



بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب لانتانیم و سریم از محلول‌های آبی توسط رزین تبادل یون Amberlite XAD-7 آغشته شده با استخراج‌کننده DEHPA

آزاده یاراحمدی^۱، مسعود نصیری زرنندی^۱، محمدحسن خانی^{۲*}

۱. دانشکده‌ی مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، صندوق پستی: ۳۵۱۳۱-۱۹۱۱۱، سمنان - ایران
۲. پژوهشکده‌ی چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

*Email: mhkhani@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۱ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

چکیده

در این بررسی از رزین Amberlite XAD-7 آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA، به عنوان جاذب برای جذب کاتیون‌های سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته استفاده شد. شناسایی رزین آغشته‌شده با استفاده از آنالیز SEM و FTIR انجام شد. تأثیرات متغیرهای، مقدار جاذب، زمان و pH بر فرایند جذب دو فلز مطالعه شد. pH بهینه برای هر دو فلز برابر ۶ و زمان تماس مناسب ۱۸۰ دقیقه به دست آمد. بیش‌ترین ظرفیت جذب رزین آغشته شده برای فلز سریم و لانتانیم با استفاده از ایزوترم لانگویر به ترتیب برابر ۸٫۲۸ و ۵٫۵۲ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. رزین آغشته‌شده توانایی حذف ۹۹٫۹٪ سریم و ۷۸٫۷۶٪ درصد از لانتانیم در شرایط بهینه، از یک محلول ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را داشت. داده‌های تعادلی با استفاده از مدل لانگویر، فرندلیچ، تمکین، دابینین-رادشکوویچ ارزیابی شد و برهمین اساس مدل لانگویر از سه مدل دیگر مناسب‌تر بود. نتایج حاصل از برازش داده‌های تجربی و مدل‌های سینتیکی نشان داد، فرایند جذب یون‌های فلزی مذکور توسط این رزین از هر دو معادله سینتیکی شبه مرتبه اول و نفوذ درون ذره‌ای پیروی می‌کند. همچنین با توجه به مقادیر مثبت ΔH° و مقادیر منفی ΔG° می‌توان نتیجه گرفت فرایند جذب این عناصر، گرماگیر و خودبه خودی می‌باشد. نتایج مطالعه جذب و واجذب در پنج سیکل نشان می‌دهد که رزین فوق از پایداری برخوردار است و تخریب آن کم‌تر از ۳ درصد بوده است.

کلیدواژه‌ها: جذب سطحی، عناصر نادر خاکی، سریم و لانتانیم، رزین‌های آغشته به حلال، استخراج‌کننده

Investigation of effective parameters of Lanthanum and Cerium Adsorption from Aqueous solutions using Amberlit XAD-7 resin impregnated With DEHPA

A. Yarahmadi¹, M. Nasiri Zarandi¹, M.H. Khani^{2*}

1. Department of Chemical Engineering, Oil and Gas Engineering, Semnan University, P.O.Box: 35131-19111, Semnan - Iran
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box:11365-8486, Tehran-Iran

Research Article

Received 30.1.2021, Accepted 19.4.2021

Abstract

In This study, an absorbent consisting of DEHPA impregnated onto Amberlite XAD-7 resin was prepared and used for the adsorption of Ce (III) and La(III) ions from aqueous solution. The absorbent (XAD-7 + DEHPA) was characterized by SEM and FTIR analysis Techniques. Several influential variables such as, contact time, pH and temperature were studied in batch mode of operation. The results showed that the optimum adsorption condition were achieved at pH=6, optimum amount of absorbent and the equilibrium time equal to 0.6 gr and 180 min, respectively. According to the results the adsorption percentage of cerium and lanthanum ions onto the aforementioned resin were 99.99%, 78.76% respectively. Various isotherms models such as Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich were used in 25°C to analyze the equilibrium isotherm data and results showed that Langmuir model had a better agreement with the experimental data. The maximum adsorption capacity of the resin for cerium and Lanthanum ions were 8.28 mg.g⁻¹, 5.52 mg.g⁻¹ respectively. The kinetic data were fitted to pseudo- first-order, pseudo-second-order and Intra particle diffusion models. Based on the results, the pseudo- first-order model and Intra particle diffusion model described the experimental data as well. Thermodynamic parameters of adsorption such as ΔH° , ΔS° , ΔG° were calculated. Positive ΔH° and negative ΔG° were indicative of the endothermic and spontaneous nature of the adsorption. The aforementioned resin shows the stability during the five cycles of adsorption-desorption and its degradation was less than 3%.

Keywords: Adsorption, Rare earth elements, Cerium and lanthanum, Solvent impregnated resins, Extractor



۱. مقدمه

لانتانیدها که به آن‌ها عناصر نادرخاکی^۱ (REE) نیز اطلاق می‌شود عنصرهای ۵۷ تا ۷۱ جدول تناوبی را تشکیل می‌دهند. نام این عناصر از عنصر لانتانیم (La, ۵۷) گرفته شده است. خواص فیزیکی شیمیایی منحصر به فرد عناصر نادر خاکی سبب شده تا در صنایع مختلف از جمله: پتروشیمی، سرامیک‌سازی، کشاورزی، الکترونیک، توربین‌های بادی، مواد دارویی، متالوژی و... دارای کاربردهای وسیعی باشند. این عناصر دارای خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مشابه هستند به همین دلیل بازیابی آن‌ها از یکدیگر کار دشواری است [۱-۳].

استخراج و جداسازی لانتانیدها از یکدیگر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار مشابه‌شان کار دشواری است، رسوب دهی شیمیایی، کروماتوگرافی مایع، استخراج حلالی، و تبادل یونی از جمله روش‌هایی است که برای بازیابی عناصر نادر خاکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴].

در حال حاضر استخراج حلالی یکی از مهم‌ترین روش‌های صنعتی، جداسازی و بازیافت این فلزات از جمله Ce و La می‌باشد، از معایب این روش تولید زیاد ضایعات ثانویه به‌ویژه در مقادیر کم یون‌های فلزی (گرم یا میلی‌گرم)، هم‌چنین از بین رفتن استخراج‌کننده و نفوذ آن به فاز آبی است. روش تبادل یون در مقایسه با روش استخراج حلالی روشی بسیار ساده‌تر می‌باشد اگرچه اشکالاتی هم‌چون انتخاب‌پذیری کم یون‌های فلزی، جذب پایین عناصر و هم‌چنین بالا بودن قیمت رزین‌ها بر آن وارد است. استفاده از استخراج‌کننده‌های آلی متفاوت در ساختار بستر رزین، به عنوان روشی کارا و مؤثر برای جذب انتخابی یون‌های فلزی از محلول‌های آبی به حساب می‌آیند [۵-۷].

در این مطالعه فرایند جذب سریم (Ce) و لانتانیم (La) توسط رزین‌های آغشته به حلال استخراج‌کننده (SIR)^۲ از محلول‌های آبی بررسی شد. این نوع سیستم ترکیبی از خصوصیات تبادل یونی و استخراج حلالی را دارد. (SIR)ها می‌توانند به‌عنوان جایگزینی با انتخاب‌پذیری بالا هنگام جذب، برای روش‌های دیگر جداسازی این عناصر باشند، از مزایای دیگر این روش آماده‌سازی ساده و سریع (SIR)، ظرفیت جذب بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب و امکان بازیابی مجدد رزین می‌باشد.

