

# CL-P507 树脂对 La(Ⅲ)和 Zn(Ⅱ)的吸附行为研究

刘帅峰,刘培,来鹏飞,黄龙,郭浩然,冯伟航,聂华平,张小林

(江西理工大学 冶金工程学院,江西 赣州 341000)

**摘要:**采用萃淋树脂吸附法提纯稀土时,稀土与非稀土杂质之间深度分离存在一定困难。针对该问题,采用静态法研究了 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的吸附规律,考察了吸附时间、料液 pH、温度对 CL-P507 树脂吸附 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的影响,分析了 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的吸附动力学及热力学,探讨了 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 在吸附过程的分离迁移规律。结果表明:CL-P507 树脂的磷酸功能基中的 H<sup>+</sup> 会参与吸附反应,当料液 pH=4.0、La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 吸附时间分别为 8、15 min 时均可达到吸附平衡,静态平衡吸附量分别达 0.098 9、0.153 4 mmol/g;CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附反应均为吸热过程,且均遵循 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型,受化学反应控制。研究结果可为稀土与非稀土杂质的深度分离提供一定理论指导。

**关键词:**CL-P507 树脂;吸附;稀土;La(Ⅲ);Zn(Ⅱ)

**中图分类号:**TQ424;TF845.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)01-0082-09

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.01.012

在稀土材料行业中,稀土中间产品中的痕量杂质问题尤为突出,这些杂质极大限制了稀土功能材料高性能在高端应用领域中的发挥<sup>[1]</sup>。特别是在高功率激光光纤、激光晶体、超导材料等前沿科技领域,对稀土氧化物的纯度要求极高,一般需达到 99.999% 以上(5N)<sup>[2-3]</sup>。传统的溶剂萃取法,虽然在分离提取稀土领域占有主导地位,但技术上已面临提纯极限问题,无法深度去除高浓度非稀土杂质,导致最终产品纯度仅停留在 99.9%~99.999% 之间,如不进一步深度提纯,难以满足高性能稀土功能材料的特殊应用<sup>[4-6]</sup>。

与传统萃取法相比,萃淋树脂,特别是 CL-P507 树脂,因属于特定类型材料,兼具了萃取与树脂吸附双重功能优点<sup>[7-8]</sup>,且比萃取剂用量小,对痕量杂质元素控制效果也较为显著,因此在稀土提纯及高纯稀土制备领域展现出了一定潜力,其研究与应用也取得了一定成果<sup>[9-13]</sup>。但目前有关 CL-P507 树脂制备高纯稀土的工艺研究还主要集中在稀土与稀土杂质之间的分离方面,而对于稀土与非稀土

杂质(如 Zn<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 等)的分离研究报道较少。而这些非稀土杂质易在酸性条件下形成氯阴络离子,导致在萃淋树脂提纯过程中与稀土离子发生共吸附和共洗脱现象<sup>[14]</sup>,使二者难以深度分离。

为了深入了解稀土与非稀土杂质在 CL-P507 树脂上的分离迁移规律,以盐酸体系中 Zn<sup>2+</sup> 与 La<sup>3+</sup> 吸附—解吸为例,采用静态法研究了 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的吸附行为,考察了吸附时间、料液 pH、吸附温度对吸附 Zn<sup>2+</sup> 与 La<sup>3+</sup> 的影响。分别采用热力学计算并分析了 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 吸附过程,通过动力学研究判断 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 吸附的关键限制步骤,并结合 FT-IR 分析探讨了 CL-P507 树脂吸附官能团对 Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的吸附机制,以期对稀土与非稀土杂质的深度分离提供一定的理论指导。

## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂及仪器

氧化镧(99.99%):赣南某稀土分离厂,主要化学成分见表 1。

收稿日期:2024-07-11

基金项目:国家重点研发计划课题(2021YFB3500902);国家十四五重点研发计划“战略性矿产资源开发利用”重点专项项目(2022YFC2905201)。

第一作者简介:刘帅峰(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为稀土湿法冶金。

通信作者简介:张小林(1984—),男,博士,讲师,主要研究方向为稀土清洁冶金与高纯稀土制备。E-mail:userlin116@126.com。

表 1 氧化镧的主要成分

Table 1 Main components of lanthanum oxide mg/kg			
La	Zn	Fe	Cu
>99.99*	<0.05	2.21	<0.05

\*. 单位为%。

其他试剂:无水氯化锌(分析纯);试剂浓盐酸(分析纯)、CL-P507 树脂、乙二胺四乙酸二钠、浓硫酸、浓氨水、六次甲基四胺、二水合 5-磺基水杨酸等。

仪器:傅里叶红外光谱仪(ALPHA 型,德国布鲁克);集热式加热搅拌器(DF-1013 型,常州普天仪器制造有限公司);赛多利斯电子天平(BSA423S-CW 型,德国赛多利斯);奥豪斯实验室 pH 计(ST3100/F 型,奥豪斯仪器有限公司)。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 试验料液配制

