده به ازای یکای جرم جاذب با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۸۰ دقیقه افزایش یافته و در بعد از آن به دلیل تجمع سریم و لانتانیم در جای‌گاه‌های فعال روی جاذب، ثابت می‌ماند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بخش عمده‌ی جذب در ۸۰ دقیقه‌ی آغازین رخ داده که این امر مربوط به اشغال جای‌گاه‌های سطحی قابل‌دسترس برای جذب یون‌های سریم و لانتانیم است. پس از آن که تمامی جای‌گاه‌های فعال خارجی روی سطح رزین اشباع شد، سرعت فرایند جذب تا رسیدن به حالت تعادل کاهش می‌یابد. دلیل این امر سرعت پایین اشباع‌شدن جای‌گاه‌های فعال داخلی جاذب توسط یون‌های

۳-۳- اثر زمان تماس بر فرایند جذب

زمان تماس یکی از پارامترهای اساسی در مدل‌سازی و طراحی فرایندهای جذب است. اثر زمان تماس در گستره‌ی زمانی ۵ تا ۲۴۰ دقیقه، در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس، pH غلظت اولیه‌ی 200 mg L^{-1} میلی‌گرم بر لیتر محلول یون‌های سریم و لانتانیم و با مقدار رزین 0.35 g گرم بررسی شد.



شکل ۶- اثر غلظت اولیه یون لانتانیم بر درصد جذب آن و ظرفیت جذب رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به سیانکس-۲۷۲ برای جذب آن (pH 6، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دما ۲۵°C، مقدار رزین ۰/۳۵ g)

۳-۵- سینتیک فرایند جذب سطحی

سینتیک جذب برای مدل سازی فرایند جذب بسیار کاربردی بوده و بیان گر اطلاعاتی درباره ی مراحل یا مرحله ی کنترل کننده ی سرعت است. به همین منظور داده های سینتیکی فرایند جذب سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته به استخراج کننده ی سیانکس-۲۷۲، به مدل های سینتیکی شبه مرتبه ی اول، شبه مرتبه ی دوم و نفوذ درون ذره ای برازش شد. شکل خطی مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای به ترتیب توسط معادله های زیر بیان می شود.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

در این جا، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل و q_t ظرفیت جذب در زمان t ، k_1 min^{-1} ، k_2 $\text{mg}^{-2} \text{min}^{-1}$ و c به ترتیب ثابت های سرعت معادله ی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند.

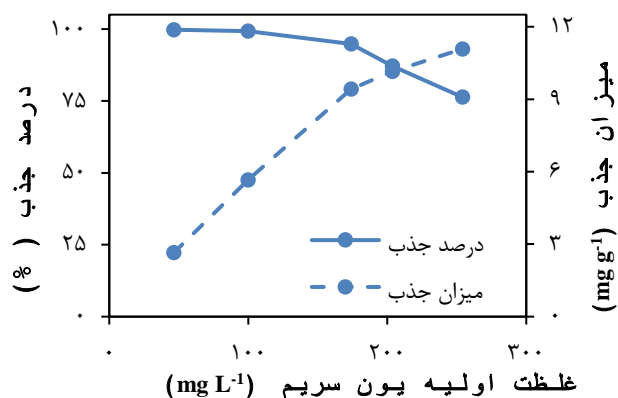
$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (5)$$

که در آن، k_{id} $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ و c به ترتیب ثابت مدل نفوذ درون ذره ای و ضخامت لایه ی مرزی هستند [۲۱]. نتایج برازش داده های سینتیکی جذب سریم و لانتانیم به سه مدل سینتیکی، در جدول ۱ ثبت شده است.

فلزی است و پس از ۱۸۰ دقیقه فرایند جذب به تعادل می رسد. روند مشابهی برای جذب عناصر نادر خاکی توسط رزین آغشته به حلال در مطالعه ی اینان^۱ و همکاران [۱۱] گزارش شده است.