پژوهش‌های زیادی روی فرایند جذب عناصر نادرخاکی با استفاده از رزین آغشته به حلال استخراج‌کننده انجام شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به جذب انتخابی La و Ce از محلول ساختگی حاوی یون‌های فلزی با استفاده از رزین

Amberlite XAD-۴ آغشته به Cyanex۳۰۲ [۸]، فرایند جذب لانتانیم و سریم با استفاده از روی یک رزین Merrifield peptide [۹]، جذب و پیش‌تغلیظ Amberlite XAD-۲ پیوند شده با Azo resorcin calixpyrrole و La و Ce از نمونه‌های زمین‌شناسی طبیعی با رزین Amberlite XAD-۴ [۱۰]، مطالعه حذف لانتانیم و گادولینیم از محیط نیترات با استفاده از Amberlite XAD-۴ آغشته به استخراج‌کننده Aliquat۳۳۶ [۱۱]، بررسی رفتار جذب عناصر نادر خاکی سبک (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) با استفاده از Amberlite XAD-۷ [۱۲] اشاره نمود.

رزین‌های ماکرومتخلخل پلیمری هم‌چون Amberlite XAD-۴ و Amberlite XAD-۷ و Amberlite XAD-۱۶ به دلیل داشتن خواص کلیدی از جمله تخلخل فراوان و دائمی، مقاومت مکانیکی زیاد و تورم نسبتاً کم آن‌ها در طی فرایند آغشته‌سازی، می‌توانند مقادیر زیاد استخراج‌کننده را در خود جای دهند [۱۳، ۱۴].

هم‌چنین برای بازیابی عناصر نادر خاکی در پژوهش‌های قبل انواع استخراج‌کننده‌های ارگانوفسفراسید استفاده شده است از جمله این گروه از استخراج‌کننده‌ها، دی-۲-اتیل هگزیل فسفریک اسید (DEHPA)، دی-۲-تری متیل پنتیل فسفونیک اسید (Cyanex۲۷۲)، دی-۲-اتیل هگزیل تیوفسفریک اسید (DEHTPA)، دی-۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو-۲-اتیل هگزیل استر (HEHEHP)، دی-۲-تری متیل پنتیل-مونوتیوفسفریک اسید (Cyanex۳۰۲) می‌باشند [۱۵-۱۸].

در این پژوهش به منظور افزایش درصد و میزان جذب، رزین Amberlite XAD-۷ با استفاده از استخراج‌کننده DEHPA آغشته‌سازی گردید و سپس کارآیی این SIR برای اولین بار در جذب یون‌های سریم و لانتانیم به صورت هم‌زمان مورد ارزیابی قرار گرفت هم‌چنین بررسی تأثیرات عوامل مؤثر بر فرایند جذب این دو فلز و مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی و رسم ایزوترم‌ها صورت گرفت.

۲. مواد و روش پژوهش

۱.۲ مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (با جرم مولکولی ۴۳۴/۲۳ گرم بر مول)، $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (با جرم مولکولی ۴۳۳/۰۲ گرم بر مول) و رزین Amberlite XAD-۷ محصولات شرکت Fluka، هم‌چنین

1. Rare Eart Elements
2. Solvent Impregnated Resin



اولیه بر فرایند جذب در محدوده ۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی و درصد جذب و میزان جذبشان محاسبه شد. آزمایش های ناپیوسته در ظروف پلی‌اتیلنی ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۳۵ گرم جاذب و ۲۰ میلی‌لیتر محلول یون‌های فلزی مورد نظر با غلظت مشخص در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و دور شیکر ۲۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. درصد جذب و میزان جذب به ترتیب از معادلات زیر محاسبه می‌شوند.

$$\%Adsorption = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$qe = \frac{C_i - C_e}{M} \times V \quad (2)$$

غلظت اولیه و تعادلی در معادلات فوق به ترتیب با C_i و C_e بر حسب mg.Lit^{-1} ، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب خشک بر حسب گرم می‌باشد.

۳. نتایج و بحث

آزمایش‌های مقدماتی انجام شده برای جذب سریم و لانتانیم با استفاده از Amberlite XAD-۷ در غیاب استخراج‌کننده DEHPA نشان داد که میزان جذب سریم و لانتانیم بر روی رزین بسیار اندک می‌باشد. برای بررسی تأثیر استخراج‌کننده DEHPA پس از فرایند آغشته‌سازی بر میزان جذب رزین چندین آزمایش جذب در شرایط کاملاً مشابه با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (غلظت عناصر نادر خاکی موجود در کانسنگ‌ها طبیعی در حدود ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد)، $\text{pH}=5$ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با مقدار ۰/۴ گرم از هر دو نوع رزین Amberlite XAD-۷ قبل و پس از آغشته‌سازی با استخراج‌کننده DEHPA به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۱ میزان جذب فلزات پس از آغشته‌سازی رزین توسط استخراج‌کننده DEHPA افزایش یافته و همین امر بیان‌گر تأثیر مثبت آغشته‌سازی رزین با استفاده از استخراج‌کننده DEHPA در فرایند جذب سریم و لانتانیم می‌باشد.

جدول ۱. بررسی نقش استخراج‌کننده DEHPA بر فرایند جذب

رزین	%AD Ce	%AD La
Amberlite XAD-۷	۲۵,۷۵	۲۱,۹۳
Amberlite XAD-۷+DEHPA	۸۳,۰۴	۵۵,۸۶

استخراج‌کننده DEHPA (تولون $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ، ۹۹٪) سدیم هیدروکسید NaOH، نیتریک اسید (HNO_3 ، ۶۵٪) که همگی محصولات شرکت Merck هستند استفاده شد.

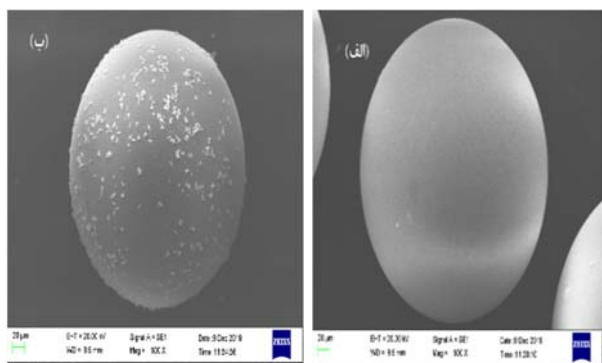
رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA با استفاده از دستگاه‌های اسپکتروفتومتر مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۱۰۰۳۰۶ Perkinelmer Spectrum، ساخت کشور آمریکا، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA//SEM, Tescan, A.S. ساخت کشور جمهوری چک و همچنین دستگاه طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل Rontech ساخت کشور آلمان تعیین ساختار شد. از pH متر مدل ۷۸۰ ساخت کشور سوئیس برای تعیین محلول و برای اندازه‌گیری غلظت محلول یون‌های سریم و لانتانیم از دستگاه اسپکترومتری نشر اتمی پلاسما (ICP) مدل optima، ۷۳۰۰Dv ساخت کشور آمریکا با طول موج‌های ۳۷۹,۴۷۸ و ۴۱۳,۷۶۴ نانومتر استفاده شد و همچنین با استفاده از شیکر مدل Gallenkamp ساخت کشور ایتالیا تماس رزین و محلول یون‌ها انجام گرفت.

