



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103348024 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201180067148. 1
 (22) 申请日 2011. 12. 16
 (30) 优先权数据
 2010905533 2010. 12. 17 AU
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2013. 08. 08
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/AU2011/001633 2011. 12. 16
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02012/079130 EN 2012. 06. 21
 (73) 专利权人 南澳大利亚大学
 地址 澳大利亚南澳大利亚州
 (72) 发明人 周静芳 J. 罗尔斯顿
 C. I. 普里斯特 R. V. 赛德夫
 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 巫肖南

CN 101736157 A, 2010. 06. 16, 全文.
 CN 1930313 A, 2007. 03. 14, 全文.
 杜平等. 离子液体在萃取分离中的应用研究进展. 《分析材料学报》. 2009, 第 25 卷 (第 5 期), 第 598-604 页.
 赵卫星等. 离子液体在萃取分离中的研究应用. 《应用化工》. 2010, 第 39 卷 (第 7 期), 第 1079-1086 页.
 AE Visser et al. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. 《Chem. Commun.》. 2011, 第 135-136 页.
 Ali Ouadi et al. Task-Specific Ionic Liquids Bearing 2-Hydroxybenzylamine Units: Synthesis and Americium-Extraction Studies. 《Chemistry European Journal》. 2006, 第 12 卷第 3074-3075 页.

审查员 张建升

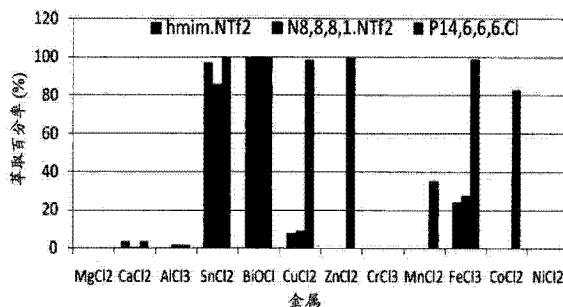
(51) Int. Cl.
 C22B 3/26 (2006. 01)
 (56) 对比文件
 CN 101457292 A, 2009. 06. 17, 权利要求 1.
 CN 101457292 A, 2009. 06. 17, 权利要求 1.

权利要求书3页 说明书16页 附图6页

(54) 发明名称
 金属的萃取

(57) 摘要

从尤其包含目标金属离子的含水原料中萃取目标金属离子的方法。所述方法包括提供所述原料, 以及在液-液萃取条件下将基本上不含额外有机萃取剂的室温离子液体 (RTIL) 与所述原料接触, 接触足够的时间使得至少一部分所述目标金属离子从所述原料中转移到所述 RTIL 中, 然后将所述 RTIL 与所述原料分离, 并从所述 RTIL 回收目标金属离子。



1. 从包含目标金属离子的含水原料中萃取所述目标金属离子的方法，所述方法包括：
 - 提供所述原料；
 - 在液-液萃取条件下将室温离子液体与所述原料接触，接触足够的时间使得至少一部分所述目标金属离子从所述原料中转移到所述室温离子液体中；
 - 将所述室温离子液体与所述原料分离；
 - 从所述室温离子液体中回收所述目标金属离子，其中所述室温离子液体和所述含水原料基本上不含额外有机萃取剂。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述金属离子选自 Pt、Pd、Fe、Co、Cu、Sn、Bi、Zn 和 Mn 的一种或多种。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述方法还包括在与所述室温离子液体接触前处理所述含水原料，以提高所述原料中无机阴离子的浓度。
4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述无机阴离子为选自碘离子、溴离子、氯离子和氟离子的卤素离子。
5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中所述卤素离子为氯离子。
6. 根据权利要求 3 所述的方法，其中通过向所述原料中添加包含所述无机阴离子的盐，来提高所述含水原料中无机阴离子的浓度。
7. 根据权利要求 3 所述的方法，其中通过向所述原料中添加卤化物盐来提高所述含水原料中卤素离子的浓度。
8. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述方法包括在与所述室温离子液体接触前采用 HCl 处理所述含水原料，以提高所述原料中氯离子的浓度。
9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述含水原料中 HCl 的浓度为 0.02M。
10. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述含水原料中 HCl 的浓度为 0.1M。
11. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述含水原料中 HCl 的浓度为 2M。
12. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述含水原料中 HCl 的浓度为 3M。
13. 根据权利要求 8 所述的方法，其中所述含水原料中 HCl 的浓度为 7M。
14. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述方法包括在与所述室温离子液体接触前采用 KCl 处理所述含水原料，以提高所述原料中氯离子的浓度。
15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述含水原料中 KCl 的浓度为 3M。
16. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中所述室温离子液体的阳离子为咪唑~~鎓~~。
17. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中室温离子液体的阳离子为哌啶~~鎓~~。
18. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中所述室温离子液体的阳离子为吡咯烷~~鎓~~。
19. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中所述室温离子液体的阳离子为铵。
20. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中所述室温离子液体的阳离子为~~磷~~。
21. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法，其中所述室温离子液体的阳离子包括至少一个在直链具有六个或更多个碳原子的烷基。

22. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体的阴离子为双(三氟甲磺酰基)亚胺。

23. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体的阴离子为氯离子。

24. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体的阴离子为六氟磷酸根。

25. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体为十四基(三己基)磷氯化物。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中所述目标金属选自 Pt、Pd、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、Bi 和 Sn。

27. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体为 1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述目标金属选自 Pt、Bi、和 Sn。

29. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体为 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中所述目标金属为 Pt。

31. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体为甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中所述目标金属选自 Pt、Pd、Bi、和 Sn。

33. 根据权利要求 1-15 任一项所述的方法,其中所述室温离子液体为 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述目标金属选自 Pt 和 Pd。

35. 从还含有 Mg、Ca、Al、Cr 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性萃取 Sn、Bi、Cu、Zn、Mn、Fe 和 / 或 Co 离子的方法,所述方法包括:

- 提供所述原料;
- 采用盐酸处理所述原料,将其处理至浓度为 3M HCl;
- 在液-液萃取条件下将十四基(三己基)磷氯化物与所述原料接触,接触足够的时间使得任意的 Sn、Bi、Cu、Zn、Mn、Fe 和 / 或 Co 离子中的至少一部分从所述原料中转移到十四基(三己基)磷氯化物中;并且

- 将所述十四基(三己基)磷氯化物与所述原料分离,

其中所述十四基(三己基)磷氯化物和所述含水原料基本上不含额外有机萃取剂。

36. 从还含有 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性萃取 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子的方法,所述方法包括:

- 提供所述原料;
- 采用盐酸处理所述原料,将其处理至浓度为 3M HCl;
- 在液-液萃取条件下将 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐与所述原料接触,接触足

够的时间使得任意的 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子中的至少一部分从所述原料中转移到所述 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐中 ; 并且

- 将所述 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐与所述原料分离,

其中所述 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐和所述含水原料基本上不含额外有机萃取剂。

37. 从还含有 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性萃取 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子的方法, 所述方法包括 :

- 提供所述原料 ;

- 采用盐酸处理所述原料, 将其处理至浓度为 3M HCl ;

- 在液-液萃取条件下将甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺与所述原料接触, 接触足够的时间使得任意的 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子中的至少一部分从所述原料中转移到所述甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺中 ; 并且

- 将所述甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺与所述原料分离,

其中所述甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺和所述含水原料基本上不含额外有机萃取剂。

38. 根据权利要求 1、35、36、37 中任一项所述的方法, 其中所述方法在微流体萃取装置中实施。

金属的萃取

[0001] 本专利申请要求 2010 年 12 月 17 日提交的,题为“Extraction of Metals”的澳大利亚临时专利申请 No. 2010905533 的优先权,其全部内容在此以引用方式并入。

技术领域

[0002] 本发明涉及使用液-液萃取的方式从水溶液中萃取目标金属离子的方法。

背景技术

[0003] 液-液萃取也称为溶剂萃取(SX),是一种从混合物中分离特定成份的方法,其被广泛应用于制造、合成化学、分析化学、废物处理以及核废料处理(Bemardis, Grant 等, 2005)领域。在矿物处理领域,对于从包含铜、贵金属、铀和镭等元素的矿石中回收和精炼有价值的金属,SX 扮演了重要的角色(Billard, Ouadi 等;Kumar, Sahu 等, 2010)。

[0004] 相对于其他分离方法,SX 带来了许多好处,例如操作连续、设备简单、产率高、以及萃取化学物质的多样性。因此,SX 是具有主要工业意义的分离技术(Bond, Dietz 等, 1999;Gmehling, 2004)。在传统的 SX 中,互不相溶的两相为有机溶剂和水溶液。然而,许多常规的有机溶剂是易挥发,易燃和有毒的;因而也是危险的且从环境的角度变得难以接受。废萃取剂和稀释剂的处理,也由于环保法规的影响带来了成本的增加。

[0005] 近年来,由于室温离子液体(RTIL)在环境方面有潜力成为采用易挥发有机化合物(VOCs)的良好替代品,其在溶剂萃取方法方面引起了人们的兴趣。相对于传统的 VOC,RTIL 拥有许多潜在优势,例如高达 200 摄氏度的宽液态范围,高达 300 摄氏度的良好的热稳定性,极低的蒸气气压,不可燃性,而且能够通过改变阴离子和阳离子来微调的 RTIL 的性质。RTIL 被认为是极性但非配位的媒介,其已显示出溶解不同有机、无机、有机金属以及生物分子的性质。例如,已经采用 RTIL 作为液-液萃取的媒介来从水溶液中分离有机溶质,例如芳香族溶质(Huddleston, Wilauer 等 1998;Gmehlig, 2004)。

[0006] 至目前为止,在溶剂萃取方法中已经使用有限范围的 RTIL 来从水溶液中萃取金属离子。Dai 等(1999)描述了一种采用包含冠醚的 RTIL 从硝酸铯水溶液中萃取铯的方法。Dietz 等(2006)描述了采用包含有机萃取剂的离子液体萃取各种金属离子的方法,其中有有机萃取剂例如 1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚(PAN)、1-(2-噻唑基)-2-萘酚(TAN)、冠醚以及杯芳烃。Visser 和 Rogers(2003)描述了采用包含冠醚的 RTIL 从水溶液中萃取铜类金属的方法。在前述每一种方法中,所述 RTIL 被用作溶剂,并且有机萃取剂被添加到所述有机相中。在不用萃取剂的情况下,在 pH 为 1-13 时所研究的金属离子(包括 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+}) 在 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]/$ 水相中的分配比例都相对较低,显示了在所述水相中的保持作用。在存在萃取剂的情况下,在 RTIL/ 水体系中被萃取的有机部分或金属离子的分配与在传统有机溶剂-水体系中得到的分配相类似。

[0007] 大规模使用 RTIL 的问题在于所述溶剂的成本以及 RTIL 相对于 VOCs 的较高粘性。更复杂的是,所述 RTIL 中需要加入萃取剂来辅助从水溶液中有效萃取金属。

[0008] 需要更好地理解采用 RTIL 从水溶液中萃取金属离子的动力学,以及所述 RTIL(阳

离子和 / 或阴离子) 的结构与萃取效率之间的任何关系。替代性地选择和 / 或除此之外, 需要采用 RTIL 改善萃取方法。

发明内容

[0009] 本发明产生于从水相中萃取贵金属和卑金属至不同类型的 RTIL 的研究中, 并且特别的是, 我们发现在金属离子的液液萃取过程中, RTIL 不仅能用作溶剂还能用作萃取剂。我们已经表明, RTIL 可用作有效的阴离子交换萃取剂, 并且所述萃取过程快速、高效且具有异常高的负载能力。例如, 一些金属能够在循环中被定量萃取。

