

WU JI JING XI HUA GONG

# 无机精细化工

姚守信 编著

四川大学出版社

# 无机精细化工

姚守信 编著



四川大学出版社

1994年·成都

(川)新登字 014 号

责任编辑:杨守智

特邀编辑:王瑞林

封面设计:唐利民

技术设计:罗庆华

## 无机精细化工

姚守信 编著

四川大学出版社出版发行 (成都市望江路 29 号)

四川省新华书店经销 郫县犀浦印刷厂印刷

787×1092mm 32 开本 10.75 印张 220 千字

1994 年 3 月第 1 版 1994 年 3 月第 1 次印刷

印数:0001—1500 册

ISBN 7-5614-0998-2/O·93

定价:7.00 元

## 内 容 简 介

本书较为系统地介绍了无机精细化工包含的主要内容,在现代化学工业中的重要地位,以及对我国四个现代化的重要作用。同时结合我国的资源和现状,重点讲述了六大系列产品,但愿能为加速我国无机精细化工的进一步发展产生一定的积极作用。

本书适合精细化工专业、化工工艺专业、化工管理专业、以及有关专业的高年级学生作为教材或教学参考书,也可供从事化工事业的领导干部、科技人员拓宽知识面,开发更多更好适销对路的新产品之用。

# 前 言

精细化工是倍受工业发达国家重视的化工领域。它是在传统的通用化工的基础上发展起来的,是直接生产功能性和最终使用性产品的化学工业,是人类物质文明进入新阶段的物质保证。它的重要特点是产量小、附加价值率和利润率大、技术和知识密集性高。

近些年来,随着新技术革命兴起,以信息科学、生命科学和材料科学为代表的三大前沿科学首当其冲地蓬勃发展,从而更加促进了精细化工的发展。世界上主要工业发达国家,日本、原联邦德国、美国等的精细化工在化学工业总产值中的比重均已达 50~60%。我国 1985 年占 30~31%,初步预计到 2000 年可以超过 40%,接近发达国家八十年代初的水平。我国为了加快四化建设的步伐,早日实现小康,发展精细化工理所当然地是战略重点。

无机精细化工是精细化工中的重要组成部分,它的注意力不在于合成更多的新的无机化合物,而是采用众多的、特殊的、精细的工艺技术,或对现有的无机物在极端的条件下进行再加工,从而改变物质的微结构,产生新的功能,满足高新技术的各种需求。无机精细化工不仅已经为我国高科技的代表“两弹一星”的成功崛起提供了上千种的化工材料;而且将为三大前沿科学走向世界前列提供更多的、各种各样的新型功

能材料；为我们的工作和生活条件迅速现代化提供各种崭新的用品。

遗憾的是，无机精细化工在我国至今还未被更多的人所重视，他们用陈旧的无机盐工业的见识，看待当今的无机精细化工，使无机精细化工蒙受了不应有的冷淡。大专院校系统讲授无机精细化工课程的寥寥无几，时至今日还未见到一册较为完整的阐述无机精细化工内容的专著。编者因教学需要，近来注意收集了这方面的资料。由于时间和精力限制，知识的浅薄，草率地编写了这本《无机精细化工》，一方面，作为弥补上述情况的不足，也是对无机精细化工工作一次重点宣传；另一方面，则是作为抛砖引玉，期待早日出版一本，乃至数本更系统、更完善、更有深度的有关专著。

在本书的编写过程中，编者参阅了大量的文献资料，实感知识海洋之博大。为了让读者既要尽可能多地了解无机精细化工的全貌，又要不脱离我国当前无机精细化工的现状，在篇幅和内容选择两者之间进行了长期的难分难解的你争我夺，最终才定为本书的内容和深度。由于编者学浅才疏，书中难免出现错误和不妥之处，欢迎广大读者批评指正。

编著者 姚守信

一九九三年十月

# 目 录

前 言 .....	(1)
第一章 绪论 .....	(1)
第一节 精细化工的定义与范畴 .....	(1)
第二节 无机精细化工在四化建设中的作用 .....	(8)
第三节 无机精细化工的发展前景与研究方向 .....	(13)
第四节 发展无机精细化工应注意的几个问题 .....	(18)
第二章 无机精细化学品概述 .....	(22)
第一节 超细粉体材料 .....	(23)
§ 2—1—1 超细白炭黑 .....	(25)
§ 2—1—2 超细碳酸钙 .....	(29)
第二节 微孔材料 .....	(31)
§ 2—2—1 分子筛 .....	(31)
§ 2—2—2 硅胶 .....	(36)
§ 2—2—3 微孔玻璃 .....	(38)
§ 2—2—4 活性氧化铝 .....	(39)
§ 2—2—5 活性炭纤维 .....	(40)
第三节 纤维材料 .....	(41)