۲.۲ روش تهیه و آماده‌سازی رزین

ابتدا مقدار ۲۰ گرم رزین Amberlite XAD-۷ را چندین بار با آب مقطر شست‌وشو داده و سپس از صافی عبور داده و پس از آن به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار داده تا کاملاً خشک گردد و پس از آن برای افزایش بهره‌وری و میزان جذب رزین، ۱۵ گرم از رزین خشک‌شده را درون ۳۰ میلی‌لیتر از استخراج‌کننده DEHPA که با استفاده از تولون رقیق شده ریخته و به مدت دو ساعت در دمای محیط بر روی هم‌زن قرار داده شد تا فرایند آغشته‌سازی انجام شود، پس از آن دانه‌های رزین را از فاز آلی جدا نموده و با کلریدریک اسید ۲ مولار چندین بار شست‌وشو داده شد تا محلول زیر صافی پاسخی به اسپکتروفتومتر ندهد و سپس دانه‌های رزین را با آب مقطر آبکشی نموده و مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا کامل خشک گردد.

۳.۲ بررسی فرایند جذب یون‌های سریم و لانتانیم در سیستم ناپیوسته فرایند جذب سریم و لانتانیم از محلول‌های آبی با استفاده از رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA در روش ناپیوسته به صورت تابعی از زمان تماس، pH ، مقدار گرم رزین آغشته‌شده، غلظت اولیه محلول یون‌های سریم و لانتانیم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تأثیرات زمان تماس، آزمایش‌هایی در زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۴۰ دقیقه صورت پذیرفت. اثر pH در بازه ۲ تا ۶ بررسی شد و pH محلول، توسط نیتریک اسید (HNO_3) و محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) تنظیم شد. تأثیرات غلظت





شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، (الف) سطح بیرونی رزین Amberlite XAD-7، (ب) سطح بیرونی رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده DEHPA.

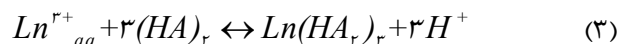
۲.۳ تأثیر pH اولیه محلول بر فرایند جذب سریم و لانتانیم

از مهم ترین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب pH می باشد. استخراج کننده استفاده شده برای آغشته سازی رزین یک استخراج کننده اسیدی می باشد و در طی فرایند جذب H^+ آزاد می کند بنابراین اسیدی بودن محلول فلزات در فرایند جذب رزین های آغشته به حلال بسیار مؤثر است. شکل ۳ نشان دهنده تغییرات درصد جذب دو عنصر در pH های متفاوت است، با توجه به تغییرات pH، ماکزیمم درصد جذب در pH های بالاتر از ۴ مشاهده می گردد. دلیل افزایش درصد جذب با افزایش pH را چنین می توان توجیه کرد که با افزایش pH محلول، میزان پروتون $[H^+]$ در محلول کاهش یافته و رقابت بین یون های فلزی و پروتون برای برقراری پیوند با سایت های رزین کم تر می گردد در نتیجه یون های فلزی راحت تر جذب شده و این امر موجب افزایش درصد جذب فلزات سریم و لانتانیم می گردد [۱۹]. در pH بالاتر از ۶ نیز نمک های سریم و لانتانیم رسوب می کنند، و در pH های پایین نزدیک به ۲ میزان درصد جذب عناصر کم است. بنابراین $pH=6$ به عنوان مناسب ترین pH برای انجام آزمایش های جذب هم زمان دو فلز انتخاب شد. آزمایش های بعدی در $pH=6$ صورت گرفت.

۳.۳ تأثیر زمان تماس بر فرایند جذب سریم و لانتانیم

در شکل ۴ روند تأثیر زمان تماس بر فرایند درصد جذب و میزان جذب سریم و لانتانیم توسط رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده DEHPA در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و pH بهینه نشان داده شده است. درصد جذب با افزایش زمان تماس زیاد می گردد و پس از اشغال شدن تمامی سایت های پیوندی رزین سرعت فرایند جذب کاهش می یابد و در نهایت به تعادل می رسد. نتایج به دست آمده نشان می دهد که فرایند جذب دو عنصر سریم و لانتانیم پس از ۱۸۰ دقیقه به تعادل می رسد، به همین دلیل زمان ۱۸۰ دقیقه برای انجام واکنش هر دو عنصر سریم و لانتانیم توسط رزین

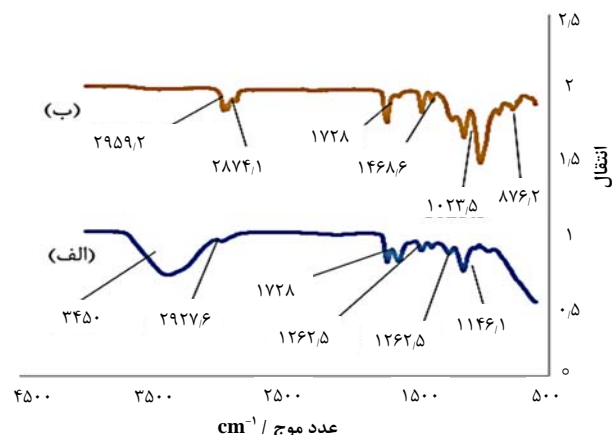
مکانسیم جذب $Ce(III)$ و $La(III)$ با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده DEHPA (HA) می تواند با استفاده از معادله (۳) بیان شود.



۱.۳ خصوصیات رزین آغشته شده

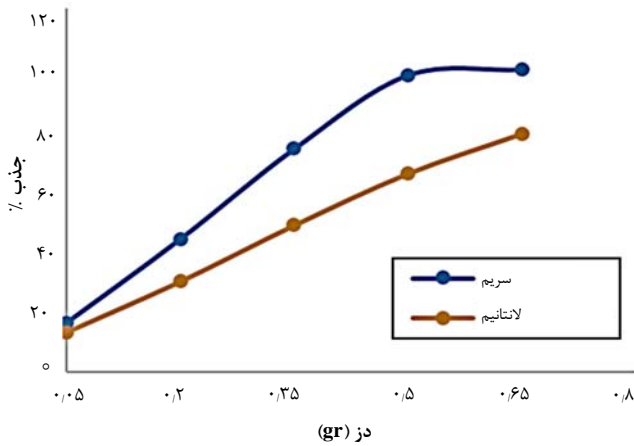
طیف FTIR مربوط به رزین آمبرلیت XAD-7 قبل و بعد از آغشته شدن به استخراج کننده DEHPA در شکل ۱ نشان داده شده است. محدوده ی این طیف ها بین ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ سانتی متر می باشد. در این طیف ها پیک $cm^{-1} 2792/6$ مربوط ارتعاش کششی گروه آلیفاتیک C-H می باشد. پیک $cm^{-1} 1468/4$ مربوط ناشی از تغییر شکل CH_2 به CH می باشد. پیک $cm^{-1} 1728$ مطابق با کشش فرکانسی C=O می باشد. طیف های $cm^{-1} 1146/1$ و $cm^{-1} 1262/5$ مطابق با کشش C-O در استر می باشد. پیک های متقارن و نامتقارن $cm^{-1} 2959/2$ و $cm^{-1} 2874/1$ مربوط به CH_2 هستند محدوده (۷۵۰ تا ۸۳۰) پیک های متقارن آلیفاتیک مربوط به پیوند P-O-C و محدوده (۹۵۰ تا ۱۰۵۰) cm^{-1} مربوط به پیک های نامتقارن آلیفاتیک P-O-C می باشند. که این پیوندهای حاصل شده روی رزین در پیک های $cm^{-1} 876/2$ و $cm^{-1} 1023/5$ مشاهده می شوند و نشان دهنده بارورسازی موفق رزین توسط استخراج کننده DEHPA می باشد. هم چنین پیک $cm^{-1} 3450$ منسوب به OH ناشی از وجود آب موجود در رزین Amberlit xad-7 می باشد.

