用 GO-Fe_3O_4 系 Pickering 乳状液膜法萃取 Ho^{3+} 试验研究

蒋旭娇,李　勇

(东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳　110819)

摘要:在以化学共沉淀法制备氧化石墨烯-四氧化三铁复合材料(GO-Fe_3O_4)基础上,采用物理吸附法,利用 D2EHPA 对 GO-Fe_3O_4 进行疏水改性,制备 D2EHPA@GO-Fe_3O_4 复合材料(GOFP),再以磺化煤油为油相、1 mol/L 盐酸为内水相、P507(萃取剂)为流动载体、GOFP 为固体乳化剂,成功构筑了 W/O 型 GO-Fe_3O_4 系 Pickering 乳状液,并用于萃取重稀土离子 Ho^{3+}。系统考察了萃取时间、流动载体添加量、乳水比、料液 pH 及 Ho^{3+} 初始浓度对 Ho^{3+} 萃取率的影响。结果表明:在萃取时间 3min、料液 pH≥4.6、Ho^{3+} 初始浓度 0.002 mol/L、流动载体 P507(萃取剂)添加量 0.5 mL、乳水比为 0.3 最佳条件下,Ho^{3+} 萃取率达 88%。GO-Fe_3O_4 系 Pickering 乳状液膜法具有一定应用前景。

关键词:GO-Fe_3O_4 固体乳化剂;Pickering 乳状液;Ho^{3+} 离子;萃取;动力学;乳状液膜

中图分类号:TF845.3;TQ584　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0223-07

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.012

钬(Ho)是一种重稀土元素,虽在稀土元素里相对"小众",但因具有独特的磁性和光学特性,在现代高科技产业中占据关键地位[1]。其应用领域广泛,涵盖助力绿色能源发展的风力发电机与电动汽车制造、应用于精准医疗的激光技术,以及保障核能安全运行的控制系统等多个方面[2-4]。钬主要分布于中国南方的离子吸附态稀土矿中,该矿床具有品位低、难以开采等特点[5]。采用浸出法提取钬时,钬以离子形式进入溶液,但含量较低,还须进一步富集。目前,从溶液中富集钬的方法主要有溶剂萃取法和离子交换法等。其中,离子交换法因存在工艺流程长、操作繁琐等问题,制约了其工业化推广应用;相较而言,溶剂萃取法因具有萃取容量大、分离效率高等优点,应用更为广泛。但溶剂萃取法对料液中钬初始浓度有一定要求,在处理低浓度钬溶液时,不仅会消耗大量有机试剂,还会产生大量含盐废水与低放射性废渣,对环境构成潜在威胁,进而导致处理成本增加。因此,亟需开发一种适用于低浓度钬离子体系、高效且环境友好的萃取新技术。

乳状液膜萃取技术将萃取和反萃取集于一体,具有较高的分离效率,近年来备受关注。但该技术采用的是油包水(W/O)型乳状液为萃取剂体系,其中所含的表面活性剂使得乳状液膜稳定性极强,会导致萃取后破乳非常困难。这一破乳难题已成为制约该技术大规模工业化应用的主要瓶颈。因此开发一种既能提高乳状液膜稳定性,又便于破乳的新型乳化剂,是实现该技术工业化的关键所在。

由固体乳化剂构成的 Pickering 乳状液膜法,作为新一代液膜萃取技术,具有一定应用潜力。目前,有关该技术的研究已有一些成果,如采用纳米 SiO_2、FeO 粉等构成的 Pickering 乳状液膜萃取生物质、药物、稀贵金属等[6-9]。但这些纳米粉体在油相中有较强的流动性和粉体颗粒性,导致乳状液膜稳定性较差,因此提高 Pickering 乳状液膜稳定性仍是当前的研究重点。

收稿日期:2025-08-18;**修订日期**:2025-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(52074082)。