۳-۴- اثر غلظت اولیه یون های فلزی بر فرایند جذب

غلظت اولیه یون های محلول فلزی یک پارامتر تأثیر گذار بر فرایند جذب و تعیین کننده ی نیروی محرکه انتقال جرم مابین دو فاز مایع و جامد است. بنابراین، تأثیر غلظت اولیه یون های محلول یون های سریم و لانتانیم بر ظرفیت جذب جاذب برای یون های سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته به سیانکس-۲۷۲ در محدوده ی غلظتی ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، مورد بررسی قرار گرفت.

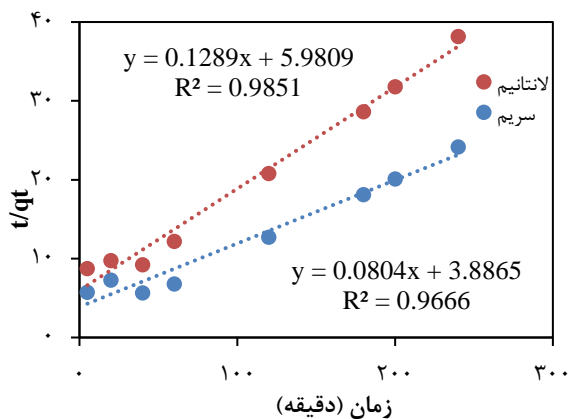


شکل ۵- اثر غلظت اولیه یون سریم بر درصد جذب آن و ظرفیت جذب رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به سیانکس-۲۷۲ برای جذب آن (pH 6، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دما ۲۵°C، مقدار رزین ۰/۳۵ g)

همان طور که در شکل های ۵ و ۶ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه یون های سریم و لانتانیم در محلول، درصد جذب این عناصر کاهش یافته ولی مقدار جذب شده ی آن ها به ازای یکای جرم جاذب افزایش می یابد. با افزایش غلظت اولیه محلول یون های فلزی، ظرفیت جذب به تدریج افزایش می یابد و با افزایش بیشتر غلظت، ظرفیت جذب به مقدار ثابتی میل می کند. افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش نیروی محرکه ی انتقال جرم است و ثابت شدن تقریبی آن با افزایش بیشتر غلظت یون های فلزی، به دلیل اشباع شدن جایگاه های فعال رزین است.

^۱ Inan

مطالعه سینتیک، تعادل و ترمودینامیک جذب یون‌های سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین تبادل یون آمبرلیت
 7- XAD-7 آغشته به استخراج‌کننده بیس (۲، ۴، ۴- تری متیل پنتیل) فسفینیک اسید



شکل ۷- مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم برای جذب سریم و لانتانیم توسط رزین آغشته به سیانکس-۲۷۲

با توجه به نتایج، مدل شبه مرتبه‌ی دوم نسبت به دو مدل دیگر تطابق بهتری با داده‌های تجربی جذب یون‌های سریم و لانتانیم دارد ($R^2 \geq 0.96$) که بیان‌گر این واقعیت است که میزان جذب این عناصر به ظرفیت جذب جاذب بستگی داشته و مستقل از غلظت جاذب مورد استفاده است [۲۲]. در واقع آهنگ اشغال جای‌گاه‌های فعال رزین توسط یون‌های سریم و لانتانیم متناسب با مربع تعداد این جای‌گاه‌های خالی روی رزین است. نمودار برازش داده‌های تجربی سریم و لانتانیم به مدل سینتیکی شبه مرتبه‌ی دوم در شکل ۷ ارائه شده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب سریم و لانتانیم توسط رزین آغشته‌شده به سیانکس-۲۷۲

مدل نفوذ درون‌ذره‌ای			مدل شبه مرتبه‌ی دوم			مدل شبه مرتبه‌ی اول			یون فلزی
R^2	C	k_{id} ($\text{mg min}^{-1/2}$)	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	
۰.۷۷۷	۱.۰۳	۰.۶۷	۰.۹۶۶	۰.۰۰۱۶	۱۲.۴۴	۰.۵۴۸	۰.۰۰۸	۴.۵۵	سریم
۰.۸۴۷	۰.۵۸	۰.۴۲	۰.۹۸۵	۰.۰۰۲۸	۷.۷۶	۰.۵۵۱	۰.۰۰۶	۳.۱۹	لانتانیم

۳-۶- ایزوترم‌های فرایند جذب

برای توصیف رفتار جاذب و بهینه‌سازی فرایند جذب و همچنین تعیین الگوی پیش‌بینی جذب، از ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. با استفاده از ایزوترم‌ها می‌توان اطلاعاتی در مورد ماهیت فرایند از نوع فیزیکی یا شیمیایی بودن جذب، ظرفیت جذب، چگونگی توزیع مولکول‌های جذب‌شونده به دست آورد. ۳ مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای تحلیل فرایند جذب سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفتند.

