

季铵盐类离子液体在金属萃取分离中的研究进展

曹飞^{1,2,3,4}, 王威^{2,3,4}, 魏德洲¹

1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819;
2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006

中图分类号: TF804.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0090-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.011

摘要 离子液体在金属萃取分离方面的应用是目前研究的热点之一。与传统萃取剂相比, 离子液体有许多优异的性能, 如不易燃、低挥发性、蒸气压低和水溶性低等。季铵盐类离子液体还具有合成简单、成本低和毒性低等优点, 是离子液体萃取分离金属离子的重要类型。概述了季铵盐类离子液体的种类, 详细阐述了其在萃取分离稀土元素、放射性元素、稀散元素、重金属和过渡金属等的研究进展, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词 离子液体; 季铵盐; 萃取剂; 稀土; 重金属; 过渡金属

离子液体是指一类完全由阴离子和阳离子组成的, 在室温或近似室温下呈液体状态的有机盐类^[1,2]。与常规有机物相比, 离子液体具有许多优异的性能, 如不易燃、低挥发性、蒸气压低和水溶性低等, 尤其是具有可设计性——可根据目标任务进行阴离子和阳离子的组合或设计, 从而引起了广大科研工作者的关注。目前离子液体在分析化学、有机合成、催化反应和萃取分离等领域中的应用已开展了广泛的研究, 并展现了良好的应用前景。目前常用的离子液体萃取剂主要有咪唑类、吡啶类、季铵盐类和季膦盐类等^[3]。其中, 以甲基三辛基氯化铵([A336][Cl], Aliquat 336)为代表的季铵盐类离子液体因良好的萃取和分选性能、较高的饱和容量和易循环利用等优点, 受到科研工作者的青睐。本文主要综述了国内外关于季铵盐类离子液体对稀土元素、放射性元素、稀散元素、重金属和过渡金属等的萃取分离研究进展, 并进行了展望。

1 季铵盐类离子液体的种类

离子液体按功能化区分, 可分为非功能化离子液体和功能化离子液体(又称功能性离子液体和双功能离子液体)^[4]。非功能化离子液体是指含有单一功能

基团的离子液体, 如[A336][Cl]和[A336][NO₃]; 功

表1 常见的离子液体中的阴阳离子基团

Table 1 Common cations and anions of ionic liquids

离子基团	中(英)文名称	结构式
[A336] ⁺	甲基三辛基铵 ^[5] Tricaprylmethylammonium	
[N6,6,6,14] ⁺	十四烷基三己基铵 ^[6] Trihexyl (tetradecyl) ammonium	
[N4,4,4,1] ⁺	甲基三丁基铵 ^[6] Tributyl (methyl) ammonium	
[P507] ⁻	2-乙基己基膦酸单酯 ^[7] 2-ethylhexyl phosphoric acid mono (2-ethylhexyl) ester	

收稿日期: 2020-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51504225); 中国地质调查项目(DD20190625)

作者简介: 曹飞(1982-), 男, 在读博士研究生, 主要从事金属萃取分离方面的研究。E-mail: caofeide@126.com。

通信作者: 王威, 男, 博士, 副研究员, 主要从事金属萃取分离方面的研究。E-mail: wangwei4034@163.com。

续表 1
Table 1

离子基团	中(英)文名称	结构式
[P204] ⁻	二(2-乙基己基)磷酸酯 ^[7] di (2 - ethylhexyl) phosphate	
[CA-12] ⁻	仲辛基苯氧乙酸 ^[7] sec - octylphenoxy acetic acid	
[CA-100] ⁻	仲壬基苯氧乙酸 ^[7] sec - nonylphenoxy acetic acid	
[Cyanex272] ⁻	二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸 ^[7] bis 2,4,4 - trimethylpen tylphosphinate	
[Met] ⁻	甲二磺酸 ^[8] methionate	
[Mal] ⁻	麦芽酚 ^[9] maltol	
[TS] ⁻	硫代水杨酸 ^[9] thiosalicylate	
NTf2 ⁻	双三氟甲烷磺酰亚胺 ^[10] bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] imide	