第一作者简介:蒋旭娇(2001—),女,硕士研究生,主要研究方向为稀土萃取分离。

通信作者简介:李勇(1969—),男,博士,副教授,主要研究方向为萃取分离技术、环境材料及固废处置。E-mail:liyong@smm.neu.edu.cn。

基于 Pickering 乳状液膜萃取-反萃取体系具有环境友好的优点，试验利用氧化石墨烯(GO)的片状结构及其表面的羧基与 Fe_3O_4 结合的特性，制备了具有片状颗粒骨架结构的氧化石墨烯-四氧化三铁复合材料(GO-Fe_3O_4)，并用 D2EHPA 对其进行疏水改性，进一步制备了 D2EHPA@GO-Fe_3O_4 复合材料(GOFP)，之后再以磺化煤油为油相、1 mol/L 盐酸为内水相、P507(萃取剂)为流动载体、GOFP 为固体乳化剂，构筑 W/O 型 GO-Fe_3O_4 系 Pickering 乳状液。研究了用该乳状液为萃取体系萃取 Ho^{3+} 溶液，并确定了最佳萃取工艺参数，探讨了萃取动力学，以期为乳状液膜萃取技术富集重稀土元素的工业化应用提供技术参考。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂

原料：以六水合氯化钬为溶质，经去离子水溶解配制一定浓度的含 Ho^{3+} 模拟料液。

主要试剂：氧化石墨烯(GO)、三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、氨水、5-磺基水杨酸($C_6H_8O_6S \cdot 2H_2O$)、抗坏血酸($C_6H_8O_6$)、二-(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA，$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2O]_2PO(OH)$)、流动载体 P507 (HEH/EHP，$C_{16}H_{35}O_3P$)、磺化煤油、盐酸(HCl)、六次甲基四胺($(CH_2)_6N_4$)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na，$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$)、无水乙醇($CH_3CH_2OH$)、二甲酚橙、六水合氯化钬($HoCl_3 \cdot 6H_2O$)，均为分析纯。

1.2 试验原理

在高速搅拌条件下，将膜溶剂(煤油)、GOFP 固体乳化剂、流动载体 P507(以二聚体 H_2A_2 形式存在)加入到煤油中，再与反萃取内水相(盐酸)进行混合，形成稳定的 W/O 型乳状液体系。该乳状液以有机溶剂为连续相，其内部分散着被油膜包裹的微小内水相液滴。将乳状液与外水相 Ho^{3+} 模拟液混合搅拌。溶解于油膜相中的流动载体 H_2A_2 在外水相-膜相界面处与 Ho^{3+} 发生络合反应，生成可溶于有机相的络合物 $Ho(H_2A_2)_3$。该络合物在浓度梯度驱动下扩散至膜相与内水相的界面区域，并与内水相中的 H^+ 发生反萃反应，使 Ho^{3+} 释放至内水相中，同时载体 H_2A_2 再生并重新进入膜相参与后续迁移过程。借助载体 H_2A_2 在两侧界面间连续的络合-解络循环，实现了稀土离子从外水相向内水相的高效与选择性富集。试验原理如图 1 所示。

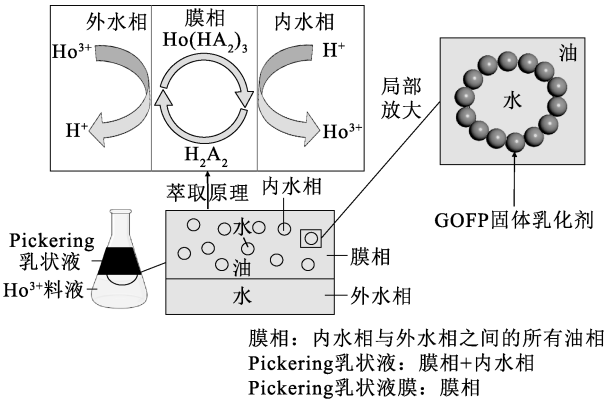


图 1 试验原理

Fig. 1 Experimental principle

1.3 试验步骤

1.3.1 固体乳化剂的制备

根据文献[10]，采用化学共沉淀法制备 GO-Fe_3O_4。取 0.2 g 磨为粉状的 GO-Fe_3O_4 加入一定量 D2EHPA，在无水乙醇中混匀，超声振荡，于烘干箱中烘干，对材料进行疏水改性，倒去上清液，烘干，得 D2EHPA@GO-Fe_3O_4 固体乳化剂(简称 GOFP)。

1.3.2 Pickering 乳状液的制备

称取上述制备的 GOFP 置于磺化煤油中，超声 10 min 至分散均匀，然后将其与 1 mol/L 盐酸混合，在乳化机中，于 4 000 r/min 搅拌速度下乳化 5 min，得 W/O 型 Pickering 乳状液。

