

Span 80-P507 体系萃取稀土防止乳化试验研究

张秋露, 刘杰, 王志荣, 薛志潇, 李倩婷, 高丽, 张家起

(青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520)

摘要: 溶剂萃取法是稀土分离提纯的主要方法之一,但在工业生产过程中常因工艺条件控制不当而发生乳化现象。为了解决这一难题,研究了以表面活性剂 Span 80 为调控剂、P507 为萃取剂、煤油为稀释剂萃取稀土,考察了水相 pH、搅拌速度和水油相比对 Er^{3+} 萃取率和萃余液中油质量浓度的影响,并采用响应面法对工艺参数进行了优化。优化结果表明:在水相 $\text{pH}=3.5$ 、搅拌速度 130 r/min、水油相比 4:1 优化条件下萃取 5 min, Er^{3+} 萃取率可达 95.42%,萃余液中油质量浓度仅为 1.68 mg/L,预测值与试验结果吻合度较高;加入 Span 80 能有效防止乳化现象发生,调控作用明显。

关键词: P507; Span 80; 稀土; 溶剂萃取; 乳化; 响应面法

中图分类号: TF804.2; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)03-0388-10

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.03.013

稀土元素因具有独特的理化性质而成为高新技术发展不可或缺的战略资源之一^[1-2]。溶剂萃取法是稀土元素分离富集的主流方法,但该方法在实际应用过程中,常因工艺条件控制不当而发生乳化现象,甚至产生第三相^[3-4]。发生乳化会对正常的萃取过程产生影响,并导致萃取剂过度损耗和稀土元素损失,造成资源浪费,同时还会产生大量含油废水,污染环境^[5]。因此,开发高效的抗乳剂方法具有重要意义^[6]。

Span 80(失水山梨糖醇油酸酯)是一种常用的非离子型表面活性剂,具有极高的界面活性和界面吸附能力,常用于萃取过程中以提高有机相稳定性^[7]。相关研究表明,Span 80 的浓度变化对乳液性能影响显著。如 Span 80 浓度由 1% 增至 3% 时,乳液液滴直径会变小,使得乳液破损率由 20% 降至 10%,从而显著提升液膜稳定性^[8]。在液膜配方中引入混合表面活性剂(如 Span 80 和 Tween 80 联合使用)时,不仅能有效提高苯酚萃取率,还可防止液膜发生乳化和溶胀,进一步增强液膜的稳定性和实用性^[9]。在较低环境温度下,通过增大 Span 80 浓度,能显著提升液膜强

度,从而提高乳液体系稳定性^[10]。可见,Span 80 表面活性剂在增强界面稳定性和减少萃取剂损失方面具有一定优势。本课题组在前期研究中发现,在 P507 萃取有机相中加入 Span 80 后有助于增强油滴的界面稳定性,进而防止乳化和有机相损失^[11-13]。

试验研究了以 Span 80 为调控剂、P507 为萃取剂、煤油为稀释剂萃取稀土,考察了水相 pH、搅拌速度和水油相比变化对 Er^{3+} 萃取率和萃余液中油质量浓度的影响,并通过响应面法优化了工艺参数,以获得最大的 Er^{3+} 萃取率和最小油质量浓度,从而为溶剂萃取法萃取稀土提供一种有效防止乳化现象发生的可选择方案。

1 试验部分

1.1 试剂与材料

P507(>95%),化学纯,购于上海莱雅仕化工有限公司;Span 80($\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$),化学纯,购于国药集团化学试剂有限公司;磺化煤油,作为稀释剂,购自科瑞达化工公司;氧化钪(Er_2O_3),分析纯,购于赣州顺源稀土材料有限公司。浓盐酸

收稿日期:2024-12-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174336);山东省自然科学基金资助项目(ZR2021MB051)。

第一作者简介:张秋露(2001—),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染废水处理与资源化。

通信作者简介:刘杰(1980—),女,博士研究生,教授,主要研究方向为重金属污染废水处理与资源化。E-mail:liujie-qut@qut.edu.cn。

(HCl)、无水氯化铝和氯化镁,均购于国药集团化学试剂有限公司。水为实验室生产的纯水。

1.2 料液、萃取有机相的配制

料液的配制:取一定量氧化钪粉末,用浓盐酸溶解后在电炉上加热煮沸排酸,形成糊状后用去离子水定容并调 pH=3;加入纯水配制成质量浓度为 500 mg/L 的稀土料液,备用。

萃取有机相的配制:在盛有一定量煤油的烧杯中加入一定量 P507,混匀稀释至一定浓度;再取一定量 10 mol/L NaOH 溶液滴加到配制好的 P507+煤油溶液中,缓慢搅拌进行皂化,皂化度 10%;最后取一定量配制好的 Span 80+煤油溶液,滴加至皂化后的 P507+煤油溶液中,搅拌均匀后得到 P507+Span 80+煤油溶液,作为萃取有机相。

1.3 试验原理与方法

以 P507+煤油作为有机相萃取稀土过程中易发生乳化现象,导致有机相损失,甚至使萃取过程无法连续进行。因此,试验将表面活性剂 Span 80 作为调控剂,添加到 P507+煤油中,利用其强大的界面吸附能力增强界面稳定性,防止乳化现象发生。