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به سطح بیرونی رزین آمبرلیت قبل و بعد از آغشته شدن می باشد. با توجه به تصاویر مربوط به سطح بیرونی رزین ها، هیچ شکاف و شکستگی پس از آغشته سازی رزین مشاهده نمی شود و هم چنین رزین در ابتدا شفاف بوده است و پس از آغشته سازی کدر می گردد که این تغییر بیان گر فرایند آغشته سازی رزین می باشد [۱۲].



شکل ۱. طیف FTIR، (الف) رزین Amberlit XAD-7، (ب) رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده DEHPA.





شکل ۵. تأثیر تغییرات مقدار رزین بر میزان جذب سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به DEHPA (pH=۶). زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دما ۲۵ °C، غلظت اولیه یونهای فلزی ۲۰۰ mg/L.

۵.۳ بررسی سینتیک جذب عناصر سریم و لانتانیم

بررسی سینتیک فرایند جذب سطحی، اطلاعاتی درباره‌ی مرحله یا مراحل کنترل کننده سرعت انجام یک واکنش شیمیایی در اختیار ما قرار می‌دهد. به همین منظور داده‌های سینتیکی جذب سریم و لانتانیم توسط رزین مذکور، با استفاده از سه مدل سینتیکی، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ درون ذره‌ای مدل سازی شد.

۱.۵.۳ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول^۱

در این مدل مقاومت اصلی فرایند جذب، واکنش شیمیایی است و تعداد مراکز خالی جذب (نیروی محرکه جذب) متناسب با شدت اشغال شدن مراکز خالی جذب به صورت خطی می‌باشد. معادله (۴) بیان گر این مدل سینتیکی است.

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

پس از انتگرال گیری و محاسبات عملیات ریاضی از رابطه (۴)، رابطه (۵) نتیجه می‌شود:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

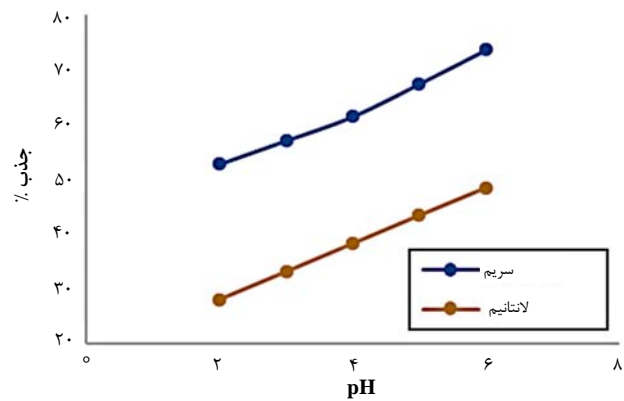
در این معادلات k_1 ثابت سرعت مدل شبه مرتبه اول می‌باشد که واحد آن می‌باشد و میزان جذب تعادلی بر واحد جرم جاذب با q_e و ظرفیت جذب جاذب برای هر عنصر در زمان t با q_t نشان داده می‌شود و واحد آن‌ها $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$ است.

Amberlite XAD-7 آغشته شده به استخراج کننده DEHPA انتخاب شد و آزمایش‌های بعدی جذب در همین زمان مورد بررسی قرار گرفت.

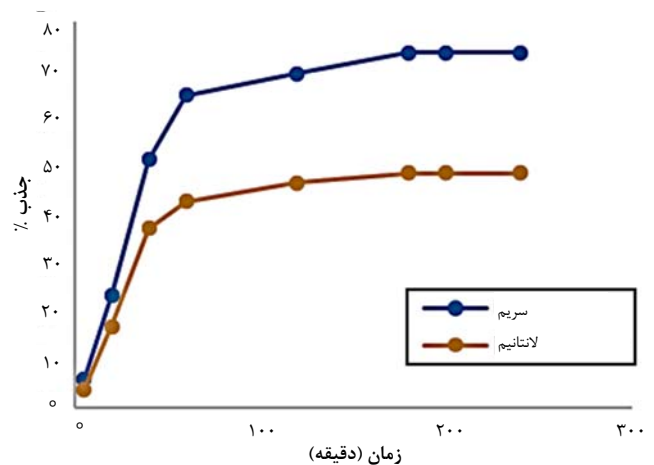
۴.۳ تأثیر مقدار رزین بر فرایند جذب سریم و لانتانیم

شکل ۵ نشان دهنده تأثیرات مقدار رزین بر درصد جذب دو عنصر لانتانیم و سریم می‌باشد. با افزایش مقدار رزین آمبرلیت XAD-7 آغشته شده به DEHPA از ۰.۰۵ تا ۰.۶ گرم، درصد جذب فلزات لانتانیم و سریم افزایش می‌یابد زیرا تعداد مکان‌های جذب، قابل دسترسی زیاد می‌گردد و پس از آن راندمان جذب تقریباً ثابت است [۲۰].

با توجه به این که ماکزیمم جذب سریم و لانتانیم به ازای ۰.۶ گرم رزین رخ داده است مقدار بهینه رزین ۰.۶ گرم انتخاب شد.



شکل ۳. تأثیر تغییرات pH بر میزان جذب سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به DEHPA (مقدار رزین ۰.۳۵ گرم، زمان تماس ۲۴ ساعت، دما ۲۵ °C، غلظت اولیه یونهای فلزی ۲۰۰ mg/L).



شکل ۴. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته شده به DEHPA (مقدار رزین ۰.۳۵ گرم، pH=۶، دما ۲۵ °C، غلظت اولیه یونهای فلزی ۲۰۰ mg/L).



جدول ۲. پارامترهای سینتیکی جذب سریم و لانتانیم با استفاده از رزین

Amberlite xad-۷ آغشته شده به DEHPA		
مدل سینتیکی	پارامتر	سریم
	q_e (mg/g)	۸,۱۸
مدل شبه مرتبه اول	K_1 (l/min)	۰,۰۱۱
	R^2	۰,۹۹
مدل شبه مرتبه دوم	q_e (mg/g)	۳,۰۲۱
	K' (g/mg min)	۰,۰۰۰۰۵
	R^2	۰,۶۷
مدل نفوذ درون ذره‌ای	K_{id} (mg/gmin ^{۱/۲})	۰,۶۱
	C	-۱,۹۲
	R^2	۰,۹۵

۶.۳ بررسی ایزوترم جذب عناصر سریم و لانتانیم

داده‌ها و نتایج آزمایشی را می‌توان با استفاده از مدل‌های ایزوترم به فرمول‌های پرکاربرد یا پارامترهای قابل استفاده تغییر داد. بنابراین داده‌های تعادلی جذب سریم و لانتانیم با استفاده از Amberlite XAD-۷ آغشته شده به استخراج کننده DEHPA با استفاده از چهار مدل، لانگمویر، فرنلچ، دابینین- رادشکوچ و تمکین به صورت خطی مدل سازی شد.

۱.۶.۳ مدل ایزوترم لانگمویر^۲

با استفاده از ایزوترم لانگمویر، جذب تعادلی روی سطوح همگن بررسی می‌گردد. این ایزوترم برای سطح جذب پوششی تک لایه در نظر گرفته می‌شود و بین مولکول‌های جذب شونده هیچ فعل‌وانفعالی قائل نمی‌شود. فرض ایزوترم لانگمویر بر این پایه است که به هر یک از مولکول‌های جذب شونده فقط یک سایت تعلق می‌گیرد و هر برهم کنشی میان مولکول‌های بعدی متأثر از جذب مولکول‌های اولیه نمی‌باشد. رابطه (۸) فرم خطی مدل لانگمویر را نمایش می‌دهد.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \cdot \frac{1}{c_e} \quad (۸)$$

با توجه به رابطه (۸)، c_e (mg.L⁻¹), q_e (mg.g⁻¹) غلظت‌های جذب شونده و میزان جذب تعادلی را به ترتیب مشخص می‌کنند. حداکثر میزان جذب تک‌لایه و انرژی جذب به ترتیب با ثوابت لانگمویر q_m (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹) مرتبط می‌گردند. مقدار پارامتر K_L (L.mg⁻¹) نشان‌گر میزان جذب میان جذب شونده و جاذب است [۲۵].