معادله‌ی ۶ شکل خطی ایزوترم لانگمویر بر اساس بیش‌ترین ظرفیت جذب و غلظت تعادلی را ارائه می‌دهد. در این معادله c_e (mg L^{-1}) و q_e (mg g^{-1}) به ترتیب غلظت محلول یون فلزی و ظرفیت تعادلی جاذب برای جذب یون فلزی را مشخص می‌کنند. بیش‌ترین ظرفیت جذب رزین با q_m (mg g^{-1}) مشخص می‌شود و متناظر با پوشش تک لایه است. K_L ثابت تعادل جذب یا ثابت جذب لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \quad (6)$$

در مدل لانگمویر فرض بر این است که فرایند جذب توسط پیوندهای سطحی، ناشی از نیروهای فیزیکی همانند نیروی الکترواستاتیک و نیروی واندروالس انجام گرفته و میزان تمایل مکان‌های پیوندی جاذب، برای جذب یون‌ها یکسان است و جذب‌شونده روی سطح جاذب به‌صورت یکنواخت توزیع می‌شود. برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب، ضریب بدون بعد R_L با استفاده از ایزوترم لانگمویر، به‌صورت معادله ۷ محاسبه می‌شود. در این رابطه $R_L = 0$ معرف فرایند جذب برگشت‌ناپذیر، $0 < R_L < 1$ نشان‌دهنده‌ی جذب مطلوب و $R_L = 1$ حاکی از جذب نامطلوب است.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (7)$$

رابطه‌ی ۸ شکل خطی ایزوترم فروندلیچ را نشان می‌دهد. در این ایزوترم فرض بر آن است که فرایند جذب به‌صورت چندلایه و روی سطوح همگن انجام می‌شود. این ایزوترم در محدوده‌ی غلظت‌های پایین تا متوسط کارایی دارد.

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (8)$$

که در آن، k_f (mg g^{-1}) و n ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ به ترتیب برابر ظرفیت و شدت جذب‌اند. همگن بودن سطح با مقدار $1/n$ سنجیده می‌شود، هرچه مقدار این پارامتر به یک نزدیک باشد، ناهمگن بودن سطح از اهمیت کم‌تری برخوردار است [۱۱].

معادله‌ی ایزوترم تمکین به‌صورت زیر است:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T c_e) \quad (9)$$

که در آن، k_T و b_T ثابت‌های ایزوترم تمکین و به ترتیب گرمای جذب و حداکثر - انرژی پیوند هستند. R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دمای کلین است.

در ایزوترم تمکین فرض بر این است که جذب‌شونده بر روی جاذب به‌طور یکنواخت پخش می‌شود به‌نحوی که افت گرمای جذب، خطی باشد. علاوه بر این با پوشش سطح توسط جذب‌شونده، به دلیل دافعه‌ی میان گونه‌های جذب‌شونده گرمای جذبی آن‌ها روی لایه‌ی جذب به‌صورت خطی کاهش می‌یابد [۲۳].

برازش داده‌های تجربی جذب سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته به سیانکس-۲۷۲ به مدل‌های همدما جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نمایش داده شده است.