1.3.3 Ho^{3+} 的液膜萃取

向煤油中加入一定比例 P507，依据 1.3.2 步骤制备 Pickering 乳状液，并将其与一定浓度的 Ho^{3+} 溶液在锥形瓶中混合，随后置于摇床上，以 105 r/min 转速进行振荡萃取。萃取结束后，将锥形瓶内混合物(Pickering 乳状液与 Ho^{3+} 溶液)转移至梨形分液漏斗中，静置至两相完全分离。准确记录分层后 Pickering 乳状液与 Ho^{3+} 溶液体积。分别取 2 mL Ho^{3+} 溶液样品，依据《稀土金属及其化合物化学分析方法 稀土总量的测定》(GB/T 14635—2020)，采用 EDTA 络合滴定法测定其中 Ho^{3+} 残留浓度，并计算萃取率。计算公式如下：

$$E = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%$$

式中：E—Ho^{3+} 萃取率，%；c_0—萃取前溶液中 Ho^{3+} 初始浓度，mol/L；c_t—萃取 t 时间时溶液中 Ho^{3+} 浓度，mol/L。

2　试验结果与讨论

2.1　固体乳化剂的表征

GOFP 固体乳化剂的 XRD、SEM、Raman 表征结果分别如图 2～4 所示。GOFP 改性前、后的 FT-IR 图谱及接触角测试结果如图 5～6 所示。

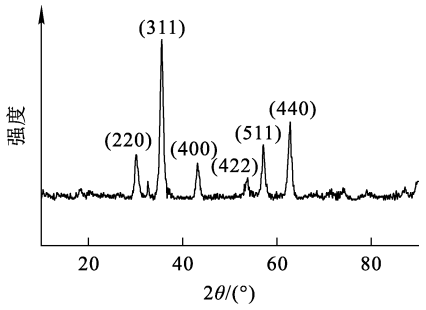
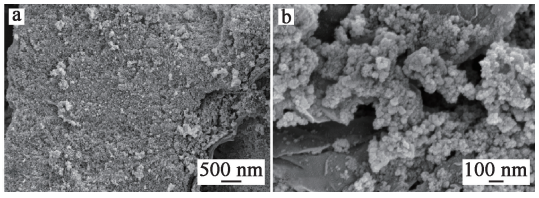


图 2　GOFP 的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD pattern of GOFP



a—放大 10 万倍；b—放大 20 万倍

图 3　GOFP 的 SEM 分析结果

Fig. 3　SEM analysis results of GOFP

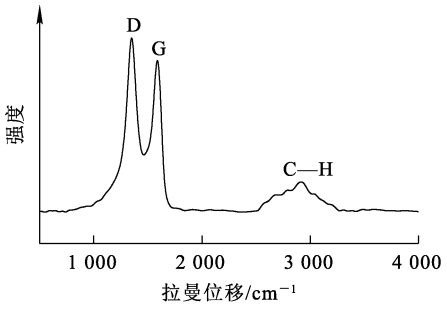


图 4　GOFP 的拉曼图谱

Fig. 4　Raman spectrum of GOFP

由图 2 看出：在 30.02°、35.40°、43°、53.36°、56.9°及 62.5° 处出现了特征峰，这与 Fe_3O_4 标准卡片 PDF＃19-0629 特征衍射峰位置基本吻合，对应晶面分别为(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面，符合反式尖晶石结构 Fe_3O_4，说明所制备 GOFP 含有磁性 Fe_3O_4。

由图 3 看出：GOFP 呈石墨烯典型层状、褶皱或块状结构的二维形貌，具有较大比表面积，可对 Fe_3O_4 纳米粒子进行有效负载。

由图 4 观测到 GOFP 含有 GO 的主要特征峰 D 峰(1 350 cm^{-1})、G 峰(1 580～1 600 cm^{-1})及 C—H 伸缩振动峰，表明 GO 已成功复合到材料中。