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L c_e} \quad (۹)$$

۲.۵.۳ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم^۱

در این مدل نیز مقاومت اصلی در مقابل فرایند جذب، واکنش شیمیایی می‌باشد تنها تفاوت این مدل با مدل شبه مرتبه اول شدت اشغال شدن مراکز جذب است که متناسب با مربع تعداد مراکز خالی جاذب است. معادله (۶) فرم کاربردی و خطی این مدل می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k'_r q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (۶)$$

ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم با واحد $\frac{g}{mg \cdot min}$ k' است میزان جذب تعادلی بر واحد جرم جاذب با q_e و ظرفیت جذب جاذب برای عناصر در زمان t با q_t نشان داده می‌شود و واحد آن‌ها $\left(\frac{mg}{g}\right)$ است [۲۱، ۲۲].

۳.۵.۳ مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای^۲

طبق مدل نفوذ درون ذره‌ای مرحله کنترل کننده سرعت، نفوذ به مراکز داخلی جاذب است در فرایند جذب مهم ترین مقاومت در اکثر زمان‌ها، همان نفوذ داخلی است رابطه (۷) نشان دهنده مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای است. k_{id} برحسب $\frac{mg}{g \cdot min^{۰.۵}}$ و c در رابطه بالا به ترتیب ثوابت مدل نفوذ درون ذره‌ای و ضخامت لایه مرزی می‌باشند [۲۳، ۲۴].

$$q_t = k_{id} t^{۱/۲} + c \quad (۷)$$

پارامترها و ثوابت هر یک از مدل‌های سینتیکی، با ترسیم بهترین خط عبوری از نمودارها و هم‌چنین تعیین نمودن شیب خط و عرض از مبدأ نمودار به دست آمدند. طبق جدول ۲ با توجه به ضرایب همبستگی و خطی بودن نمودار $Ln(q_e - q_t)$ برحسب t و خطی بودن نمودار q_t برحسب $t^{۱/۲}$ برای جذب یون‌های لانتانیم و سریم با استفاده از رزین XAD-۷ آغشته شده به استخراج کننده DEHPA می‌توان به این نتیجه رسید که فرایند جذب یون‌های فلزی مذکور توسط این رزین از هر دو معادله سینتیکی شبه درجه اول و نفوذ درون ذره‌ای پیروی می‌کند و این امر نشان دهنده این است که واکنش شیمیایی و نفوذ به مراکز داخلی جاذب (نفوذ داخلی) هر دو مراحل تعیین کننده سرعت واکنش می‌باشند.

1. The Pseudo Second-Order Model
2. Intra Particle Diffusion



در این معادله، R ثابت جهانی گازها برابر $۸,۳۱۴ \text{ (j.mol}^{-1}\text{k)}$ و T دمای مطلق برحسب کلوین می‌باشند.

پارامتر E نشان‌دهنده تغییر انرژی آزاد برحسب کیلوژول بر مول می‌باشد که برای انتقال یک مول جذب‌شونده از فاصله بی نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است، پارامتر E را می‌توان به کمک رابطه (۱۳) به دست آورد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} B_{DR}} \quad (13)$$

جذب فیزیکی زمانی رخ می‌دهد که E کوچک‌تر از ۸ باشد و سازوکار غالب می‌باشد، برای مقادیر E بین ۸ تا ۱۶ جذب شیمیایی و تبادل یون سازوکار غالب می‌باشند [۲۸، ۲۹]. مقدار انرژی آزاد جذب (E) برای هر دو عنصر سریم و لانتانیم محاسبه گردید و در جدول ۳، نمایش داده شده است.

۴.۶.۳ مدل ایزوترم تمکین^۴

ایزوترم دو پارامتری دیگری که برای جذب تک‌جزیی قابل استفاده است ایزوترم تمکین می‌باشد فرض این ایزوترم براین پایه است که کاهش گرمای جذب به صورت خطی زمانی رخ می‌دهد که میزان جذب، افزایش بیابد. ایزوترم تمکین با رابطه (۱۴) نشان داده می‌شود.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(k_T c_e) \quad (14)$$

در رابطه (۱۴)، b_T و k_T ثوابت ایزوترم تمکین که به ترتیب گرمای جذب و حداکثر انرژی پیوند می‌باشند. R ثابت جهانی گازها $۸,۳۱۴$ برحسب $\text{(j.mol}^{-1}\text{k}^{-1})$ و T دمای مطلق براساس کلوین است [۲۱، ۳۰].

ضرایب همبستگی و ثابت‌های جذب یون‌های سریم و لانتانیم با استفاده از ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فرندلیچ، دابینین-رادشکوویچ و تمکین برای سریم و لانتانیم در جدول ۴ نمایش داده شده است.

با مقایسه میزان خطی بودن چهار ایزوترم جذب، بهترین ایزوترم برای جذب یون‌های سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA ایزوترم لانگمویر می‌باشد. پذیرش این ایزوترم به‌عنوان مدل جذبی برای هر دو یون، به‌مفهوم توزیع یکنواخت یون‌های فلزی استخراج شده روی سطح دانه‌های رزین و همچنین تشکیل پوشش تک‌لایه یون‌ها روی سطح رزین‌های بارور شده است.

پارامتر بدون بعد R_L برای بررسی مطلوب جذب سطحی تعریف شده است این پارامتر، پارامتر تعادلی نیز نامیده می‌شود. C_0 حداکثر مقدار غلظت اولیه جزء جذب‌شده برحسب میلی‌گرم بر لیتر است. به طوری که اگر R_L عددی بزرگ‌تر از یک باشد نشان دهنده جذب نامطلوب و یک ایزوترم خطی، و اگر مقدار R_L کم تر از یک باشد جذب مطلوب و R_L برابر صفر برای جذب برگشت‌ناپذیر تعریف شده است [۲۶].

۲.۶.۳ مدل ایزوترم فرندلیچ^۱

این ایزوترم برای فرایند جذب بر روی سطوح ناهمگن معرفی شد. فرض این ایزوترم برآن است که میزان تمایل مراکز جذب، موجود در سطح جاذب متفاوت بوده و مراکز جذب مستحکم‌تر، پیش از بقیه سایت‌ها پر می‌گردند. کاربرد این ایزوترم تنها در محدوده غلظتی پایین تا متوسط می‌باشد و به همین دلیل حداکثر میزان جذب را نمی‌تواند محاسبه کند. رابطه (۱۰) بیان گر فرم خطی این ایزوترم است در این رابطه K_f برحسب (mg.g^{-1}) بیان‌گر ثابت فرندلیچ و با میزان ظرفیت جذب مرتبط است و ثابت بدون بعد فرندلیچ n با استحکام پیوند مرتبط است. n نشان‌دهنده میزان نیروی جاذبه میان جاذب و جذب‌شونده است و مقداری بین صفر و یک دارد و با افزایش n نیروهای جاذب قوی‌تر خواهند بود [۲۷].