ثابت‌ها و ضریب‌های همبستگی ایزوترم‌های مورد بررسی نیز در جدول ۲ درج شده است. بر اساس ضریب همبستگی (R^2) روشن است که جذب سریم و لانتانیم بر روی رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته به سیانکس-۲۷۲ در مقایسه با دو ایزوترم دیگر، بیشتر از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند که نمایان‌گر توزیع یکنواخت یون‌های فلزی استخراج شده، بر روی سطح رزین و همچنین جذب تک لایه است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، بیشینه ظرفیت جذب رزین برای یون‌های سریم و لانتانیم به ترتیب برابر ۱۱/۱۷ و ۶/۴۸ میلی‌گرم بر گرم است. برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب بر اساس ایزوترم لانگمویر، مقادیر R_L برای غلظت‌های اولیه‌ی مختلف یون‌های سریم و لانتانیم محاسبه شد. مقدار R_L برای سریم در محدوده‌ی ۰/۰۴۷ - ۰/۰۲۲۹ و برای لانتانیم در بازه‌ی ۰/۰۴۲ - ۰/۰۲۰۶ به دست آمد. مقادیر R_L به‌دست آمده در بازه‌ی صفر تا یک ($0 < R_L < 1$) برای یون‌های سریم و لانتانیم نشان‌دهنده‌ی مطلوب بودن جذب این یون‌های فلزی توسط

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_c) \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

$$k_c = \lim_{c_{el} \rightarrow 0} \frac{c_{es}}{c_{el}} \quad (12)$$

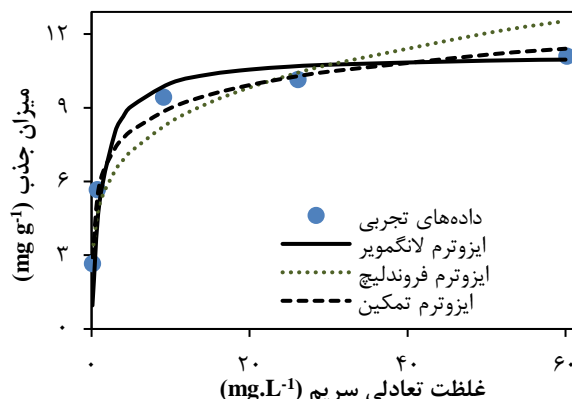
که در آن، مقدار تعادلی یون فلزی در سطح جذب و در محلول به ترتیب توسط c_{es} و c_{el} بر حسب mg L^{-1} نمایش داده می‌شود. در دماهای متفاوت مقادیر k_c از رسم داده‌های تجربی $\frac{c_{es}}{c_{el}}$ در مقابل c_{el} به دست می‌آید. بزرگی مطلق ΔG° بین ۲۰- تا صفر نشانه‌ی جذب فیزیکی و بین ۸۰- تا ΔH° به معنی جذب شیمیایی است. مقادیر ΔH° و ΔS° را می‌توان بر اساس معادله‌ی وانت هوف و با رسم نمودار $\ln k_c$ بر حسب $1/T$ تعیین نمود. مطابق با رابطه ۱۳ با استفاده از شیب خط و عرض از مبدأ نمودار وانت هوف، تغییرات آنتالپی استاتاندارد و آنتروپی استاتاندارد فرآیند جذب قابل محاسبه است.

$$\ln(k_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (13)$$

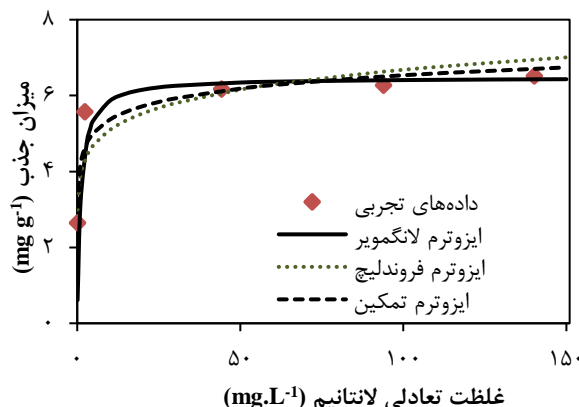
با توجه به مقدار آنتالپی چنانچه $\Delta H^\circ < 0$ باشد فرآیند جذب گرماده و اگر $\Delta H^\circ > 0$ باشد، فرآیند جذب گرماگیر است. چنانچه قدر مطلق ΔH° در بازه‌ی ۲/۱ تا ۲۰/۹ جذب فیزیکی و اگر در گستره‌ی ۸۰ تا ۲۰۰ باشد، جذب شیمیایی خواهد بود [۲۴].