[0010] 在第一方面中, 本发明提供一种从包含目标金属离子的含水原料中萃取目标金属离子的方法, 所述方法包括:

[0011] - 提供所述原料;

[0012] - 在液-液萃取条件下, 将室温离子液体 (RTIL) 与所述原料接触, 接触足够的时间使得至少一部分所述目标金属离子从所述原料中转移到所述 RTIL 中; 以及

[0013] - 将所述 RTIL 与所述原料分离,

[0014] 其中所述 RTIL 基本上不含额外有机萃取剂。

[0015] 在一些实施方式中, 所述目标金属离子选自 Pt、Pd、Fe、Co、Cu、Sn、Bi、Zn、和 Mn 中的一种或多种。

[0016] 在一些实施方式中, 所述方法进一步包括从所述 RTIL 中回收所述目标金属离子或金属。

[0017] 在一些实施方式中, 所述方法进一步包括在与所述 RTIL 接触之前处理所述含水原料, 以提高所述原料中无机阴离子的浓度。在一些实施方式中, 所述无机阴离子选自卤素离子, 硫氰酸根离子, 硫代硫酸根离子, 硝酸根离子以及高氯酸根离子。在一些实施方式中, 所述卤素离子选自碘离子、溴离子、氯离子和氟离子。在一些具体实施方式中, 所述卤素离子为氯离子。

[0018] 在一些实施方式中, 所述 RTIL 选自: 乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (emim. NTf₂); 1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (hmim. NTf₂); 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐 (hmim. PF₆); 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (dmim. NTf₂); 1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (mppip. NTf₂); 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (mpPyr. NTf₂); 十四基 (tridecyl) (三己基) 磷双(三氟甲磺酰基)亚胺 P_{14.6.6.6}. NTf₂; 十四基 (三己基) 磷氯化物 (P_{14.6.6.6}. Cl); 甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺 (N_{8.8.8.1}. NTf₂); 和丁基三甲基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺 (N_{4.1.1.1}. NTf₂)。

[0019] 在一些具体实施方式中, 所述 RTIL 为十四基 (三己基) 磷氯化物 (P_{14.6.6.6}. Cl)。在这些实施方式中, 所述目标金属离子可以选自 Pt、Pd、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、Bi 和 Sn 离子。

[0020] 在一些具体实施方式中, 所述 RTIL 为 1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺 (hmim. NTf₂)。在这些具体实施方式中, 所述目标金属离子可以选自 Pt、Bi 和 Sn

离子。

[0021] 在一些具体实施方式中,所述 RTIL 为 1- 十二烷基 -3- 甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺(dmim.NTf₂)。在这些实施方式中,所述目标金属离子可以为 Pt 离子。

[0022] 在一些具体实施方式中,所述 RTIL 为甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺(N_{8.8.8.1}.NTf₂)。在这些实施方式中,所述目标金属离子可以选自 Pt、Pd、Bi 和 Sn 离子。

[0023] 在一些具体实施方式中,所述 RTIL 为 1- 己基 -3- 甲基咪唑鎓六氟磷酸盐(hmim.PF₆)。在这些实施方式中,所述目标金属离子可以选自 Pt 和 Pd 离子。

[0024] 令人惊奇的是,我们已经发现,在 3M HCl 的浓度下,使用十四基(三己基)磷氯化物作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi、Cu、Zn、Mn、Fe 和 / 或 Co 离子从还包含 Mg、Ca、Al、Cr、和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

[0025] 我们还已经发现在 3M HCl 的浓度下,使用 1- 己基 -3- 甲基咪唑鎓六氟磷酸盐作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子从包含 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

[0026] 我们进一步已经发现在 3M HCl 的浓度下,使用甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子从包含 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

附图说明

[0027] 图 1 显示在不同的 HCl 浓度下与各种 RTIL 相对的 Pt 的萃取百分率的图。

[0028] 图 2 显示在不同的 HCl 浓度下与各种 RTIL 相对的 Pd 的萃取百分率的图。

[0029] 图 3 显示在 3M HCl 浓度下与各种 RTIL 相对的 Pt 和 Pd 的萃取百分率的比较图。

[0030] 图 4 显示在不同的 HCl 浓度下与各种 RTIL 相对的 Cu 的萃取百分率的图。

[0031] 图 5 显示在不同的 HCl 浓度和 3M KCl 浓度下 P_{14.6.6.6}.Cl 对 Fe、Co 和 Cu 的萃取百分率的图。

[0032] 图 6 显示在不同的 HCl 浓度下 P_{14.6.6.6}.Cl 萃取的 Fe、Co 和 Cu 的对数分布图。

[0033] 图 7 显示 3M HCl 浓度下不同金属通过 hmim.NTf₂、N_{8.8.8.1}.NTf₂ 和 P_{14.6.6.6}.Cl 萃取的萃取百分率的图。

[0034] 图 8(a) 显示采用水相和有机相的微流体的溶剂萃取示意图;(b) 显示操作过程中微芯片的图象;(c) 显示耦合到溶剂萃取芯片出口,用于萃取性能在线分析的紫外-可见光流量单元(Fiber Optic SMA Z-Flow Cell)的图象。流动方向如箭头所示,将光纤连接到光源和光谱仪(未显示)上,并安装在该单元上(左和右边)。

[0035] 图 9 显示 0.02M HCl 浓度下相对于各种 RTIL,Au、Pt 和 Pd 从它们的混合物中的萃取百分率的图。

[0036] 图 10 显示 0.1M HCl 浓度下相对于各种 RTIL,Au、Pt 和 Pd 从它们的混合物中的萃取百分率的图。

[0037] 图 11 显示 2M HCl 浓度下相对于各种 RTIL,Au、Pt 和 Pd 从它们的混合物中的萃取百分率的图。

[0038] 图 12 显示在微通道中在 0.1M HCl 溶液的情况下 Au、Pt 和 Pd 从它们混合物的萃

取百分率作为停留时间函数的图。

[0039] 发明详细

[0040] 本发明提供了一种从包含所述目标金属离子的含水原料中萃取目标金属离子的方法。所述方法包括提供所述原料。所述原料可以为包含所述目标金属离子的任何水溶液、混悬液、乳液等。原料的例子包括沥出液,浸出溶液,废水,核废料,反应混合物等。

[0041] 在液-液萃取条件下,将室温离子液体(RTIL)与所述原料接触,接触时间足够允许至少一部分所述目标金属从所述原料中转移到所述 RTIL 中。如本文所用,所述术语“室温离子液体”、“RTIL”、和类似术语,表示室温下处于液态的盐。室温离子液体由大的不对称的有机阳离子和较小的阴离子组成,并且它们在相对较低的温度下是液体(例如低于约 100 摄氏度)。一系列的 RTIL 是市售的或能够采用已知方法合成的。适合于本发明方法中使用的具体的 RTIL 含有咪唑~~鎓~~, 哌啶~~鎓~~, 吡咯烷~~鎓~~, 铵或~~磷~~阳离子。所述 RTIL 的阴离子可以为双(三氟甲磺酰基)亚胺, 氯离子或六氟磷酸根。

[0042] 在一些实施方式中,所述 RTIL 选自乙基-3-甲基咪唑~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(emim.NTf₂);1-己基-3-甲基咪唑~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(hmim.NTf₂);1-己基-3-甲基咪唑~~鎓~~六氟磷酸盐(hmim.PF₆);1-十二烷基-3-甲基咪唑~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(dmim.NTf₂);1-甲基-1-丙基哌啶~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(mppip.NTf₂);1-甲基-1-丙基吡咯烷~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(mpPyr.NTf₂);十四基(三己基)~~磷~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(P_{14.6.6.6}.NTf₂);十四基(三己基)~~磷~~氯化物(P_{14.6.6.6}.Cl);甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺(N_{8.8.8.1}.NTf₂);和丁基三甲基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺(N_{4.1.1.1}.NTf₂)。

[0043] 我们已经发现尤其适合于在本发明的所述方法中使用的具体 RTIL 包括,十四基(三己基)~~磷~~氯化物(P_{14.6.6.6}.Cl),1-己基-3-甲基咪唑~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(hmim.NTf₂),1-十二烷基-3-甲基咪唑~~鎓~~双(三氟甲磺酰基)亚胺(dmim.NTf₂),甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺(N_{8.8.8.1}.NTf₂),和1-己基-3-甲基咪唑~~鎓~~六氟磷酸盐(hmim.PF₆)。

[0044] 所述 RTIL 可以为纯的或半纯的 RTIL,或者 RTIL 可以为包括例如另一种与水不混溶溶剂的混合物的一部分。所述 RTIL 基本上不含额外有机萃取剂,这一点的重要性将在后面更为详细地描述。

[0045] 可以使用任何适合于液-液萃取的设备或技术将所述原料与所述 RTIL 相接触。例如,可以通过在合适的容器中将两相结合并混合至所述两相至少部分分散于彼此之中,来使所述原料与所述 RTIL 相接触。混合所采用时间的变化取决于被萃取离子的性质、所述原料、使用的具体 RTIL、温度等。大批量相溶剂萃取(bulk phase solvent extraction)的方法在现有技术中是已知的。

[0046] 可选择性地,所述原料和所述 RTIL 可以在微流体液-液萃取装置中混合。所述微流体液-液萃取装置可以如本申请所描述的,和/或如在标题为“Extraction Processes”的我们共同未决且公开的申请 WO 2010/022441(其公开内容在申请中全部并入)中和/或标题为“High Throughput Microfluidic Device”的我们共同未决且未公开的澳大利

亚临时专利申请 2010905349 所描述的,和 / 或采用任何本领域已知的微流体分离技术。简要地,所述微流体装置可以包括含有水相微通道和萃取剂相微通道的微芯片。在所述溶剂萃取过程中可以在微通道中采用压力驱动的共层流技术 (co-current laminar flow technique),其中所述水相和所述萃取剂相会聚于 Y 型连接处,并在下游另一 Y 型连接处的分离之前,不相互混合地沿着所述通道长度方向一起流动。可通过使用注射器泵改变所述两相的流动速率来操纵萃取的停留时间。

[0047] 所述原料和所述 RTIL 彼此相互接触,并持续足够的时间允许至少一部分目标金属离子从所述原料转移至所述 RTIL 中之后,将所述 RTIL 与所述原料分离。大多数情况下,采用现有技术中以此为目的的任何已知技术将所述两相物理上彼此分离。例如,在大批量萃取容器中,可以采用位于所述容器底部合适的阀将所述含水原料从容器底部除去。

[0048] 将所述 RTIL 与所述原料分离后,所述目标金属离子作为离子或金属可以从所述 RTIL 中回收。从溶剂或溶液中回收金属离子或金属的方法是本领域已知的且能在本发明所述方法中使用。例如,所述 RTIL 可以用作电解液,并且因此,被萃取到 RTIL 中的很多种金属 (包括 Pd、Pt、Sn、Bi、Cu 和 Zn) 能够通过电沉积从所述 RTIL 中回收。因此,在本发明的所述方法中不需要常规溶剂萃取中典型地采用的剥离阶段 (stripping stage)。在进一步的实例中,包含所述目标金属离子的所述 RTIL 可以采用还原剂进行处理,将金属离子还原为能够从所述 RTIL 中分离出来金属。