在室温下,将 10 mL 有机相和 20 mL 水相(500 mg/L 稀土料液, pH=3)置于烧杯中,用搅拌器在搅拌速度为 140 r/min 条件下萃取 40 min;分别在萃取不同时间(0、5、10、15、20、25、30、40 min)时取 0.2 mL 萃余液,离心后测定其中 Er^{3+} 质量浓度,计算 Er^{3+} 萃取率;萃余液在转速为 4 500 r/min 的离心机中离心 6 min,取样测定油质量浓度。 Er^{3+} 萃取率 E 、萃余液中油质量浓度 ρ 计算公式如下:

$$E = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%$$

式中: E — Er^{3+} 萃取率,%; ρ_t —萃余液中 Er^{3+} 质量浓度,mg/L; ρ_0 —水相中 Er^{3+} 初始质量浓度,mg/L。

$$\rho = XA_{2930} + YA_{2960} + \frac{A_{3030} - A_{2930}}{F}Z$$

式中: c —油分浓度; A_{2930} 、 A_{2960} 、 A_{3030} —不同波长下的吸光度; X 、 Y 、 Z 、 F —校正系数。

1.4 分析仪器与设备

FE28 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司),HZK-JA1000 型电子天平(福州华志科学仪器有限公司),六联磁力搅拌器(群安仪器实验有限公司),Sorvall ST8R 型台式高速离心机(赛默飞世尔科技公司),KLBG-125 型红外分光测油仪(吉光科技有限责任公司),ICP-7200 型电感耦合等离子发射光谱仪(赛默飞世尔科技公司)。

2 试验结果与讨论

2.1 工艺参数对 Er^{3+} 萃取率和萃余液中油质量浓度的影响

2.1.1 水相 pH 对 Er^{3+} 萃取行为的影响

在萃取过程中,萃取剂 P507 与稀土离子发生阳离子交换反应,因此,水相 pH 对稀土离子萃取行为有重要影响^[14-15]。试验中,以皂化度 10% 的 16.5%P507+1%Span 80+82.5%煤油作为有机相,在水相中 Er^{3+} 质量浓度为 500 mg/L、相比($V_A : V_O$)为 4 : 1、搅拌速度为 140 r/min 条件下,考察水相 pH 对 Er^{3+} 萃取率和萃余液中油质量浓度的影响,试验结果如图 1 所示。

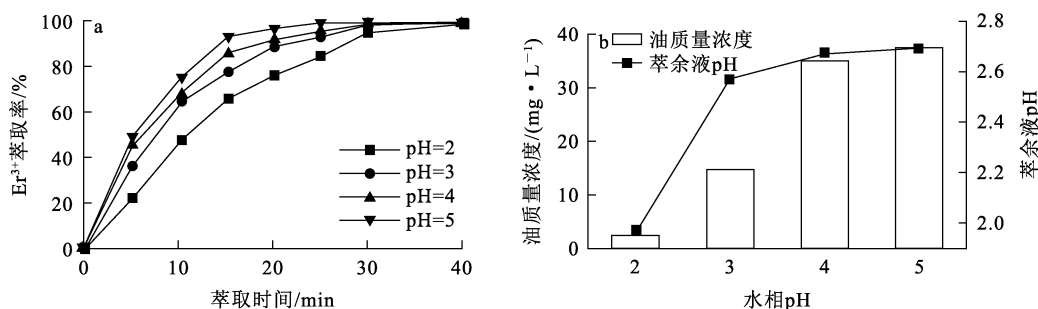


图 1 水相 pH 对 Er^{3+} 萃取率 (a) 和萃余液中油质量浓度 (b) 的影响

Fig. 1 Effects of aqueous pH on Er^{3+} extraction rate (a) and oil mass concentration (b) in raffinate

由图 1(a)可知:在不同水相 pH 条件下,随萃取时间延长,Er³⁺ 萃取率均呈先快速升高后趋于平稳趋势;萃取 15 min 内,Er³⁺ 萃取率升高幅度较大;萃取 30 min 后,Er³⁺ 萃取率均达 99% 左右,之后逐渐趋于平衡。这一研究结果与未加入 Span 80 时的 Er³⁺ 萃取率基本相同^[11]。相同萃取时间下,pH 越低,Er³⁺ 萃取率也越低。这是因为萃取剂中的钠离子或氢离子会与稀土离子发生阳离子交换反应,随萃取反应进行,萃取剂中氢离子浓度升高,pH 降低,此时 H⁺ 会与 Er³⁺ 形成竞争关系,不利于 Er³⁺ 萃取反应进行,导致萃取率下降。相关研究表明,随溶液 pH 升高,稀土离子与酸性萃取剂 P507 之间的配合配位能力呈逐渐增强趋势^[16],可见,溶液 pH 越高,越有利于稀土离子萃取率提升。

由图 1(b)可知:水相 pH 为 2 时,萃余液中油质量浓度为 1.87 mg/L;随水相 pH 升高,油质量浓度升高,直至水相 pH 升至 5 时,油质量浓度

升至 35.16 mg/L;油质量浓度与萃余液 pH 呈正相关关系;这是因为随水相 pH 升高,水油界面张力降低,稳定性下降,有机相失稳乳化,越来越多有机分子溶解到水相中,使得萃余液中油质量浓度升高^[15]。有机相中未添加 Span 80 且水相 pH 为 3 时,萃余液中油质量浓度为 27.7 mg/L^[11]。可见,添加 Span 80 可提高界面稳定性,有效防止乳化和萃取剂损耗。为保证后续试验获得较高的 Er³⁺ 萃取率和较低的油质量浓度,选择适宜的水相 pH 为 3。

2.1.2 搅拌速度对 Er³⁺ 萃取行为的影响

萃取过程中,搅拌速度对萃取传质速率具有重要影响^[17]。以皂化度 10% 的 16.5% P507 + 1% Span 80 + 82.5% 煤油作为有机相,在水相中 Er³⁺ 质量浓度 500 mg/L、pH 为 3、相比(V_A:V_O) 为 4:1 条件下,考察搅拌速度对 Er³⁺ 萃取率及萃余液中油质量浓度的影响,试验结果如图 2 所示。