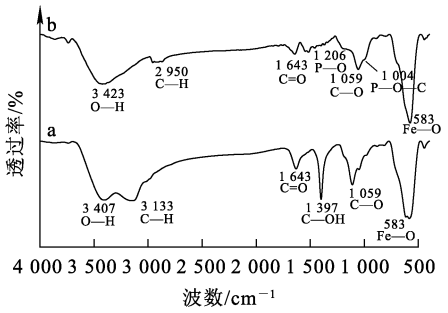


图 5　GOFP 固体乳化剂改性前(a)、后(b)的红外光谱

Fig. 5　Infrared spectra of GOFP before (a) and after (b) modification

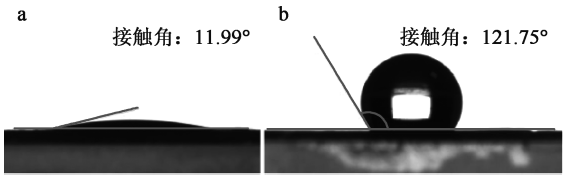


图 6　GOFP 改性前(a)、后(b)的接触角测试结果

Fig. 6　Contact angle test diagram of GOFP before (a) and after (b) modification

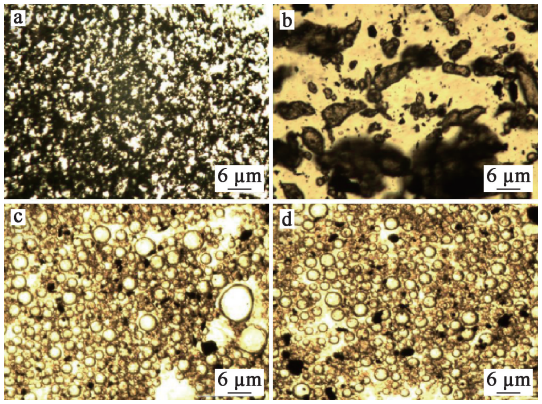
由图 5 看出：GOFP 改性后，在 583 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰，与 Fe_3O_4 的 Fe—O 键伸缩振动相对应；在 1 643 cm^{-1} 处出现强烈的C═O伸缩振动峰，这源自 GO 表面的羧基官能团；在1 059 和 3 423 cm^{-1} 处分别出现了 C—O 键和 O—H 键的伸缩振动特征峰；对于 D2EHPA 而言，其特征峰体现在 1 206 cm^{-1} 处的 P═O 键伸缩振动、1 004 cm^{-1} 处的 P—O—C 键振动及 2 950 cm^{-1} 处的长链烷基 C—H 伸缩振动。与改性前相比，改性后 GOFP 保留了 Fe_3O_4 和 GO 的本征吸收

峰，此外还检测到 D2EHPA 的特征吸收峰，说明 D2EHPA 已成功复合到 GOFP 中。

由图 6 看出，改性前的 GOFP 接触角为 11.99°，用 D2EHPA 疏水改性后的接触角为 121.75°。根据三相接触角理论推断，用 D2EHPA 疏水改性后的固体乳化剂能够制备“油包水”型 Pickering 乳液[11]。

2.2 Pickering 乳状液的构筑

乳状液的构筑条件会对其性能产生影响，其中乳化时间是制备稳定 Pickering 乳状液的关键参数。为考察乳化时间对 Pickering 乳状液稳定性的影响，用未改性 GOFP 进行乳化，结果表明，所得乳状液无法构筑成功，如图 7(a)所示；由于内水相成分也会影响乳状液效果，因此用去离子水为内水相，结果表明，乳状液极其不稳定，如图 7(b)所示；之后对改性后 GOFP 分别乳化 1 和5 min，用显微镜观察 Pickering 乳状液液滴形貌，结果如图 7(c)～(d)所示。可以看出：以 1 mol/L 盐酸为内水相，采用 D2EHPA 对 GOFP 进行疏水改性，所制备的 Pickering 乳状液液滴球形度良好，基本形成内水相与油相间的分割膜，仅有极少数 GOFP 呈团聚态游离在油相中；乳化 5 min 时液滴尺寸比乳化 1 min 更均匀，说明乳化时间越长，液滴尺寸越均匀。综合考虑，选择 5 min 作为最佳乳化时间。



a—未改性 GOFP 乳化失败组；
b—去离子水为内水相乳化效果；
c—改性后 GOFP 乳化 1 min 的 Pickering 乳状液液滴形貌(×400)；
d —改性后 GOFP 乳化 5 min 的 Pickering 乳状液液滴形貌(×400)

图 7 乳化时间对 Pickering 乳状液稳定性的影响

Fig. 7 Effect of emulsification time on stability of Pickering emulsions

2.3 萃取条件对 Ho^{3+} 萃取率的影响

2.3.1 萃取时间的影响

流动载体 P507 添加量 0.5 mL，摇床转速 105 r/min，乳水比 0.3，Ho^{3+} 溶液体积 10 mL、初始 pH＝5、初始浓度 0.002 mol/L。萃取时间(t)对 Ho^{3+} 萃取率的影响如图 8 所示。