[0049] 从前面的表述可以理解,在本发明所述方法中,所述 RTIL 基本上不含任何额外有机萃取剂。这与前面所描述的在所述 RTIL 中使用有机萃取剂的现有技术方法相反。

[0050] 所述方法可进一步包括,在与所述 RTIL 接触前处理所述含水原料,以增加所述原料中无机阴离子的浓度。在一些实施方式中,所述“无机阴离子”选自卤素离子,硫氰酸根离子,硫代硫酸根离子,硝酸根离子,和高氯酸根离子。在一些实施方式中,所述卤素离子选自碘离子,溴离子,氯离子和氟离子。在一些具体实施方式中,所述卤素离子为氯离子。

[0051] 含水原料中无机阴离子的浓度可以通过向所述原料中添加包含所述无机阴离子的盐来提高。例如,在所述含水原料中卤素离子的浓度可以通过向所述原料中添加卤化物盐来提高。为氯化物的情况下,合适的卤化物盐包括 HCl, KCl, NaCl, NH₄Cl 等。可以采用等效的碘化物,溴化物,氟化物,硫氰酸盐,硝酸盐或高氯酸盐。

[0052] 在一些具体实施方式中,所述方法包括在与所述 RTIL 接触前采用 HCl 处理所述含水原料,以提高所述含水原料中所述氯离子的浓度。添加到所述原料中 HCl 的量可取决于所述目标金属和 / 或使用的 RTIL。在一些实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 0.01M 至约 10M。在一些具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 0.01M 至约 0.090M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 1M 至约 9M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 2M 至约 4M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 6M 至约 9M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 0.02M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 3M。在一些其它具体实施方式中,所述含水原料中 HCl 的浓度为约 7M。

[0053] 在一些具体实施方式中,所述方法包括在与所述 RTIL 接触前采用 KCl 处理所述含水原料,以提高含水所述原料中氯离子的浓度。添加到所述原料中 KCl 的量可以取决于所述目标金属和 / 或使用的 RTIL。在一些实施方式中,所述含水原料中 KCl 的浓度为约 1M 至

约 9M。在一些具体实施方式中,所述含水原料中 KCl 的浓度为约 3M。

[0054] 在一些实施方式中,所述方法还包括与所述 RTIL 接触前处理所述含水原料,以降低所述原料的 pH 值。

[0055] 所述目标金属离子可以选自 Pt、Pd、Fe、Co、Cu、Sn、Bi、Zn 和 Mn 中的一种或多种。我们发现某些 RTIL 显示出对这些金属离子中一部分离子相对于其它金属离子的选择性。这意味着在此所描述的方法可以用来从包含有其它非目标金属离子的含水原料溶液中选择性萃取目标金属离子。

[0056] 在一些实施方式中,所述 RTIL 为十四基(三己基)磷氯化物($P_{14.6.6.6}.Cl$)。在这些实施方式中,所述目标金属可以选自:Pt、Pd、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、Bi 和 Sn。

[0057] 在一些实施方式中,所述 RTIL 为 1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺(hmim.NTf₂)。在这些实施方式中,所述目标金属可以选自:Pt、Bi 和 Sn。

[0058] 在一些实施方式中,所述 RTIL 为 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺(dmim.NTf₂)。在这些实施方式中,所述目标金属可以为 Pt。

[0059] 在一些实施方式中,所述 RTIL 为甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺($N_{8.8.8.1}.NTf_2$)。在这些实施方式中,所述目标金属可以选自 Pt、Pd、Bi 和 Sn。

[0060] 在一些实施方式中,所述 RTIL 为 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐(hmim.PF₆)。在这些实施方式中,所述目标金属可以选自 Pt 和 Pd。

[0061] 令人惊奇的是,我们已经发现在 3M HCl 的浓度下使用十四基(三己基)磷氯化物作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi、Cu、Zn、Mn、Fe 和 / 或 Co 离子从还包含 Mg、Ca、Al、Cr、和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

[0062] 我们还已经发现在 3M HCl 的浓度下使用 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子从包含 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

[0063] 我们进一步已经发现在 3M HCl 的浓度下使用甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺作为所述 RTIL,可以将 Sn、Bi 和 / 或 Fe 离子从包含 Mg、Ca、Al、Cu、Zn、Cr、Mn、Co 和 / 或 Ni 离子的含水原料中选择性地萃取出来。

[0064] 具体的离子液体从 0.02 和 3M 的 HCl 溶液萃取 Pt 和 Pd 的表现分别如图 1 和 2 所示。结果显示 Pt 可以通过 $P_{14.6.6.6}.Cl$ 、 $N_{8.8.8.1}.NTf_2$ 、hmim.PF₆ 和 dmim.NTf₂ 有效萃取。Pd 可以通过 $P_{14.6.6.6}.Cl$ 、 $N_{8.8.8.1}.NTf_2$ 和 hmim.PF₆ 萃取。随着 HCl 浓度的增加,除了采用 dmim.NTf₂ 萃取 Pt 外,所述萃取百分率下降。所述 RTIL 的阳离子中较长的烃链得到更高的萃取百分率。发现直链具有少于六个碳原子时,萃取百分率较低。 $N_{8.8.8.1}.NTf_2$ 比 hmim.PF₆ 能更好地萃取 Pt 和 Pd。RTIL 的效率按下列顺序依次降低: $P_{14.6.6.6}.Cl > N_{8.8.8.1}.NTf_2 > hmim.PF_6 >$ 其它 RTIL。

[0065] 图 3 显示在 3M HCl 浓度下与不同的 RTIL 相对的 Pt 和 Pd 萃取百分率的比较图。它显示所述萃取百分率按此顺序下降:Pt>Pd。包括 $P_{14.6.6.6}.Cl$ 、 $N_{8.8.8.1}.NTf_2$ 、hmim.PF₆、dmim.NTf₂ 和 hmim.NTf₂ 的 RTIL 可以一定程度地将这两种金属萃取出来。其中, $P_{14.6.6.6}.Cl$ 可以萃取 Pt 和 Pd 中的每种金属超过 85%。

[0066] 本发明在后面通过下列非限制性的实施例来表述。

实施例

[0067] 实施例 1 - 采用 RTIL 对不同金属的本身溶液相萃取

[0068] RTIL

[0069] 除了从美国 Strem Chemicals 处购买的十四基（三己基）~~磷~~双（三氟甲磺酰基）亚胺以外，本次研究中所用的所有 RTIL（如下面所列）是从德国 IoLiTec 处购买。研究的五种阳离子为：咪唑~~鎓~~（Im），哌啶~~鎓~~（Pip），吡咯烷~~鎓~~（Pyr），铵（N）和~~磷~~（P）。所有情况下阴离子为双（三氟甲磺酰基）亚胺（NTf₂）。进一步为阳离子 hmim 和~~磷~~分别选择阴离子六氟磷酸根（PF₆）和氯离子（Cl）。也采用具有不同链长度的咪唑~~鎓~~和铵阳离子。

[0070] 乙基 -3- 甲基咪唑~~鎓~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，98%，(emim. NTf₂)

[0071] 1- 己基 -3- 甲基咪唑~~鎓~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，98%，(hmim. NTf₂)

[0072] 1- 己基 -3- 甲基咪唑~~鎓~~六氟磷酸盐，99%，(hmim. PF₆)

[0073] 1- 十二烷基 -3- 甲基咪唑~~鎓~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，98%，(dmim. NTf₂)

[0074] 1- 甲基 -1- 丙基哌啶~~鎓~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，99%，(mppip. NTf₂)

[0075] 1- 甲基 -1- 丙基吡咯烷~~鎓~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，99%:mpPyr. NTf₂

[0076] 十四基（三己基）~~磷~~双（三氟甲磺酰基）亚胺，97%，(P_{14.6.6.6}. NTf₂)

[0077] 十四基（三己基）~~磷~~氯化物，96%，(P_{14.6.6.6}. Cl)

[0078] 甲基三辛基铵双（三氟甲磺酰基）亚胺，99%，(N_{8.8.8.1}. NTf₂)

[0079] 丁基三甲基铵双（三氟甲磺酰基）亚胺，99%，(N_{4.1.1.1}. NTf₂)

[0080] 金属盐

[0081] 对 15 个金属进行了测试。AR 级的贵金属盐，PdCl₂，和 H₂PtCl₆ · xH₂O 从 Sigma-Aldrich 处购买。AR 级的 CuCl₂ · 2H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, AlCl₃ · 6H₂O 和 CaCl₂ 从 Chem-Supply 处购买。AR 级的 BiOCl, SnCl₂ · 2H₂O, MnCl₂ · 4H₂O, FeCl₃. NiSO₄ · xH₂O 和 CrCl₃ · 6H₂O 从 BDH 处获得。AR 级的 CoCl₂ · 6H₂O 购自 Merck。

[0082] 每种金属的原料溶液

[0083] 所有金属盐溶解于纯水中，其具有不同的 HCl 浓度（典型地为 0.02, 3 和 7M 的 HCl）。制备贵金属的原料溶液：500ppm PdCl₂ 和 1000ppm H₂PtCl₆。铜和镍的浓度分别为 5 和 15g/L。对于所有其它金属，所述金属盐的浓度为 10g/L。

[0084] 常规的大批量溶剂萃取

[0085] 将 0.5ml RTIL 和 2ml 含有金属离子的水溶液加入小玻璃瓶中。采用磁力搅拌器将其剧烈混合 30 分钟，以达到平衡分布。当萃取完成时，将所述溶液放置过夜以进行相分离。然后，将所述水相小心地除去并将该水相用来做紫外或 ICP 测试。

[0086] 疏水型 SiO₂ 纳米颗粒对萃取铜的影响

[0087] SiO₂ 纳米颗粒 (R816) 从 Degussa 处购买。所述原始粒径为 12nm 且所述水接触角

为 30–40°。在 0.02 和 3M 的 HCl, 以及 3M 的 KCl 溶液中制备 5g/L 的铜溶液。然后将 SiO₂ 纳米颗粒 (5g/L) 加入到上述溶液中, 并且在萃取前超声处理 30 分钟。采用 P_{14.6.6.6}·Cl 在如上所述的相同条件下, 萃取载有 SiO₂ 纳米颗粒的所述铜溶液。

[0088] 萃取百分率

[0089] 萃取百分率定义为所述离子液体相中溶质的量 (萃取后) 除以水相中的量 (萃取前)。使用紫外-可见光和 ICP 技术, 来测定萃取前和萃取后所述水溶液中金属离子的浓度。对于贵金属和 Cu、Ni、Fe 和 Co 而言, 记录水相中紫外-可见光的吸收光谱。采用给定波长处的吸光度 (HAuCl₄ 在 310nm, PdCl₂ 在 429nm, H₂PtCl₆ 在 375nm, CuCl₂ 在 807nm, NiCl₂ 在 393nm, FeCl₂ 在 337nm 且 CoCl₂ 在 510nm) 来计算所述萃取百分率如下:

$$[0090] \quad E\% = [(A_0 - A^*) / A_0] \times 100$$

[0091] A₀: 萃取前的吸光度, A*: 萃取后的吸光度。

[0092] 对于所有其它金属, 采用所述 ICP 技术测量萃取后水溶液中的金属离子浓度。计算所述萃取百分率如下:

$$[0093] \quad E\% = [(C_0 - C^*) / C_0] \times 100$$

[0094] C₀: 萃取前的浓度, C*: 萃取后的浓度。

[0095] 分配比例

[0096] 所述分配比例定义为所述离子液体中溶质的浓度除以所述水相中溶质的浓度:

$$[0097] \quad D = [M]_{IL} / [M]_{aq}$$

[0098] 萃取百分率和分配比例之间的关系式为:

$$[0099] \quad E\% = 100D / [D + (V_{aq} / V_{IL})]$$

[0100] 在我们的研究中, 离子液体和水相的体积比不等于 1。因此所述分配比例计算如下:

$$[0101] \quad D = [(C_0 - C^*) / C_0] \times V_{aq} / V_{IL}$$

[0102] C₀: 萃取前的浓度, C*: 萃取后的浓度。V_{aq} 为所述水相的体积 (2ml)。V_{IL} 为所述离子液体的体积。测量所述离子液体的重量并采用已知密度计算其体积。