注:常规的阴离子还有 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和 HCO₃⁻等。

能化离子液体是指包含两个功能基团的离子液体,如 [A336][P507]、[A336][CA-12]和[A336][CA-100]等。常用的离子液体中的阴阳离子基团见表 1。

2 季铵盐离子液体在金属萃取分离中的应用

2.1 稀土金属

稀土元素是指元素周期表ⅢB族中钪、钇和 15 种镧系元素的总称。由于其特殊的电子层结构,有着独特的光学、电学和磁性性能,因而被广泛应用于航空航天、电子信息、医疗和军工等高科技领域。但由于稀土元素之间的化学性质极其相似,因此其分离提纯非常困难。常规的萃取剂分离系数低,工艺流程长,并且药剂皂化产生大量的废水,造成严重的环境污染。而功能化离子液体无需皂化,对环境污染较小。因此离子液体在稀土元素分离提纯方面有较大的应用潜力。

中国科学院长春应用化学研究所在离子液体萃取分离稀土方面开展了深入而广泛的研究。沈璐等^[11]研究了甲基三辛基氯化铵 2-乙基己基磷酸 2-乙基己基酯盐([A336][P507])对 Sc(Ⅲ)的可萃性和选择性,结果表明,在 HNO₃ 或 HCl 浓度为 0.2~1 mol/L 的范围内,[A336][P507]对 Sc(Ⅲ)的萃取率随着酸度的增强而减少,但都保持在 78% 以上,而对 La(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)、Y(Ⅲ)、Yb(Ⅲ)和 Lu(Ⅲ)等稀土离子几乎不萃取,展现了良好的选择性。杨华玲等^[12]探讨了离子液体[A336][CA-12]和[A336][CA-100]在硝酸体系中萃取稀土的性能,结果表明,两种离子液体均可有效地萃取 Y、La、Eu 和 Ho 稀土离子,并且萃取能力高于有机羧酸类萃取剂 CA-12、CA-100 和中性有机膦(磷)类萃取剂 TBP 和 P350,且反萃容易实现,反萃率接近 100%,多次循环利用的萃取率也基本一致。Guo 等^[13]研究了功能化离子液体[A336][P204]和[A336][P507]对稀土元素萃取分离的选择性,发现两种功能化离子液体都可以在硝酸溶液中实现重稀土元素之间的分离,以及在盐酸溶液中实现轻稀土元素之间的分离。反萃和循环利用试验表明,La(Ⅲ)、Ce(Ⅲ)、Pr(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)和 Gd(Ⅲ)的反萃率都可达到 80% 以上,并且 4 次循环利用对 La(Ⅲ)的萃取率基本一致。

为了提高分离系数,Ma 等^[14]采用功能化离子液体[N1888][SOPAA]和[P66614][BTMPP](Cyphos IL 104)协同萃取 Lu,结果表明,在 pH 3.5~4.5 条件下,混合萃取剂对 Lu 的萃取率超过 80%,优于[N1888][SOPAA]和[P66614][BTMPP]的单独萃取率,分别约为 20% 和 60%。混合萃取剂的最大协同系数高达 40.47,远高于混合萃取剂 Cyanex272 和 CA-12 的 3.05,并且可以实现完全反萃。为了有效地分离两种相邻的镧系元素 Sm 和 Eu,Michiel 等^[15]先利用金属锌

将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 然后利用 Eu^{2+} 和 Sm^{3+} 的差异性, 使用萃取剂 $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ 将 Sm^{3+} 选择性地萃出。这种分离方法对 Eu 和其他镧系元素的分离有一定借鉴意义。