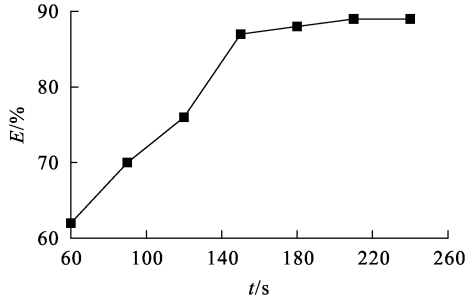


图 8 萃取时间对 Ho^{3+} 萃取率的影响

Fig. 8 Effect of extraction time on extraction rate of Ho^{3+}

由图 8 看出：Ho^{3+} 萃取率随萃取时间延长逐渐升高，萃取 150 s 时为 87%，之后趋于平稳，萃取 210 s 时达最大，为 89%。这与乳状液膜的萃取-反萃协同机制有关：反应初期，外水相 Ho^{3+} 浓度较高，其与膜相中载体 P507 迅速发生络合，生成的络合物 $Ho(HA_2)_3$ 向内水相扩散；在酸性内水相中，$Ho(HA_2)_3$ 发生解络反应，释放出 Ho^{3+} 并使 P507 载体再生。反应前期，络合反应为主导，中间体 $Ho(HA_2)_3$ 不断生成并积累；随反应进行，其在内水相中的解络作用逐渐增强，共同促使萃取率持续上升；最终，随外水相 Ho^{3+} 浓度显著降低及传质动力减弱，萃取反应趋于平衡，萃取率不再发生明显变化。综合考虑萃取效率与经济性，选定 180 s 为最佳萃取时间。

2.3.2 流动载体添加量的影响

萃取时间 3 min，摇床转速 105 r/min，乳水比 0.3，Ho^{3+} 溶液体积 10 mL、初始 pH＝5、初始浓度 0.002 mol/L。流动载体 P507 添加量对 Ho^{3+} 萃取率的影响如图 9 所示。可以看出：用乳状液作为萃取剂时，Ho^{3+} 萃取率总体上随 P507 用量增加而逐步升高；P507 用量增至 0.5 mL 后趋于平稳。这主要与载体 P507 在液膜中的传质作用有关：随 P507 用量增加，供络合的位点增多，能促进外水相中更多的 Ho^{3+} 与其结合形成络合物中间体，并加速其向内水相的扩散与解络过程，使萃取率逐步提高；但当 P507 用量增至一

定程度后，由于外水相中 Ho^{3+} 浓度基本保持不变，传质推动力趋于饱和，使萃取率升高幅度变小。综合考虑萃取效果与试剂成本，选定最佳流动载体 P507 添加量为 0.5 mL。

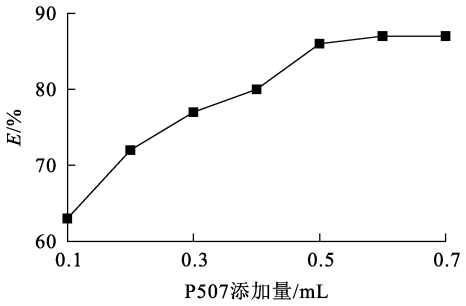


图 9　P507 添加量对 Ho^{3+} 萃取率的影响

Fig. 9　Effect of P507 addition amount on extraction rate of Ho^{3+}

2.3.3　乳水比的影响

乳水比是调控 Pickering 乳状液膜萃取效率的关键参数。流动载体 P507 添加量 0.5 mL，摇床转速 105 r/min，萃取时间 3 min，Ho^{3+} 溶液体积 10 mL、初始 pH＝5、初始浓度 0.002 mol/L。乳水比（R_{ew}）对 Ho^{3+} 萃取率的影响如图 10 所示。

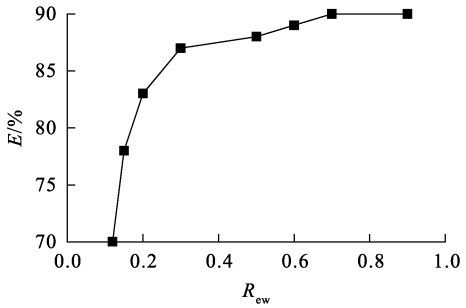


图 10　乳水比对 Ho^{3+} 萃取率影响

Fig. 10　Effect of emulsion-water ratio on extraction rate of Ho^{3+}

由图 10 看出，Ho^{3+} 萃取率随 R_{ew} 增大呈先快速升高后趋于平缓趋势：R_{ew} 超过 0.1 后，Ho^{3+} 萃取率显著提升，这主要是由于乳状液用量增加增大了其与水相间的有效接触界面，从而强化了 Ho^{3+} 的传质与萃取过程；R_{ew} 从 0.3 增至 0.7 时，Ho^{3+} 萃取率仅提高 3 个百分点左右。综合考虑萃取效率与试剂成本，选定 R_{ew}＝0.3 为最佳乳水比。

