

冶金分离科学与工程

张启修 编著

科学出版社

北 京

作者序

冶金分离科学与工程是冶金学的一个子学科,是冶金、化工、环保、水处理多学科交叉、融合的产物。它是研究应用各种分离技术,特别是现代分离技术,形成新的冶金单元过程,为组合高效、节能、无污染的冶金新工艺服务的科学,其研究对象是含金属离子的溶液体系。

本书是这一学科领域的一本专著,全书共分8章:第一章绪论提出了现代分离技术在湿法冶金中的地位问题;第八章在总结归纳现代分离技术发展轨迹的基础上,用大量冶金工艺流程变迁的事实回答了这一问题;第二章至第六章系统介绍了溶剂萃取、离子交换与吸附、色层分离、压力驱动膜分离、离子交换膜分离5大类14种分离方法的理论与工程应用知识,并选择了一些典型应用实例进行了具体剖析;第七章简单介绍了6种未来有可能在冶金中得到应用的膜分离方法。

本书是根据作者在中南大学任教10年期间,为硕士、工程硕士、博士研究生讲授此课程的讲稿基础上修改、补充整理而成。除可作为有关研究生的教学参考书外,也可供冶金、矿物加工、化工、核燃料提取、环保等有关领域的工程技术及科研、教学人员参考。

书中介绍的绝大多数分离方法在我们中南大学冶金分离科学与工程实验室都进行过实验研究,相当多的方法还进行过扩大或半工业试验,有些已应用于生产实践。书中涉及的许多应用及研究资料是作者所在实验室的工作成果,它反映了笔者与同事们长期为建设这一子学科所作的不懈努力,从这一点出发,与其说此书是笔者的著作,还不如说是冶金分离科学与工程实验室的集体劳动结晶,在书稿的排版、打印、校对过程中又动员了许多学生,甚至我的同学及家属帮忙。全书打印稿由李青刚老师负责最终校阅与订正。2004年正值冶金分离科学与工程实验室的前身组建三十周年,借此机会笔者向并肩奋斗建设学科的同事与学生们,向为此书的脱稿而付出劳动的全体人员致以亲切的慰问和诚挚的谢意。

在传统的有色冶金专业的教学计划中,分离科学是一个无足轻重的分支。有如在西医大学内开设中医课程,在一个以材料制备为重点的环境里,关于分离科学对自然环境、资源及新材料的重要性统一认识并非易事。然而可喜的是年轻一代的教授已经意识到了有色冶金专业教学改革的重要性。这里我要特别提到李小斌教授,1993年在讨论研究生教学计划时他首先明确地提出在研究生教学中应开设此课程。尔后中南大学冶金学院前后两位主管教学的领导刘志宏教授和秦毅红教授都一再督促尽快出版此书。2001年我在株州冶炼厂为该厂冶金工程硕士班讲授此课程时,学员们纷纷建议将讲授内容成书出版,这一切都是对我莫大的鼓舞与

鞭策。在本书付梓之前本人谨向所有给我勇气与鼓励的朋友们表示崇高的敬意。

现代分离科学与技术发展速度极快,新的分离方法不断涌现,这本书实际是笔者自学这一科学的心得小结。笔者于20世纪60年代初在中南矿冶学院学习专业课时,溶剂萃取与离子交换的课时还不到1小时。但凭着对这门科学的浓厚兴趣,坚持读书—实践—不耻下问求教于人,沿着这条自学路线40余年才对分离科学有所感悟。书的每章之后所列参考文献尽管只是一部分,但每一文献的作者无论谋面与否都是我的老师,如果我的学习心得对读者有可取之处,那都是这些作者的功劳,如果有体会不当之处,其咎责自在笔者本人。1987~1988年笔者有幸在英国Warren Spring Lab. 作访问学者,师从分离科学大师D. S. Flett博士,从事离子交换膜分离技术在冶金中应用的可行性研究,了解了发达国家在分离科学方面所作的许多前沿工作。1988年底回国后,根据在英国学习的体会正式提出了建立冶金分离科学与工程子学科,并开始致力于各种膜分离技术在冶金中应用的开发工作。借此机会向D. S. Flett博士和他的同事以及给我提供这次学习机会的同志表示感谢。