§ 2—3—1	氧化铝纤维 .....	(45)
§ 2—3—2	碳化硅纤维 .....	(47)
§ 2—3—3	钛酸钾纤维 .....	(48)
第四节	高性能结构材料 .....	(49)
§ 2—4—1	氮化硅与碳化硅 .....	(51)
§ 2—4—2	氮化硼 .....	(55)
§ 2—4—3	赛隆 .....	(56)
第五节	电子信息材料 .....	(57)
§ 2—5—1	绝缘材料 .....	(58)
§ 2—5—2	信息存储材料 .....	(59)
§ 2—5—3	敏感材料 .....	(62)
§ 2—5—4	压电材料 .....	(71)
第六节	涂料和颜料 .....	(73)
§ 2—6—1	无机硅酸盐及硅溶胶涂料 .....	(76)
§ 2—6—2	磷酸盐系无机涂料 .....	(79)
§ 2—6—3	氧化铁系颜料 .....	(81)
§ 2—6—4	磷酸盐颜料 .....	(83)
§ 2—6—5	颜料的改性与高功能化 .....	(85)
§ 2—6—6	新型无机涂层 .....	(86)
第七节	阻燃材料 .....	(88)
§ 2—7—1	燃烧过程与阻燃机理 .....	(91)
§ 2—7—2	铈化合物阻燃剂 .....	(94)
§ 2—7—3	铝化合物阻燃剂 .....	(96)
§ 2—7—4	硼化合物阻燃剂 .....	(99)
§ 2—7—5	磷酸盐系阻燃剂 .....	(101)
第八节	水处理材料 .....	(102)

§ 2—8—1	无机絮凝剂 .....	(104)
§ 2—8—2	无机缓蚀剂 .....	(105)
第九节	能源功能材料 .....	(110)
§ 2—9—1	贮氢材料 .....	(111)
§ 2—9—2	贮热材料 .....	(115)
第十节	试剂和高纯物 .....	(119)
<b>第三章</b>	<b>精细化方法简介 .....</b>	<b>(123)</b>
第一节	超细化 .....	(124)
§ 3—1—1	气相法 .....	(125)
§ 3—1—2	液相法 .....	(126)
第二节	单晶化 .....	(132)
§ 3—2—1	从 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 到兰宝石 .....	(133)
§ 3—2—2	红宝石与第一台激光器 .....	(134)
§ 3—2—3	新的单晶体层出不穷 .....	(135)
第三节	非晶化 .....	(137)
§ 3—3—1	坚硬耐蚀的“理想新金属” .....	(138)
§ 3—3—2	半导体材料的新秀 .....	(141)
§ 3—3—3	积极开发非晶态无机盐 .....	(143)
第四节	表面改性化 .....	(143)
§ 3—4—1	无机改性 .....	(144)
§ 3—4—2	有机改性 .....	(146)
§ 3—4—3	复合改性 .....	(149)
第五节	薄膜化 .....	(150)
§ 3—5—1	难得的金属耐蚀保护膜 .....	(151)
§ 3—5—2	多功能薄膜—— $\text{SnO}_2$ .....	(152)
§ 3—5—3	电子信息材料之最 .....	(153)

<b>第四章 重要的系列产品及其制法</b> .....	(155)
<b>第一节 白炭黑及其它硅化合物</b> .....	(155)
§ 4—1—1 白炭黑 .....	(156)
§ 4—1—2 硅溶胶 .....	(175)
§ 4—1—3 4A 分子筛 .....	(190)
§ 4—1—4 氮化硅 .....	( 197)
§ 4—1—5 其它硅化合物 .....	(205)
<b>第二节 磷酸盐精细化学品</b> .....	(208)
§ 4—2—1 氯化磷酸三钠 .....	(211)
§ 4—2—2 六偏磷酸钠 .....	(219)
§ 4—2—3 聚磷酸铵 .....	(227)
§ 4—2—4 三聚磷酸二氢铝 .....	(230)
<b>第三节 钛酸钡及其它钛化合物</b> .....	(235)
§ 4—3—1 钛酸钡 .....	(236)
§ 4—3—2 二氧化钛及其高功能化 .....	(245)
§ 4—3—3 云母钛珠光颜料 .....	(260)
§ 4—3—4 钛酸钾 .....	(271)
<b>第四节 过硼酸钠及其它硼化物</b> .....	(273)
§ 4—4—1 过硼酸钠 .....	(274)
§ 4—4—2 硼酸锌 .....	(279)
§ 4—4—3 硼氢化钠 .....	(282)
<b>第五节 钨、钼化合物</b> .....	(287)
§ 4—5—1 仲钨酸铵 .....	(290)
§ 4—5—2 钼酸铵 .....	(299)
§ 4—5—3 二硫化钨 .....	(304)
§ 4—5—4 钼酸锌 .....	(307)