LaCl<sub>3</sub>单一料液的配制:称取一定量氧化镧(99.99%),用 3 mol/L 盐酸溶解后,用去离子水稀释,再根据试验需求,用氨水调节 pH,作为静态吸附试验料液。

ZnCl<sub>2</sub>单一料液的配制:称取一定量氯化锌固体置于烧杯中,用去离子水溶解稀释至所需浓度,再根据试验需求,用氨水调节 pH,作为静态吸附试验料液。

LaCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>混合料液的配制:将 pH=4.0、浓度为 10 mmol/L 的 LaCl<sub>3</sub>单一料液和 ZnCl<sub>2</sub>单一料液各取 10 mL 混合,作为分离系数与分离因子试验料液。

### 1.2.2 树脂的预处理

称取一定量 CL-P507 树脂放入烧杯中,按照液固体积质量比 5/1 加入 1 mol/L 盐酸浸泡 24 h,定期搅动;浸泡充分后用漏斗固液分离,并用去离子水淋洗 CL-P507 树脂直至淋洗液为中性,密闭保存在蒸馏水中,备用。

### 1.2.3 静态吸附试验

量取一定浓度、体积、pH 的 LaCl<sub>3</sub>和 ZnCl<sub>2</sub>单一溶液,分别置于锥形瓶中,将锥形瓶及料液预热至所需温度,加入预处理 CL-P507 树脂,开启搅拌,设置搅拌速度为 120 r/min,吸附一定时间。待吸附结束后用 EDTA 络合滴定法测定溶液中剩余离子浓度,用式(1)计算 CL-P507 树脂对金

属离子的吸附量  $q_t$ 。

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: $q_t$ —吸附  $t$  时间时金属离子吸附量,mmol/g; $c_0$ —模拟溶液中金属离子初始浓度,mmol/L; $c_t$ —吸附  $t$  时间时吸附尾液中金属离子浓度,mmol/L; $V$ —溶液体积,L; $m$ —CL-P507 树脂质量,g。

### 1.2.4 分配系数与分离因子的计算

分别取 1 g CL-P507 树脂置于锥形瓶中,加入 10 mmol/L、pH=4.0 的 LaCl<sub>3</sub>及 ZnCl<sub>2</sub>混合溶液 20 mL(其中 LaCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>各 10 mL),设定温度为 25 °C、搅拌速度 120 r/min,反应时间 12 h。吸附反应完成后,取液相测定其中金属离子浓度,分别计算 Zn<sup>2+</sup>、La<sup>3+</sup>分配系数  $K_d$  及二者的分离因子  $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$ 。计算公式分别见式(2)、(3):

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)V}{mc_e} \quad (2)$$

$$\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+}) = \frac{K_d(\text{Zn}^{2+})}{K_d(\text{La}^{3+})} \quad (3)$$

式中: $K_d$ —分配系数; $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$ —Zn<sup>2+</sup>与 La<sup>3+</sup>的分离因子; $c_e$ —吸附平衡时溶液中金属离子初始浓度,mmol/L。

## 1.3 分析方法

含 La<sup>3+</sup>及 Zn<sup>2+</sup>的混合溶液中金属离子浓度采用 ICP-MS 测定;溶液中单一离子浓度用 EDTA 络合滴定法测定。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的静态吸附

#### 2.1.1 吸附时间对 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的影响

称取 1 g 预处理后 CL-P507 湿树脂 2 份,分别加入到 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>单一料液中,2 种料液的体积、浓度和 pH 均相同,即 20 mL、10 mmol/L、pH=4.0。在吸附温度 25 °C 条件下,分别考察吸附时间对 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>的影响,试验结果如图 1 所示。可知:CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>的吸附量均随吸附时间延长而增大;在 0~5 min 内,树脂表面有大量吸附位点未被占用,且溶液中离子浓度较高,固液两相得到充分接触,使 La<sup>3+</sup>和 Zn<sup>2+</sup>快速吸附在树

脂表面,此阶段吸附速率最快;随吸附持续进行,溶液中金属离子浓度逐渐降低,树脂对  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附逐渐趋于平衡; $\text{La}^{3+}$  比  $\text{Zn}^{2+}$  更快达到吸附平衡,所需时间分别为 8、15 min, $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  平衡吸附量分别为 0.098 9、0.153 4 mmol/g, $\text{Zn}^{2+}$  吸附量远大于  $\text{La}^{3+}$ ,这是 CL-P507 树脂上  $\text{H}^+$  在与金属离子发生交换时,同样数量的  $\text{H}^+$  交换的  $\text{Zn}^{2+}$  数量远大于  $\text{La}^{3+}$  所致。

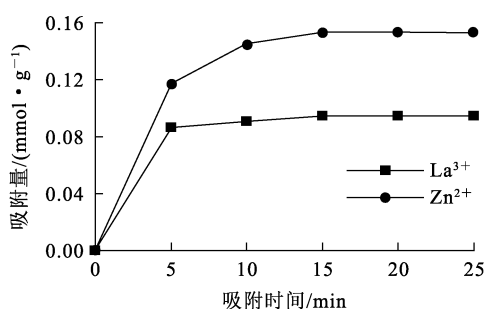


图 1 吸附时间对 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的影响

Fig. 1 Effect of adsorption time on adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by CL-P507 resin