对于本书的编写,利用的全部都是业余时间。春节晚会及娱乐活动对我已是久违的事,从假期、双休日及晚上被繁重工作挤占后所剩余的时间就是我的笔耕时间,一切家务也全由我的家属承担,就这样断断续续、停停打打历时数年总算为全书打了一个句号。这种情况自然对全书的结构内容取舍与衔接会有一些影响,由此造成的不便亦请读者谅解,与此同时,也向理解我的家人表示衷心的感谢。

在脱稿之后,得到除本校冶金科学与工程学院之外的八个公司的资助支持,其中四个公司都是长期致力于开拓膜分离技术在冶金中应用的膜及膜工程公司,江门芳源公司是应用各种现代分离技术从废水、废渣中回收有价金属的专业公司,而洛阳普利特水处理材料有限公司为开发特种无机离子交换树脂在冶金领域中应用的专业公司。借本书与读者见面之机,谨以本人及读者的名义向所有资助单位表示由衷的感谢,祝他们的事业欣欣向荣。

张启修

2004年1月5日于长沙

目 录

作者序

第一章 绪论	1
1.1 分离科学与技术概况	1
1.1.1 分离技术的产生	1
1.1.2 分离科学与工程	1
1.2 分离过程的能耗	2
1.2.1 分离与混合	2
1.2.2 分离过程的理论耗能量	3
1.3 分离方法的特征	4
1.3.1 分离依据与分离方法	4
1.3.2 冶金工艺中的分离方法	5
1.4 冶金分离科学与工程	8
1.4.1 学科产生背景	8
1.4.2 冶金分离科学与工程的研究内容	8
参考文献	9
第二章 溶剂萃取	10
2.1 基础知识	10
2.1.1 基本概念	10
2.1.2 溶解度规律	12
2.1.3 萃取剂、稀释剂与相调节剂	14
2.1.4 萃取平衡	17
2.2 萃取过程的基本规律	20
2.2.1 萃取体系	20
2.2.2 萃取过程的影响因素	30
2.3 萃取过程动力学	35
2.3.1 分类	36
2.3.2 不同萃取体系的动力学特征	36
2.3.3 影响萃取速度的因素	38
2.3.4 铜萃取的动力学研究	39
2.3.5 动力学分离	42

2.4 稀释剂与相调节剂	43
2.4.1 稀释剂对萃取过程的影响	43
2.4.2 三相的生成与相调节剂	49
2.4.3 稀释剂与相调节剂的选择	53
2.5 萃取过程的界面化学与胶体化学问题	53
2.5.1 萃取体系的界面性质	53
2.5.2 界面现象与传质	57
2.5.3 乳化	58
2.5.4 萃取体系中胶体组织的生成及影响	65
2.6 工程技术基础	80
2.6.1 萃取串级工艺	80
2.6.2 萃取设备	91
2.7 溶剂萃取在提取冶金中的应用与发展	100
2.7.1 概况	100
2.7.2 典型应用	100
2.8 小结	115
参考文献	115
第三章 离子交换与吸附法	118
3.1 概述	118
3.2 离子交换平衡	118
3.2.1 基本概念	118
3.2.2 平衡等温线与平衡图	121
3.2.3 道南平衡膜理论	122
3.3 离子交换动力学	124
3.3.1 交换反应机理	124
3.3.2 控制步骤的判断	125
3.3.3 交换速率的影响因素	127
3.4 柱过程	128
3.4.1 流出曲线	128
3.4.2 交换区计算	131
3.5 离子交换设备	133
3.5.1 概述	133
3.5.2 典型离子交换设备	133

3.5.3 离子交换设备的计算	135
3.6 树脂中毒及树脂选择	139
3.6.1 树脂中毒及处理	139
3.6.2 树脂选用	142
3.7 非水溶剂中的离子交换	143
3.7.1 树脂在水中的溶胀	144
3.7.2 溶剂化作用与离子交换反应的关系	145
3.7.3 非水溶剂中离子交换工艺	147
3.7.4 非水溶剂中离子交换的影响因素	148
3.8 吸附剂吸附	151
3.8.1 概述	151
3.8.2 基本原理	154
3.9 离子交换与吸附法在冶金中的应用	155
3.9.1 概述	155
3.9.2 离子交换吸附法应用	156
3.9.3 非水溶液中离子交换法的应用	160
3.9.4 无机离子交换剂及其应用	161
3.9.5 吸附树脂与活性炭的应用	164
3.10 小结	166
参考文献	167
第四章 色层分离法	168
4.1 概述	168
4.2 基本概念	168
4.2.1 分配平衡	168
4.2.2 色谱图	169
4.2.3 保留值	171
4.2.4 相对保留值与选择性系数	172
4.3 基本理论	173
4.3.1 平衡塔板理论	173
4.3.2 色层分离理论	179
4.4 离子交换色层	182
4.4.1 分配容量	182
4.4.2 流动相	183