پارامترهای ترمودینامیکی جذب سریم و لاتانیم در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مقادیر ΔG° در تمامی دماها منفی و بیان‌گر خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب است به علاوه کاهش در مقادیر ΔG° با افزایش دما، حاکی از افزایش میزان خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب سریم و لاتانیم با افزایش دما است. مقادیر ΔH° به دست آمده برای سریم و لاتانیم به ترتیب برابر ۱۰/۸۳۲ و ۷/۵۷۳ است که نشان‌دهنده‌ی فیزیکی بودن فرآیند جذب هر دو فلز است. بنابراین با توجه به مقادیر ΔH° و ΔG° جذب این فلزات با استفاده از رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به استخراج‌کننده‌ی سیانکس-۲۷۲ به صورت فیزیکی رخ می‌دهد. مقادیر مثبت ΔS° نشانه‌ی افزایش بی‌نظمی در سطح جامد-مایع در طی فرآیند جذب و هم‌چنین گویای افزایش تصادفی بودن در سطح مشترک جذب و محلول است [۲۵، ۲۶].

رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به استخراج‌کننده‌ی سیانکس-۲۷۲ است.



شکل ۸- برازش داده‌های تجربی جذب سریم توسط رزین آغشته به سیانکس-۲۷۲ به مدل‌های ایزوترم جذب.



شکل ۹- برازش داده‌های تجربی جذب لاتانیم توسط رزین آغشته به سیانکس-۲۷۲ به مدل‌های ایزوترم جذب.

۳-۷- ترمودینامیک فرآیند جذب

مطالعات ترمودینامیکی برای شناسایی بهتر سازوکار فرآیند جذب به منظور افزایش بازده آن انجام می‌شود. پارامترهایی هم‌چون تغییر آنتالپی استاندارد (ΔH°)، تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG°) و تغییر آنتروپی (ΔS°) برای درک کامل ماهیت جذب و خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب محاسبه می‌شوند. در این پژوهش پارامترهای ترمودینامیکی در پنج دمای ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه‌ی سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. تغییر انرژی آزاد گیبس از معادله‌ی های ۱۰ و ۱۱ به دست می‌آید که در آن R ثابت جهانی گازها و T دمای کلین و k_c ثابت تعادل ترمودینامیکی است. k_c توسط معادله‌ی ۱۲ محاسبه می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش از رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده سیانکس-۲۷۲ برای جذب سریم و لانتانیم از محلول های آبی استفاده شد. ریخت شناسی سطح رزین قبل و بعد از فرایند آغشته سازی به منظور تایید فرایند آغشته سازی با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی انجام شد.

ریخت شناسی سطح رزین قبل و بعد از فرایند آغشته سازی به منظور تایید فرایند آغشته سازی با استفاده از میکروسکوپی الکترون روبشی انجام شد. طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) رزین تهیه شده، نشان دهنده حضور قله های مربوط به گروه فسفر روی رزین آغشته شده به استخراج کننده بود که این امر حاکی از آغشته سازی موفق رزین و افزایش قابل ملاحظه ظرفیت جذب آن برای یون های سریم و لانتانیم است. اثر پارامترهای مهم فرایندی هم چون pH اولیه محلول (۲-۷)، زمان تماس (۵ - ۲۴۰ دقیقه)، غلظت اولیه محلول یون های سریم و لانتانیم (۵۰-۲۵۰ میلی گرم بر لیتر) و دما (۱۵-۵۵ درجه سانتیگراد) بر جذب سریم و لانتانیم توسط رزین تهیه شده، در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، فرایند جذب یون های فلزی در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به تعادل رسیده و بیشترین جذب در pH ۶ رخ می دهد. در این شرایط درصد جذب یون های سریم و لانتانیم از محلول با غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر و با استفاده از ۰/۴ گرم رزین آغشته به حلال، به ترتیب برابر با ۹۱/۱۶٪ و ۵۷/۹۶٪ به دست آمد. در شرایط مشابه با استفاده از رزین آمبرلیت XAD-7

خام، درصد جذب یون های سریم و لانتانیم به ترتیب برابر با ۲۵/۷۵٪ و ۲۱/۹۳٪ حاصل شد. این نتایج نشان دهنده تأثیر چشم گیر آغشته سازی رزین توسط استخراج کننده سیانکس-۲۷۲ بر افزایش درصد جذب یون های سریم و لانتانیم است. همچنین به نظر می رسد که آغشته سازی رزین منجر به افزایش گزینش گری و جذب انتخابی سریم نسبت به لانتانیم شده است. البته، نتیجه گیری دقیق در این زمینه مستلزم مطالعات تکمیلی است.