### 2.1.2 料液初始 pH 对 CL-P507 树脂吸附 $\text{La}^{3+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 的影响

称取预处理后 CL-P507 湿树脂 1 g,分别加入到  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  单一料液中,2 种料液的体积、浓度均相同,即 20 mL、10 mmol/L。在吸附温度 25 °C、吸附时间 2 h,分别考察料液初始 pH 对 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的影响,试验结果如图 2 所示。

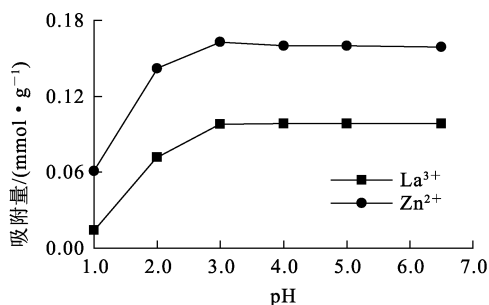


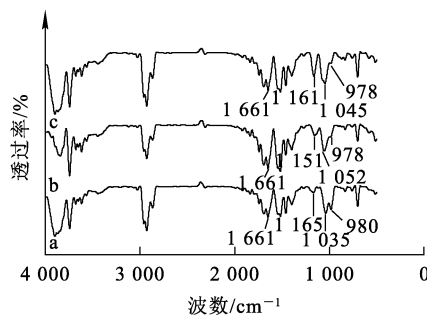
图 2 料液初始 pH 对 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的影响

Fig. 2 Effect of feed solution initial pH on adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by CL-P507 resin

由图 2 可知:在酸性条件下,CL-P507 树脂对  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量随料液初始 pH 升高而增加,而后趋于平衡;在料液初始 pH 考察范围内,CL-P507 树脂对  $\text{Zn}^{2+}$  的吸附量均大于  $\text{La}^{3+}$ ;随溶液  $\text{H}^+$  浓度增大,CL-P507 树脂平衡吸附量下降,这是  $\text{H}^+$  与金属离子竞争 CL-P507 树脂上吸附位点所致。CL-P507 树脂吸附金属的能力大小取决于所形成络合物稳定常数的大小,通常情况下,稳定常数越大,对吸附越有利;但对于 Zn 元素而言,当溶液酸度较高时,锌离子形成氯阴络离子的趋势增加<sup>[15]</sup>,而氯阴络离子属于难分离组分,会随着水相迁移。因此,综合考虑,选择料液初始 pH=4.0 为宜,此时  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  吸附效果较理想,吸附量分别可达 0.100 0、0.157 0 mmol/g。

### 2.2 红外光谱分析

CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  单一料液前、后的红外光谱如图 3 所示。可以看出:在 1 165、980、1 035、1 661  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰分别对应的是 CL-P507 树脂的  $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  和氢键特征峰;CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  后谱线变化趋势相同;CL-P507 树脂主要官能团为  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ ,吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  后,均从 980  $\text{cm}^{-1}$  偏移至 978  $\text{cm}^{-1}$ ,且吸收峰带减弱,这是由于  $\text{P}-\text{O}-\text{H}$  基团上的  $\text{H}^+$  与金属离子发生交换导致;同时, $\text{P}=\text{O}$  的谱线偏移较为明显, $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  被吸附后,该吸收峰向低波数移动,这是由于金属离子被  $\text{H}^+$  取代后,形成了  $\text{P}=\text{O}:\text{La}$ 、 $\text{P}=\text{O}:\text{Zn}$  配位键, $\text{P}=\text{O}$  电子云密度降低,说明 CL-P507 树脂对金属离子的吸附属于阳离子交换机制。



a—未吸附;b—吸附  $\text{La}^{3+}$  后;c—吸附  $\text{Zn}^{2+}$  后。

图 3 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  前后的红外光谱  
Fig. 3 Infrared spectra before and after adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by CL-P507 resin

### 2.3 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 吸附热力学计算与动力学分析

#### 2.3.1 等温吸附线

称取预处理后 CL-P507 湿树脂 1 g, 分别加入到 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 单一料液中, 2 种料液的体积、浓度和 pH 均相同, 即 20 mL、10 mmol/L、pH=4.0。控制吸附温度 25 °C, 吸附不同时间后分别测定料液中 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 剩余浓度, 计算 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 平衡吸附量。试验采用 Langmuir、Freundlich 等温吸附模型(见式(4)、(5))对试验数据进行拟合。拟合后 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附线如图

4 所示。

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}; \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln c_e。 \quad (5)$$

式中: $k_L$ —Langmuir 等温吸附平衡常数, L/mmol; $c_e$ —吸附平衡时吸附尾液中金属离子浓度, mmol/L; $q_e$ —CL-P507 树脂平衡吸附量, mmol/g; $q_m$ —CL-P507 树脂理论饱和吸附量, mmol/g; $k_F$ —Freundlich 等温吸附平衡常数, mmol<sup>1-1/n</sup> · L<sup>1/n</sup> · g<sup>-1</sup>; $n$ —CL-P507 树脂吸附强度。