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(c_e) \quad (10)$$

۳.۶.۳ مدل ایزوترم دابینین-رادشکوویچ (D-R)^۲

این ایزوترم در هر دو نوع سطح همگن و غیرهمگن به توصیف فرایند جذب می‌پردازد و عمدتاً در محدوده غلظت‌های پایین برقرار است. توانایی تعیین حداکثری میزان جذب و سازوکار واکنش از مزیت‌های این ایزوترم است. این در حالی است که ایزوترم لانگمویر فقط قادر به تعیین حداکثر میزان جذب است. ایزوترم $D-R$ با رابطه خطی (۱۱) نشان داده می‌شود.

$$\ln(q_e) = \ln q_{DR} - B_{DR} \varepsilon^2 \quad (11)$$

در رابطه بالا، B_{DR} مربوط به انرژی جذب و ثابت ایزوترم $D-R$ برحسب $\text{mol}^2 \cdot \text{J}$ و ε پتانسیل جذب پولانی^۳ می‌باشد و طبق رابطه (۱۲) به دست می‌آید.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad (12)$$

1. Ferundlich Isoterm
2. Dubinin-Redushkevich Isoterm
3. Polanyi

4. Temkin Isoterm



۷.۳ پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب سریم و لانتانیم در فرایند جذب خود به خودی، پارامترهای ترمودینامیکی اطلاعات مهم و کاربردی درباره‌ی خودبه‌خودی بودن و سازوکار واکنش را می‌دهند و دارای نقشی اساسی می‌باشند. برای بررسی خودبه‌خودی بودن یک فرایند فاکتورهای انرژی و آنتروپی بسیار حایز اهمیت می‌باشد. با توجه به مقدار ΔG° می‌توان سازوکار فرایند جذب را بررسی کرد. که با استفاده از معادلات (۱۶) و (۱۷) قابل محاسبه می‌باشد. رابطه (۱۵) مربوط به ثابت تعادل واکنش است، و برای محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس به کار برده می‌شود.

$$k_c = \lim_{C_e \rightarrow \infty} \frac{C_{es}}{C_{el}} \quad (15)$$

غلظت تعادلی یون فلزی بر سطح جاذب و محلول در رابطه (۱۵) با C_{es} و C_{el} برحسب میلی‌گرم بر لیتر نمایش داده می‌شود. در دماهای متفاوت مقادیر k_c با رسم داده‌های تجربی $\frac{C_{es}}{C_{el}}$ برحسب C_{el} براساس معادله (۱۵) حاصل می‌شود.

$$\Delta G = -RT \ln(K_C) \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

میزان تمایل به بی‌نظمی میان یون فلزی و سطح تماس جاذب با مثبت بودن آنتروپی آن مشخص می‌شود. چنان‌چه یون فلزی روی سطح جاذب ثابت باشد و آزادی حرکت نداشته باشد از میزان آنتروپی آن کاسته می‌شود. یون‌های فلزی، در بعضی از فرایندها از جمله فرایند تبادل یونی بعد از جذب روی سطح جاذب، یون‌ها می‌توانند به درون محلول برگردند و میزان بی‌نظمی سیستم را افزایش دهند. رابطه (۱۸) بیان‌گر رابطه ترمودینامیکی وانتیهوف^۱ می‌باشد.

$$\ln(k_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (18)$$

با ترسیم $\ln(k_c)$ برحسب $\frac{1}{T}$ و به دست آوردن نمودار آن، قادر به محاسبه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی خواهیم بود. مطابق با رابطه (۱۸) با کمک شیب خط می‌توان تغییرات آنتالپی استاندارد^۲ فرایند جذب و با استفاده از عرض از مبدأ نمودار وانتیهوف، آنتروپی استاندارد جذب (ΔS°) قابل محاسبه می‌باشند.

بیشینه ظرفیت جذب برای فلزات سریم و لانتانیم به ترتیب برابر 8.28 mg.g^{-1} و 5.52 mg.g^{-1} می‌باشد.

در جدول ۵ مقایسه ظرفیت جذب بیشینه‌ی سریم و لانتانیم در مطالعه حاضر با پژوهش‌های پیشین نمایش داده شده است. با توجه به این نتایج، مقادیر به دست آمده در این مطالعه، در محدوده‌ی ظرفیت جذب بیشینه‌ی به دست آمده به وسیله‌ی دیگر پژوهش‌گران برای جذب سریم و لانتانیم است.

جدول ۳. مقدار انرژی فعال‌سازی برای فلزات سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته‌شده به DEHPA

یون فلزی	مقدار انرژی فعال‌سازی (KJ/mol)
سریم	۲,۷۸
لانتانیم	۲,۹۲

جدول ۴. مقادیر ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و D-R با استفاده از رزین Amberlite XAD-7 آغشته‌شده به DEHPA

ایزوترم جذب	پارامتر	سریم	لانتانیم
لانگمویر	$q_m(\text{mg/g})$	۸,۲۸	۵,۵۲
	$K_L(\text{L/mg})$	۲,۰۳۵	۳,۳۱
	R_L	۰,۰۰۱	۰,۰۰۱
	R^2	۰,۹۹	۰,۹۹
فرندلیچ	n	۵,۷۷	۹,۸۴
	$K_f(\text{mg/g}).(\text{l/mg})^{1/n}$	۱,۸۶	۱,۷۴
	R^2	۰,۸۶	۰,۸۹
تمکین	$b_T(\text{J/mol})$	۲۶۸۳,۰۹	۵۷۸۷,۳۷
	$K_T(\text{L/mol})$	۱۵۵,۳۷	۵۶۸۱,۳۴
	R^2	۰,۹۳	۰,۹۱
دابینین-رادشکوچ	$q_{DR}(\text{mmol/g})$	۷,۸۷	۵,۴۶
	$B_{DR}(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	۰,۰۶۵	۰,۰۵۶
	R^2	۰,۹۵	۰,۹۸

جدول ۵. مقایسه ظرفیت جذب سریم و لانتانیم با جاذب‌های متفاوت

ظرفیت جذب (mg.g ⁻¹)	جاذب	
	La(III)	Ce(III)
calix[4]arene-semicarbazone-merrifield's peptide resin[11]	۱,۸۷	۱,۴۴
Phosphonic acid, Amberlit XAD-4- (o-vanillinsemicarbazone)[16]	۰,۲۳	۰,۲۴
Polyethylenimine methylene phosphonic acid-merrifield resin[5]	۱,۲۱	-----
calix[4]arene-o-vanillinsemicarbazone-merrifield resin[9]	۲,۵۱	۲,۸۲
Cyanex- 272- Amberlite XAD-7[17]	۵,۴۳	-----
Aliquat-336-Amberlite XAD-4[8]	۰,۴۷	-----
calix[4]resorcinarene octa-o-methoxy resorcin[4]arene Amberlite XAD-4 polymeric chelating resin[24]	۸,۴۶	۸,۶۴
Amberlite-XAD-16-octa carboxymethyl-c-methyl[26]	۱۰,۴۱	۱۱,۶۳
azocalix[4]pyrrole-Amberlite XAD-2[30]	۱۱,۰۵	۸,۹۸
مطالعه حاضر DEHPA-Amberlite XAD-7	۵,۲۳	۸,۲۸

1. Van't Hooff Equation

2. Standard Enthalpy



بالا رفتن میزان بی‌نظمی در لایه مرزی جامد و محلول است [۱۹، ۲۳].

