

JINGXI HUAGONG
CHANPIN SHENGCHAN XILIE

精细化工产品生产系列

稀土精细化工产品 生产技术

章伟光 编 著

江西科学技术出版社



图书在版编目(CIP)数据

稀土精细化工产品生产技术/章伟光编著. —南昌:江西科学技术出版社,2002.6

ISBN 7-5390-2123-3

I.稀… II.章… III.稀土族-精细化工 IV.TQ133.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 029007 号

国际互联网(Internet)地址:

[HTTP://WWW.NCU.EDU.CN](http://www.ncu.edu.cn):800/

稀土精细化工产品生产技术

章伟光编著

出版	江西科学技术出版社
发行	
社址	南昌市新魏路 17 号
	邮编:330002 电话:(0791)8513294 8513098
印刷	南昌市红星印刷厂
经销	各地新华书店
开本	850mm×1168mm 1/32
字数	300 千字
印张	8.75
印数	3001-6000 册
版次	2002 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月第 2 次印刷
书号	ISBN 7-5390-2123-3/TQ·7
定价	15.00 元

(赣科版图书凡属印装错误,可向出版社发行部或承印厂调换)

序

稀土是一组尚未被人们完全认识的神秘、神奇的元素。自 1974 年芬兰学者首次发现稀土元素以来,至今 200 余年,人们对稀土元素的认识过程也由神秘、陌生到逐渐了解、熟悉,并发现它们许多神奇之处。

近 100 年来,人们对稀土元素特殊的 f 价电子结构与成键特点、稀土金属和稀土化合物的合成与结构性能、稀土元素的分离技术进行了深入细致的研究工作,许多有关稀土的研究论文与专著发表和出版,逐步建立和形成了一套较为完善的稀土元素化学的理论体系。

对稀土的认识最初是从应用开始,19 世纪末稀土用于气灯的纱罩、打火石、玻璃陶瓷等,20 世纪初用于荧光材料(现在仍然是一个重要的应用领域),20 世纪 70~80 年代用于稀土磁性材料和 90 年代稀土超导材料,21 世纪稀土令人瞩目的应用领域又将会是什么?

该书是从稀土的各工业应用领域出发,分析了稀土今后的应用发展趋势,提出了稀土精细化工这一新的概念,期待建立稀土应用的理论体系,是值得稀土科技工作者关注的。作者通过收集和整理大量的稀土专利和应用研究文献,从精细化工的角度分门别类地介绍了稀土精细化工的产品与技术,又是值得从事稀土和精细化工两个不同领域里的研究与开发人员参考的。

谭民裕

2002 年春于兰州大学

目 录

第一章 稀土精细化工概述	(1)
一、发展概况	(1)
二、稀土精细化工的范畴	(1)
三、稀土精细化工的特点	(2)
四、稀土精细化工的经济效益与社会效益	(3)
五、稀土精细化学品生产的历史与现状	(5)
六、稀土精细化学品的原料资源	(7)
参考文献	(15)
第二章 稀土精细化工的理论基础	(16)
一、概述	(16)
二、化学计量与成本核算	(17)
三、稀土精细化工合成中的溶剂效应	(21)
(一)溶剂对合成的影响	(21)
(二)各类溶剂的化学物理性能	(22)
(三)溶剂的选择和使用	(25)
四、配方技术	(25)
(一)配方设计的目的	(25)
(二)配方设计的程序	(26)
(三)几种配方变量试验方法简介	(27)
五、生产过程的设计与优化	(41)
(一)间歇生产过程及其操作特点	(41)
(二)间歇生产过程的时间安排问题	(44)
(三)间歇生产过程的安全性	(46)
参考文献	(51)
第三章 纳米稀土精细化学品	(53)
一、概述	(53)
(一)分类与特性	(54)
(二)基本工艺与设备	(54)
二、纳米磁铁	(54)

纳米复合磁铁	(54)
三、纳米荧光粉	(55)
(一)红色纳米荧光粉	(55)
(二)橙红色纳米荧光粉	(55)
(三)蓝色纳米荧光粉	(56)
(四)绿色纳米荧光粉	(56)
(五)白色纳米荧光粉	(57)
(六)黄色纳米荧光粉	(57)
四、纳米蓄光性颜料	(58)
(一)纳米蓄光性颜料	(58)
(二)纳米储光荧光颜料	(58)
五、纳米稀土润滑油添加剂	(59)
(一)纳米氟化稀土润滑油添加剂	(59)
(二)纳米氢氧化稀土润滑油添加剂	(59)
参考文献	(60)
第四章 发光及信息用化学品	(61)
一、概述	(61)
(一)分类与特性	(61)
(二)基本工艺与设备	(63)
二、发光材料	(63)
(一)稀土荧光材料	(63)
(二)稀土激光材料	(67)
(三)照明光源	(70)
(四)稀土闪烁体	(72)
(五)其他高技术所需发光材料	(73)
三、磁光材料	(74)
(一)发展概况	(74)
(二)磁光隔离器	(76)
(三)磁光传感器	(76)
(四)钇铁石榴石单晶薄膜	(77)
(五)稀土石榴石磁泡材料及器件	(77)
(六)钆镨石榴石单晶	(77)
(七)稀土磁光光盘材料	(78)
四、印刷用化学品	(78)