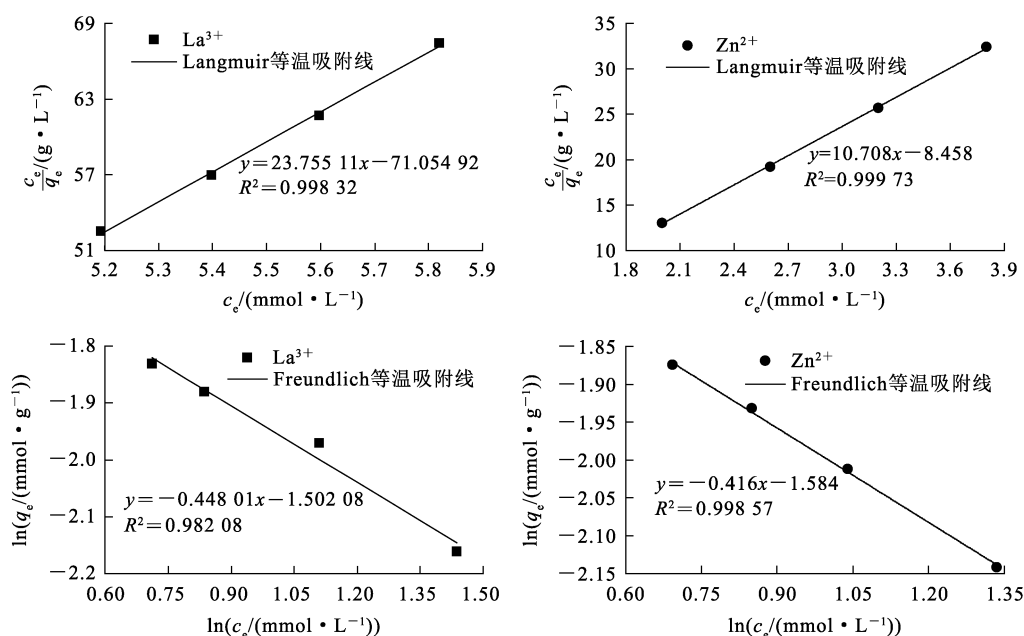


图 4 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的 Langmuir 及 Freundlich 等温吸附线

Fig. 4 Langmuir and Freundlich isothermal adsorption lines of adsorption of La<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by CL-P507 resin

由图 4 可知, Langmuir 对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的等温吸附相关系数  $R^2$  均大于 Freundlich 等温吸附相关系数, 表明 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的过程更符合 Langmuir 等温吸附模型, 属于单分子层吸附, CL-P507 树脂表面吸附位点分布均匀, 且吸附在表面的离子互不干扰。

#### 2.3.2 吸附动力学

试验采用取准一级、准二级和二级动力学模型分析 Langmuir 对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附机制。式(6)、(7)、(8)分别为准一级、准二级和二级动力学模型。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \frac{k_1}{2.303} t; \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t; \quad (7)$$

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_3 t。 \quad (8)$$

式中: $q_e$ —CL-P507 树脂平衡吸附量, mmol/g; $q_t$ —CL-P507 树脂吸附  $t$  时间的吸附量, mmol/g; $k_1$ —准一级吸附动力学反应速率常数, min<sup>-1</sup>; $k_2$ —准二级动力学反应速率常数, g/(mmol · min); $k_3$ —二级动力学反应速率常数, g/(mmol · min)。

称取预处理后 CL-P507 湿树脂 1 g, 分别加入到 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 单一料液中, 2 种料液的体积、浓度和 pH 均相同, 即 20 mL、10 mmol/L、pH=4.0。控制温度为 25 °C, 进行静态吸附试

验。分别以  $\lg(q_e - q_t)$ 、 $t/q_t$ 、 $1/(q_e - q_t)$  对  $t$  作图 并进行拟合,结果如图 5、表 2 所示。