بررسی سینتیک فرایند جذب، نشان داد که جذب یون های سریم و لانتانیم با مدل شبه مرتبه دوم همخوانی بهتری دارد که به معنی آن است که میزان جذب این عناصر بستگی به ظرفیت جذب جاذب و نه به مقدار جاذب مورد استفاده دارد. بررسی ایزوترم های تعادلی جذب یون های سریم و لانتانیم نشان داد که مدل لانگمویر ($R^2 > 0.99$) هم پوشانی بهتری با داده های تجربی دارد. مقادیر بین ۰ و ۱ ضریب R_L نشان دهنده جذب مطلوب یون های سریم و لانتانیم توسط رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده با استخراج کننده سیانکس-۲۷۲ است. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند شامل ΔH° ، ΔG° و ΔS° در دماهای مختلف تعیین شد. مقادیر مثبت ΔH° و منفی ΔG° نشان دهنده گرماگیر و خودبه خودی بودن فرایند جذب این یون ها توسط رزین تهیه شده است. با توجه به مقادیر ΔH° و ΔG° فرایند، جذب سریم و لانتانیم به صورت فیزیکی رخ می دهد. بیشینه ظرفیت جذب طبق معادله لانگمویر برای سریم برابر ۱۱/۱۷ میلی گرم بر گرم و برای لانتانیم برابر ۶/۴۸ میلی گرم بر گرم حاصل شد.

جدول ۲- ثابت ها و ضریب های همبستگی ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین توسط رزین آغشته شده به سیانکس-۲۷۲

ایزوترم تمکین			ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر			یون فلزی
R^2	b_T ($J \cdot mol^{-1}$)	K_T ($L \cdot mol^{-1}$)	R^2	K_F ($mg \cdot g^{-1}$)	N	R^2	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	
۰/۹۸۹	۱۸۳۹/۸۷	۷۹/۲۸	۰/۹۳۶	۵/۰۶	۴/۵۲	۰/۹۹۸	۰/۸۵	۱۱/۱۷	سریم
۰/۸۷۲	۴۸۷۶/۱۵	۳۸۵۹/۴۲	۰/۸۲۷	۳/۸۸	۸/۵۰	۰/۹۹۹	۰/۹۵	۶/۴۸	لانتانیم

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب فلزات لانتانیم و سریم با استفاده از رزین آغشته شده به سیانکس-۲۷۲

ΔG° ($KJ \cdot mol^{-1}$)					ΔS° ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	ΔH° ($KJ \cdot mol^{-1}$)	یون فلزی
۲۸۸K	۲۹۸K	۳۰۸K	۳۱۸K	۳۲۸K			
-۲/۰۶۸	-۲/۵۱۶	-۲/۹۶۴	-۳/۴۱۲	-۳/۸۵۹	۴۴/۷۹	۱۰/۸۳۲	سریم
-۰/۰۲۷۳	-۰/۲۹۱	-۰/۵۵۵	-۰/۸۱۹	-۱/۰۸۳	۲۶/۳۹	۷/۵۷۳	لانتانیم