2.3.4　Ho^{3+} 溶液初始 pH 的影响

流动载体 P507 添加量 0.5 mL，萃取时间 3 min，摇床转速 105 r/min，乳水比 0.3，Ho^{3+} 溶液体积 10 mL、初始浓度 0.002 mol/L。Ho^{3+} 溶液初始 pH 对 Ho^{3+} 萃取率的影响如图 11 所示。

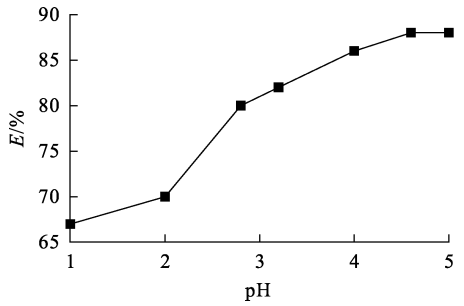


图 11　pH 对 Ho^{3+} 萃取率的影响

Fig. 11　Effect of pH on extraction rate of Ho^{3+}

由图 11 看出：Ho^{3+} 溶液初始 pH＝1 时，Ho^{3+} 萃取率较低；随 pH 升高，萃取率逐渐增大，之后趋于平稳，并在 pH＝4.6 时达最大值，为 88%。该变化趋势与 P507 的萃取机制有关：在较低 pH 条件下，水相中较高的 H^+ 浓度会抑制 P507 中 H^+ 的解离，从而阻碍其与 Ho^{3+} 的络合反应；随 pH 升高，H^+ 的竞争作用减弱，有利于 Ho^{3+} 与 P507 发生络合并进入膜相，使 Ho^{3+} 萃取率逐渐提高。综合考虑，选定 Ho^{3+} 溶液（外水相）初始 pH 以不低于 4.6 为宜。

2.3.5　Ho^{3+} 初始浓度的影响

鉴于稀土分离提纯后所得料液浓度普遍较低，因此研究 Pickering 乳状液膜法在低浓度条件下的萃取性能具有重要实际意义。P507 添加量0.5 mL，萃取时间 3 min，摇床转速 105 r/min，乳水比 0.3，Ho^{3+} 溶液体积 10 mL、初始 pH≥4.6。Ho^{3+} 初始浓度（c_0）对 Ho^{3+} 萃取率的影响如图 12 所示。

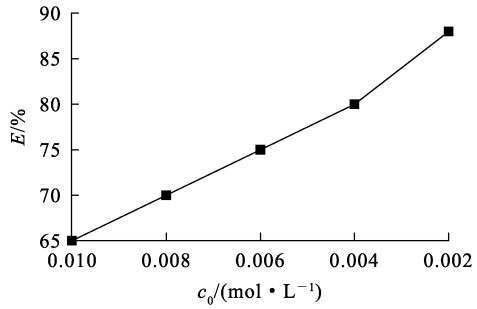


图 12　Ho^{3+} 初始浓度对 Ho^{3+} 萃取率的影响

Fig. 12　Effect of Ho^{3+} concentration on extraction rate of Ho^{3+}

由图 12 看出：随溶液中 Ho^{3+} 浓度降低，Ho^{3+} 萃取率逐渐升高。当 Ho^{3+} 初始浓度降至 0.002 mol/L时，Ho^{3+} 萃取率升至 88%。表明 Pickering 乳状液膜法对低浓度 Ho^{3+} 溶液具有良好的萃取性能。该现象与乳状液膜的结构特性密切相关：Pickering 乳状液具有较高的比表面积和稳定的界面结构，有利于传质过程；在低 Ho^{3+} 浓度条件下，膜相表面活性位点与 Ho^{3+} 之间的作用更为充分，同时减少了离子间的竞争效应，从而表现出更优的萃取性能。

2.3.6 Ho^{3+} 与主要非稀土杂质的分离效果

在 P507 添加量 0.5 mL、摇床转速 105 r/min、萃取时间 3 min、乳水比 0.3、Ho^{3+} 溶液体积10 mL、初始浓度 0.002 mol/L、初始 pH≥4.6 优化条件下，考察 Ho^{3+} 与相同样萃取条件下的主要非稀土杂质的分离效果，结果如图 13 所示。