۸.۳ بررسی بازیابی رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA

قابلیت بازیابی جاذب از عوامل مهم در انتخاب جاذب و همچنین فرایند جذب می‌باشد. چنان‌چه پس از فرایند جذب، امکان بازیابی جاذب وجود نداشته باشد، خود جاذب می‌تواند یک آلاینده محیط زیستی اطلاق شود. بازیابی جاذب به معنای توانایی عملکرد آن در چندین مرحله، تماس با گونه‌های جذب‌شونده است پس از انجام آزمایش‌های جذب به منظور استفاده مجدد از رزین مورد استفاده، آن‌ها را با استفاده از نیتریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار شست‌وشو داده تا رزین فلزات لانتانیم و سریم را آزاد نماید و دوباره قابل استفاده گردد. برای این کار رزین‌های مورد استفاده را با استفاده از ۱۰ میلی‌لیتر از نیتریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت تماس داده و پس از آن رزین با استفاده از کاغذ صافی جدا می‌گردد و با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در دمای محیط قرار می‌گیرد تا خشک گردد و قابل استفاده مجدد باشد. نتایج به دست آمده از فرایند جذب و واجذب بیان‌گر این است که رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA برای ۵ سیکل درصد بازیافت بالاتر از ۹۵٪ را دارا است. با در نظر گرفتن این نکته که بارورسازی خلل و فرج‌های بزرگ در رزین‌های دارای تخلخل بالا، منجر به قرار گرفتن استخراج‌کننده در منافذ و ناحیه‌های ژل دانه‌های پلیمری رزین می‌گردد، ذره‌های استخراج‌کننده که در نواحی ژل ماتریس قرار می‌گیرند، پایداری بسیار بالایی دارند به همین دلیل برای یک دوره طولانی ثابت می‌مانند. در شکل ۶ نتایج حاصل از واجذب یون‌های فلزات سریم و لانتانیم با استفاده از نیتریک اسید ۰/۱ مولار برای ۵ مرحله تکرار آمده است.

به طوری که مقادیر $-۸۰ < \Delta G < -۴۰۰$ نشان‌دهنده جذب شیمیایی و مقادیر $-۲۰ < \Delta G < ۰$ نشان‌دهنده جذب فیزیکی می‌باشد. همچنین مقادیر بین -۲۰ تا -۸۰ کیلو ژول بر مول ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی است. تغییرات آنتالپی یک فرایند با استفاده از گرماده و گرماگیری آن تشخیص داده می‌شود، طبق مقدار ΔH° چنان‌چه فرایندی گرماگیر باشد $\Delta H^\circ > ۰$ و چنان‌چه فرایند گرماده باشد $\Delta H^\circ < ۰$ می‌باشد [۳۱].

با رسم نمودار Lnk_c برحسب $1/T$ و با استفاده از معادلات (۱۶) و (۱۷) پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب یون‌های لانتانیم و سریم با استفاده از رزین بارور شده به دست آمد. نتایج در جدول ۶ آمده است. مقدار مثبت آنتالپی برای جذب فلزات لانتانیم و سریم توسط این رزین نشان‌دهنده‌ی گرماگیر بودن واکنش‌های جذب می‌باشد. با توجه به مقادیر آنتالپی برای فرایند جذب فلزات مذکور توسط رزین مذکور این نکته قابل دست‌یابی است که فرایند جذب با استفاده از رزین آغشته شده به استخراج‌کننده گرماگیر می‌باشد. همچنین طبق مقادیر آنتالپی حاصل شده برای فرایند جذب این تحقیق کم‌تر از ۸۰ می‌باشد می‌توان نتیجه گرفته که فرایند جذب این فلزات توسط رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA جذب فیزیکی است.

با توجه به منفی بودن مقدار انرژی آزاد گیبس برای جذب این فلزات با استفاده از رزین بارور شده نشان‌دهنده‌ی خودبه‌خودی بودن فرایندهای جذب است. مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس برای جذب فلزات توسط هر دو رزین در همه‌ی دماها منفی می‌باشد و با افزایش دماها کاهش می‌یابند که این موضوع بیان‌گر تمایل بالای جذب فلزات مذکور توسط این رزین‌ها و همچنین نشان‌دهنده این موضوع است که فرایند جذب در دماهای بالاتر راحت‌تر انجام می‌شود. میزان تغییرات آنتروپی در فرایند جذب لانتانیم و سریم با استفاده از رزین XAD-۷ + DEHPA مقداری مثبت به دست آمد که بیان‌گر

جدول ۶. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب عناصر سریم و لانتانیم با استفاده از رزین Amberlite XAD-۷ آغشته‌شده به DEHPA

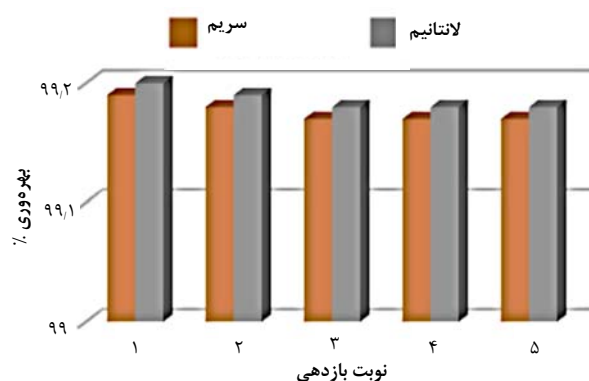
پارامتر دما (°K)	$\Delta G^\circ (\text{KJmol}^{-1})$				$\Delta S (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{KJmol}^{-1})$
	۳۲۸	۳۱۸	۳۰۸	۲۹۸		
سریم	-۱,۷۷۹	-۰,۳۹۱	-۱,۰۰۳	-۰,۶۱۴	۳۸,۸۲۸	۱۰,۹۵۶
لانتانیم	-۱,۲۰۲	-۰,۹۰۴	-۰,۶۰۵	-۰,۳۰۶	۲۹,۸۸۷	۸,۹۵۹



حذف دو عنصر سریم و لانتانیم اقتصادی و بسیار کارآمد می‌باشد.

مراجع

1. F. Sadri, A.M. Nazari, A. Ghareman, *A review on the Cracking, baking and Leaching processes of rare earth element concentrates*, *J. Rare Earths*, **35**(8), 739-752 (2017).
2. N. Zari, *Chemistry and Chemical Engineering Research center of Iran*, *M. Sc. Thesis*, (2016) (In Persian).
3. T.R. Rao, V.M.N. Biju, *Trace determination of lanthanides in metallurgical environment and geological samples*, *Crit. Rev. Chem.*, **30**, 179 (2000).
4. R. Torkaman, et al, *Synergistic extraction of gadolinium from nitrate media by mixtures of bis (2,4,4-trimethyl pentyl) dithiophosphinic acid and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*, *J. Ann. Nucl. Energy*, **62**, 284-290 (2013).
5. S. Nishihama, K. Kohata, K. Yoshizuka, *Separation of lanthanum and cerium using a coated solvent impregnated resin*, *J. Sep. Purify. Technol*, **118**, 511-518 (2013).
6. C. Araneda, et al, *Removal of metal ions from aqueous solvents by sorption onto microcapsules prepared by copolymerization of ethylene glycol dimethacrylate with styrene*, *J. Sep. Purify. Technol*, **63**, 517-523 (2008).
7. N. Kabay, et al, *Solvent-impregnated resins (SIRs) Methods of preparation and their applications*, *J. React. Funct. Polym*, **70**(8), 484-496 (2013).
8. E.A. EL-Sofany, *Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate medium using Aliquat-336 impregnated on to Amberlite XAD-4*, *J. Hazard Matter*, **153**(3), 948-954 (2008).
9. S. Inan, et al, *Extraction and separation studies of rare earth elements using cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin*, *J. Hydrometallurgy*, **(56)**, 14-27 (2018).
10. A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samad Fam, *Kinetic and thermodynamic Studies of Uranium adsorption using Amberlite IRA-910 resin*, *J. Ann. Nucl. Enrgy*, **(39)**, 42-48 (2012).
11. V.K. Jain, A. Hand, R. Pandya, *Polymer supported calix[4] arene-semicarbazone derivative for separation and preconcentration of La(III), Ce(III), Th(IV) and U(VI)*, *J. React. Funct. Polym*, **(51)**, 101-110 (2002).
12. H. Bendiaf, O. Abderrahim, D. Villemin, *Studies on the for Feasibility of using a novel phosphonate resin for the separation of U(VI), La(III), Ce(III) and Pr(III) from aqueous solution*, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, (2017).
13. F. Xie, et al, *A critical review on solvent extraction of rare earths from a aqueous solutions*, *J. Miner. Eng*, **56**, 10-28 (2014).