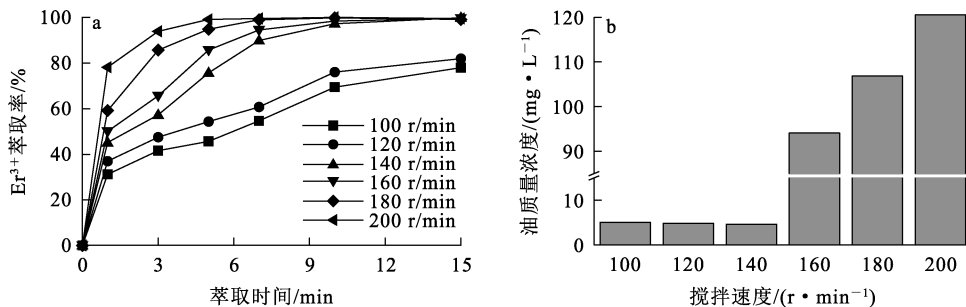


图 2 搅拌速度对 Er³⁺ 萃取率 (a) 和萃余液中油质量浓度 (b) 的影响

Fig. 2 Effects of stirring speed on Er³⁺ extraction rate (a) and oil mass concentration (b) in raffinate

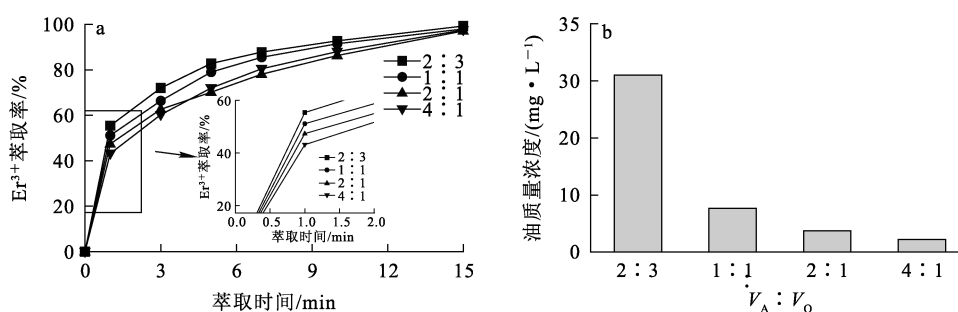
由图 2(a)可知:在不同的搅拌速度下,随萃取时间延长,Er³⁺ 萃取率均呈先快速升高后缓慢趋于平衡趋势;相同萃取时间下,随搅拌速度增大,萃取率逐渐升高;当搅拌速度大于 140 r/min 时,萃取 15 min 即可达到萃取平衡,Er³⁺ 萃取率达 99% 以上。这是因为搅拌速度越大,油滴分散越均匀,与水相接触面积越大,有利于 Er³⁺ 的萃取。

由图 2(b)可知:搅拌速度为 100~140 r/min 时,萃余液中油质量浓度介于 3.86~4.38 mg/L 之间;搅拌速度增至 160 r/min 时,油质量浓度迅速增至 93.92 mg/L;搅拌速度继续增大,有机相乳化加剧,分离困难,萃余液油质量浓度大幅增加。这是因为搅拌速度过大,有机相易形成细密

分散的液珠,加剧乳化。在搅拌速度为 140 r/min 条件下,有机相中未添加 Span 80 时,Er³⁺ 萃取率为 99.4%,萃余液中油质量浓度为 38.76 mg/L,可见,添加 Span 80 可在不影响最终 Er³⁺ 萃取率的前提下,有效防止乳化并减小萃取剂损耗。因此,后续试验选择搅拌速度为 140 r/min。

2.1.3 相比对 Er³⁺ 萃取行为的影响

水相与有机相的相比对稀土萃取过程具有重要影响。以皂化度 10% 的 16.5% P507 + 1% Span 80 + 82.5% 煤油为有机相,在水相中 Er³⁺ 质量浓度为 500 mg/L、pH 为 3、搅拌速度 140 r/min 条件下,考察相比(V_A:V_O) 对 Er³⁺ 萃取率及萃余液中油质量浓度的影响,试验结果如图 3 所示。

图 3 相对 Er³⁺ 萃取率(a)和萃余液中油质量浓度(b)的影响Fig. 3 Effects of phase ratio on Er³⁺ extraction rate (a) and oil mass concentration (b) in raffinate

由图 3(a)可知:不同的相比条件下,随萃取时间延长,Er³⁺萃取率均呈先快速升高后趋于平缓趋势;萃取 15 min 时,Er³⁺萃取率均可达 99 % 左右;相同萃取时间下,V_A:V_O≤2:1 时,Er³⁺萃取率随相比小面升高;而萃取 5 min 后,V_A:V_O=4:1 时的 Er³⁺萃取率高于 V_A:V_O=2:1 时的 Er³⁺萃取率。这是因为相比越小,参与反应的有机相体积增大,萃取过程中会有更多的萃取剂分子到达水油界面,并与水相中的 Er³⁺结合,这种变化增强了传质过程的推动力,从而使 Er³⁺萃取率升高;当 V_A:V_O=4:1 时,由于有机萃取剂形成的油膜层变得较薄,在磁力搅拌下,能够有效促进界面更新,而界面更新速度的加快可进一步促进萃取剂分子与水相中 Er³⁺离子的有效接触和结合,从而显著提高 Er³⁺萃取率。

由图 3(b)可知,随相比增大,萃余液中油质量浓度呈逐渐降低趋势;V_A:V_O=2:3 时,萃余液油质量浓度为 31.21 mg/L;V_A:V_O增至 4:1 时,萃余液油质量浓度降至 2.40 mg/L。V_A:V_O=4:1、有机相中未添加 Span 80 时,萃余液中油质量浓度为 16.89 mg/L,可见,添加 Span 80 可在保持较高 Er³⁺萃取率前提下,节约萃取剂,使萃余液中油质量浓度大幅降低。因此,后续试验中选择相比(V_A:V_O)为 4:1。