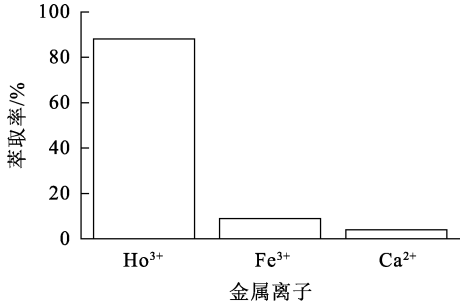


图 13 3 种金属离子的萃取率

Fig. 13 Extraction rates of three kinds of metal ions

由图 13 看出：在相同试验条件下，Ho^{3+} 萃取率显著高于非稀土杂质离子（Fe^{3+}、Ca^{2+}），表明该 Pickering 乳状液膜体系对 Ho^{3+} 具有良好的选择性分离效果。

2.4 动力学分析

由于乳状液膜法反应速率受传质扩散影响，故采用准一级传质动力学模型[12-13]对 Pickering 乳状液膜法萃取 Ho^{3+} 过程进行拟合分析，验证其是否符合准一级传质动力学。拟合曲线如图 14 所示，相关模型参数见表 1。

准一级传质动力学模型参考方程：

$$\ln\frac{c_t}{c_0}=-k\frac{6V_{em}}{VD_d}t$$

式中：c_0—Ho^{3+} 初始浓度，mol/L；c_t—萃取 t 时间时溶液中 Ho^{3+} 浓度，mol/L；t—萃取时间，min；k—传质速率，m/min；V_{em}—乳状液体积，m^3；D_d—液滴平均直径，m；V—内水相溶液体积，m^3。

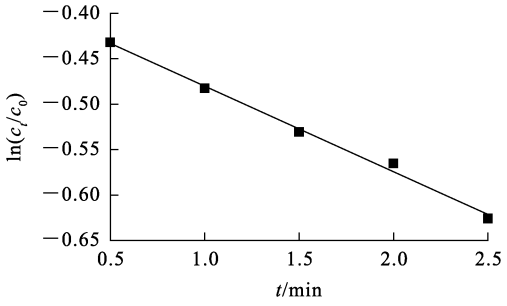


图 14 准一级传质动力学拟合曲线

Fig. 14 Pseudo-first-order mass transfer kinetics fitting curve

表 1 准一级传质动力学方程拟合参数

Table 1 Fitting parameters of pseudo-first-order mass transfer kinetics equation

D_d/ 10^{-6} m	V_{em}/ 10^{-6} m^3	V/ 10^{-6} m^3	k/ (10^{-8} m·min^{-1})	R^2
4	8	3	2.356	0.994 62

由图 14 及表 1 看出：反应速率和时间呈线性关系，说明符合准一级传质动力学模型；相关系数 R^2 大于 0.99，表明该模型适用于描述该萃取过程的动力学行为，萃取速率受溶质扩散步骤控制。Pickering 乳状液膜对 Ho^{3+} 的萃取动力学行为可用以下准一级传质动力学方程表示：

$$\ln\frac{c_t}{c_0}=-0.094\ 24t$$

3 结论

采用油包水（W/O）型磁性 Pickering 乳状液膜体系萃取重稀土离子 Ho^{3+} 是可行的。首先采用化学共沉淀法制备氧化石墨烯-四氧化三铁复合材料（GO-Fe_3O_4），再通过物理吸附法用 D2EHP 对 GO-Fe_3O_4 进行疏水改性，可制备出接触角大于 90°的 D2EHPA @ GO-Fe_3O_4 复合材料（GOFP）。以 GOFP为固体乳化剂、磺化煤油为膜溶剂、P507 为流动载体、1 mol/L 盐酸溶液为内水相可成功构筑一种 W/O 型 Pickering 乳状液膜体系。该乳状液膜结构稳定，最佳条件下，Ho^{3+} 萃取率达 88%，萃取效果较好。该体系对低浓度离子型重稀土的萃取具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] LIU S L，FAN H R，LIU X，et al. Global rare earth ele-

ments projects: new developments and supply chains[J]. Ore Geology Reviews, 2023, 157. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2023.105428.

[2] IERARDI A M, FONTANA F, PETRILLO M, et al. Percutaneous transhepatic endoscopic holmium laser lithotripsy for intrahepatic and choledochal biliary stones[J]. International Journal of Surgery, 2013, 11(Sup.1). DOI: 10.1016/S1743-9191(13)60011-4.