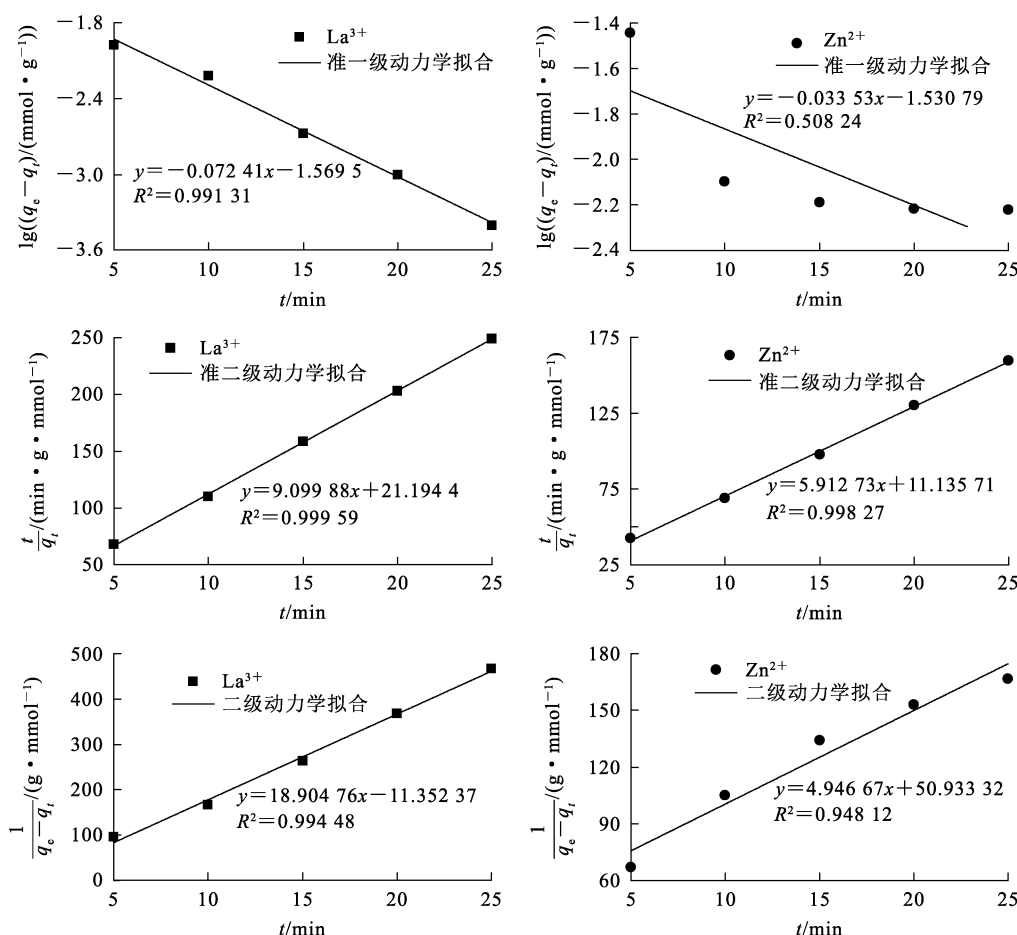


图 5 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的准一级、准二级和二级动力学拟合曲线  
 Fig. 5 Quasi-first-order, quasi-second-order and second-order kinetics fitting curves of adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by CL-P507 resin

表 2 CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的动力学拟合参数  
 Table 2 Kinetic fitting parameters of adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by CL-P507 resin

吸附离子	$q_{e, \text{试验}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	准一级动力学模型			准二级动力学模型			二级动力学模型		
		$q_{e, \text{理论}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1 / \text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_{e, \text{理论}} / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_3 / (\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$R^2$
$\text{La}^{3+}$	0.098 9	0.026 9	0.210 5	0.991 31	0.109 8	12.104 3	0.999 59	0.088 0	2.648 2	0.994 48
$\text{Zn}^{2+}$	0.153 4	0.029 4	0.002 7	0.508 24	0.169 1	15.784 5	0.998 27	0.019 6	0.112 3	0.948 12

由图 5 和表 2 可知,准二级动力学拟合相关系数  $R^2$  更接近于 1,由准二级动力学拟合结果可知,CL-P507 树脂对  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  理论吸附量分别为 0.109 8、0.169 1 mmol/g,与静态吸附试验平衡吸附量 0.098 9、0.153 4 mmol/g 最为接近,且准一级、二级动力学的理论吸附量与实际偏差较大,表明

CL-P507 树脂吸附  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的过程更符合准二级动力学,CL-P507 树脂吸附过程受化学反应控制。

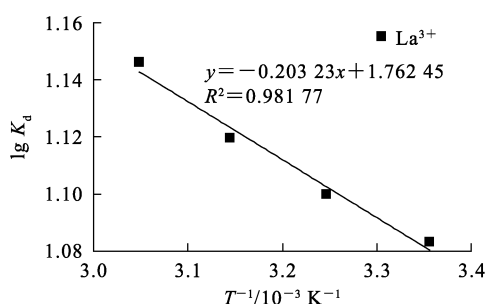
### 2.3.3 吸附热力学

CL-P507 树脂对  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的吸附过程的热力学参数计算公式如(9)、(10)所示:

$$\lg K_d = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{R}; \quad (9)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

式中:R—理想气体常数,8.314J/(mol·K);T—热力学温度,K; $\Delta G$ —吉布斯自由能变,kJ/mol; $\Delta H$ —焓变,kJ/mol; $\Delta S$ —熵变,J/(mol·K)。



称取预处理后 CL-P507 湿树脂 1 g,加入到 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 混合料液中,在温度 298、308、318、328 K 条件下测定 CL-P507 树脂吸附金属离子的分配比变化。以 lg K<sub>d</sub> 对 1/T 作图,结果如图 6 所示。