2.2 响应面法优化工艺参数

2.2.1 工艺参数的优化设计

响应面法(Response Surface Methodology, RSM)是一种结合了试验设计与数理统计的优化算法,其实质是通过合理的试验设计方法,探究设计变量、优化目标和约束之间的近似函数关系,即

响应面模型^[18-19]。运用响应面法不仅可以减少试验次数,还能够优化工艺参数,分析不同工艺参数对响应值的影响,这有助于对于理解工艺参数与优化目标之间的关系。试验借助 RSM 中的 Box-Behnken Design 法优化有关工艺参数以获得最大 Er³⁺萃取率和最小油质量浓度。分别以萃取 5 min 时水相中的 Er³⁺萃取率、萃取 15 min 后萃余液中油质量浓度作为响应值,进行响应面试验设计。结合单因素试验结果,选择关键影响工艺参数为水相 pH=3、搅拌速度 140 r/min、相比 V_A:V_O=4:1,并根据这 3 个过程变量,设计 3 因素 3 水平优化试验,因素水平见表 1。

表 1 响应面试验因素及水平

Table 1 Test factors and levels of response surface method

水平	因素		
	x ₁	x ₂	x ₃
	水相 pH	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	相比(V _A :V _O)
低(-1)	2.5	130	3.5:1
中(0)	3.0	140	4:1
高(+1)	3.5	150	4.5:1

采用 Box-Behnken Design 法,以萃取 5 min 时 Er³⁺萃取率与萃取 15 min 后萃余液中油质量分数作为响应值进行响应面优化。优化结果为:萃取剂 P507 浓度 0.6 mol/L、表面活性剂 Span 80 摩尔分数 6.18%(相对于 P507)、皂化度 10.07%^[20]。在此条件下,即以皂化度 10.07%的 19.8%P507+1.2%Span 80+79%煤油为有机相进行响应面优化试验,结果见表 2。

表 2 响应面优化试验结果

Table 2 Experimental results of response surface method

序号	x_1	x_2	x_3	$E/\%$	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	3.0	140	4 : 1	82.2	4.70
2	2.5	150	4 : 1	88.1	5.51
3	3.0	130	3.5 : 1	86.8	0.15
4	3.0	140	4 : 1	81.1	1.19
5	3.0	140	4 : 1	79.5	1.39
6	3.5	130	4 : 1	94.9	2.22
7	3.5	150	4 : 1	97.4	22.12
8	3.0	140	4 : 1	85.2	0.79
9	3.0	150	4.5 : 1	89.8	8.87
10	3.5	140	3.5 : 1	98.3	18.36
11	2.5	140	4.5 : 1	74.1	3.26
12	3.5	140	4.5 : 1	95.1	2.56
13	3.0	130	4.5 : 1	76.3	2.80
14	2.5	140	3.5 : 1	82.6	2.0
15	3.0	150	3.5 : 1	90.8	19.25
16	3.0	140	4 : 1	83.8	4.10
17	2.5	130	4 : 1	73.4	0.12

2.2.2 Er^{3+} 萃取率的响应面交互作用分析

采用 Design-Expert 13 软件对表 2 中 Er^{3+} 萃取率(E)试验结果进行方差分析得到的二次多项式回归方程如下:

$$E=82.35+8.44x_1-4.35x_2-2.92x_3-3.07x_1x_2+1.32x_1x_2+2.40x_2x_3+3.83x_1^2-2.26x_2^2-1.33x_3^2。$$

由此可得,各工艺参数对 Er^{3+} 萃取率的影响顺序为:水相 pH>搅拌速度>水油相比($V_A : V_O$)。

Er^{3+} 萃取率的预测值与实际值的对比结果如图 4 所示。可知,对角线附近的点簇显示过程变量的预测值与实际值之间具有高度的依赖性和相关性。

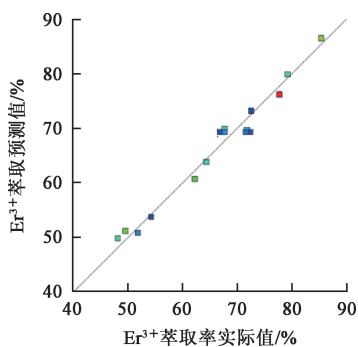


图 4 Er^{3+} 萃取率的预测值与实际值的对比

Fig. 4 Comparison between predicted and actual values of Er^{3+} extraction rate

通过对回归模型进行方差分析可检验模型的显著性和适应度。因此,试验采用 Design-Expert 13 软件对 E 的响应面回归模型进行方差分析及显著性检验,结果见表 3。

表 3 Er^{3+} 萃取率的响应面回归模型的方差分析及显著性检验结果

Table 3 Results of variance analysis and significance test for response surface regression model of Er^{3+}

extraction rate						
项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	956.73	9	106.3	30.22	< 0.000 1	**
x_1	570.19	1	570.19	162.1	< 0.000 1	**
x_2	151.28	1	151.28	43.01	0.000 3	**
x_3	68.34	1	68.34	19.43	0.003 1	**
x_1x_2	37.72	1	37.72	10.72	0.013 6	*
x_1x_3	6.95	1	6.95	1.97	0.202 7	
x_2x_3	22.97	1	22.97	6.53	0.037 8	*
x_1^2	61.85	1	61.85	17.58	0.004 1	**
x_2^2	21.49	1	21.49	6.11	0.042 7	*
x_3^2	7.5	1	7.5	2.13	0.187 7	
残差	24.62	7	3.52			
失拟项	4.57	3	1.52	0.304	0.822 3	
纯误差	20.05	4	5.01			
总和	981.35	16				