[0103] 也可以采用 RTIL 来萃取贵金属。在与贵金属所采用的相同条件下实施 Cu 的萃取。图 4 显示了采用不同的 RTIL 从 0.02M 和 3M 的 HCl 溶液中萃取 Cu 的结果。采用 P_{14.6.6.6}·Cl 可以从 3M 的 HCl 溶液中将超过 90% 的 Cu 萃取出来。所有其他的 RTIL 对于从 0.02 和 3M 的 HCl 溶液中萃取 Cu 是无效的。随着铜溶液中 HCl 浓度的增加, 除了 3M HCl 情况下的 P_{14.6.6.6}·Cl 之外, 所有 RTIL 萃取百分率都稍微增加, 而 3M HCl 情况下的 P_{14.6.6.6}·Cl 显著提高 Cu 的萃取。正如贵金属的观察, 链长度的增加可以提高 Cu 的萃取。对于铜的萃取, 只有 Cl 阴离子表现良好, 不论阳离子 RTIL 具有什么样的类型和结构。

[0104] 为了理解贵金属的所述萃取机理, 采用 P_{14.6.6.6}·Cl 在不同的条件下对 Fe、Co 和 Cu 进行萃取。所述萃取结果以及相应的分配比例如图 5 和 6 所示。

[0105] 甚至可以从中性水中萃取铁 (E ~ 70%)。在 3 和 7M HCl 溶液中所述萃取百分率达到接近 100% (在 7M HCl 中所述分配比例超过 3000)。钴无法有效地从中性水中提取出来。随着 HCl 浓度的增加, 所述萃取百分率显著增加。对于铜, 观测到从中性水中没有任何萃取。这表明, 例如在中性的 pH 值下, 可以选择性地将 Fe 从包含 Fe、Co 和 / 或 Cu 离子的含水原料中萃取出来。然而, 在 3 和 7M HCl 溶液中 Cu 的所述萃取百分率显著提高。在

3M KCl 溶液中和 3M HCl 中的萃取百分率相当。这些条件下，加入的 SiO₂ 纳米颗粒对于萃取百分率没有显著的影响。当与装载有 SiO₂ 且形成颗粒稳定乳液的有机溶剂 / 水系统相比时，RTIL / 水系统并没有表现出同样的现象。由于所述水相清澈且没有观察到明显的紫外吸收，SiO₂ 颗粒可能转移到所述 RTIL 中（它是不透明的，尽管当不含 SiO₂ 颗粒时它是清澈的）。

[0106] 观察到的所述现象显示，当使用包括 hmim. PF₆、N_{8.8.8.1}. NTf₂ 和 P_{14.6.6.6}. Cl 的 RTIL 时，在高氯离子浓度下可能实现贵金属的有效萃取。基于上述观察，从 3M HCl 中对包括 Mg、Ca、Al、Sn、Bi、Zn、Cr、Mn 和 Ni 的其它金属进行萃取。所述结果如图 7 所示。对于 A 族金属，没有测量到被萃取出的 Mg，而 Ca 和 Al 能被低程度萃取出来。然而，Sn 能被有效萃取，且 Bi 能够由所述三种 RTIL 定量萃取。随着 A 族金属从 IIA 族到 VA 族的顺序，萃取效率显著提高。对于 B 族金属，Cr 和 Ni 无法通过所述三种 RTIL 萃取出来。Zn、Co 和 Mn 只能通过 pHCl 来萃取，且所述萃取百分率分别为高于 99%、80% 和低于 40%。Hmim. NTf₂ 和 mta. NTf₂ 能够低程度地萃取 Cu 以及低于 30% 地萃取 Fe。然而，它们能够通过 pHCl 高于 98% 地被萃取出来。随着 B 族金属从 IB 族到 IIVB 族的顺序，萃取效率显著地降低。对于 IIIVB 族金属，所述萃取百分率按 **Fe > Co >> Ni ≈ 0** 的顺序降低。

[0107] 观察到大多数情况下，相分离可以在一到两分钟内完成。相分离时间随着烃链长度的增加而增加。对于具有较长链长度的 RTIL (≥ 12CH₂ 单元)，在低 HCl 浓度下完成相分离可能需要花费数个小时。然而，在高的 HCl 或盐浓度下，这种情况显著地改善，相分离只需几分钟。

[0108] 阴离子交换萃取是金属络合物的阴离子从水相移动到有机相，而有机相中的阴离子从所述有机相转移到水相的过程。金属络合物的阴离子被水分子包围，并与水相中的阳离子相互作用。当它们离开所述水相时，它们吸收所述水合能 ΔE_{hy} 和所述离子缔合能 ΔE_{as-w} ，以及在水相中释放空穴能 $-\Delta E_{w-w}$ 。在转移过程中，它们吸收空穴能 ΔE_{o-o} 以进入有机相，同时与有机分子释放溶剂化能 $-\Delta E_{sol}$ ，以及在有机相中与阳离子释放离子缔合能 $-\Delta E_{as-o}$ 。忽略任何熵变，在金属络合物阴离子的转移过程中，自由能的变化可以通过公式 1 (Al-bazi 和 Chow 1984 年；Zhang 1984 年；Yu 2004 年) 来表述：

$$[0109] \quad \Delta E_{A-W} = (\Delta E_{hy} - \Delta E_{sol})_{A-W} + (-\Delta E_{w-w} + \Delta E_{o-o})_{A-W} + (\Delta E_{as-w} - \Delta E_{as-o})_{A-W} \quad (1)$$

[0110] 因此所述过程中涉及三种类型的能量—溶剂化能、空穴能和离子缔合能。溶剂化或水合能与离子的电荷密度成正比，而空穴能与电荷密度成反比。离子缔合能可以通过离子对生成常数来表示，其遵循用于纯粹的库伦吸引作用的 Bjerrum 方程 (Morrison 和 Freiser 于 1957 年)：

$$[0111] \quad K = \frac{4\pi N e^2}{1000 \epsilon k T} Q(b)$$

$$[0112] \quad b = \frac{e^2}{\alpha \epsilon k T}$$

[0113] 其中 N 是 Avogadro 数，e 是所述电荷单元， ϵ 是所述介质的介电常数，k 是 Boltzmann 常数，T 是绝对温度， $\frac{e^2}{Q(\alpha \epsilon k T)}$ 是可计算的函数，且 α 是经验参数，其表示接触时

所述成对离子的电荷中心之间的距离。如果所述温度恒定,显然离子缔合取决于 α 和 ϵ 的值,随着 α 和 ϵ 值的增加离子缔合降低。然而,如果成对离子之间发生特定的相互作用,会导致稳定性大大提高。大多数情况下,可以预期 $\Delta E_{hy} \gg \Delta E_{sol}$, $\Delta E_{w-w} \gg \Delta E_{0-0}$ 并且 $\Delta E_{as-w} \ll \Delta E_{as-o}$, 因此, ΔE_{MA} 可以简单地通过等式 2 来表述:

$$[0114] \quad \Delta E_{A-W} = (\Delta E_{hy})_{A-W} - (\Delta E_{w-w})_{A-W} - (\Delta E_{as-o})_{A-W} \quad (2)$$

[0115] 当所述有机相中的阴离子转移到所述水相中时,所述自由能变化遵循等式 3:

$$[0116] \quad \Delta E_{A-O} = -(\Delta E_{hy})_{A-O} + (\Delta E_{w-w})_{A-O} + (\Delta E_{as-o})_{A-O} \quad (3)$$

[0117] 因此,阴离子交换萃取的总自由能变化遵循等式 4 (Al-bazi 和 Chow 1984 年; Mooiriian 1993 年; Yu 2004 年):

$$[0118] \quad \Delta E = \Delta E_{A-W} + \Delta E_{A-O} = [(\Delta E_{hy})_{A-W} - (\Delta E_{hy})_{A-O}] + [(\Delta E_{w-w})_{A-O} - (\Delta E_{w-w})_{A-W}] + [(\Delta E_{as-o})_{A-O} - (\Delta E_{as-o})_{A-W}] \quad (4)$$

[0119] 显然,当水相中金属络合物阴离子的电荷密度小时, $(\Delta E_{hy})_{A-W}$ 小而 $(\Delta E_{w-w})_{A-W}$ 大,金属络合物阴离子有很高的概率转移到所述有机相中。反之亦然,当有机相中阴离子的电荷密度大时, $(\Delta E_{hy})_{A-O}$ 大而 $(\Delta E_{w-w})_{A-O}$ 小,阴离子转移到水相的趋势增强。然而,当特定的相互作用可被忽略时,所述离子缔合能的贡献取决于阴离子的体积。有机相中较大尺寸的阴离子和较小尺寸的金属络合物阴离子趋向于改善阴离子的交换。大多数情况下,当任何特定的相互作用被忽略时,来自水合能的贡献一般高于来源于空穴能和溶剂化能的贡献。

[0120] 本研究中观察到的现象可以很好地通过阴离子交换萃取来解释。由于文献中没有足够的数据来得到电荷密度的实际值,采用离子电荷除以形成离子的原子数量来计算其估计值。因此计算阴离子 Cl^- , PF_6^- 和 NTf_2^- 的电荷密度且其相应值分别为 1, 0.143 和 0.067。贵金属 Pt 和 Pd 在 HCl 溶液中以氯离子络合物形式存在,如 $PtCl_6^-$ 和 $PdCl_4^{2-}$ 。其相应的电荷密度分别为 0.286 和 0.4。因此,如图 1-4 所示,对于金属氯离子络合物,萃取百分率以 $PtCl_6^- > PdCl_4^{2-}$ 的顺序降低,对于 RTIL 相中的阴离子,以 $Cl^- > PF_6^- > NTf_2^-$ 的顺序降低。采用 TFSI 的相同阴离子,当所述阳离子中 CH_2 单元的数量增加时,观察到的分配比例增加。可以预期,随着阳离子中 CH_2 单元数量的增加,RTIL 的介电常数将降低,这将提高离子缔合能,导致更高的分配比例。然而,所述 RTILN8, 8, 8, 1 NTf_2^- 没有遵循阴离子影响的趋势。这可能是由于 N8, 8, 8, 1 阳离子与金属络合物阴离子之间的特定相互作用,其显著增加了所述萃取百分率。没有特定的相互作用,RTIL 的阳离子的中心原子没有显示对离子缔合能、萃取百分率和分配比例的太大的影响,所述离子缔合能为纯粹的库伦吸引作用。基于上述萃取机理,以相同形式存在于两相的金属络合物阴离子和质子没有参与转移过程。因此,溶液酸性对萃取百分率没有影响。然而可以观察到,如图 1 至 4 所示,随着 HCl 浓度的增加, $AuCl_4^-$, $PtCl_6^-$ 和 $PdCl_4^{2-}$ 的萃取百分率降低。已经确定随着盐浓度的增加,水相的介电常数降低,这将增强金属络合物阴离子与水相中阳离子的离子缔合能,因此观察到更低的萃取百分率。