(一)印刷油墨用稀土荧光络合物添加剂	(79)
(二)在紫外光照射下发出红色荧光的油墨	(80)
(三)可见光下为蓝色、紫外光下为绿色荧光的油墨	(80)
(四)可见光下为隐形或极浅色、紫外光下发出黄色荧光的油墨	(80)
参考文献	(81)
第五章 农药、农肥和植物生长调节剂	(82)
一、概述	(82)
(一)分类与特性	(83)
(二)基本工艺与设备	(84)
二、稀土农药	(86)
(一)抗病虫害除草药肥	(86)
(二)预防与抑制植物病毒的复配农药	(86)
(三)黑星宁	(87)
(四)三效灵	(87)
(五)辣椒植宝素	(88)
(六)甜菜单粒种包衣剂	(88)
(七)能抑制病菌生长的肥效促进剂	(90)
三、稀土农肥	(90)
(一)复合稀土磁性肥料	(90)
(二)粒状碳酸气肥	(92)
(三)稀土包膜长效尿素	(92)
(四)稀土多元复合叶面肥	(93)
(五)腐植酸型果树复合肥	(94)
(六)稀土多元复合肥	(94)
(七)腐植酸型复合喷淋肥	(95)
(八)稀土生物肥料	(95)
(九)过磷酸钙系包裹肥料	(96)
(十)稀土多元复合肥的制作方法	(97)
(十一)稀土林用复合肥	(98)
(十二)棉花专用肥	(98)
(十三)双组分稀土化肥	(99)
(十四)恩肥	(100)
(十五)多元长效复合肥	(101)
(十六)稀土菌剂	(101)

四、植物生长调节剂	(102)
(一) 稀土复合植物生长调节剂	(102)
(二) 稀土固态植物生长调节剂	(103)
(三) 植物生长促控剂	(104)
(四) 植物生长调节剂	(105)
(五) 稀土甲壳素	(106)
(六) 高效多穗玉米增产素	(108)
(七) 化肥增效剂	(108)
(八) 橡胶树生长调节剂	(108)
(九) 植物增产素	(109)
(十) 松树增脂剂	(110)
(十一) 高秆作物矮化抗倒剂	(111)
参考文献	(112)
第六章 化工、轻工和橡塑助剂	(113)
一、概述	(113)
(一) 分类与特性	(113)
(二) 基本工艺与设备	(114)
二、化工助剂	(119)
(一) 烯烃水合反应催化剂	(119)
(二) 甲苯歧化反应催化剂	(120)
(三) 烷烃异构化催化剂	(121)
(四) 烃类蒸气重整催化剂	(122)
(五) 磷钼铋铈催化剂	(123)
(六) 稀土异辛酸油漆催干剂	(123)
三、轻工助剂	(124)
(一) 稀土金属络合染料	(124)
(二) 稀土柠檬酸纸浆漂白助剂	(125)
四、橡塑与塑料助剂	(125)
(一) 二硫代氨基甲酸稀土硫化促进剂	(125)
(二) 环氧不饱和高级脂肪酸稀土塑料无毒稳定剂	(127)
(三) 液态稀土环烷酸高分子添加剂	(128)
(四) 稀土光敏催化剂	(129)
(五) 稀土硬脂酸塑料热稳定剂	(131)
(六) 转光添加剂	(132)