*. $P < 0.05$, 显著; **. $P < 0.01$, 极显著。

由表 3 可知: $P < 0.000 1$,说明模型具有极强的显著性;失拟项不显著($P = 0.822 3 > 0.05$),表明模型的拟合程度优良;由 P 值可知, x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_1^2 对 Er^{3+} 萃取率的影响均为极显著($P < 0.01$), x_1x_2 、 x_2x_3 、 x_2^2 对影响均显著($0.01 < P < 0.05$), x_1x_3 、 x_3^2 的影响均不显著($P > 0.05$);由 F 值可知,3 个因素对 Er^{3+} 萃取率的影响顺序为: $x_1 > x_2 > x_3$,即水相 pH>搅拌速度>相比($V_A : V_O$)。

由表 3 计算得出:标准偏差为 1.88,平均值为 85.84,变异系数为 2.18,相关系数 $R^2 = 0.974 9$,调整后 $R^2 = 0.942 7$,预测 $R^2 = 0.893 5$ 。 R^2 高达 0.974 9,表明实际值与预测值之间存在紧密的相关性,说明该模型适用于评价各因素对 Er^{3+} 萃取率的影响;调整后 R^2 和预测 R^2 的方差差距预计在 0.2 范围内,比率为 17.784 6,表明该模型精确度较高。通过方差分析可知, Er^{3+} 萃取率只有 2 个显著的相互作用,即水相 pH 与搅拌

速度、搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 之间的相互作用。

用 Design Expert 13 软件绘制三维曲面图能直观反映各因素对 Er^{3+} 萃取率的影响,同时可分析不同因素间的交互作用。水相 pH 与搅拌速度、搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 对 Er^{3+} 萃取率影响的响应曲面与等高线如图 5、6 所示。图面颜色越红,说明结果越显著,即 Er^{3+} 萃取

率越高。

由图 5 可知: Er^{3+} 萃取率随水相 pH 降低而逐渐降低,而随搅拌速度增大逐渐升高,这与单因素试验结果相吻合;当 pH 介于 3.3~3.5、搅拌速度介于 145~150 r/min 时,红色加深,证明 Er^{3+} 萃取率较高;当 pH 为 3.5、搅拌速度为 150 r/min 时, Er^{3+} 萃取率为 97.37%。

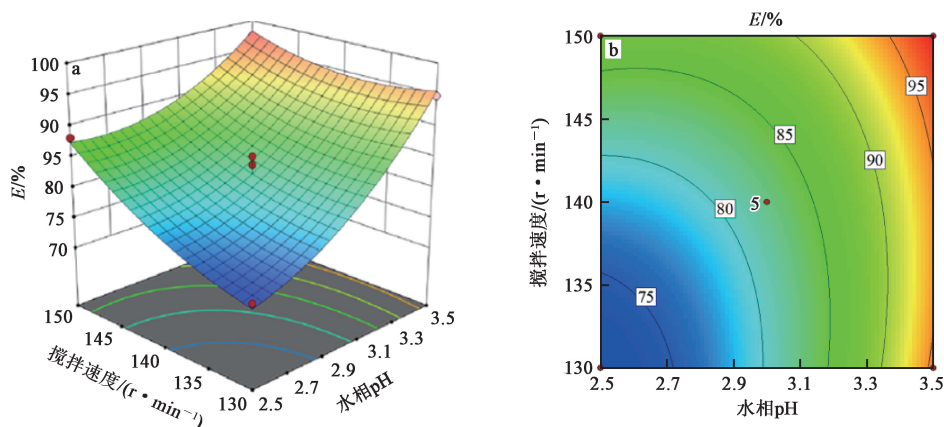


图 5 水相 pH 与搅拌速度对 Er^{3+} 萃取率影响的响应曲面(a)和等高线(b)

Fig. 5 Response surface plot (a) and contour plot (b) of effects of aqueous pH and stirring speed on Er^{3+} extraction rate

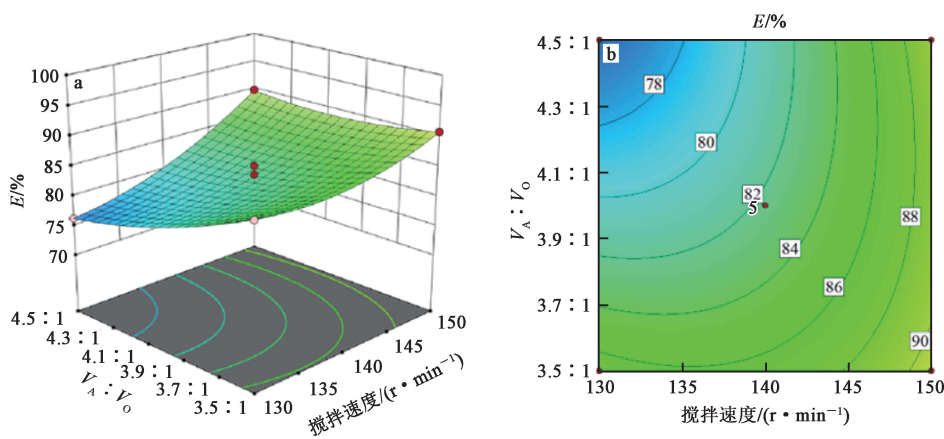


图 6 搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 对 Er^{3+} 萃取率影响的响应曲面(a)和等高线(b)

Fig. 6 Response surface plot (a) and contour plot (b) of effects of stirring intensity versus phase ratio ($V_A : V_O$) on Er^{3+} extraction rate

由图 6 可知:随搅拌速度增大, Er^{3+} 萃取率逐渐升高,而随相比增大, Er^{3+} 萃取率逐渐下降,这一结论与单因素试验结果相吻合。当相比 ($V_A : V_O$) 介于