Sun 等^[16]发现功能化离子液体 $[\text{A336}][\text{P204}]$ 对 Eu(III) 的萃取效果优于混合萃取剂 $\text{A336} + \text{P204}$, 是由于功能化离子液体中阴阳离子两个功能性基团的内协萃效应引起的, 使形成的萃合物有更好的稳定性和疏水性。Li 等^[17]深入研究了离子液体 $[\text{A336}][\text{NO}_3]$ 对 14 种镧系元素(除 Pm 外)的萃取规律, 发现当不添加水溶液时, 金属的萃取率随着元素的相对分子质量的增加而增加; 当水量(体积含量)增加到 100% 时, 金属的萃取率随着元素的相对分子质量的增加而逐渐减小。研究表明, 镧系元素离子的水合作用是引起这种变化的主要原因。

功能化离子液体萃取稀土有效地克服了常规羧酸类萃取剂皂化的问题, 并且由于阴阳离子两个功能基团的内协萃效应以及不同离子液体间的协同效应, 萃取能力更强, 同时对不同的稀土金属离子有较好的选择性, 并且反萃容易实现, 多次循环利用对稀土元素的萃取率基本一致, 展现了良好的稳定性。但对于功能化离子液体萃取稀土的相关机理或萃取规律还需进一步深入研究。

2.2 重金属和过渡金属

工业废水常含有大量重金属离子, 毒性高且难以处理, 给生态环境造成严重的危害。现有的许多方法如离子交换、电沉积和生物法等存在效率低、操作复杂和产生二次污染等问题^[18], 而离子液体因绿色环保和可循环利用等特点有着良好的应用前景。另外, 过渡金属存在化学性质相似而导致分离困难等问题, 而离子液体的可设计性也为过渡元素的高效分离提供了方向。

张艳彬等^[19]为了提高 Aliquat 336 对模拟废水中铜的萃取率, 加入乙二胺四乙酸(EDTA)络合剂, 使铜与之生成络合物 CuL^{2-} , 与未加入络合剂相比, 萃取率提高了 70% 以上。其原因在于水相中的铜离子有较强的水化作用而很难被萃取, 而生成的络合物呈疏水性, 因此大大提高了萃取效率。后续利用 1 mol/L NaCl 处理负载有机相^[20], 铜的反萃率可达到 97.2%, 并且实现了 Aliquat 336 的再生, 4 次循环利用的萃取率均可达到 80% 以上。申婧^[21]发现 Aliquat 336 对 Pb(II) 和 Cd(II) 也有良好的萃取性能, 萃取率可分别达到 83% 和 97% 以上。ERCE-SESA 等^[22]研究表明, 即使在盐度很高的溶液中(70 g/L NaCl), Aliquat 336 对 Cd^{2+} 和 Ag^+ 均有良好的萃取效果, 对二者的萃取率也

可达到 87% 和 60% 以上, 这一结论对于处理海水中的重金属离子有积极意义。

Kogelnig 等^[23]考察了 $[\text{A336}][\text{TS}]$ 、 $[\text{A336}][\text{BA}]$ 和 $[\text{A336}][\text{Hex}]$ 三种功能化离子液体对河水中镉的萃取效果, 发现 $[\text{A336}][\text{TS}]$ 对镉的萃取效果最佳, 萃取率超过 99.9%, 而另外两种萃取剂效果不佳, 萃取率低于 15%, 说明阴离子基团对镉的萃取起着决定作用。Egoro 等^[24]发现甲基三辛基铵水杨酸(TOMAS)对水溶液中的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 有良好的萃取效果, 萃取率可分别达到 99% 和 89%。

为了从钽铁矿的酸性浸出液中回收钒和铬, Nay 等^[25]深入研究了 Aliquat 336 萃取 V(V) 和 Cr(III) 的规律, 发现在 pH = 2 时 V(V) 的萃取率高达 100%, 而铬的萃取率几乎为 0; 当 pH = 12 时 V(V) 的萃取率为 0, 而 Cr(III) 的萃取率为 100%。在酸性溶液中 Aliquat 336 与 V(V) 生成萃合物 $[(\text{VO}_2\text{SO}_4)_4\text{R}_4\text{N}]_{\text{org}}$, 而在碱性溶液中, Aliquat 336 与 Cr(III) 生成萃合物 $[\text{R}_4\text{N}-\text{Cr}(\text{OH})_4]_{\text{org}}$, 两种离子的萃取机理都为阴离子交换。使用 NH_4OH 可以实现 V(V) 的完全反萃, 而使用 H_2SO_4 溶液可以实现 Cr(III) 的完全反萃。