[3] DI J, GUO S, CHEN L, et al. Improved corrosion resistance and thermal stability of sintered Nd-Fe-B magnets with holmium substitution[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(8). DOI: 10.1016/S1743-9191(13)60011-4.

[4] ALTHOMALI R H, ASIF S U. Tailoring the structural, magnetic and dielectric properties in holmium doped Ca-Ba hexaferrite nanoparticles by regulating the Ca-Ba (1 : 1) concentration for magnetic and electric applications[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 168. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.112956.

[5] SHAO S Y, WANG J J, ZHOU H, et al. A review of the research progress in the enrichment of rare earth resources by biosorbents[J]. Minerals Engineering, 2025, 224. DOI: 10.1016/j.mineng.2025.109215.

[6] LIU L, TANG L, YAN X B, et al. Potential application of novel amphiphilic Janus SiO_2 nanoparticles for stable Pickering emulsion and enhance oil recovery[J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 64. DOI: 10.1016/j.surfin.2025.106467.

[7] CAO H Q, DING X Q, AO S, et al. Bio-based foams with low density and thermal conductivity through ethyl cellulose and SiO_2 stabilized Pickering emulsion templating[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, 306. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2025.141502.

[8] AZHAR U, ARIF M, BASHIR M S, et al. Functionalized Fe_3O_4-based methyl methacrylate Pickering PolyHIPE composites costabilized by fluorinated block copolymer for oil/water separation[J]. Chemosphere, 2022, 309. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136526.

[9] YANG H R, ZHANG H X, PENG J X, et al. Smart magnetic ionic liquid-based Pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe_3O_4 nanoparticles: highly efficient extraction systems for water purification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 485. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.09.023.

[10] JI J M, XIE W L. Detoxification of Aflatoxin B1 by magnetic graphene composite adsorbents from contaminated oils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120915.

[11] PANG B, LIU H, ZHANG K. Recent progress on Pickering emulsions stabilized by polysaccharides-based micro/nanoparticles[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 296. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102522.

[12] 雷红霞，李勇. 新型乳状液膜萃取 RE(Ⅲ)动力学条件研究[J]. 湿法冶金，2024，43(4)：431-436.
LEI Hongxia, LI Yong. Kinetic conditions of extraction of RE(Ⅲ) with a new emulsion liquid membrane[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(4): 431-436.

[13] 雷红霞，李勇. 用于萃取分离 RE(Ⅲ)新型乳状液膜的构筑[J]. 湿法冶金，2024，43(2)：183-188.
LEI Hongxia, LI Yong. Construction of a new emulsion film for the extraction and separation of RE(Ⅲ)[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(2): 183-188.

Extraction of Ho^{3+} Using GO-Fe_3O_4 Based Pickering Emulsion Liquid Membranes

JIANG Xujiao, LI Yong

(*College of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang* 110819, *China*)

Abstract: Based on the preparation of graphene oxide-ferroferric oxide composite (GO-Fe_3O_4) by chemical co-precipitation, hydrophobic modification of GO-Fe_3O_4 was carried out via physical adsorption using D2EHPA to obtain the D2EHPA@GO-Fe_3O_4 composite material (GOFP). Subsequently, a W/O-type GO-Fe_3O_4-based Pickering emulsion was successfully constructed using sulfonated kerosene as the oil phase, 1 mol/L hydrochloric acid as the internal aqueous phase, P507 (extractant) as the mobile carrier and GOFP as the solid emulsifier, which was used to extract heavy rare earth ion Ho^{3+}. The effects of extraction time, mobile carrier dosage, emulsion-to-aqueous phase ratio, feed solution pH, and initial Ho^{3+} concentration on the extraction rate of Ho^{3+} were systematically investigated. The results indicate that under optimal conditions of extraction time of 3 min, feed solution pH $\geqslant$ 4.6, initial Ho^{3+} concentration of 0.002 mol/L, P507 (extractant) dosage of 0.5 mL, and emulsion-to-aqueous phase ratio of 0.3, the extraction rate of Ho^{3+} reaches 88%. The GO-Fe_3O_4-based Pickering emulsion liquid membrane method demonstrates promising application potential.

Key words: GO-Fe_3O_4 solid emulsifier; Pickering emulsions; Ho^{3+} ions; extraction; kinetics; emulsion liquid membranes