参考文献	133
第七章 涂装、建材和日用化学品	135
一、概述	135
(一)分类与特性	136
(二)基本工艺与设备	137
二、稀土涂料	137
(一)新型稀土水性光泽涂料	137
(二)含石墨耐火材料的防氧化涂料	138
(三)稀土复合保温涂料	139
(四)稀土硅复合保温涂料	140
(五)防腐涂料	141
(六)复合隔热高温耐火涂料	143
三、建筑材料	144
(一)用于水处理的水泥	144
(二)稀土焦油改性防水保温材料	145
(三)常温防水保温材料	146
(四)无石棉复合隔热保温涂料	146
(五)全防水复合隔热保温材料	147
(六)不燃烧油毡纸和毡布	147
(七)木材防腐剂	148
(八)稀土高温胶	149
四、颜料与化妆品	150
(一)无毒陶瓷釉料	150
(二)添加有稀土的耐晒锌钛黄颜料	153
(三)红色硫化铈颜料	154
(四)黄色硫化镧颜料	155
(五)唇膏	156
参考文献	156
第八章 食品和饲料添加剂	157
一、概述	157
(一)分类与特性	158
(二)基本工艺与设备	159
二、食品添加剂	159
富马酸稀土混合物	159

三、饲料和饲料添加剂	(160)
(一)畜、禽、水产专用饲料添加剂	(160)
(二)禽畜促长素	(160)
(三)动植物促长液	(161)
(四)氨基酸稀土饲料添加剂	(162)
(五)秸秆颗粒饲料快速发酵复合添加剂	(163)
(六)稀土甲壳素及用其配制的动物饲料添加剂	(164)
(七)动物高效促长剂	(166)
(八)稀土活性饲料酵母	(166)
(九)膨化鱼药及其生产方法	(167)
参考文献	(168)
第九章 石油制品添加剂与石油炼制助剂	(169)
一、概述	(169)
(一)分类与特性	(170)
(二)生产工艺与设备	(170)
二、石油裂化催化剂	(171)
(一)石油催化裂化催化剂	(171)
(二)用于催化裂化流动床体系的分子筛催化剂	(173)
(三)八面体沸石型烃类转化催化剂	(175)
(四)用二氧化硅溶胶黏合的沸石型裂解催化剂	(177)
(五)提高汽油辛烷值和增加丙、丁烯产率的助剂	(178)
三、尾气净化剂	(179)
(一)工业废气净化催化剂	(179)
(二)碳氢燃料助燃催化剂	(182)
(三)钙钛矿型汽车尾气净化催化剂	(183)
(四)改进液体燃料燃烧效率的陶瓷	(183)
(五)机动车尾气净化催化剂	(184)
四、石油制品添加剂	(184)
(一)液体烃类燃料添加剂	(184)
(二)环烷酸盐类柴油添加剂	(188)
(三)特效柴油添加剂	(189)
五、润滑助剂	(189)
(一)常温固化防锈干膜润滑剂	(189)
(二)大承载干膜润滑剂	(190)

(三)防锈干膜润滑剂	(191)
(四)稀土高温液体润滑剂	(192)
(五)二正辛基二硫代氨基甲酸稀土润滑添加剂	(194)
(六)8-羟基喹啉稀土润滑添加剂	(194)
(七)二正十六烷基二硫代磷酸稀土润滑添加剂	(195)
(八)十二烷基聚氧乙烯醚磷酸稀土润滑添加剂	(196)
(九)化学热处理渗剂	(196)
参考文献	(197)
第十章 功能材料	(198)
一、概述	(198)
(一)分类与特性	(198)
(二)生产工艺与设备	(199)
二、合成各种功能材料的前体化合物	(206)
(一)概述	(206)
(二) β -二酮类稀土前体化合物	(208)
(三)稀土金属醇盐类前体化合物	(212)
三、稀土储氢材料	(214)
(一)热泵、制冷和空调用的储氢合金	(214)
(二)镍氢电池电极用合金	(215)
四、功能高分子材料	(216)
(一)聚丙烯酸稀土抗静电剂	(216)
(二)电冰箱导电门封条	(217)
(三)转光薄膜	(217)
(四)具有抗菌防臭功能的聚酰胺纤维	(218)
五、功能陶瓷材料	(219)
(一)稀土陶瓷轴承元件	(219)
(二)具有氧吸收和解吸能力的复合氧化物	(221)
(三)稀土高品质陶瓷	(223)
(四)稀土微孔瓷砂	(224)
(五)稀土光导纤维材料	(224)
(六)单硫化铈	(225)
六、永磁材料	(226)
(一)1:5型 RE-Co 永磁材料	(226)
(二)2:17型 RE-Co(或 RE-TM)永磁材料	(227)