钴和镍由于相似的物理化学性质导致分离非常困难。Sun 等^[26]采用功能化离子液体 $[\text{A336}][\text{CA}-12]$ 分离钴和镍, 并与 $[\text{A336}]_2\text{SO}_4$ 和 CA-12 的混合萃取剂进行了对比。结果表明, $[\text{A336}][\text{CA}-12]$ 有着更好的内协萃效应, 可以实现两种元素的分离, 分离系数高达 90, 并且使用硫酸溶液可以实现钴和镍的完全反萃, 而混合萃取剂无明显的分选效果。

为了有效地去除钨酸铵溶液中的钼, Wu 等^[27]利用钼亲硫的特性, 在弱碱性溶液中先加入硫化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与钼反应, 生成硫化钼阴离子, 而钨保持不变, 再利用碳酸盐型的季铵盐萃取剂 N263 萃取钼, 分离系数达到 1×10^4 。为了分离钼酸钠溶液中的钨和钒, Nguyen 等^[28]在平衡 pH = 8 时利用 Lix 63 优先萃取钒, 然后在平衡 pH = 7.7 时用 Aliquat 336 + TBP 优先萃取钨, 从而实现三种元素的分离。

离子液体回收废水中的重金属离子展现了其较强的萃取能力, 但离子液体价格昂贵, 阻碍了其在废水处理方面的应用, 未来期望研制出价格低廉和性能优异的离子液体。另外, 离子液体在过渡元素分离方面也表现出较高的选择性, 并且部分离子液体已成功地应用于工业化生产中, 因此应继续加大这方面的科研投入, 研制出更多选择性强和分离系数高的离子液体, 为工业生产提供支持。

2.3 放射性元素

常规萃取剂有一定的可燃性和挥发性, 因而处理

放射性元素有潜在的危险,而离子液体萃取剂可以有效地消除这一隐患^[29]。目前,人们对季铵盐离子液体在萃取回收放射性元素方面开展了一些研究。

Platzer 等^[9]合成了离子液体[A336][Mal]并研究了从水溶液中萃取放射性元素的性能,结果表明,[A336][Mal]对²³⁸U的萃取效果较好,在pH=2~8的范围内萃取率为100%;其次为²¹⁰Po,最佳萃取率高达约90%(pH=2),对²³⁴Th和²¹⁰Bi(III)最高萃取率分别约为60%(pH=6)和40%(pH=7),²¹⁰Pb的萃取率较低,约10%(pH=6~8),对²²⁶Ra则完全没有萃取效果。Srcik 等^[8]合成了三种离子液体[A336][Met]、[A336][SCN]和[A336][TS],并考察了对U(VI)的萃取效果,以及U(VI)与Ca(II)和Mg(II)的选择性。试验结果表明,[A336][SCN]和[A336][TS]对U(VI)的萃取率高达(98±1)%,而[A336][Met]对U(VI)的萃取率为(56±3)%,并且前两种离子液体对U(VI)有较好的选择性,对Ca(II)和Mg(II)几乎不萃取。反萃试验表明,利用2 mol/L HNO₃溶液进行反萃,反萃率可达到(83±3)%。Biswas 等^[30]合成了季铵盐离子液体甲基三辛基铵氢苯二甲酸,并研究了萃取U(VI)、Th(IV)、La(III)、Y(III)、Nd(III)和Fe(III)的性能,结果表明,在酸性条件下对这些金属离子的萃取能力依次为:U(VI)>Th(IV)>Fe(III)>Y(III)>Nd(III)~La(III),当pH=1.4时,对U(VI)、Th(IV)和Fe(III)的萃取率为100%,而对Y(III)的萃取率小于5%,对Nd(III)和La(III)的萃取率为0。