3.5 : 1~3.7 : 1 之间、搅拌速度介于 145~150 时,黄色加深,证明 Er^{3+} 萃取率较高。当 $V_A : V_O = 3.5 : 1$ 、搅拌速度为 150 r/min 时, Er^{3+} 萃取率为 90.83%。

2.2.3 萃余液中油质量浓度的响应面交互作用分析

采用 Design-Expert 13 软件对表 2 中萃余液中油质量浓度(ρ)试验结果进行方差分析得到的二次多项式回归方程如下:

$$\rho = 2.44 + 4.30x_1 + 6.31x_2 - 2.78x_3 + 3.63x_1x_2 - 4.27x_1x_3 - 3.26x_2x_3 + 1.92x_1^2 + 3.14x_2^2 + 2.19x_3^2$$

萃余液中油质量浓度的预测值与实际值的对比结果如图 7 所示。可知,对角线附近的点簇显示过程变量的预测响应值与实际响应值之间具有高度的依赖性和相关性。 ρ 的响应面回归模型进行方差分析及显著性检验,结果见表 4。

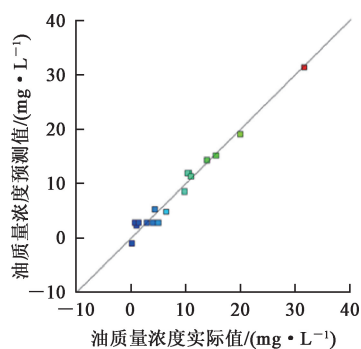


图 7 油质量浓度的预测值与实际值的对比
Fig. 7 Comparison of predicted and actual values of oil mass concentration

表 4 油质量浓度的响应面回归模型方差分析及显著性检验结果

Table 4 Results of variance analysis and significance test of response surface regression model of oil mass concentration

项目	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	781.53	9	86.84	30.09	< 0.000 1	**
x_1	147.73	1	147.73	51.19	0.000 2	**
x_2	318.28	1	318.28	110.28	< 0.000 1	**
x_3	61.92	1	61.92	21.45	0.002 4	**
x_1x_2	52.65	1	52.65	18.24	0.003 7	**
x_1x_3	72.77	1	72.77	25.21	0.001 5	**
x_2x_3	42.42	1	42.42	14.7	0.006 4	**
x_1^2	15.46	1	15.46	5.35	0.053 9	
x_2^2	41.52	1	41.52	14.38	0.006 8	**
x_3^2	20.28	1	20.28	7.03	0.032 9	*
残差	20.2	7	2.89			
失拟项	6.95	3	2.32	0.699 4	0.599 6	
纯误差	13.25	4	3.31			
总和	801.73	16				

*. $P < 0.05$, 显著; **. $P < 0.01$, 极显著。

由表 4 可知: $P < 0.000 1$, 说明模型具有极强的显著性;失拟项不显著($P = 0.599 6 > 0.05$), 表明模型的拟合程度优良;由 P 值可得, x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_1x_2 、 x_2x_3 、 x_1x_3 及 x_2^2 对萃余液中油质量分数的影响均极显著($P < 0.01$), x_3^2 影响显著($0.01 < P < 0.05$), x_1^2 影响不显著($P > 0.05$)。由 F 值可知, 3 个因素对油质量浓度的影响顺序为: $x_2 > x_1 > x_3$, 即搅拌速度 > 水相 pH > 相比($V_A : V_O$)。

由表 4 计算得出:标准偏差为 1.70, 平均值为 5.85, 变异系数为 29.06, 相关系数 $R^2 = 0.974 8$, 调整后 $R^2 = 0.942 4$, 预测 $R^2 = 0.835 4$ 。 R^2 高达

0.974 8, 表明实际值与预测值之间存在紧密的相关性;调整后 R^2 和预测 R^2 的方差差距预计在 0.2 范围内, 比率为 16.277 7, 表明该模型精确度较高。通过方差分析可知, 油质量分数有 3 个显著的相互作用, 分别为水相 pH 与搅拌速度、水相 pH 与相比 ($V_A : V_O$)、搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 之间的相互作用。

水相 pH 与搅拌速度、水相 pH 与相比 ($V_A : V_O$)、搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 对萃余液中油质量分数影响的响应曲面与等高线如图 8~10 所示。图面蓝色越深, 说明结果越显著, 即油质量浓度越低。

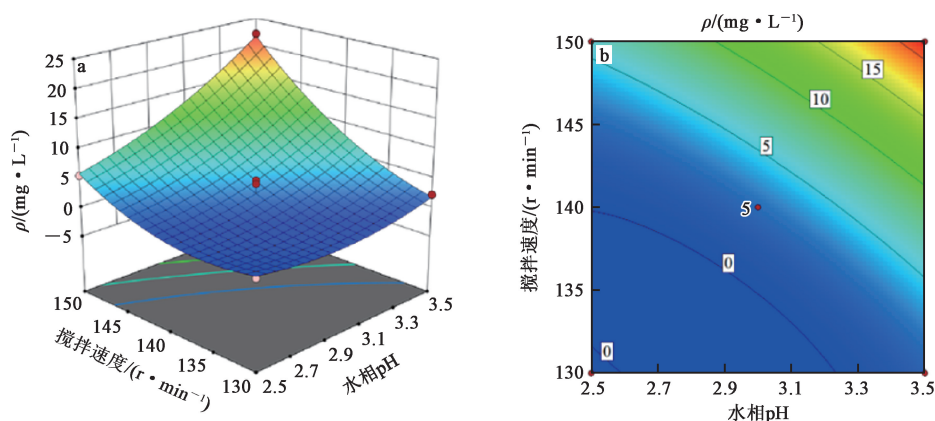


图 8 水相 pH 与搅拌速度对萃余液中油质量浓度影响的响应曲面(a)和等高线(b)