مراجع

- [12] Shiau, C. Y. Lin, C. L. & Chang, H. S. (2005). "Adsorption equilibrium of zinc from aqueous sulfate solution by solvent-impregnated resins containing Cyanex 272" *Industrial & engineering chemistry research*, 44(13), 4771-4777.
- [13] Draa, M. T. Belaid, T. & Benamor, M. (2004). "Extraction of Pb (II) by XAD7 impregnated resins with organophosphorus extractants (DEHPA, IONQUEST 801, CYANEX 272)" *Separation and purification technology*, 40(1), 77-86.
- [14] Domínguez, J. R., González, T., Palo, P., & Cuerda-Correa, E. M. (2011). Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. *Desalination*, 269(1-3), 231-238.
- [15] Ay, O. S., Adekola, F. A., Baba, A. A., Ximba, B. J., & Fatoki, O. S. (2013). Application of Cyanex extractant in Cobalt/Nickel separation process by solvent extraction. *International journal of physical sciences*, 8(3), 89-97.
- [16] A. Ahmad, J.A. Siddique, M.A.Laskar, S.H.Mohd - Setapar, A. Khatoun, and R.A. Sheikh, (2015). "New removal of metal ions: a review". *Journal of Environmental Sciences*, 31,104-123.
- [17] Z. Liu, and H. Li, (2015). "Metallurgical proces for valuable elements recovery from red mud- a review", *Hydrometallurgy*, 155, 29-43.
- [18] H. Bendiaf, O.Abderraahim, D. Villemin, and M.A. Didi, (2017) "Studies on the Feasibility of using a novel phosphonate resin for the separation of La(III) and Pr(III) from aqueous solutions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312(3), 587-597.
- [19] O. Kazak, A. Tora, I.Akin, and G.Arsalan, (2015) "preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex272 and their properties for Co(III) removal from aqueous solution". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1654-1661.
- [20] R.Torkaman, M.A.Mossavian, J.Safdari, M. Torab-Mostaedi,(2013) " Synergistic extraction of gadolinium from nitrate media by mixtures of bis(2,4,4- Trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid". *Annals of Nuclear Energy*, 2, 284-2900.
- [21] M.K.Uddin, (2017) "A review on the Adsorption of Heavy Metals by clay Mineral, With Special Focus on the past Decade", *Chemical Engineering Journal*, 308,438-462.
- [22] Sahoo, T. R., & Prelot, B. (2020). "Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology", In *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Elsevier, 161-222.
- [۲۳] ح. فنادرزاده گیلانی ، ع.فنادرزاده گیلانی ، پ.آزمون (۱۳۹۶). " بررسی جذب فنل از محلول‌های با استفاده از کربن هسته انار". *مجله شیمی و مهندسی شیمی ایران*. ۱۴۵-۳۶، ۱۵۹.
- [1] D.M. Morillo, L.D. Jalaff, M. Gracia, and M. Faccini, (2019). "Selective Recovery of Europium and Yttrium Ions with Cyanex272-polyacrylonitrile Nanofibers", *Journal of Nanomaterial*, 9, 1648-1663.
- [۲] ا. اله‌کرمی، ب. رضایی، د. مرادخانی. (۱۳۹۶)، "مروری کوتاه بر روش‌های جدایش و تخلیص سریم از محلول‌های مختلف". فصلنامه علمی تخصصی مهندسی معدن، ۱۳۹ - ۱۲.
- [3] A.R. Keshtkar, M.A. Mossavian, H. Sohbatzadeh, M. Mofras, (2018). "La(III) and Ce(III), Biosorption on sulfur Functionalized marine brown aglae cystoseria indica by Xanthation method: Response surface Methodology, isotherm and kinetic study", *Journal of Groundwater For sustainable Development*, 18, 1125-1168.
- [4] Z.S. Abisheva, Z.B.Karshigina, Y.G. Bochevskaya, A. Akcil, E.A. Sargelova, M.N. Kvyatkovskaya, and L.Y. Silachyov, (2017)." Recovery Of rare earth metalsas Critical raw materials from phosphorus slag of long-term storage", *Hydrometallurgy*, 1731, 271-282.
- [۵] ا. دلریش، ع. خانچی، ج. احمدی، (۱۳۹۳). " استخراج لانتانیدها از محلول‌های آبی به روش کروماتوگرافی استخراجی با رزین Amberlite XAD-4 آغشته به سیانکس ۳۰۱". *نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی*، ۳، ۲۳-۳۲.
- [6] S. Sert, Y.Altas, H.Tel, S.Inan, B.Getinkaya, S. Sengul, and B. Ozkan, (2019). "Investigation of sorption behavior of La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd on D2EHPA- impregnated XAD-7 resin in nitric acid medium", *Journal of separation Science and Technology*, 58,874-896.
- [7] N. Kabay, J.L. Cortina, A. Trochimczuk, and M. Streat, (2010). Solvent-impregnated resins (SIRs)-methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*, 70(8), 484-496.
- [۸] ح. رفعتی، م. نوع پرست، ع خانچی. (۲۰۰۷)، "جذب انتخابی لانتانیم و سریم از محلول ساختگی حاوی یون‌های فلزی با استفاده از رزین XAD-7 آغشته‌شده به سیانکس ۳۰۱". *نشریه علمی پژوهشی مهندسی معدن*، ۲۳، ۲-۳۰.
- [9] E. El-Sofany, (2008). " Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated onto Amberlite XAD-4", *Journal of hazardous materials*, 153, 948-954.
- [10] S. Nishihama, K. Kohata, and K. Yoshizuka, (2013) "Separation of lanthanum and cerium using a coated solvent-impregnated resin", *Separation and Purification Technology*, 118, 511-518.
- [11] S.Inan, H.Tel, S.Sert, B.Cetinkaya, S.Sengul, B.Ozkan, and Y.Altas, (2018). "Extraction and separation of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin", *Hydrometallurgy*, 181, 156-163.