4.4.3 前沿色层法制取纯 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液	183
4.4.4 排代色层法分离稀土元素	185
4.4.5 密实移动床-流化床连续离子交换系统的应用	188
4.5 萃取色层	192
4.5.1 萃取色层与溶剂萃取的关系	192
4.5.2 萃取色层技术	192
4.5.3 萃取色层法分离稀土元素	194
4.5.4 与离子交换色层法分离稀土的比较	196
4.6 小结	197
参考文献	197
第五章 压力驱动膜过程	198
5.1 膜分离基本概念	198
5.1.1 膜及膜过程	198
5.1.2 膜分离过程的优缺点	198
5.1.3 膜分离的应用领域	199
5.2 压力驱动膜过程	199
5.2.1 概述	199
5.2.2 压力驱动膜	201
5.2.3 过程工艺参数	202
5.3 压力驱动膜组件(元件)	204
5.3.1 概述	204
5.3.2 管状类膜组件	205
5.3.3 板状类膜组件	209
5.3.4 膜组件排布与连接	212
5.4 压力驱动膜过程的传质	216
5.4.1 膜内的传质	216
5.4.2 膜组件中的传质阻力	218
5.4.3 污染控制与膜清洗	221
5.5 超滤与微滤	226
5.5.1 膜表征	226
5.5.2 UF 与 MF 的比较	227
5.6 反渗透与纳滤	227
5.6.1 原理	227

5.6.2 膜	228
5.6.3 NF 膜分离机理	229
5.6.4 RO 膜与 NF 膜的比较	230
5.7 压力驱动膜过程在冶金中的应用	230
5.7.1 含油水的处理	230
5.7.2 增强超滤用于金属离子的回收分离	231
5.7.3 带吸附功能的 MF 膜处理重金属废水	233
5.7.4 HVM 微滤膜过滤处理各种冶金工业废水	234
5.7.5 NF 膜在湿法炼铜中的应用	234
5.7.6 杂化膜技术从铜棒加工厂废液中回收铜	237
5.7.7 膜浓缩含镍废水的工业应用	238
5.7.8 压力驱动膜缩短冶金工艺流程	239
5.8 小结	240
参考文献	241
第六章 离子交换膜分离技术	242
6.1 离子交换膜	242
6.1.1 结构与分类	242
6.1.2 特殊性能离子交换膜	242
6.1.3 离子交换膜性能	244
6.1.4 离子交换膜的传递理论基础	251
6.1.5 膜污染与膜中毒	253
6.1.6 离子膜的工业应用	253
6.2 电渗析	253
6.2.1 电渗析过程	253
6.2.2 浓差极化	255
6.2.3 极限电流	256
6.2.4 电渗析器	259
6.2.5 电渗析运行	263
6.3 扩散渗析	268
6.3.1 概述	268
6.3.2 原理	269
6.3.3 扩散渗析过程	275
6.4 离子膜电解过程	276

6.4.1 概述	276
6.4.2 离子膜电解的不同应用方式及其基本原理	277
6.4.3 电解过程的影响因素	283
6.4.4 电解装置	287
6.4.5 电极	292
6.4.6 双极膜电解	296
6.5 离子交换膜分离技术在冶金中的应用	298
6.5.1 电渗析与双极膜电解组成的集成膜技术处理不锈钢板酸洗液 ..	298
6.5.2 电渗析复分解反应由 Na_2SO_4 生产 NaOH 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	299
6.5.3 ED 法处理低浓度碱水回收碱与水	299
6.5.4 扩散渗析法回收酸与碱	301
6.5.5 利用电极的氧化还原反应使离子价态变化的隔膜电解	303
6.5.6 Metclor 电槽电积金属的新工艺	307
6.6 小结	310
参考文献	310
第七章 其他膜分离技术	312
7.1 膜蒸馏	312
7.1.1 概述	312
7.1.2 膜蒸馏原理	313
7.1.3 膜蒸馏在冶金工业中的应用前景	316
7.1.4 小结	320
7.2 膜反应器	320
7.2.1 概述	320
7.2.2 膜反应器应用原理	321
7.2.3 膜反应器的应用	323
7.2.4 小结	325
7.3 液膜萃取	325
7.3.1 概述	325
7.3.2 含有载体的液膜传质机理	328
7.3.3 乳化液膜(ELM)萃取	330
7.3.4 支撑液膜萃取	335
7.3.5 静电准液膜	336
7.3.6 液膜萃取技术在冶金中的应用前景	338