2.4 稀散元素

宋岳等^[31]考察了离子液体己基三丁基铵和双三氟甲烷磺酰亚胺[N_{6,444}][NTf₂]对ReO₄⁻和TcO₄⁻的萃取效果,以及对U、Re、Sr、Cs、Zr、Cr、Ru、Ni和Nd等9种元素的选择性。结果表明,在单一元素体系中,[N_{6,444}][NTf₂]对ReO₄⁻和TcO₄⁻的萃取率分别超过了50%和80%;在多元元素体系中,[N_{6,444}][NTf₂]只萃取U和Re两种元素,并且对Re的最大萃取率超过50%,而对U的最大萃取率仅约10%。

Deferm 等^[32]采用离子液体 Aliquat 336 从盐酸溶液中萃取铟,发现在盐酸浓度0.5~12 mol/L的范围内,铟的萃取率都超过95%。但用水或者酸溶液难以将铟反萃下来,而加入NaOH溶液后,有机相中的铟以In(OH)₃形式沉淀下来,同时萃取剂得到再生,有机相也没有损失;进一步研究表明, Aliquat 336 可以从含有铟、钙、铜、镁、铁、镍、锡和锌等多种金属离子的溶液中通过萃取—洗涤—反萃等工序,有效地将铟提取出来。为了从含铟的富铁溶液中回收铟, Roosendaal 等^[33]预先加入碘负离子,使铟与之形成铟的碘化物,而铁的碘

化物在水相中不稳定,再利用富含离子液体[A336][I]的安伯来特离子交换树脂XAD-16N回收铟,从而达到铁与铟的分离,分离系数高达5400。

Roosendaal 等^[34]在含锆、铟、锰、锌、镁、铝和钙多种金属离子的溶液中预先加入柠檬酸盐,使锆与之反应生成络合物,再用含有 Aliquat 336 的安伯来特离子交换树脂XAD-16N处理,在pH=0.25时,锆的去除率高达100%,而其它离子的去除率都小于10%,从而实现锆与其它金属离子的分离。Kamran Haghighi 等^[35]对比了 Aliquat 336、Cyanex 923 和 Alamine 336 三种萃取剂从含有锆、镍、镉、钴和锌的模拟粉煤灰浸出液中回收锆的情况,结果表明,在三种萃取体系中,经酒石酸或柠檬酸络合后,只有锆被萃取,而对其他金属离子没有萃取效果。Aliquat 336 对锆的萃取效果最好,萃取效率依次为 Aliquat 336 > Alamine 336 > Cyanex 923。

3 结论

近二十年来,以 Aliquat 336 为代表的季铵盐类离子液体由于其优异的性能,尤其是可根据金属离子的性质进行精准设计,人们在萃取分离领域开展了大量的研究工作,并取得了一系列的研究成果,展现了良好的工业应用前景。但还有一些关键问题需深入研究,主要有:

(1)离子液体阴阳离子基团对金属萃取影响的研究。阴离子或阳离子基团的改变为何会显著改变离子液体对金属的萃取效果,其作用机制和内在的影响规律是什么,这将为精准调控和设计离子液体提供指导。

(2)离子液体的动力学研究。与常规萃取剂相比,离子液体黏度更高,并且由于氢键、静电和团簇的作用,呈现出更加复杂的流体动力学特性。因此,应深入研究离子液体体系传质—反应对流体动力学行为的影响,为其工业化应用提供指导。

(3)高纯度离子液体合成方法的研究。目前合成离子液体的方法很多,但是在合成过程中,难免会混入少量有机物杂质,从而显著影响离子液体的性质,因此对合成过程中控制和提纯方法还需要改进。

(4)降低离子液体的生产成本。尽管许多研究表明,与常规萃取剂相比,离子液体有着较强的萃取能力和更高的选择性,但离子液体生产成本显著高于常规萃取剂,限制了其工业化应用。这需要从两个方面解决:(1)是制备性能更优异的离子液体,如分离系数高,选择性强,易回收利用;(2)是离子液体的规模化应用及工业化生产。离子液体通过大规模的应用以及工业化生产,可大大降低其生产成本,为其更广泛的应用铺平道路。