[0121] 裸金属离子 M^{n+} 的电荷密度为 n ,表明裸金属离子具有高水合能且趋向于停留在水相中。为了降低电荷密度,需要发生络合,以降低金属离子的电荷和扩大金属离子的体积。裸金属离子在水溶液中高度水合。为了形成络合物,需要配体取代与金属离子相连的水分子。当电荷密度对于阴离子交换足够低时,发生萃取。因此,金属离子的萃取过程包括两个步骤:络合以及转移。在络合过程中,期望更高浓度的配体存在于溶液中,形成更多

的金属络合物,并因此如图 5 至 7 所示观察到更高的萃取百分率。在金属络合物离子转移到有机相的阶段,包围金属络合物离子水分子被有机分子所取代。通过转移过程中颜色的改变可以观察到这一过程,例如当以水合金属络合物的形式呈现时, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 在水相中分别显示蓝色、粉色和褐色,而在 RTIL 相中分别改变为红色、蓝色和黄色,这被认为是以无水金属络合物的形式。

[0122] 然而在 HCl 溶液中,不同的金属离子对于水分子和氯离子有着不同的亲和力。根据硬软酸碱原则 (HSAB),水分子和氯离子都是硬碱,而前者比后者更硬。对于 A 族金属, I 和 II A 族金属属于硬酸。按照 A 族金属从 IA 至 VA 的顺序,所述硬度降低,反之亦然,软度增加。广为接受的经验法则是,“硬喜欢硬”以及“软喜欢软”,表示 I 和 II A 族金属对水分子具有较高的亲和力,所以他们是高度水合并倾向于留在水中的。因此,甚至 pHCl 只能非常低程度地萃取 I 或 IIA 族金属。由于电荷高和离子半径小,在 IIIA 族金属中的铝离子 Al^{3+} 属于硬酸,因此它显示出与 I 或 IIA 族金属相同的趋势。然而,IV 和 VA 族金属硬度更小,它们将显示对于氯离子的高亲和力。因此,IV 和 VA 族金属离子与氯离子相互作用形成氯离子络合物,其促进了所述阴离子交换以及如图 8 所示观察到的高萃取百分率。

[0123] 对于 B 族过渡金属, Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 属于硬酸,而 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 是临界酸。硬度遵循以下顺序: $\text{Cr}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{Cu}^{2+}$,导致萃取百分率的顺序为 $\text{Cr}^{3+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} \cong \text{Cu}^{2+}$ 。然而,HSAB 原则无法解释 IIIIB 族金属的萃取行为。 Fe^{3+} 是硬酸,而 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 是临界酸。硬度为以下顺序: $\text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,萃取百分率也是这样。这种现象可能是由于金属离子形成氯离子络合物的不同趋势,这在所述阴离子交换萃取中扮演着重要角色。从金属离子在不同 HCl 浓度中表现的紫外光谱来看,发现 FeCl_3 甚至在中性水中表现为氯离子络合物;而 CoCl_2 在中性水中存在为水合形式,在高浓度 HCl 中转变为氯离子络合物;而 NiCl_2 在所有浓度 HCl 中表现为水合形式。因此, Fe^{3+} 能够在所有浓度 HCl 中被有效萃取出来, Co^{2+} 能够在高浓度 HCl 中被很好地萃取,但如图 8 所示 Ni^{2+} 在所有浓度 HCl 中都不能被萃取。

[0124] 对于常规有机溶剂/水体系,当疏水型 SiO_2 纳米颗粒存在于水溶液中时, SiO_2 纳米颗粒趋向于转移到有机溶剂/水的界面,并在混合过程中形成颗粒稳定的乳液。然而大多数情况下,在 RTIL/水体系中可能由于所述两个体系之间不同的界面张力,无法观察到这种现象。对于后者, SiO_2 纳米颗粒不能附着到 RTIL/水界面,因此,无法形成颗粒稳定的乳液。具有更长烃链的 RTIL 趋向于在水相中形成胶束,观察到相分离时间延长。然而,高浓度盐可防止胶束的形成,从而达到快速的相分离。

[0125] 综上所述,我们显示了使用纯 RTIL 能够在 HCl 溶液中进行包括 Pt、Pd、Mg、Ca、Al、Sn、Bi、Cu、Zn、Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni 的金属的萃取。对于 A 族金属从 IIA 到 VA,萃取效率显著地增加,而对于 IB 到 IIB 的 B 族金属,萃取效率显著降低。对于 IIIIB 族金属,所述萃取百分率按 $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$ 的顺序降低。

[0126] 阴离子对萃取百分率的所述影响显示为顺序 $\text{Cl} > \text{PF}_6^- > \text{TFSI}^-$ 。烃链长度的增加能够增强萃取作用。除了铵阳离子以外,阳离子对萃取作用没有显示出很大影响。使用 RTIL 萃取金属离子的行为可以通过阴离子交换机理很好地描述。RTIL 不但可以作为溶剂介质使用,还可以作为有效的新型液态阴离子交换萃取剂。对于具有较短链的 RTIL,可以在几分钟内完成相分离。包含长烃链的 RTIL 显示出很慢的相分离,然而在高的氯离子浓度下可得到有效地改善。观察到 SiO_2 纳米颗粒没有显示出对 Cu 萃取的太大影响。对于 RTIL/水体系

系,对于在溶液中包含疏水型 SiO₂ 纳米颗粒的铜萃取,没有观察到颗粒稳定的乳液。

[0127] 实施例 2 - 使用 RTIL 从混合金属离子溶液中萃取金属

[0128] RTIL

[0129] 除了从美国 Strem Chemicals 处购买的十四基(三己基)磷双(三氟甲磺酰基)亚胺之外,本次研究中所用的所有 RTIL(如下面所列)是从德国 IoLiTec 处购买。研究的五种阳离子为:咪唑鎓(Im),哌啶鎓(Pip),吡咯烷鎓(Pyr),铵(N)和磷(P)。所有情况下阴离子为双(三氟甲磺酰基)亚胺(NTf₂)。进一步为阳离子 hmim 和磷分别选择阴离子六氟磷酸根(PF₆)和氯离子(Cl)。也采用具有不同链长度的咪唑鎓和铵阳离子。

[0130] 乙基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺,98%,(emim.NTf₂)

[0131] 1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺,98%,(hmim.NTf₂)

[0132] 1-己基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐,99%,(hmim.PF₆)

[0133] 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺,98%,(dmim.NTf₂)

[0134] 1-甲基-1-丙基哌啶鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺,99%,(mppip.NTf₂)

[0135] 1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓双(三氟甲磺酰基)亚胺,99%:mpPyr.NTf₂

[0136] 十四基(三己基)磷双(三氟甲磺酰基)亚胺,97%,(P_{14.6.6.6}.NTf₂)

[0137] 十四基(三己基)磷氯化物,96%,(P_{14.6.6.6}.Cl)

[0138] 甲基三辛基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺,99%,(N_{8.8.8.1}.NTf₂)

[0139] 丁基三甲基铵双(三氟甲磺酰基)亚胺,99%,(N_{4.1.1.1}.NTf₂)

[0140] 金属盐

[0141] AR 级的贵金属盐,HAuCl₄·3H₂O,PdCl₂,和 H₂PtCl₆·xH₂O 从 Sigma-Aldrich 处购买。

[0142] Au、Pt 和 Pd 混合物的原料溶液

[0143] 将所有金属盐溶解在具有不同 HCl 浓度(典型地分别为 0.02,0.1 和 2MHCl)的 MilliQ 水中。使用 ICP 测试 Au、Pt 和 Pd 在所述混合物中的浓度。

[0144] 常规的大批量溶剂萃取

[0145] 将 0.5ml RTIL 和含有金属离子的 2ml 水溶液加入小玻璃瓶中。采用磁力搅拌器将它们剧烈混合 30 分钟,以达到平衡分布。当萃取完成时,将所述溶液放置过夜以进行相分离。然后,将所述水相小心地移出并用于 ICP 测试。

[0146] 微流体溶剂萃取

[0147] 微流体溶剂萃取所采用的是包含两个微通道(100 μm×40 μm)的玻璃微流体芯片(IMT,日本),其暂时合并以在所述流动的水相和有机相之间形成液-液界面,这些细节如图 8 所示。所述合并后的(萃取)通道为 160 μm×40 μm,其中部具有“导向结构”(平行于流动方向的 5 μm 高的隆起)以稳定所述两相的并流。根据公开的国际专利申请 2010/022441(其细节在此以引用方式并入)中描述的方案来实施所述微流体实验,其具有

可变的流速以调节每个萃取实验的接触时间。

[0148] 采用具有玻璃注射器 (Hamilton, 1mL 和 2.5mL) 的精密注射器泵 (KDSscientific) 将液体注入所述微芯片, 所述玻璃注射器装配有 PEEK 适配器和管道 (Upchurch Scientific, 150 μ m 内径)。所述微芯片实验进行光学监控 (Olympus 显微镜, BH2-UMA, 带有 Moticam 2000 数码相机)。采用不同的流速 (高达 \sim 10ml/h) 以及两种不同的液-液接触长度 L (80 或 240mm), 来获得范围宽泛的萃取时间 (Priest, Zhou 等 2011)。

[0149] 萃取百分率, 分配比例和分离因子

[0150] 萃取百分率定义为所述离子液体相中溶质的量 (萃取后) 除以水相中的量 (萃取前)。采用 ICP 技术测量萃取前后所述水溶液中的金属离子浓度。所述萃取百分率计算如下:

$$[0151] \quad E\% = [(C_0 - C^*) / C_0] \times 100$$

[0152] C_0 : 萃取前的浓度, C^* : 萃取后的浓度。

[0153] 分配比例 (DR) 定义为萃取后所述离子液体相中溶质的浓度除以水相中溶质的浓度。其计算如下:

$$[0154] \quad DR = [M]_{IL} / [M]_{Aq}$$

[0155] $[M]_{IL}$ 和 $[M]_{Aq}$: 萃取后离子液体相中或水相中的浓度。

[0156] 从 A 和 B 的混合溶液中 A 对 B 的分离因子 (SF) 计算如下:

$$[0157] \quad SF = DR_A / DR_B$$

[0158] DR_A : A 的分配比例, DR_B : B 的分配比例。

[0159] 结果 - 常规大批量萃取

[0160] 采用纯 RTIL 从 HCl 溶液中相对于 Pt 和 Pd 对 Au 的选择性萃取在在常规大批量溶剂萃取中进行。不同离子液体对从溶解于 0.02、0.1 和 2M HCl 溶液的 Au、Pt 和 Pd 混合物中萃取 Au、Pt 和 Pd 的影响, 分别如图 9-11 所示。观察到采用 RTIL 从 Au、Pt 和 Pd 的混合物中萃取 Au、Pt 和 Pd 的表现, 与从单一金属溶液中的萃取表现是相同的。贵金属从 HCl 溶液中的可萃取性按 Au>Pt>Pd 的顺序降低。RTIL 的阴离子对萃取效率的影响是决定性的。对于所有金属而言, 无论所述 RTIL 具有什么样的阳离子, RTIL 的萃取效率按下列顺序降低: $Cl^- > PF_6^- > NTf_2^-$ 。所述 RTIL 的阳离子中更长的烃链引起萃取百分率更高。当链少于六个 CH_2 单元时, 萃取百分率低。随着 HCl 浓度的增加, 大多数情况下所述萃取百分率降低。