7.3.7 小结	339
7.4 微孔固体隔膜萃取	340
7.4.1 概述	340
7.4.2 基本原理	340
7.4.3 膜萃取的应用技术及萃取金属的应用前景	342
7.4.4 小结	344
参考文献.....	344
第八章 现代分离技术对湿法冶金工艺发展的贡献.....	346
8.1 现代冶金分离技术的发展轨迹	346
8.2 铜湿法冶金技术的飞跃	346
8.3 难熔金属工业的今昔	349
8.3.1 钨冶炼工艺的技术进步	349
8.3.2 钼铌湿法冶炼工艺的变革	354
8.4 稀土分离工艺的巨大变化	356
8.5 绚丽多彩的贵金属提取工艺	358
8.6 钴镍萃取技术的进步	361
8.7 结束语	363
参考文献.....	364

第一章 绪 论

1.1 分离科学与技术概况

1.1.1 分离技术的产生

社会发展的需要是所有科学技术发展的原动力,人类为了自身的生存发展和提高生活质量而开发了许多分离技术,只要我们稍加注意,就会发现在我们周围存在着许多分离的需要与分离方法的应用。例如:古代人们饮用的酒为低度酒,对高度酒的需求以及后来石油的发现与利用,推动了蒸馏与精馏技术的发展;20 世纪 40 年代,由于发展核武器需要提纯 ^{235}U ,从而促进了有化学反应的溶剂萃取技术及离子交换技术的发展;对富氧及纯氧的需求导致了空气液化技术的出现,后来又推动了膜法气体分离技术的诞生;地球上水资源的缺乏迫使人们寻求淡化海水的方法,于是推动了电渗析及反渗透技术的发展。而集成电路的发展,对水的纯度要求越来越高,因此出现了 EDI 技术(离子交换电渗析技术)。这样的例子比比皆是,可以说目前在国民经济的各个部门都在应用分离技术解决与该行业有关的技术问题。只不过由于分离对象不同,目标不同,对分离方法的选择、要求及应用方式有所区别而已。

1.1.2 分离科学与工程

各种分离方法在它出现的初期只不过是一种解决问题的技术手段。随着应用范围的扩大,甚至从一个行业扩大到其他相关行业,对这种技术的认识与研究也就日趋深入,人们从简单应用这些技术进而到能从理论高度解释及指导这些技术的深入、完善、改进及发展,形成了分离科学。

分离过程往往与气体及液体的流动状态息息相关,对流体流动现象与规律的研究形成了流体力学这门科学,反过来应用流体力学的原理指导分离设备的设计,提高了分离的效率;而对流体流过颗粒和颗粒层现象的研究,对非均相混合物的分离技术的发展发挥了重要的作用。

应用各种分离方法实现物质分离时,被分离对象以固体微粒、胶体颗粒、分子、离子的形式在流体中运动并实现相间的传质,分离效果的好坏涉及分离介质的性质与作用,传质过程的机理或分离对象的移动速度差。分离过程也可分为平衡分离过程与速度差分离过程两大类,对它们的深入研究,丰富并发展了分离过程的物理化学及传质理论。

但是由于分离方法的多样性与复杂性,目前还不可能用统一的参数去研究它们,在研究它们共性的同时,更多的注意力还是研究它们的个性。因此每一类分离技术都有它们自己的一套参数,专有的名词与术语,涉及的知识基础非常广泛。这就要求从事分离工作的科技工作者要不停地学习,扩大自己的知识基础。

分离科学来源于实践,反过来又指导实践。分离方法的应用在分离科学理论指导下也在不断发展,形成了分离工程科学。分离单元过程的工艺参数的优化,如何将一个分离单元过程有机地组合到完整的工艺流程中去以得到理想的分离效果与最佳的经济效益,以及分离装置的设计是分离工程需解决的问题。前两个问题往往与具体的应用、行业的特性密切相关,因此分别由相应学科的人员去研究,如冶金、化工、水处理、食品加工、环保等等,而分离装置的通用性较强,因此已逐渐发展成独立的工业部门和相关的学科并逐渐建立了专业的研究队伍。