Fig. 8 Response surface plot (a) and contour plot (b) of effects of aqueous pH and stirring speed on oil mass concentration of raffinate

由图 8 可知:萃余液油质量浓度随水相 pH 升高、搅拌速度增大均呈升高趋势,这与单因素试验结果相吻合;搅拌速度介于 130~135 r/min、水相 pH 介于 2.5~2.7 时,蓝色加深,证明油质量浓度较低。

由图 9 可知:随相比($V_A : V_O$)增大,搅拌过程中有机相与水相的接触面积增加,导致溶解损失增大,造成萃余液油质量浓度升高;随水相 pH 升高,萃余液中油质量浓度升高,这与单因素试验结果相吻合; $V_A : V_O$ 介于 3.5 : 1~3.7 : 1、水相

pH 介于 2.5~2.7 时,蓝色加深,证明萃余液中油质量浓度较低。

由图 10 可知:萃余液油质量浓度随搅拌速度增大而升高,而随相比($V_A : V_O$)增大而下降;搅拌速度和相比($V_A : V_O$)的交互作用会影响萃取剂在水油两相中的分布情况,以及萃取剂和水相中 Er^{3+} 的接触概率;搅拌速度介于 130~135 r/min、 $V_A : V_O$ 介于 3.5 : 1~3.7 : 1、水相 pH 为 2.5 时,蓝色加深,证明萃余液中油质量浓度降低。

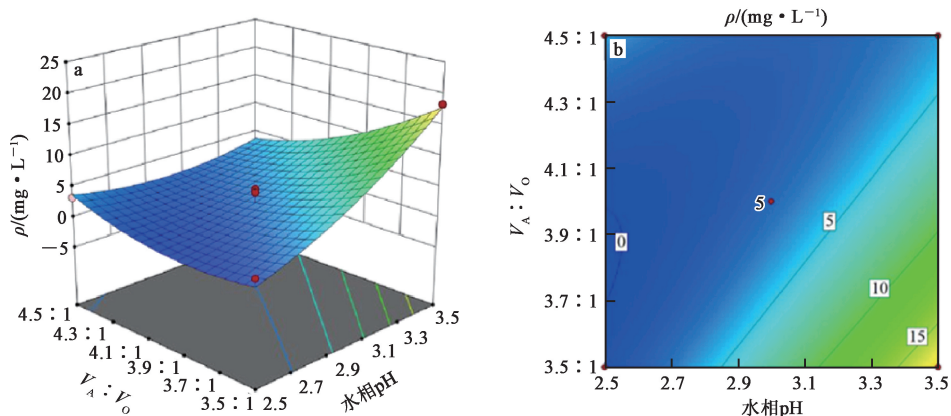


图 9 水相 pH 与相比 ($V_A : V_O$) 对萃余液中油质量浓度影响的响应曲面(a)和等高线(b)

Fig. 9 Response surface plot (a) and contour plot (b) of effects of aqueous pH versus phase ratio ($V_A : V_O$) on oil mass concentration of raffinate

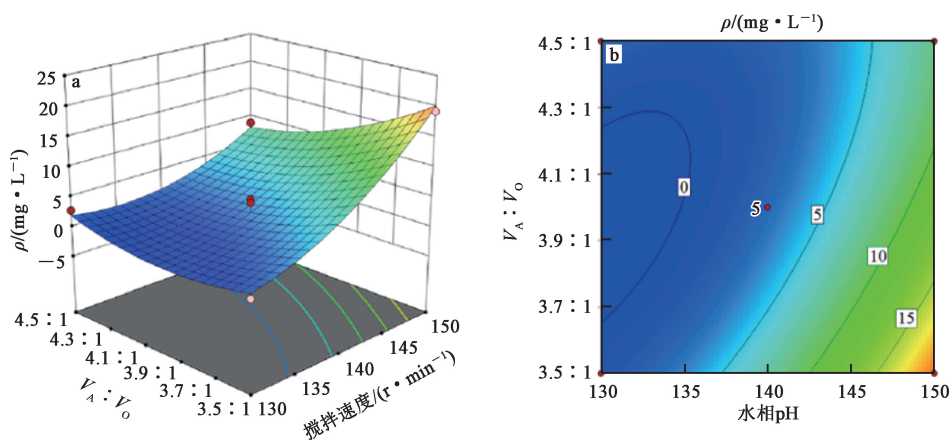


图 10 搅拌速度与相比 ($V_A : V_O$) 对萃余液中油质量浓度影响的响应曲面 (a) 和等高线 (b)
 Fig. 10 Response surface plot (a) and contour plot (b) of effects of stirring intensity and phase ratio ($V_A : V_O$) on oil mass concentration of raffinate

综上,确定最终的优化工艺参数为:水相 pH=3.5,搅拌速度 130 r/min,相比 $V_A : V_O = 4 : 1$ 。该工艺条件下,萃取 5 min 时, Er^{3+} 萃取率可达 95.42%,萃余液中油质量浓度为 1.68 mg/L,预测值与试验结果较吻合。

3 结论

采用 Span 80-P507 体系可高效萃取稀土 Er^{3+} ,通过单因素试验和响应面法确定优化试验条件为:水相 pH=3.5,搅拌速度 130 r/min,水油相比 $V_A : V_O = 4 : 1$ 。在该优化条件下萃取 5 min, Er^{3+} 萃取率可达 95.42%,萃余液中油质量浓度为 1.68 mg/L。通过 Design-Expert 13 软件所得 Er^{3+} 萃取率和萃余液中油质量浓度的回归模型的预测值与试验值的吻合度均较高,表明 Span 80 的加入能有效防止乳化现象发生,调控作用明显。该法可为溶剂萃取法提取稀土提供了一种有效防止乳化的可选择方案。