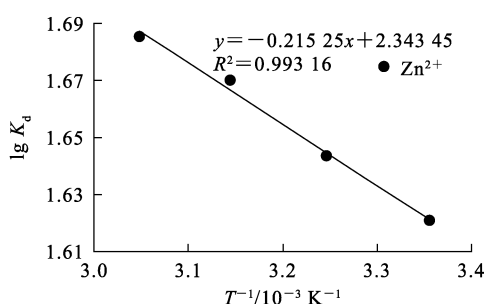


图 6 温度对 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的分配系数的影响

Fig. 6 Effect of temperature on distribution coefficient of adsorption of La<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> by CL-P507 resin

由图 6 可知,在考察温度范围内,随温度升高,CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的能力增强,说明吸附过程为吸热反应。CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附过程的热力学参数计算结果见表 3、4。

表 3 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup> 的热力学参数  
Table 3 Thermodynamic parameters of La<sup>3+</sup> adsorption by CL-P507 resin

T/K	$\Delta G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
298	-0.48		
308	-0.62	3.89	14.65
318	-0.77		
328	-0.92		

表 4 CL-P507 树脂吸附 Zn<sup>2+</sup> 的热力学参数  
Table 4 Thermodynamic parameters of Zn<sup>2+</sup> adsorption by CL-P507 resin

T/K	$\Delta G/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H/$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S/$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
298	-1.68		
308	-1.88	4.12	19.48
318	-2.08		
328	-2.27		

由表 3、4 可知:CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附过程焓变  $\Delta H$  均大于 0,表明 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 吸附过程是吸热的,温度升高有利于

吸附反应进行; $\Delta G$  均小于 0,说明 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的吸附是自发进行的;随温度升高, $\Delta G$  逐渐减小,也进一步验证吸附为吸热反应。

### 2.4 分配系数与分离因子的测定

为了进一步证明 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附行为的差异,并探讨 CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的吸附机制,试验选用斜率法进行分析,结果如图 7 所示。

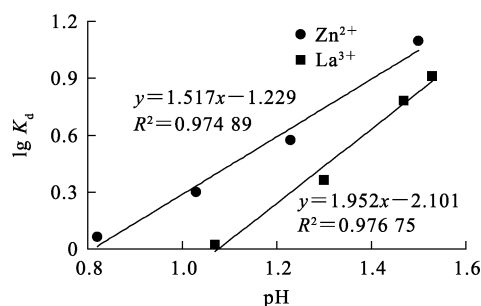


图 7 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的 lg K<sub>d</sub> 与平衡 pH 之间的关系  
Fig. 7 Relationship between lg K<sub>d</sub> of La<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and equilibrium pH

由图 7 可知,La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 的 lg K<sub>d</sub> 与平衡 pH 的拟合斜率分别约为 1.95、1.52,线性拟合度均达 0.97 以上,表明两者之间的线性关系很好,能准确反映吸附过程中 K<sub>d</sub> 随 pH 的变化趋势。氯盐体系中,三价离子分配系数与平衡 pH 的斜率为 3,因为每吸附 1 mol 三价金属离子同时会释

放 3 mol H<sup>+</sup>；而二价离子斜率为 2，即每吸附 1 mol 二价金属离子同时会释放 2 mol H<sup>+</sup> [16]。由于 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 斜率均小于相应的理论斜率，说明在 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的过程中，除了简单的离子交换外，还可能存在着其他复杂的相互作用机制。这些额外的相互作用可能降低金属离子完全按照理论斜率进行吸附的效率，导致实际测得的斜率偏小；La<sup>3+</sup> 斜率小于 3 且接近 2，其与文献 [17] CL-P507 树脂对轻稀土元素 La 的吸附行为相似，La<sup>3+</sup> 的 lg K<sub>d</sub> 与平衡 pH 的斜率为 2，对其他重稀土元素 (Sm、Gd、Y 等) 的斜率为 3，表明在 CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup> 过程中，La<sup>3+</sup> 虽存在三价离子的特性 (即理论上应释放 3 mol H<sup>+</sup>)，但实际上轻稀土的氯络合物相对于重稀土氯络合物更稳定 [18]，导致吸附过程中氯离子也参与反应，从而影响 H<sup>+</sup> 的释放量，使得斜率偏离理论值，说明氯离子的参与可能是导致其斜率偏离理论值的重要原因之一。

Zn<sup>2+</sup> 与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的电荷数相同，且与 Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 的离子半径相近，但在氯盐体系中可能因配位能力不同而导致萃取行为大不相同。相对于 La<sup>3+</sup> 而言，Zn<sup>2+</sup> 属于易分离组分，而 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 则属于难分离组分 [19]。由图 7 可知：La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 斜率分别为 2、1.5 左右，二者拟合直线必会相交，可见 La<sup>3+</sup> 与 Zn<sup>2+</sup> 的分离情况较复杂；再者，锌在盐酸体系中主要以游离 Zn<sup>2+</sup> 及氯络合物形式存在 [20]，主要随盐酸浓度变化而变化。进而对吸附过程造成影响，导致 Zn<sup>2+</sup> 的斜率小于 2。