1.2 分离过程的能耗

1.2.1 分离与混合

分离是混合的逆过程,因此从热力学的观点出发,任何分离过程都需要施加能量。试设想在一个中间隔开的方盒两边各置有 A、B 两种理想气体,压力 p 与温度 T 相同,其物质的量分别为 n_A 、 n_B ,如图 1-1。

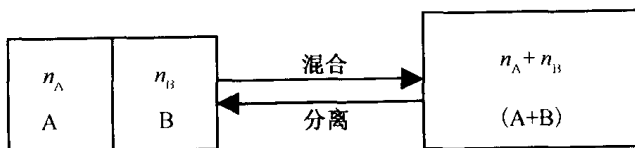


图 1-1 混合与分离过程

根据不同理想气体在等温、等压下的混合过程的热力学关系式:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

可知, A、B 两种理想气体的混合熵为

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left[n_A \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) + n_B \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \right] \quad (1-1)$$

若混合物为 1mol, 则有式

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1-2)$$

式中: x_A 、 x_B 为组分 A、B 的相应摩尔分数。

如 $x_A = x_B = 0.5$, 代入式(1-2), 计算得

$$\Delta S_{\text{mix}} = 5.76 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

显然, 混合是一个熵增过程, 故是一个自发过程, 而分离是其逆过程, 因此结论

显而易见,任何分离过程都需要由外界提供能量。本书所讨论的各种分离方法,由外界提供的能量可以有下述形式:

- (1) 力学能:机械能、流体动能、位能;
- (2) 热能;
- (3) 电能;
- (4) 化学能:浓度差,化学结合能。

利用混合物各组分的某种性质差异,将某种适当的能量作用于其上,才可能实现分离。

1.2.2 分离过程的理论耗能量

等温等压条件下理想溶液及理想气体混合时即有热效应和体积效应,过程的吉布斯函数变化为

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

对恒温恒压的可逆过程, $\Delta G = -W$, 此时 W 代表非体积功, 因此对恒温恒压条件下的分离而言, $-\Delta G$ 即代表了分离的理论耗能量(最小功), 因此对两种理想气体混合物的分离, 有

$$W_{\text{min.}(T,p)} = -RT \left[n_A \ln \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) + n_B \ln \left(\frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \right] \quad (1-3)$$

若混合物为 1mol, 则

$$W_{\text{min.}(T,p)} = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1-4)$$

将式(1-4)整理为 $W_{\text{min.}(T,p)}/RT = -(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ 的无因次功表示式进行计算, 可得出如图 1-2 的曲线。它表示对半混合物即 $x_{AF}=0.5$ 时分离 A、B 所需的功最大。图 1-3 则给出了要得到 1 mol 100% 纯的 A 组分, 其分离所需最小功与组成 x_{AF} 之间的函数关系, 当 x_{AF} 变得很小时, 最小功急剧增大, 若 x_{AF} 接近于零, 最小功将趋于无限大。这意味着, 实际分离过程中盲目追求高纯度的效果是不经济的, 要求将每一个组分都分离为纯产物也是不可能的。

若混合物由 j 个组分组成, 要分离为 i 个产品时 ($i \leq j$), 在恒温、恒压条件下, 将 1 mol 混合物进料, 原料浓度为 x_{jF} , 产品浓度为 x_{ji} , 分离所需最小功应为

$$W_{\text{min.}(T,p)} = -RT \left[\sum_j x_{jF} \ln(r_{jF} x_{jF}) - \sum_i \Phi_i \sum_j x_{ji} \ln(r_{ji} x_{ji}) \right] \quad (1-5)$$

式中: r_{jF} 、 r_{ji} 分别是原料 F 和产品 i 中 j 组分的活度系数; Φ_i 为产品 i 所占进料的摩尔分数; x_{ji} 为产品 i 中 j 组分的摩尔分数。