[0161] 所述分配比例描述能够将物质萃取的程度, 而所述分离因子描述两种物质能够从它们的混合物中分离的程度。Au、Pt 和 Pd 在 2M 浓度的 HCl 中的所述分配比例以及 Au/Pt、Au/Pd 和 Pt/Pd 的所述分离因子如表 1 所列。可以看到, 通过所有的所选 RTIL 都可以将 Au 很好地萃取出来, 大多数情况下其萃取百分率高于 90%。除了能够有效萃取所有金属的 $P_{14.6.6.6} \cdot Cl$ 外, $hmim \cdot PF_6$ 可以适中程度地将 Pt 和 Pd 萃取出来。对于所选用的所有其他 RTIL, 都不能将 Pt 和 Pd 有效地萃取出来。可以发现使用包括 $emim \cdot NTf_2$ 、 $mppip \cdot NTf_2$ 、 $mppyr \cdot NTf_2$ 、 $N_{4.1.1.1} \cdot NTf_2$ 和 $P_{14.6.6.6} \cdot NTf_2$ 的 RTIL 对于 Au 的萃取都具有良好的选择性。发现使用上述五种 RTIL 将超过 85% 的金萃取出来, 却只能将低于 5% 的 Pt 和 Pd 萃取出来。为了将 Pt 从 Pd 分离, $dmim \cdot NTf_2$ 、 $hmim \cdot NTf_2$ 和 $hmim \cdot PF_6$ 在 2M HCl 溶液中都是有效的。将 Au、Pt 和 Pd 从它们的混合物中连续分离是能够通过下列步骤实现的: 首先选择 RTIL 中的一种来萃取 Au, 例如 $emim \cdot NTf_2$ 、 $mppip \cdot NTf_2$ 、 $mppyr \cdot NTf_2$ 、 $N_{4.1.1.1} \cdot NTf_2$ 和 $P_{14.6.6.6} \cdot NTf_2$; 然后采用 $hmim \cdot$

PF₆ 来萃取 Pt, 而将 Pd 留在所述原料溶液中。

[0162] 表 1-2M HCl 中 Au、Pt 和 Pd 的分配比例和分离因子

RTIL	分配比例			分离因子		
	Au	Pt	Pd	Au/Pt	Au/Pd	Pt/Pd
dmim.NTf ₂	101.3	1.8	0.07	56.6	1460	25.7
hmim.NTf ₂	71.7	0.6	0.002	122.2	34889.7	300
hmim.PF ₆	718.9	12.3	0.3	58.6	2747.4	41
emim.NTf ₂	14.8	0.08	0.02	176	865.3	4
mppip.NTf ₂	49.3	0.03	0.01	1413.4	5011.7	3
mppyr.NTf ₂	25.9	0.04	0.005	589.4	5213.8	8
N8,8,8,1.NTf ₂	952.7	0.9	0.1	1043.9	6917.4	9
N4,1,1,1.NTf ₂	23.2	0.09	0.05	247.8	442.7	1.8
P14,6,6,6.NTf ₂	377.7	0.0003	0.03	1143311	13928.8	0.01
P14,6,6,6.Cl	32503.8	6731.5	32621.9	4.8	1	0.2

[0163]

[0164] 结果 - 微流体萃取

[0165] 在 0.1M HCl 溶液中将 Au、Pt 和 Pd 从它们的混合物中的萃取在微通道内实施。采用 ICP 测试所述溶液中萃取前和萃取后金属的浓度。采用 hmimNTf₂ 对 Au、Pt 和 Pd 的萃取百分率作为停留时间的函数如图 12 所示。所有金属的萃取百分率随着停留时间的增加而增加。在数秒内能够将超过 85% 的 Au 萃取出来, 而 Pt 和 Pd 可被萃取出来约 20% 和 5%。如图 9 所示, 所述微通道内 Au、Pt 和 Pd 的萃取百分率与大批量萃取的萃取百分率是相当的, 其表明使用 RTIL 的萃取进展很快并且在数秒内达到最大值 (显示为上升后稳定的平坦区域)。

[0166] 综上所述, 在 HCl 溶液中, 将包括 Pt 和 Pd 的贵金属从它们的混合物中使用纯 RTIL 以大批量和微通道的方式实施萃取。阴离子对萃取百分率的影响显示为 Cl⁻>PF₆⁻>>TFSI⁻ 的顺序。烃链长度的增加能够增强萃取作用。通过选择合适的 RTIL 以及调整所述 HCl 浓度可以实现 Au、Pt 和 Pd 的高选择性萃取以及连续分离。

[0167] 本领域技术人员将理解在不偏离本发明的实质或广义描述范围的情况下, 可以就

具体实施方式所示的本发明内容作出许多变化和 / 或改变。因此, 本发明的实施方式在所有方面都被认为是说明性的而不是限制性的。

[0168] 参考文献

[0169] Al-bazi, S. J. and A. Chow (1984). "Platinum group metals-solution chemistry and separation methods (ion exchange and solvent extraction)." *Talanta* 31(10A):815.

[0170] Bernardis, F. L., R. A. Grant, et al. (2005). "A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes." *React. Funct. Polym.* 65(3):205-217.

[0171] Billard, I., A. Ouadi, et al. "Liquid-liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding." *Anal. Bioanal. Chem.* 400(6):1555-1566.

[0172] Bond, A. H., M. L. Dietz, et al., Eds. (1999). *Progress in metal ion separation and preconcentration: an overview*. In *Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities*. Washington, DC, 2-12, American Chemical Society.

[0173] Dai, S., et al., (1999). "Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* :1201-1202.

[0174] Dietz, M. L. (2006). "Ionic liquids as extraction solvents: where do we stand?" *Separation Science and Technology*:2047-2063.

[0175] Gmehling, J. (2004). "Ionic liquids in separation processes." *Chem. Thermodyn. Ind.* :76-87.

[0176] Huddleston, J. G., H. D. Wilauer, et al. (1998). "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction." *Chem. Commun.* :1765-1766.

[0177] Kumar, V., S. K. Sahu, et al. (2010). "Prospects for solvent extraction processes in the Indian context for the recovery of base metals. A review." *Hydrometallurgy* 103(1-4):45-53.

[0178] Mooiman, M. B. (1993). *The solvent extraction of precious metals—a review: precious metals*. 17th IPMI, pp 411, USA.

[0179] Morrison, G. H. and H. Freiser (1957). *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, Wiley.

[0180] Priest, C, J. Zhou, et al. (2011). "Microfluidic extraction of copper from particle-laden solutions." *Int. J. Miner. Process.* 98(3-4):168-173.

[0181] Visser, A. E. and Rogers R. D. (2003). "Room temperature ionic liquids: new solvents for the f-element separations and associated solution chemistry." *Journal of Solid State Chemistry*:109-113.

[0182] Yu, J. M. (2004). *Solvent extraction chemistry of precious metals*.

Beijing, Chemical Industry press.

[0183] Zhang, W. L. (1984). "Extractants and systems used for extraction and separation of precious metals." *Precious Metals* 5(3):37-43.

[0184] 整个说明书中的词语“包括”，或其变形例如“包含”或“含有”，将被理解为暗示包括所述元素、整数或步骤，或元素、整数或步骤的组，但不排除任何其他元素、整数或步骤、或元素、整数或步骤的组。

[0185] 在本说明书中提到的所有出版物在此都以参考方式引入本文。包括在本说明书中的对于文献，行为，材料，装置，工件等的任何讨论，仅仅是为本发明提供背景的目的。不应认为，由于任何或所有的这些事物在本申请每项权利要求优先权日以前存在于澳大利亚或其他地区，它们就构成了现有技术的基础的组成部分或成为与本发明相关领域的公知常识。