参考文献:

- [1] 吴京珂, 沈兴海, 陈庆德. CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电学性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8): 1705-1711.
- [2] 李娅, 付明波, 任昀. 离子液体萃取剂 Cyphos IL101 从氯化体系中萃取分离铜/镍行为及机制[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 286-291.
- [3] 金文彬, 李雪楠, 张依, 等. 离子液体在结构相似物分离中的进展[J]. 中国科学: 化学, 2016(12): 9-21.
- [4] 王道广, 王均凤, 张香平, 等. 离子液体在稀土萃取分离中的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(10): 4379-4394.
- [5] MIKKOLA JP, VIRTANEN P, SHJOLM R. Aliquat 336—a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2006(8): 250-255.
- [6] BLUNDELL RK, LICENCE P. Quaternary ammonium and phosphonium based ionic liquids: a comparison of common anions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2014, 16(29): 15278-15288.
- [7] 王威, 陈继, 刘红召, 等. 功能性离子液体在金属萃取分离中的研究进展[J]. 应用化学, 2015(7): 9-18.
- [8] SRNCIK M, KOGELNIG D, STOJANOVIC A, et al. Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids[J]. Applied Radiation & Isotopes Including Data Instrumentation & Methods for Use in Agriculture Industry & Medicine, 2009, 67(12): 2146-2149.
- [9] PLATZER S, SAP O, LEYMA R, et al. Extraction of natural radionuclides from aqueous solutions by novel maltolate-based task-specific ionic liquids[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303(3): 2483-2488.
- [10] A. PEREZ DE LOS RIOS, F. J. HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, LOZANO LJ, et al. Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids[J]. J. chem. eng. data, 2009, 55(2): 605-608.
- [11] GUO L, Chen J, Shen L, et al. Highly selective extraction and separation of rare earths(III) using bifunctional ionic liquid extractant[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(8): 1968-1975.
- [12] 沈璐, 陈继, 邓岳峰. 双功能离子液体[A336][P507]在盐酸和硝酸介质中对 Sc(III)的萃取[J]. 应用化学, 2016, 33(3): 330-335.
- [13] 杨华玲, 王威, 崔红敏, 等. 硝酸体系中双功能离子液体萃取剂[A336][CA-12]/[A336][CA-100]萃取稀土的机理研究[J]. 分析化学, 2011, 39(10): 1561-1566.
- [14] MA L, ZHAO Z, DONG Y, et al. A synergistic extraction strategy by [N1888][SOPAA] and Cyphos IL104 for heavy rare earth elements separation[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 174: 474-481.
- [15] MICHIEL VDV, KAREN VH, KOEN B, et al. Separation of samarium and europium by solvent extraction with an undiluted quaternary ammonium ionic liquid: towards high-purity medical samarium-153[J]. RSC Advances, 2018, 8(36): 20077-20086.
- [16] SUN X, JI Y, HU F, et al. The inner synergistic effect of bifunctional ionic liquid extractant for solvent extraction[J]. Talanta, 2010, 81(4-5): 1877-1883.
- [17] LI Z, BINNEMANS K. Hydration counteracts the separation of lanthanides by solvent extraction[J]. AIChE J. 2020; 66: e16545. <https://doi.org/10.1002/aic.16545>.
- [18] 刘青山, 赵丽薇. 离子液体萃取金属离子的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2018, 49(4): 498-512.
- [19] 张艳彬, 薛芳斌, 杜志平, 等. EDTA 辅助离子液体 Aliquat 336 萃取废水中 Cu(II)的研究[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(2): 24-28.
- [20] 张艳彬, 杜志平, 李恩泽, 等. 从负载 Cu(II)的离子液体中反萃除 Cu(II)的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 62-66.
- [21] 申婧. 离子液体萃取法去除废水中铅和镉的研究[D]. 太原: 山西大学, 2016.
- [22] BELÉN HERCE-SESA, JOSÉ A. LÓPEZ-LÓPEZ, PINTO JJ, et al. Ionic liquid based solvent micro-extraction of Ag and Cd from saline and hyper-saline waters[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 308: 649-655.
- [23] KOGELNIG D, STOJANOVIC A, GALANSKI M, et al. Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents[J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49: 2782-2785.
- [24] EGOROV VM, DJIGAILO DI, MOMOTENKO DS, et al. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions[J]. Talanta, 2010, 80: 1177-1182.
- [25] NAYL AA, ALY HF. Solvent extraction of V(V) and Cr(III) from acidic leach liquors of ilmenite using Aliquat 336[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(12): 4183-4191.
- [26] SUN X, JI Y, ZHANG L, et al. Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 447-452.
- [27] WU X, ZHANG G, ZENG L, et al. Study on removal of molybdenum from ammonium tungstate solutions using solvent extraction with quaternary ammonium salt extractant[J]. Hydrometallurgy, 2019, 186: 218-225.
- [28] NGUYEN TH, LEE MS. Separation of vanadium and tungsten from sodium molybdate solution by solvent extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(20): 8608-8614.
- [29] 吴京珂, 沈兴海, 陈庆德. CMPO-离子液体萃取分离铀(VI)体系的电学性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(8): 1705-1711.
- [30] BISWAS S, RUPAWATE VH, Roy SB, et al. Task-specific ionic liquid tetraalkylammonium hydrogen phthalate as an extractant for U(VI) extraction from aqueous media[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 300(2): 853-858.
- [31] 宋岳, 孙涛祥, 陈庆德, 等. 离子液体萃取铈和镱的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2017, 53(5): 810-816.
- [32] CLIODEFERMI, MICHIEL VAN DEVOORDE, JANLUYTEN, et al. Purification of indium by solvent extraction with undiluted ionic liquids[J]. Green Chem, 2016, 18: 4116-4127.
- [33] VANROOSENDAEL S, REGADÍO, MERCEDES, ROOSEN J, et al. Selective recovery of indium from iron-rich solutions using an Aliquat 336 iodide supported ionic liquid phase (SILP)[J]. Separation & Purification Technology, 2019, 212: 843-853.
- [34] STIJN VANROOSENDAEL, JORISROOSEN, DIPANJAN BANERJEE, et al. Selective recovery of germanium from iron-rich solutions using a supported ionic liquid phase (SILP)[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 221: 83-92.
- [35] KAMRAN HAGHIGHI H, IRANNAJAD M, FORTUNY A, et al. Recovery of germanium from leach solutions of fly ash using solvent extraction with various extractants[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 164-169.