设一个双组分 A 和 B 的混合物, 且为理想溶液 (r_{AF} 、 r_{Ai} 为 1.0)。则将其分离成产品 1 和 2 所需的最小功为

$$W_{\min, (T, p)} = -\frac{RT}{x_{A1} - x_{A2}} \left\{ (x_{AF} - x_{A2}) \left[x_{A1} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A1}} + (1 - x_{A1}) \ln \frac{1 - x_{AF}}{1 - x_{A1}} \right] \right. \\ \left. + (x_{A1} - x_{AF}) \left[x_{A2} \ln \frac{x_{AF}}{x_{A2}} + (1 - x_{A2}) \ln \frac{1 - x_{AF}}{1 - x_{A2}} \right] \right\} \quad (1-6)$$

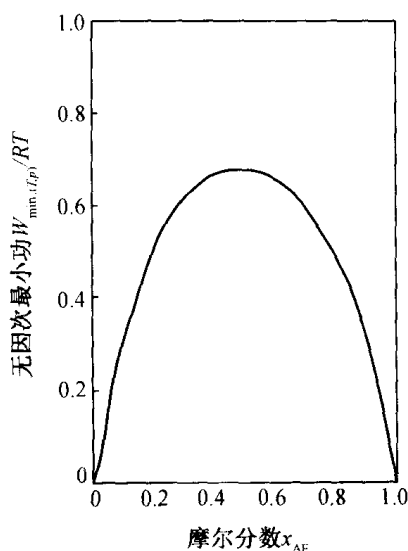


图 1-2 1mol 双组分理想混合溶液分离为各自纯组分所需的最小功

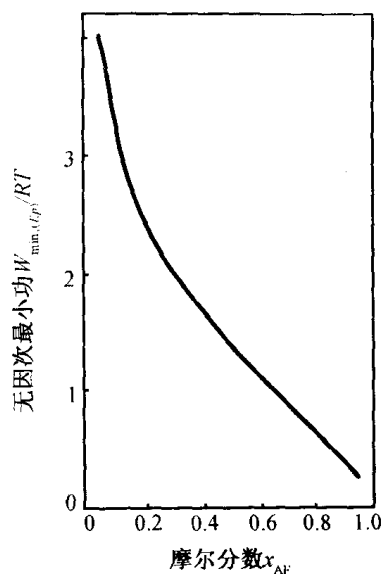


图 1-3 从理想的混合溶液中分离出 1mol 纯组分所需的最小功

1.3 分离方法的特征

1.3.1 分离依据与分离方法

为了使混合物实现分离,必须对它施加能量,形成一种推动力,而施加的能量只是一种外因,它必须通过内因起作用,被分离物的某种性质差异就是内因。一个最简单明了的例子就是蒸馏分离法,此时对分离体系供热,使它们的温度升高,如果 A、B 两组分在此温度下的蒸气压基本相同或者蒸气压很低,则用蒸馏法分离它们是不可能的,施加能量也只是徒劳而已。分离科技工作者的任务就是要巧妙地选择、利用被分离物的某种性质差异,通过施加能量(变化条件)扩大这种差异,使它们得以分离。多种性质的差异与能量的组合,就形成了各种各样的分离方法,表 1-1 列出了可用于分离的性质及相关的分离方法的一些例子。

表 1-1 只是举出一些例子,无论是可利用的性质还是分离方法都是不全面的。事实上有些分离方法还同时利用了两种甚至两种以上的性质差异,但无论如何,结论是明确无误的,体系中的组分只有在它们存在某些可被利用的性质差异时,才能实现分离。

表 1-1 可用于分离的性质与相关的分离方法

性 质	分离方法
力学性质:密度	重力选矿法
尺寸	筛分法、膜滤
电学性质:电荷	电泳法、电渗析、膜电解
磁学性质:磁性	磁力选矿法
热力学性质:溶解度	沉淀法、结晶法
蒸气压	蒸馏法、精馏法
吸附平衡	炭吸附法
迁移速率	渗析法
反应平衡	萃取法、离子交换法、色层法