基于 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 离子的分配系数计算分离因子  $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$ ，结果如图 8 所示。

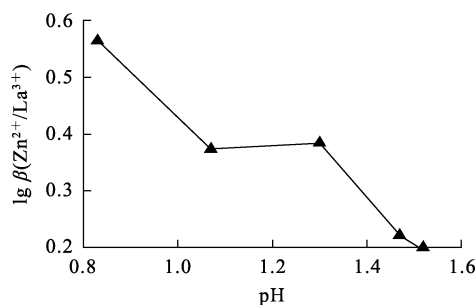


图 8 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 混合料液平衡 pH 对  $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$  的影响  
Fig. 8 Effect of mixtures feed liquid equilibrium pH of La<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on  $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$

由图 8 可知，Zn<sup>2+</sup> 和 La<sup>3+</sup> 的分离因子随平衡 pH 升高而减小；且  $\beta(\text{Zn}^{2+}/\text{La}^{3+})$  随 pH 升高逐渐接近于 1，即 CL-P507 树脂吸附分离 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 过程中，料液 pH 升高不利于 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 分离。

### 3 结论

1) CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的平衡吸附量随吸附时间延长而增大，La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 分别吸附 8、15 min 后达到吸附平衡，La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 平衡吸附量分别达 0.098 9 mmol/g、0.153 4 mmol/g；在酸性范围内，随 pH 增大，CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 的吸附量呈增大趋势，当料液 pH = 4.0 时，CL-P507 树脂对 La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 最大吸附量分别达 0.100、0.157 mmol/g。

2) CL-P507 树脂每吸附 1 mol La<sup>3+</sup> 同时约释放 2 mol H<sup>+</sup>，每吸附 1 mol Zn<sup>2+</sup> 约释放 1.5 mol H<sup>+</sup>，增大溶液酸度有利于 La<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 分离；吸附过程为阳离子交换反应。

3) La<sup>3+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup> 吸附过程遵循 Langmuir 等温吸附模型和准二级动力学模型，属于单分子层吸附，吸附过程受化学反应控制；CL-P507 树脂吸附 La<sup>3+</sup> 在温度为 25 °C 时是自发进行的吸热过程。

### 参考文献：

- [1] 陈昆峰, 胡家乐, 张一波, 等. 稀土晶体材料研发现状与未来展望[J]. 无机盐工业, 2020, 52(3): 11-16.  
CHEN Kunfeng, HU Jiale, ZHANG Yibo, et al. Current R&D status and future trends of rare earth crystal materials[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(3): 11-16.
- [2] ZHANG X W, MIAO R Y, ZHOU L, et al. Recent developments of purification of rare earth metals[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2022, 40(3): 385-394.
- [3] 张衍, 潘忠奔, 焦鹏冲, 等. 三重串联四极杆等离子体质谱法测定激光光纤用超高纯铈螯合物中痕量金属杂质离子[J]. 分析测试学报, 2019, 38(3): 307-311.  
ZHANG Yan, PAN Zhongben, JIAO Pengchong, et al. Determination of trace metal impurities in ultra-high pure cerium chelate used for laser optical fiber by ICP-MS/MS [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(3): 307-311.
- [4] 冯宗玉, 王猛, 赵龙胜, 等. 稀土元素萃取分离提纯技术发展现状与展望[J]. 中国稀土学报, 2021, 39(3): 469-478.  
FENG Zongyu, WANG Meng, ZHAO Longsheng, et al. Development status and prospect of rare earth extraction