Research Process of Extraction and Separation of Metals with Quaternary – ammonium – salt – type Ionic Liquids

CAO Fei^{1,2,3,4}, WANG Wei^{2,3,4}, WEI Dezhou¹

1. School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory for Polymetallic Ores Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;

4. Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China

Abstract: The application of ionic liquids (ILs) in metal extraction and separation is one of hot – topic research. Compared to conventional organic extractants, the ILs have many excellent properties of nonflammability, low volatility, negligible vapor pressure and low water solubility, etc. The quaternary – ammonium – salt – type ILs have the advantages of simple synthesis, low cost and low toxicity. They are an important type of ILs for extraction and separation of metal ions. The types and mechanism of the quaternary – ammonium – salt – type ILs were summarized. The research on extraction and separation of metals with these ILs was reviewed, including rare earth, radioactive elements, rare dispersed elements, heavy metals and transition metals. Their future research was proposed.

Key words: ionic liquids; quaternary ammonium salt; extractant; rare earth; heavy metals; transition metals

引用格式: 曹飞, 王威, 魏德洲. 季铵盐类离子液体在金属萃取分离中的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 90 – 95.

Cao F, Wang W, and Wei DZ. Research process of extraction and separation of metals with quaternary – ammonium – salt – type ionic liquids[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 90 – 95.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kebh@chinajournal.net.cn