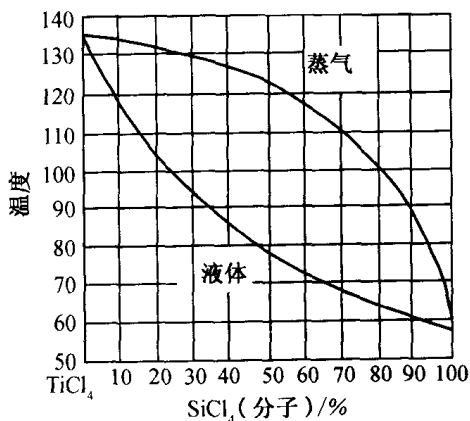
1.3.2 冶金工艺中的分离方法

冶金工艺中的分离方法尽管多种多样,但都是使被分离组分富集到不同的相中而实现分离。下面我们从分析一些冶金分离过程来考查这些方法的共性。

1.3.2.1 利用物质在液-气两相间的分配实现分离

典型的例子是利用精馏与蒸馏法纯化四氯化钛。

四氯化钛是生产金属钛的基本物料,其纯度直接影响金属钛的质量。四氯化钛中的主要杂质分三类:低沸点杂质如 SiCl_4 ; 与四氯化钛沸点接近的杂质如 VOCl_3 及 VCl_4 ; 高沸点杂质如 FeCl_3 、 AlCl_3 等。有关氯化物的沸点列入表 1-2。如图 1-4 所示 SiCl_4 与 TiCl_4 为一连续互溶体。因此净化氯化钛的工艺核心是蒸馏与精馏法,其工艺流程如图 1-5 所示。

图 1-4 TiCl_4 - SiCl_4 体系状态图

通过过滤除去 TiCl_4 中的固体颗粒(超过溶解度的 FeCl_3 , 金属氧化物, 炭粉等)后,

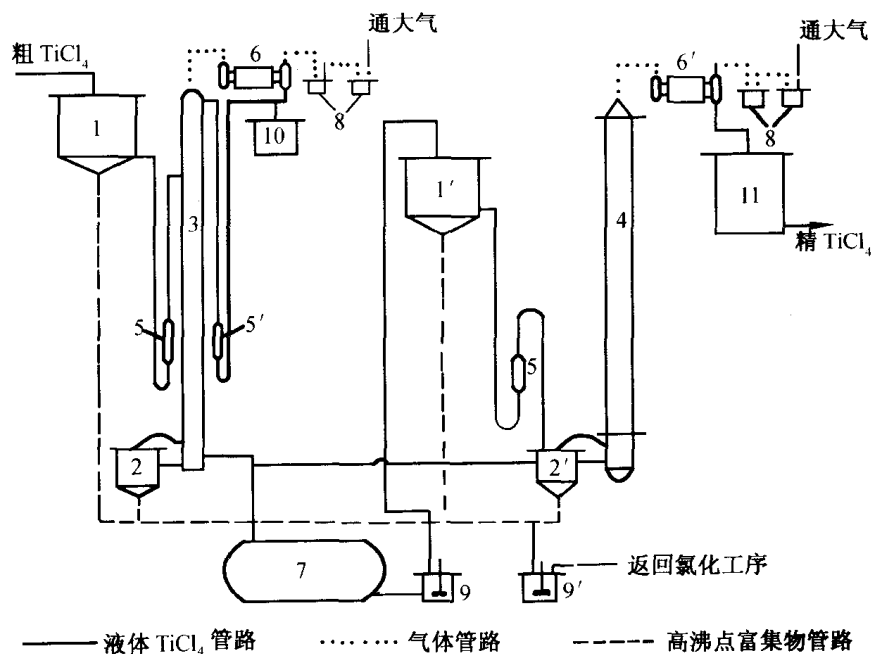
液体 TiCl_4 从图 1-5 中的精馏塔 3 的中部进入精馏塔, 通过塔上部的精馏段得到的富 SiCl_4 馏出液, 经冷凝器 6 而进入低沸点贮槽 10; 从精馏塔下部的提馏段流出 TiCl_4 液, 大部分进入蒸馏釜 2', 少部分进入蒸馏釜 2 作回流液用, 通过 2' 的 TiCl_4 液在铜丝塔中发生下列反应:



产物为固体渣。精 TiCl_4 收集于贮槽 11 中。蒸馏釜 2 及 2' 之中的高沸点氯化物返回氯化工段回收处理。

表 1-2 某些氯化物沸点

氯化物	TiCl ₄	SiCl ₄	FeCl ₃	MgCl ₂	VOCl ₃	VCl ₄	AlCl ₃
沸 点/℃	136	58	319	1418	127	164	180

图 1-5 粗 TiCl₄ 精制流程示意图

1, 1'—高位槽; 2, 2'—蒸馏釜; 3—精馏塔; 4—铜丝塔; 5, 5'—转子流量计; 6, 6'—冷凝器;
7—TiCl₄ 中间贮槽; 8—酸封罐; 9, 9'—埋入式泵; 10—低沸点馏分贮槽; 11—精 TiCl₄ 贮槽