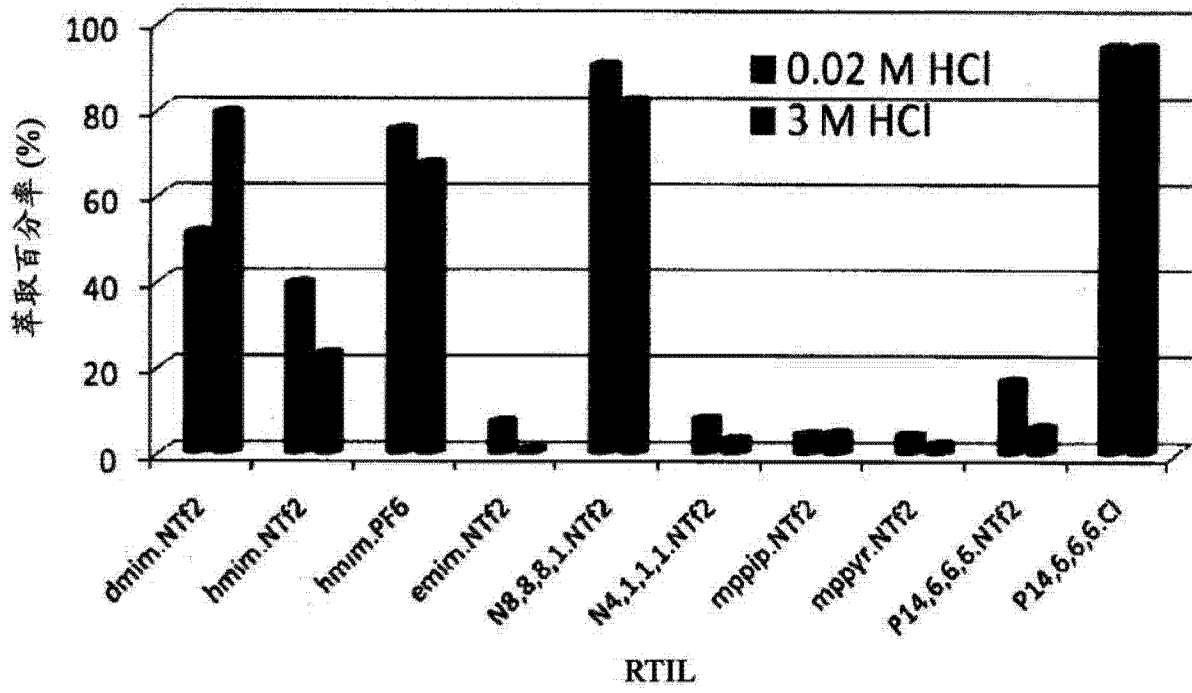


图 1

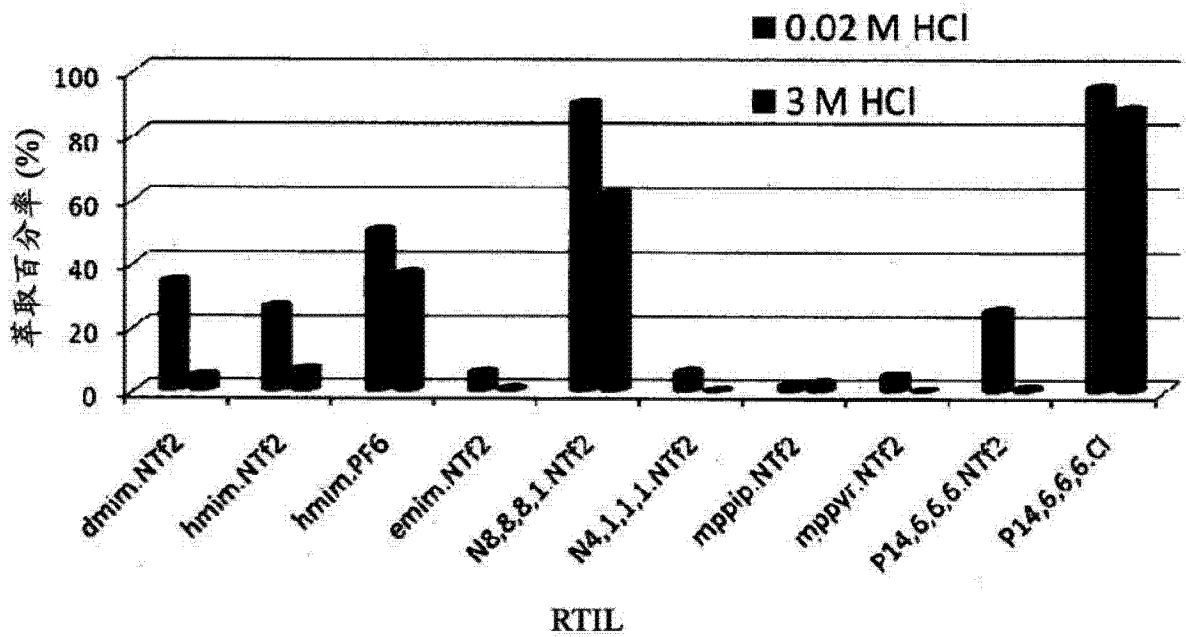


图 2

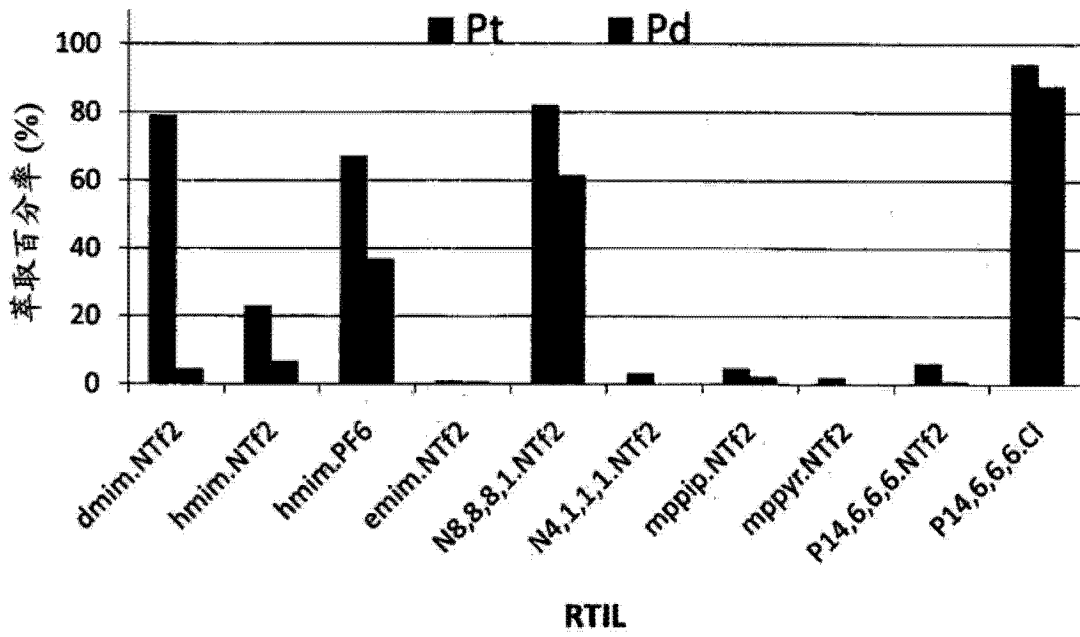


图 3

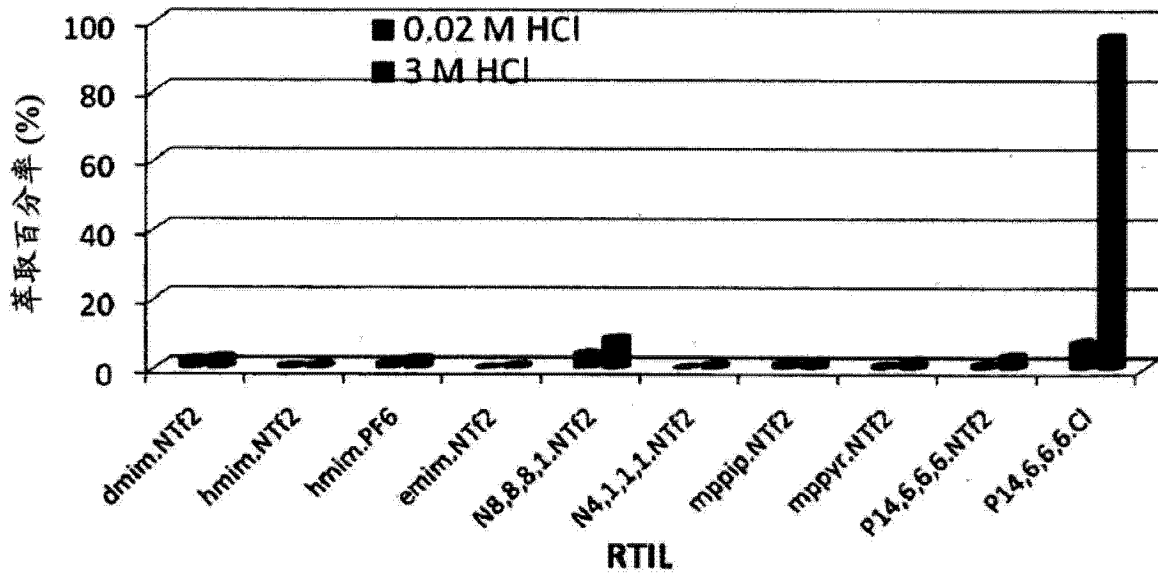


图 4

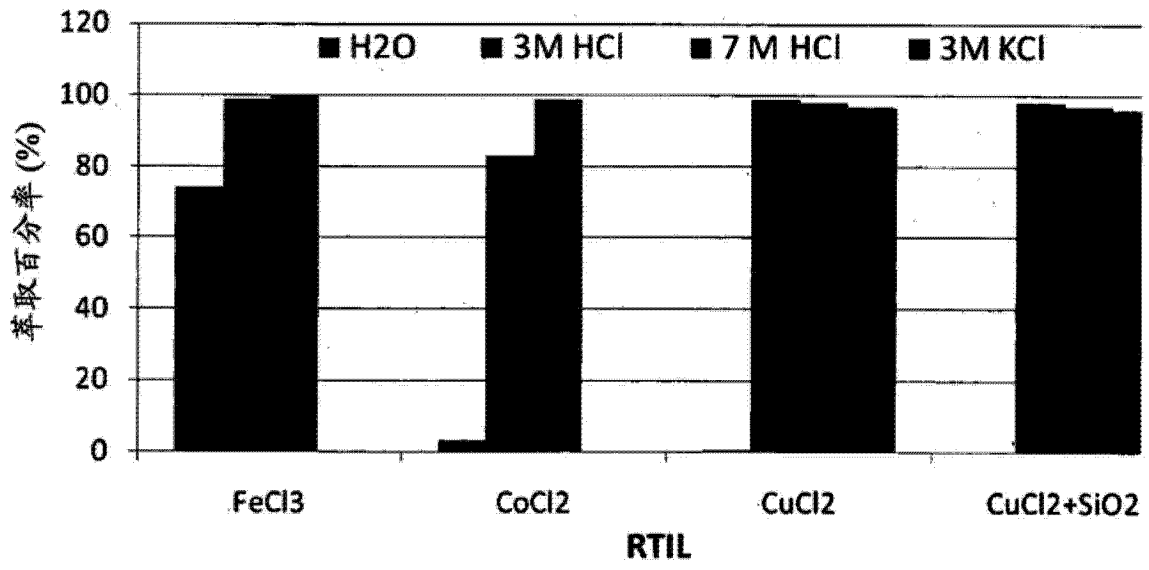


图 5

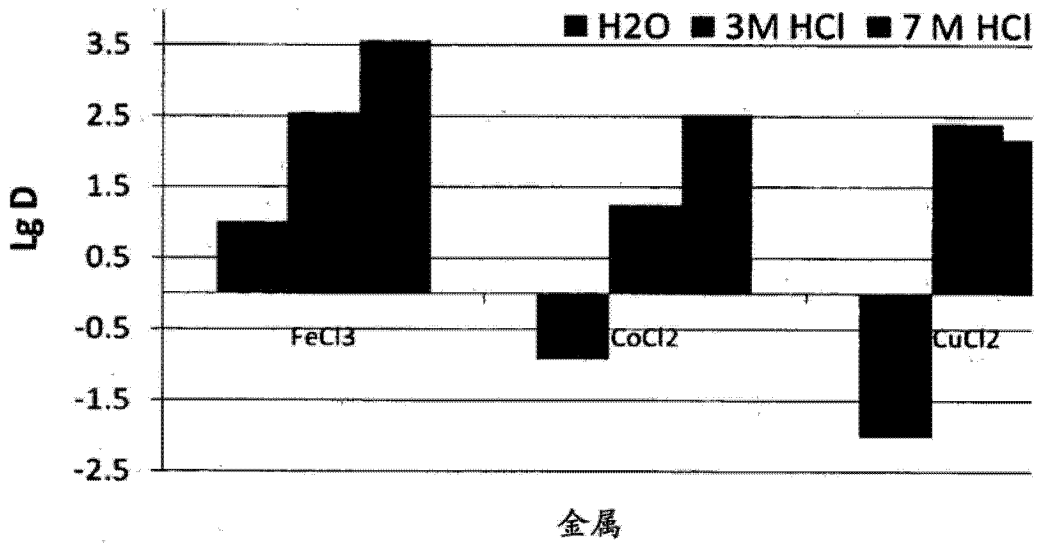


图 6