第六节 硅酸锂及其它锂化合物 .....	(310)
§ 4—6—1 碳酸锂 .....	(312)
§ 4—6—2 硅酸锂 .....	(318)
§ 4—6—3 溴化锂 .....	(323)
主要文献 .....	(328)

# 第一章 绪 论

## 第一节 精细化工的定义与范畴

在我国“精细化工”一词,是近十年内才逐步被较多的人所知,并给予了应有的重视。

在国外,“精细化工”是“精化化学工业”(Fine Chemical Industry)的简称,就是生产“精细化学品”(Fine Chemicals)的工业。

“Fine Chemicals”这个词在国外出现已较久。其本来含义系指医药、染料和香料等一类技术难度大、质量要求高、产量小的化工产品。是与通用化工产品或大宗化学品(Heavy Chemicals)相区分的一个专用术语。所谓通用化学品,就是以天然资源:煤、石油、天然气、矿物、农副产品等为基本原料,经过简单加工而制成的大吨位,附加价值率与利润率较低,应用范围较广的化工产品。而精细化学品,一般是以通用化学品为起始原料,采用复杂的生产工序进行深度加工,制成小批量、多品种、附加价值率和利润率高,具有专用功能并提供应用技术和技术服务的化工产品。随着化学工业及其相关工业的迅速发展,产品日益增多。特别是近二十多年来,由于一些工业国家更加致力于发展精细化工,形成了许多独立的行业和门

类。

回顾精细化工的发展过程,首先兴起热潮的是资源和能源比较缺乏的工业国家。如瑞士等欧洲工业国家,既缺少化学工业的基本原料,又没有一般大宗化工商品的广大市场;显而易见唯一出路是转向大力发展精细化学品的生产;其次,日本是二次大战后发展起来的亚洲工业化国家,他主要利用国外资源和能源发展了石油化工等大型化工企业,由于面临巨额设备投资费的负担和激烈竞争中的产品价格下跌趋势,为了扭转这种被动局面,亦将经营目标逐步转向了精细化工领域。这样他不仅争得了高额利润,而且充分利用了石油化工生产中出现的各种衍生物和废弃物。

需要特别指出的是,随着科学技术的进步,由于处于新技术革命前沿的材料科学、信息科学和生命科学的崛起,客观上又极大地促进了精细化工的迅猛发展。使精细化工的生产门类、品种不断增加,领域日益扩大,从而成为充满活力的朝阳工业。

时至今日,精细化工已是世界工业国家的支柱产业之一,在化工总产值中的比重越来越大,低者已占 30~40%,高者占 80~90%。据报导,1985 年几个工业大国的精细化工率是,日本是 58%,原联邦德国是 53%,美国是 55%。并且可以预计,到本世纪末这些国家的精细化率都将可能超过 60%。

精细化工的定义在发达国家已经展开了较长时间的讨论。然而迄今为止,仍是众说纷纭,尚无简明、确切而又得到公认的科学定义。

我国目前所称的精细化学品的含义,与日本国的基本相同。概括起来讲,就是“精细化学品是深度加工的,具有功能性

或最终使用性的,品种多,产量小,附加价值高的一大类化工产品。”所谓功能,是指该化学品通过物理作用,化学作用或生物作用,而产生某种功能或效果。所谓最终使用性,是指该化学品不需再加工即可提供用户使用。一般说来,可以称为精细化工的应具备如下特点:

1. 品种多,产量小,主要以其功能进行交易;
2. 多数采用分批方式进行间歇生产;
3. 技术要求比较高,质量指标高;
4. 生产占地面积小,一般中小型企业都可以生产;
5. 整个产品产值中原材料费用比率比较低,商品性较强;
6. 直接用于工农业、军工、宇航、人民生活和健康等方面,重视技术服务;
7. 投资小,见效快,利润大;
8. 技术密集性高,竞争激烈。

欧美国家大多将我国和日本所称的精细化学品分为精细化学品和专用化学品(Specialty Chemicals),其依据更侧重于从产品的功能性来区分。销售量小的化学型产品称为“精细化学品”;销售量小的功能型产品称为“专用化学品”。也就是说,精细化学品是按其分子组成(即作为化合物)来销售的小量产品,强调的是产品的规格和纯度;专用化学品也是小量产品,但是根据它们的功能来销售的,强调的是功能。如何区别精细化学品与专用化学品,可归纳成以下六点:

1. 精细化学品多为单一化合物,可用化学式表示其成分,而专用化学品很少是单一的化合物,常常是若干种化学品组成的复合物或配方物,通常不能用化学式表示其成分;

2. 精细化学品一般为非最终使用性产品,用途较广,而专用化学品的加工度更高,为最终使用性产品,用途较窄;

3. 精细化学品大体是用一种方法或类似的方法制造的,不同厂家的产品基本上没有差别,而专用化学品的制造,各生产厂家互不相同,产品有差别,甚至完全不同;

4. 精细化学品是按其所含的化学成份来销售的,而专用化学品是按其功能销售的;

5. 精细化学品的生命期相对较长,而专用化学品的生命期短,产品更新很快;

6. 专用化学品的附加价值率、利润率更高,技术秘密性更强,更需依靠专利保护或对技术诀窍严加保密,新产品的生产完全需依靠本企业的技术开发。

实际上,欧美国家广泛使用“专用化学品”这个词,而很少使用“精细化学品”这个词。因为精细化学品是通往专用化学品的“阶梯”;且随着新技术革命的不断深入,有独特功能的专用化学品将保持较高的发展速度。

精细化学品与非精细化学品在某些情况并无明显的界线。例如:一些磷酸盐在作为食品添加剂或阻燃剂使用时,属于精细化学品,而它们在农业上主要作为肥料;又如作医药用的水杨酸和作食品添加剂用的苯甲酸,属于精细化学品,而它们用作化工原料时,属于基本有机产品;再如试剂和高纯物属于精细化学品,而仅含有较多杂质的同种产品则往往属普通的化工原料。

精细化工目前还处于发展阶段,由于各个国家的科技、生产、生活水平不一,经济体制和结构差别更大,很显然对精细化工的范围、分类不可能相同。纵观世界主要工业国家关于精

细化学品所指的范围,可以看出,虽然有些不同,但并无多大原则差别,只是划的线条粗细不同而已。

我国的精细化工分别隶属于化工、医药、轻工、石化、农业等部门,较长时间也尚无比较明确而统一的说法。一九八三年曾有权威人士提出分为 38 类,一九八五年又归纳为:医药、农药、染料、颜料、涂料、香料和香精、化妆品与盥洗卫生用品、合成洗涤剂、表面活性剂、印刷油墨、水处理剂与高分子絮凝剂、造纸用化学品、试剂、胶粘剂、感光材料、磁记录材料、催化剂、皮革用化学品、合成材料助剂、纺织印染助剂与整理剂、食品添加剂、动物用药、饲料添加剂、石油添加剂、石油炼制助剂、油田用化学品、合成润滑油与润滑油添加剂、混凝土外加剂、矿物浮选剂、铸造用化学品、金属表面处理剂、汽车用化学品、芳香除臭剂、工业用防菌防霉剂、精细陶瓷、电子用化学品、功能性高分子材料等。一九八六年,为了统一精细化工产品的口径,加快调整产品结构,发展精细化工,化工部对精细化工产品的分类作出了暂行规定。具体分类如下:

1. 农药
2. 染料
3. 涂料(包括油漆和油墨)
4. 颜料
5. 试剂和高纯物
6. 信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品)
7. 食品和饲料添加剂
8. 粘合剂
9. 催化剂和各种助剂

10. 化工系统生产的化学药品(原料药)和日用化学品

11. 高分子聚合物中的功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)

其中催化剂和各种助剂,包括以下内容:

(1)催化剂:炼油用、石油化工用、有机化工用、合成氨用、硫酸用、环保用催化剂、其他催化剂。

(2)印染助剂:柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等。

(3)塑料助剂:增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。

(4)橡胶助剂:促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等。

(5)水处理剂:水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等。

(6)纤维抽丝用油剂:涤纶长丝用、涤纶短丝用、锦纶用、腈纶用、丙纶用、维纶用、玻璃丝用油剂等。

(7)有机抽提剂:吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列等。

(8)高分子聚合物添加剂:引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等。

(9)表面活性剂:除家用洗涤剂以外的阳性、阴性、中性和非离子型表面活性剂。

(10)皮革助剂:合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等。

(11)农药用助剂:乳化剂、增效剂等。

(12)油田用化学品:油田用破乳剂、钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡的降粘剂等。

(13)混凝土用添加剂:减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