参考文献:

[1] HOSSAIN M K, RAIHAN G A, AKBAR M A, et al. Current applications and future potential of rare earth oxides in sustainable nuclear, radiation, and energy devices: a review[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(7): 3327-3353.
 [2] DUTTA T, KIM K, UCHIMIVA M, et al. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining[J]. Environmental Research, 2016, 150:182-190.
 [3] 李凤, 汤启明, 阳启华, 等. 影响铜萃取剂稳定性的因素研究

[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(9):10-12.
 LI Feng, TANG Qiming, YANG Qihua, et al. Influence factors on stability of copper extractant[J]. Nonferrous Metals, 2016(9):10-12.
 [4] LIU K, WANG Z, TANG X, et al. Extraction of yttrium using naphthenic acid with different acid numbers[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51(17): 2804-2814.
 [5] LIU J, ZHAO Y, WANG Z, et al. Review on micro-mechanism of forming emulsification during rare earth extraction by acidic extractants[J]. Journal of Rare Earths, 2023. DOI:10.1016/j.jre.2023.12.009.
 [6] 贾明辉. P507-Span 80 体系萃取稀土过程界面分子相互作用机制研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2023.
 [7] HUSSEIN M A, MOHAMMED A A, ATIYA M A. Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(36):36184-36204.
 [8] SHOKRI A, DARAIEI P, ZERESHKI S. Water decolorization using waste cooking oil: an optimized green emulsion liquid membrane by RSM[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33. DOI:10.1016/j.jwpe.2019.101021.
 [9] ROSLY M B, JUSOH N, OTHMAN N, et al. Effect and optimization parameters of phenol removal in emulsion liquid membrane process via fractional-factorial design[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 145: 268-278.
 [10] 姚盛宇, 蒋其辉, 龚福忠, 等. Span 80-癸烷- D_2 EHPA- H_2O 液膜体系的界面膜扩张黏弹性研究[J]. 中国科技论文, 2016, 11(6):619-623.
 YAO Shengyu, JIANG Qihui, GONG Fuzhong, et al. Study on dilational viscoelasticities of interfacial film of Span 80-

- decane-D₂EHPA-H₂O emulsion liquid membrane system [J]. China Sciencepaper, 2016, 11(6):619-623.
- [11] LIU J, ZHANG X, ZHANG N, et al. Preventing emulsification during rare earths solvent extraction by the addition of Span 80 to enhance the interfacial stability of the P507 oil droplets [J]. Separation and Purification Technology, 2025. DOI:10.1016/j.seppur.2024.128755.
- [12] LIU J, ZHAO Y X, WANG Z R, et al. Review on micro-mechanism of forming emulsification during rare earth extraction by acidic extractants [J]. Journal of Rare Earths, 2025. DOI:10.1016/j.jre.2023.12.009.
- [13] 刘杰,王志荣,赵玉秀,等.一种防止稀土萃取过程有机相溶解损失的方法;CN202311071661.9[P].2023-11-24.
- [14] 吴江华,张杜超,杨天足.低浓度轻稀土离子的选择性萃取分离[J].中国有色金属学报,2024,34(2):625-639.
WU Jianghua, ZHANG Duchao, YANG Tianzu. Selective extraction and separation of low-concentration light rare earth ions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(2):625-639.
- [15] FAN B, ZHAO L S, FENG Z Y, et al. Leaching behaviors of calcium and magnesium in ion-adsorption rare earth tailings with magnesium sulfate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(1): 288-296.
- [16] SU W R, CHEN J, JING Y. Aqueous partition mechanism of organophosphorus extractants in rare earths extraction [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(30):8424-8431.
- [17] LUO, J Q, WAN Y H. Effects of pH and salt on nanofiltration-a critical review [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 43:18-28.
- [18] YIN, S H, LIN G, LI S W, et al. Application of response surface methodology for optimization of parameters for microwave heating of rare earth carbonates [J]. High Temperature Materials & Processes, 2016, 35(8): 813-820.
- [19] OSKOUIE S F G, TABANDEH F, YAKHCHALI B, et al. Response surface optimization of medium composition for alkaline protease production by *Bacillus clausii* [J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 39(1):37-42.
- [20] 王志荣. Span 80-P507 调控体系萃取稀土铈的研究[D].青岛:青岛理工大学, 2024.

Preventing Emulsification During Process of Rare Earth Solvent Extraction with Span 80-P507 System

ZHANG Qiulu, LIU Jie, WANG Zhirong, XUE Zhixiao, LI Qianting, GAO Li, ZHANG Jiaqi
(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology,
Qingdao 266520, China)

Abstract: Solvent extraction is one of the main methods for rare earth separation and purification, but emulsification often occurs in industrial production due to improper control of process conditions. In order to solve the problem, the extraction of rare earth with the surfactant Span 80 as the regulator, P507 as the extractant and kerosene as the diluent was studied. The effects of aqueous pH, stirring speed and water-oil phase ratio on the extraction rate of Er³⁺ and the mass concentration of oil in the raffinate were investigated, and the process parameters were optimized by response surface method. The optimization results show that under the optimal conditions of aqueous pH=3.5, stirring speed of 130 r/min and water-oil phase ratio of 4:1 for 5 min, the extraction rate of Er³⁺ can reach 95.42%, and the oil concentration in the raffinate is only 1.68 mg/L. The predicted value is in good agreement with the experimental results. The addition of Span 80 can effectively prevent emulsification, and the regulation effect is obvious.

Key words: P507; Span 80; rare earth; solvent extraction; emulsification; response surface method