Reusable Novel Heavy Metal Ions Adsorption", *Carbohydrate Polymers*, 126, 199-207.

[26] J.Fu, Z.Chen, M.Wang, J. Zhang, R. Han, and Q. Xu,(2015) "Adsorption (Poly pamine Micropheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis", *Chemical Engineering Journal*, 259,53-61.

[۲۴] م. پیری ، ا. سپهر، (۱۳۹۷) " ارزیابی توانایی دیاتومیت در حذف سرب و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از سیستم ناپیوسته". مجله تحقیقات آب و خاک ایران. ۴۹، ۱۳۵ - ۱۳۴.

[25] W. Mater, and S. Boufi, (2015) "Poly(Methacrylic Acid-co-Maleic Acid) Grafted Nanofibrill ated Gellulose as a

Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cerium and Lanthanum Adsorption from Aqueous Solutions by Amberlit XAD-7 ion exchange resin impregnated with bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid extractant

Azadeh Yarahmadi¹, Masoud Nasiri Zarandi¹, Mohammad Hassan Khani², Ali Yadollahi^{2,*}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of oil and gas Engineering, Semnan, Iran.
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

ABSTRACT

Abstract: In this study, the adsorption of cerium and lanthanum ions from aqueous solutions was investigated using Amberlite XAD-7 resin impregnated with bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex-272) in the batch system. The characterization of provided resin was performed by SEM and FTIR analysis. The effect of important parameters such as pH, contact time, temperature and initial concentration of metal ions in the solution on the adsorption process of cerium and lanthanum from aqueous solution were investigated. The results showed that with increasing the pH of solution, the adsorption of cerium and lanthanum increased and the maximum adsorption occurred at pH=6. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were applied to describe the equilibrium data. The results showed the agreement of the experimental data for Ce and La elements with Langmuir isotherm ($R^2_{(Ce)}=0.999$, $R^2_{(La)}=0.998$). The maximum adsorption capacity of resin for cerium and lanthanum was 11.17 and 6.48 mg.g⁻¹, respectively. The kinetic study was performed using pseudo-first order, the pseudo-second order and intraparticle diffusion models. According to the results, kinetic data for Ce and La adsorption were fitted well to a pseudo-second-order rate equation ($R^2_{(Ce)}=0.966$, $R^2_{(La)}=0.985$). The thermodynamic parameters of the adsorption process such as standard enthalpy (ΔH°), Gibbs free energy (ΔG°) and entropy (ΔS°) were studied at different temperatures. The positive value of enthalpy and negative value of Gibbs free energy indicates that the cerium and lanthanum adsorption reaction is spontaneous and endothermic.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: January 23, 2021

Received in revised form: August 19, 2021

Accepted: August 26, 2021

Key words:

Cerium

Lanthanum

Cyanex-272 impregnated resin

Amberlit XAD-7

Adsorption isotherm.

* Corresponding author

Ayadollahi@aeoi.org.ir

All right reserved.