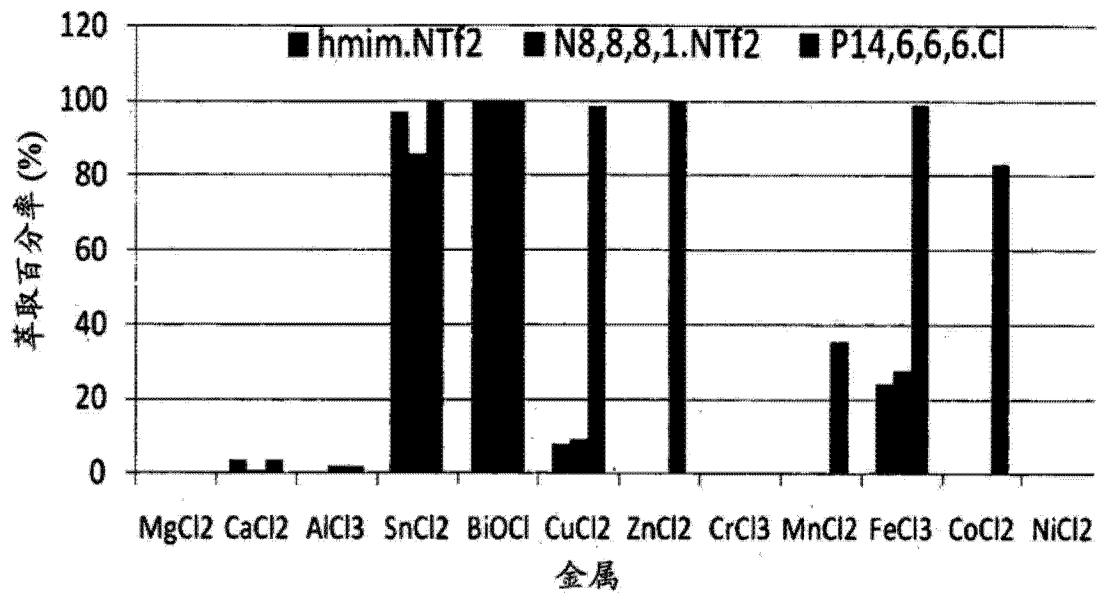


图 7

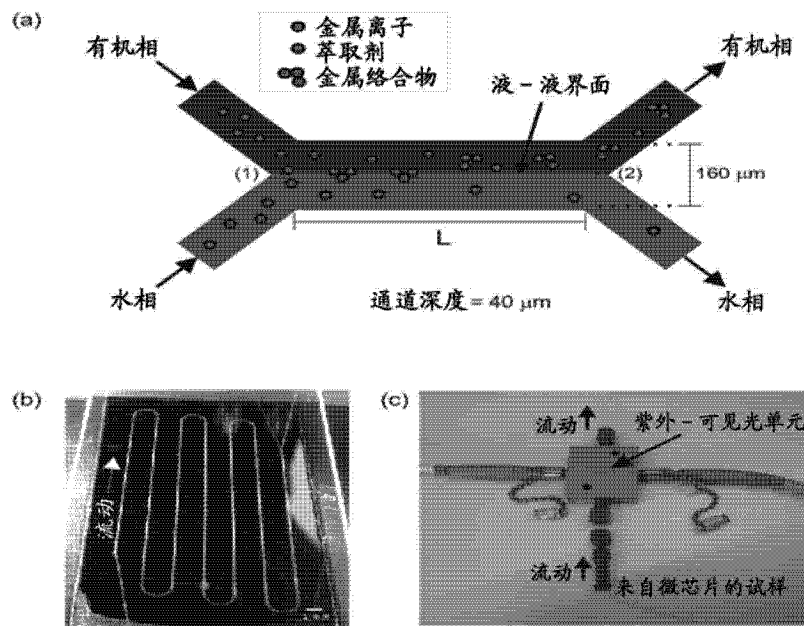


图 8

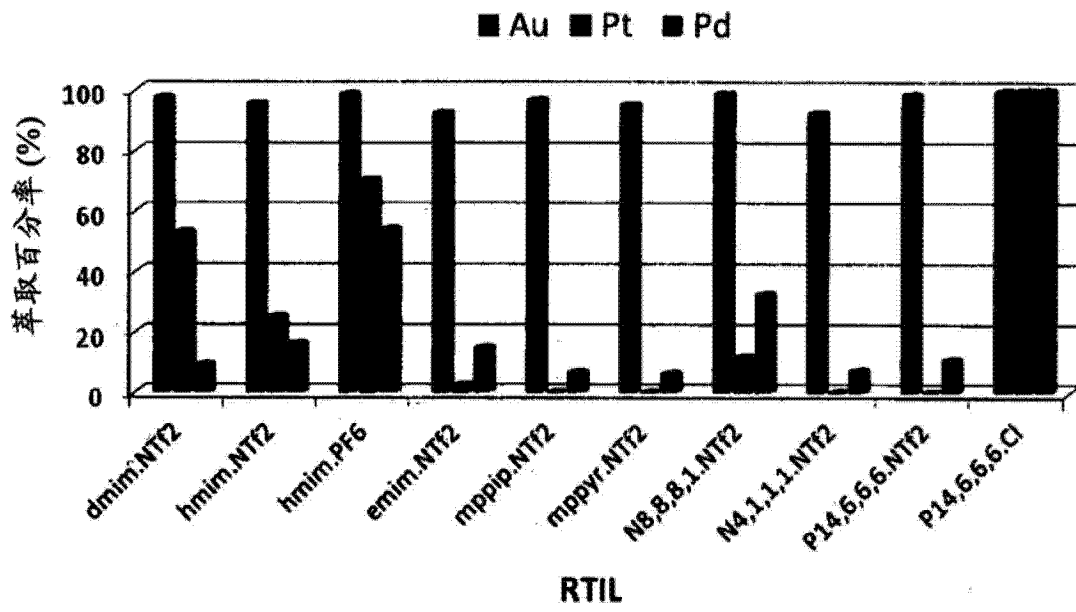


图 9

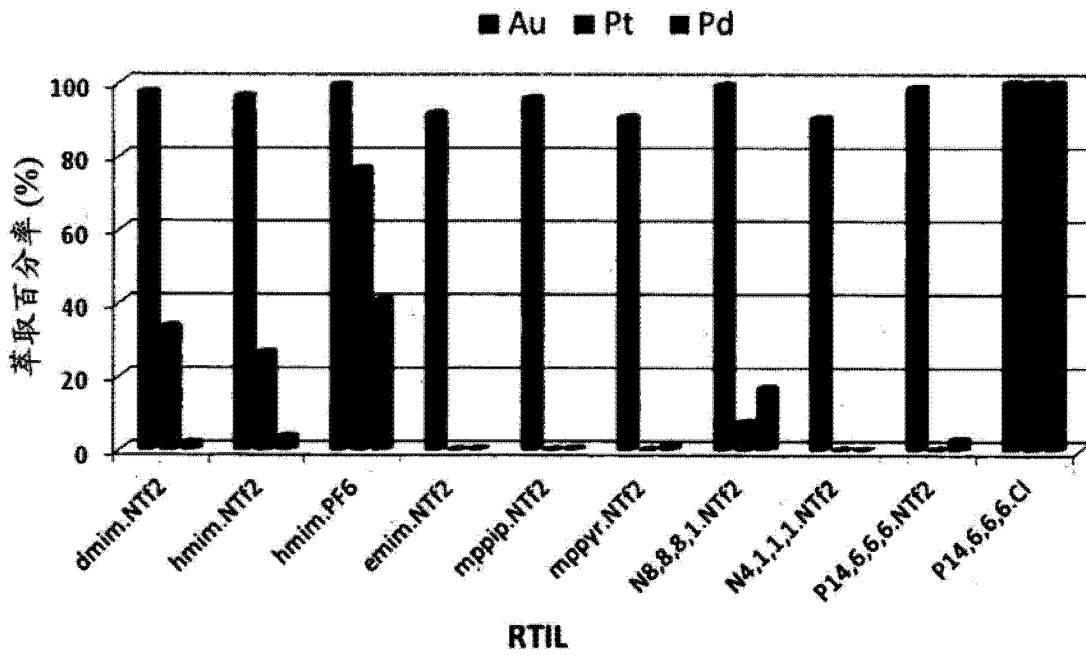


图 10

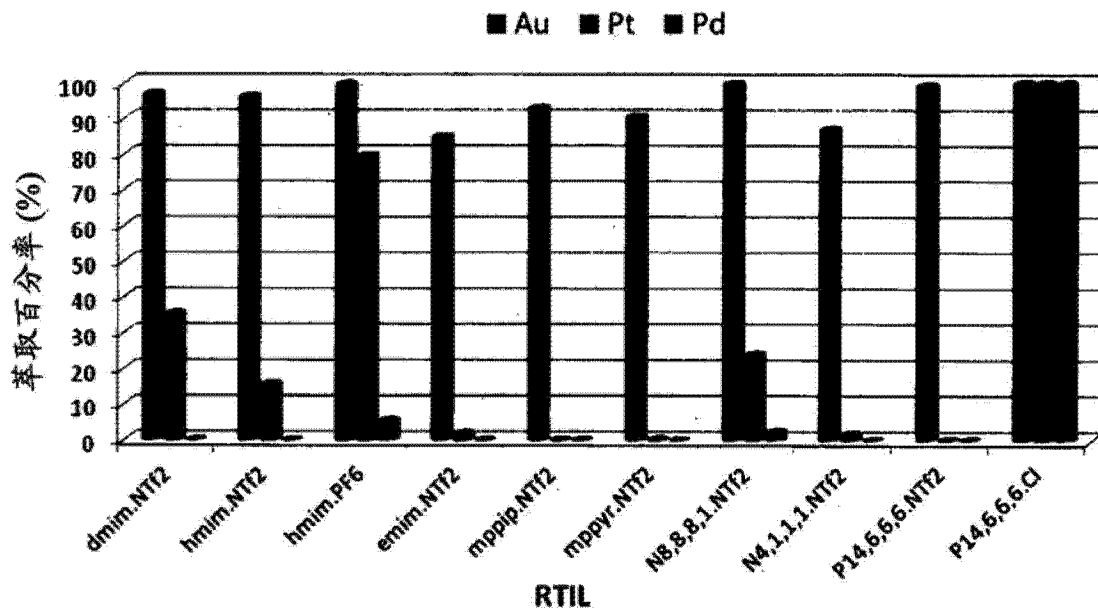


图 11

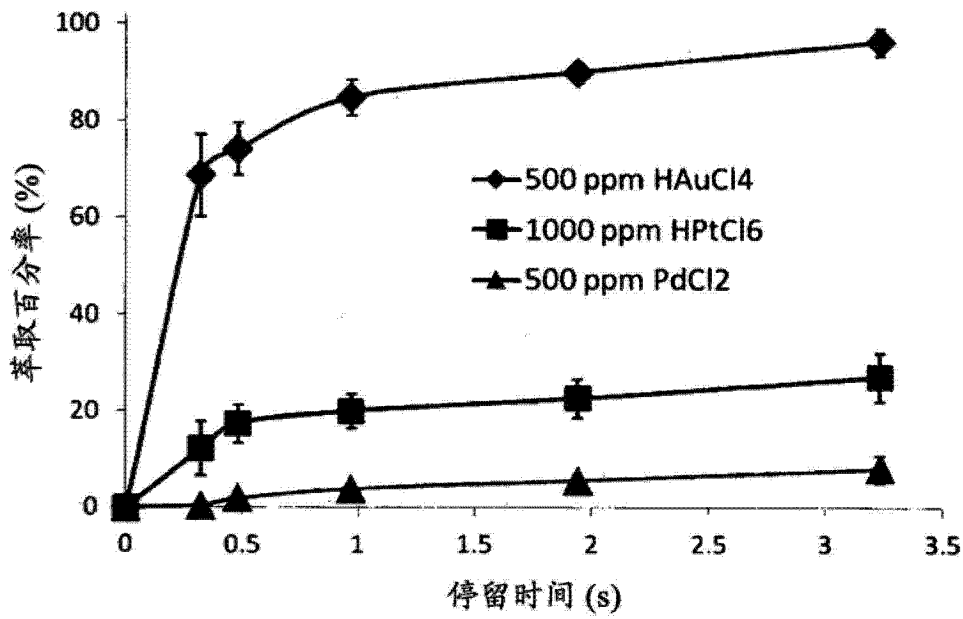


图 12