شکل ۶. نتایج حاصل از فرایند جذب و جداسازی Sr و La در ۵ مرحله متوالی. آغشته‌شده به DEHPA در ۵ مرحله متوالی.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرایند آغشته‌سازی رزین Amberlite XAD۷ آغشته‌شده به استخراج‌کننده DEHPA انجام شد. آنالیزهای SEM و FTIR برای بررسی ساختار و شکل رزین قبل و بعد از آغشته‌سازی توسط استخراج‌کننده برای تأیید فرایند آغشته‌سازی انجام شد. آزمایش‌های ناپیوسته، سریم و لانتانیم نشان داد که ظرفیت و درصد جذب رزین با استفاده از رزین مذکور تابعی از مقدار گرم رزین، زمان تماس بین دو محلول و رزین، pH محیط، دما و غلظت اولیه محلول یون‌های فلزی در طی فرایند جذب می‌باشد. زمان تماس مناسب برای هر دو فلز برابر ۱۸۰ دقیقه و pH بهینه برابر ۶ گزارش شد. بررسی سینتیک جذب نشان داد که برای جذب هر دو عنصر، واکنش شیمیایی و نفوذ به مراکز داخلی جاذب (نفوذ داخلی) هر دو مراحل کنترل-کننده سرعت واکنش می‌باشند. مدل‌سازی هم‌دمای جذب نشان داد که مدل لانگمویر برای برازش داده‌های تعادلی هر دو عنصر مدل بهتری می‌باشد. مقادیر انرژی آزاد جذب بیان‌گر جذب فیزیکی سریم و لانتانیم است. مقادیر مثبت تغییرات آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب هر دو فلز سریم و لانتانیم با استفاده از رزین آغشته‌شده می‌باشد. منفی بودن مقدار انرژی آزاد گیبس برای جذب این فلزات با استفاده از هر رزین بارور شده رزین نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است [۳۲].

میزان تغییرات آنتروپی در فرایند جذب لانتانیم و سریم با استفاده از رزین XAD-۷ + DEHPA همگی مقداری مثبت به‌دست آمد که بیان‌گر بالا رفتن میزان بی‌نظمی در لایه مرزی جامد و محلول است. بیش‌ترین ظرفیت جذب این رزین طبق مدل لانگمویر برای هر دو فلز سریم و لانتانیم به ترتیب برابر ۸,۲۸ و ۵,۵۲ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. با توجه به درصد بالای جذب فلزات و قابلیت جاذب، پس از ۵ بار استفاده و بازیابی مجدد، می‌توان نتیجه گرفت که این رزین آغشته شده، برای



14. K.A. Rabie, *A group separation and purifications of Sm, Eu, Gd, from Egyptian beach monazite Mineral using solvent extraction*, *J. Hydrometallurgy*, **85**, 81-86 (2007).
15. R.S. Juong, H.C. Lin, *Metal sorption with extractant-impregnated Macroporous resins. 1. Particle diffusion kinetics*, *J. Chem. Tech. Bio. Technol*, **62**, 132-140 (1955).
16. R.S. Juong, M.L. Chen, *Competitive sorption of Metal ions from binary sulfate solution with solvent-impregnated resins*, *J. React. Funct. Polym*, **34**, 93-102 (1997).
17. S. Sert, et al, *Investigation of sorption behavior of La, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd on D2EHPA-impregnated XAD7 resin in nitric acid medium*, *J. Sep. Sci.*, **25**, 145-155 (2019).
18. F. Soleymani, *M. Sc. Thesis., Tarbiat Modares University*, (2015) (In Persian).
19. S. Abbasi Zadeh, A.R. Keshtkar, M.A. Mossavian, *Investigation of effective parameters on Thorium adsorption by nanohybrid adsorbent of polyvinyl alcohol/ titanium oxide functionalized with amine groups*, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **71**, 1-14 (2015).
20. R. Singh, et al., *Biosorption optimization of lead, cadmium and copper using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling*, *J. Hazard. Mater*, **174**, 623-634 (2010).
21. E. Alonso, et al., *Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies*, *Environmental Science & Technology*, **6**, 3406-3114 (2012).
22. D. Guyonnet, et al., *Material flow analysis applied to rare earths elements in Europe*, *J. Clean. Produ.*, **5**, 655-663 (2015).
23. F. Ardestani, *M. Sc. Thesis, Semnan University*, (2015) (In persian).
24. V. Jain, et al., *Solid-phase extractive preconcentration and separation of lanthanum (III) and cerium (III) using a polymer-supported chelating calix [4] arene resin*, *J. Anal. Chem.*, **62**, 104-112 (2007).
25. A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, *A review of the beneficiation of miner*, *J. Eng. Rep.*, **41**, 97-114 (2013).
26. Z.H.U. Lili, C.H.E.N. Ji, *Adsorption of Ce in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin*, *J. Rare. Earths.*, **29**, 969-973 (2011).
27. F. Habashi, *Hand book of Extractive Metallurgy*, Vol. 3. 99. (WILEY-VCH. New York, 1997).
28. N.V. Thakur, *Separation of Rare earths by Solvent Extraction Mineral processing and Extractive Review*, *J. Rare. Earths.*, **21**, 227-306 (2000).
29. S.S. Dubey, B.S. Rao, *Removal of cerium ion from aqueous solution by hydrous ferric oxide-A radiator study*, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1028-1032 (2011).
30. H.S. Gupte, et al., *Azo resorcin [4] calixpyrrole grafted Amberlite XAD-2 polymer, an efficient solid phase extractant for separation and preconcentration of La (III) and Ce (III) from natural geological samples*, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **81**, 409-422 (2015).
31. D. Baybas, U. Ulusoy, *The use of Polyacrylamide-aluminosilicate composites for Thorium adsorption*, *J. Appl. Clay. Sci.*, **51**, 138-146 (2011).
32. A. Rahmati, A. Ghaemi, M. Samad Fam, *Kinetic and thermodynamic Studies of Uranium adsorption using Amberlite IRA-910 resin*, *J. Annu. Nucle. Eng.*, **39**, 42-48 (2012).

COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

آزاده یاراحمدی، مسعود نصیری زرنندی، محمدحسن خانی (۱۴۰۱)، بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب لانتانیم و سرییم از محلول‌های آبی توسط رزین تبادل یون Amberlite XAD-۷ آغشته شده با استخراج‌کننده DEHPA. ۱۰۰، ۱۰۳-۱۱۳

DOR: 20.1001.1.17351871.1401.43.2.12.7

Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1389.html