- and separation technology [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2021, 39(3): 469-478.
- [5] 乔军,崔建国,王哲,等.高纯稀土氧化物的制备试验研究[J].湿法冶金,2022,41(2):154-159.  
QIAO Jun, CUI Jianguo, WANG Zhe, et al. Preparation of high purity rare earth oxides [J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 154-159.
- [6] 许晓芳,谭全银,刘丽丽,等.稀土元素分离与提纯技术研究现状及展望[J].环境污染与防治,2019,41(7):844-851.  
XU Xiaofang, TAN Quanyin, LIU Lili, et al. A review on development and prospect of rare earth elements separation and purification technologies [J]. Environmental Pollution & Control, 2019, 41 (7): 844-851.
- [7] 刘郁,陈继,陈厉.离子液体萃淋树脂及其在稀土分离和纯化中的应用[J].中国稀土学报,2017,35(1):9-18.  
LIU Yu, CHEN Ji, CHEN Li. Preparation of supported ionic liquids and their applications in rare earths separation and purification [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35 (1): 9-18.
- [8] CHEN Z Y, LI Z, CHEN J, et al. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(1): 104-107.
- [9] 王雁鹏,李玉武,殷惠民. CL-P507-HCl 体系萃取色层法分离铈、铥、镱[J].湿法冶金,2008,27(1):22-24.  
WANG Yanpeng, LI Yuwu, YIN Huimin. Separation of erbium, thulium and ytterbium by extraction chromatography with CL-P507-HCl system [J]. Hydrometallurgy of China, 2008, 27 (1): 22-24.
- [10] REDDY M L P, PRASADA R T, DAMODARAN A D. Liquid-liquid extraction processes for the separation and purification of rare earths [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Taylor & Francis, 1993, 12 (4): 91-113.
- [11] 刘素梅,谢建秋,朱建军,等. P507 萃淋树脂色层法制备高纯 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的研究[J].金属材料与冶金工程,2007,35(4):18-20.  
LIU Sumei, XIE Jianqiu, ZHU Jianjun, et al. Study on the preparation of high pureness Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> by step eluting chromatography [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2007, 35 (4): 18-20.
- [12] 杨桂林,蒋广霞,李桂珠,等. P507 萃取色层法提取高纯 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 影响因素研究[J].稀有金属,1999,23(1):75-78.  
YANG Guilin, JIANG Guangxia, LI Guizhu, et al. Study of influence factors on preparation of high pure Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the P507 extraction chromatograph method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1999, 23(1): 75-78.
- [13] 蓝桥发,邱小英,柯兆华,等.萃淋树脂法制备超高纯氯化钕工艺研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(10):42-49.  
LAN Qiaofa, QIU Xiaoying, KE Zhaohua, et al. Study on preparation of high-purity neodymium chloride by extraction resin [J]. Nonferrous Metals Extractive Metallurgy, 2021(10): 42-49.
- [14] RAZIEH H, ESLAM K. Ultrasound/complexing agent-assisted solvent extraction behavior of Zn<sup>2+</sup> with D2EHPA from sulfuric media containing transition and rare-earth (Fe, Ni, Cd, La, and Ce) metal ions [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021, 7(4): 1772-1789.
- [15] 杨媛,姚应雄,陈先友,等.湿法炼锌溶液深度除钴试验研究[J].中国有色冶金,2021,50(5):49-53.  
YANG Yuan, YAO Yingxiong, CHEN Xianyou, et al. Test research on advanced cobalt removal from the solution produced in zinc hydrometallurgy [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(5): 49-53.
- [16] 周洁英,陈冬英,伍莺. TP207 树脂吸附 La<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 及 La<sup>3+</sup>/Ca<sup>2+</sup> 分离系数测定研究[J].中国稀土学报,2019,37(2):210-216.  
ZHOU Jieying, CHEN Dongying, WU Ying. Adsorption of La<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and determination of separation coefficient of La<sup>3+</sup>/Ca<sup>2+</sup> by TP207 resin [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, 37(2): 210-216.
- [17] 张伟,朱浩,刘书峰,等. HEHEHP 从离子吸附型稀土精矿中回收钪[J].中南大学学报:英文版,2021,28(3):679-689.  
ZHANG Wei, ZHU Hao, LIU Shufeng, et al. Scandium recovery from ion-adsorption rare earth concentrate with HEHEHP as extractant [J]. Journal of Central South University, 2021, 28 (3): 679-689.
- [18] ZHANG W J, TONG X, DU Y P, et al. Research progress on extraction and separation of rare earth by solvent method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46 (12): 1645-1656.
- [19] 郭浩然. P507 萃淋树脂对稀土及非稀土杂质离子吸附-解吸行为研究[D].赣州:江西理工大学,2023.
- [20] 陈丽灵,谈定生,邓维,等.用 N235 从热镀锌酸洗废液中萃取分离锌铁[J].湿法冶金,2021,40(3):211-216.  
CHEN Lingli, TAN Dingsheng, DENG Wei, et al. Solvent extraction of zinc and iron from hot dipgalvanizing spent pickling liquid using N235 [J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(3): 211-216.

### Adsorption Behavior of CL-P507 Resin on La(Ⅲ) and Zn(Ⅱ)

LIU Shuaifeng, LIU Pei, LAI Pengfei, HUANG Long, GUO Haoran, FENG Weihang,  
NIE Huaping, ZHANG Xiaolin

(School of Metallurgical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,  
Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** The challenge of achieving profound separation between rare earth elements (REEs) and non-rare earth impurities during the purification process via extractive resin adsorption has consistently posed a formidable obstacle. The static method was employed to analyze the adsorption behavior of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions onto CL-P507 resin. The influences of adsorption duration, solution pH, and temperature on the adsorption efficiency of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  by the resin were investigated. The adsorption kinetics and thermodynamics of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  were analyzed. Additionally, the separation and migration mechanisms of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  during the adsorption process was discussed. The results indicate that  $\text{H}^+$  participates in the reaction involving the phosphoric acid functional group of CL-P507 resin. At a feed liquid pH of 4.0, the adsorption equilibrium values for  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  are achieved at 0.0989 mmol/g and 0.1534 mmol/g, respectively within 8 min and 15 min. The adsorption of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  onto CL-P507 resin is an endothermic process adhering to the Langmuir isothermal model and quasi-second-order kinetics, with chemical reactions governing the process. The findings offer theoretical insights into the efficient separation of rare earths from non-rare earth impurities.

**Key words:** CL-P507 resin; adsorption; rare earth; La(Ⅲ); Zn(Ⅱ)