实际过程比所述要复杂,但任何一个钛冶炼厂在净化 TiCl₄ 时都少不了蒸馏—精馏法。就除 SiCl₄ 而言,这一分离体系的分离对象 TiCl₄—SiCl₄ 是液相均匀体系;分离的依据是利用它们沸点的差异;分离手段是液—汽两相间的传质,最后产生两个分开的液相。

1.3.2.2 利用物质在固—气两相间的分配进行分离

一个典型的应用实例是升华法提纯 MoO₃。

三氧化钼在低于熔点的温度下(600~795℃)就开始蒸发,但速度不大,在熔点时(795℃)显著增大(~1.6kPa),在 1155℃ 时(沸点)达 101kPa,而 MoO₃ 中的杂质挥发性很差,特别当它们以钼酸盐形式存在时,更难挥发,如在 950~1100℃ 范围内, Ca、Mg、Fe、Si 均不进入气相,留在残渣中。

例如品位为 56% 的辉钼矿经氧化焙烧得到的焙砂用升华法处理,得到纯

MoO_3 , 纯度 $>99.95\%$, 其中 Al、Ca、Cu、Fe 的含量小于 0.001% 。Mg、Ni、Cr、Ti 含量小于 0.0005% , Pb 含量小于 0.002% 。

按物理学定义, 固体直接变为气体的过程称之为升华, 液体变为气体的过程称之为蒸发, 因此 MoO_3 挥发提纯的方法实质是升华-蒸发法。我们不拘泥于 MoO_3 挥发提纯法的学科归类, 就升华法而言, 显然其分离对象(焙砂)为固相非均匀体系, 分离依据是利用挥发性的差异, 分离手段是利用固-气两相间的传质, 产生两个固相, 一个为纯 MoO_3 , 一个为渣。

1.3.2.3 利用物质在水相与有机相的分配进行分离

溶剂萃取是最典型的代表。溶剂萃取的分离对象是液相均匀体系, 分离依据是被分离物质生成萃合物的能力不同及生成的萃合物在两相的溶解度不同。分离手段是通过被分离物质在两液相间的传质分配, 使它们分布在两个液相之中。

1.3.2.4 利用物质在液相与固相之间的分配进行分离

属于这一类的分离方法很多, 例如在冶金中应用已很成熟的沉淀法、结晶法; 离子交换树脂或者无机吸附剂吸附分离法; 离子交换色层与萃取色层法。以色层法为例, 其分离对象为液相均匀体系, 分离依据为被分离组分在液相与固相之间的分配比不同, 分离手段为当液相流经装有固定相的分离柱时, 被分离对象, 如 A 与 B 在液相与固相之间反复发生吸附-解吸行为, 多次分配的结果使 A 与 B 先后从分离柱中流出而分布在不同时间流出的液相中, 分份收集液相, 则达到分离的目的。而吸附法是一种极端情况, 其区别在于 A 与 B 在液相与固相之间的分配比差别极大, 可以认为 A 可以进入固相, 而 B 基本不为固相所吸附, 所以当含 A 与 B 的溶液流经分离柱时, A 留在固相中, B 随溶液流出而达到分离的目的。

1.3.2.5 利用中间相实现分离

各种膜分离技术即属于此类。膜分离方法种类繁多, 无论是液膜、离子交换膜、压力驱动膜、热驱动膜, 都是利用膜将两种液相分开, 被分离组分被分配在膜两边的不同液相中而实现分离, 原则上它们是一类物理分离方法。其分离对象除微滤膜外均为液相均匀体系, 微滤膜能除去肉眼不易察觉的很细小的微小颗粒或者胶体微粒, 这种溶液我们可称为“假均相体系”。不同的膜可以利用被分离对象的分子大小, 荷电状态或者蒸气压大小等性质差异作为分离依据。其分离手段也是将分离对象分别富集于两个液相之中, 不过要借助于一个膜中间相而已。

从以上这些介绍不难看出, 分离方法虽然多种多样, 但它们都有一个共同特点, 即都是将被分离组分富集在不同的相中, 通过相分离而达到组分的分离。为了使待分离组分进入不同的相, 如前所述, 就必须利用它们物化性质的差异, 而强化或改善分离效果的基本措施就是施加能量设法利用或扩大这种性质差异, 因此从哲学的观点来总结分离方法的特点就是利用矛盾、扩大矛盾。