(三)RE-Fe-B系永磁材料	227
(四)黏结稀土永磁材料	228
参考文献	230
第十一章 医药卫生用品	232
一、概述	232
(一)分类与特性	233
(二)基本工艺与设备	233
二、稀土药物	234
(一)止吐药草酸亚铈	234
(二)抗凝血剂3-磺基异烟酸铈	234
(三)抗凝血剂左旋糖酸稀土	235
(四)镇痛解热剂磺基水杨酸混合稀土	235
(五)抗炎杀菌剂钛铁试剂铈、钆化合物	236
(六)稀土烧伤制剂	237
(七)含铈复方漱口剂	237
三、医用试剂	238
(一)发展概况	238
(二)常见稀土核磁共振影像剂	239
(三)核磁共振显影剂GdDCTA和GdDCTP的钙盐	240
(四)磁共振影像试剂Gd-DOTA-Poly-EOEA-PROXYL	241
(五)磁共振影像试剂Gd-Poly-DTPA-DPROXYL	243
四、医用材料	245
(一)稀土塑料增感屏	245
(二)牙科汞剂合金粉	246
(三)稀土人造牙齿、骨骼材料	247
(四)保暖保健医疗布	248
参考文献	249
第十二章 资源的再生与综合利用	251
一、概述	251
(一)分类与特性	251
(二)基本工艺与设备	252
二、工业废弃物的再生	252
(一)用氨基多羧酸类工业废弃物生产植物生长调节剂	252
(二)用煤灰制取硝酸稀土微肥	253

(三)用离子型稀土废矿制取稀土微肥	(254)
(四)用稀土选矿尾渣制取稀土催酶尿素	(255)
(五)用矿粉制取高效磷铵复合肥	(255)
(六)玻璃肥料	(256)
(七)添加稀土贫矿或稀土废渣烧制水泥技术	(256)
三、能源的回收利用	(258)
天然气或油田开采过程中回收凝析油	(258)
四、农副产品的综合利用	(259)
(一)用麦秸、稻草、木浆生产植物纤维农膜	(259)
(二)用屠宰动物的废弃物制取氨基酸微肥	(260)
(三)芝麻油渣复合肥	(261)
(四)高效有机肥	(262)
(五)用树叶浸提液制取营养型植物叶肥	(262)
五、城市生活垃圾的处理	(263)
(一)用城市粪便生产农肥	(263)
(二)聚酰胺类废料再生改性树脂	(264)
(三)稀土混合氨基酸配合态多元微肥	(264)
(四)用于饮用水和各种工业污染废水处理的活性聚硅酸盐絮凝剂	(267)
参考文献	(267)

第一章 稀土精细化工概述

一、发展概况

稀土是元素周期表中镧系元素和钪、钇共 17 种元素的总称,是一组还未被人们完全认识的元素。随着超导、计算机、光纤通信、航空航天、原子能等高新技术领域的飞速发展,稀土元素及其化合物在这些领域起着越来越重要的作用,使人们对于这些“稀少”元素刮目相看。特别是近年来,稀土元素及化合物又在农业、轻纺工业、建筑装潢业、食品工业、石油工业、汽车工业、功能高分子材料和医药卫生等与人民生活息息相关的行业上得到广泛应用。在 21 世纪将逐渐形成这些行业生产精细化学品的新兴工业门类——稀土精细化工。为研究这一工业门类所涉及到的元素及其化合物的反应原理、工艺特点及设备,一门新兴的边缘和交叉学科——稀土精细化工将应运而生。

二、稀土精细化工的范畴

凡具有专门功能,研究开发、制造及应用技术密集度高,配方技术能左右产品性能,附加值高、收益大、小批量、多品种的精细化工产品,称为稀土精细化学品。而生产稀土精细化学品的工业,则称为稀土精细化学工业,简称稀土精细化工。我们一般不把稀土的采选、常规分离和冶炼列入稀土精细化工的范畴。

涉及到的较成熟的有实用价值的稀土精细化学品的范围是:稀土试剂与高纯品,稀土发光材料、磁记录材料和信息用化学品,稀土农药、农肥及植物生长调节剂,稀土化工、轻工和纺织助剂,稀土涂料助剂及建材添加剂,稀土食品和饲料添加剂,稀土石油制品添加剂与石油炼制助剂,稀土功能陶瓷、储氢合金、功能高分子材料和永磁材料,稀土医药卫生用品。随着今后科学技术的发展,稀土精细化学品领域和范围将不断扩展。

三、稀土精细化工的特点

小批量和具有特定功能的专用性质构成了稀土精细化学品量与质的两个基本特性。稀土精细化学品的生产全过程不同于一般化工产品,它是由化学合成、制剂和商品化三个生产部分组成的,在每一个生产过程中又派生出各种化学的、物理的、生理的、技术的、经济的要求。随着其服务的各工业领域的工艺革新和对品质的要求提高,自身产品的升级换代比较频繁。故稀土精细化工是高技术密集度的产业,需投入大量的人力、物力进行研究与开发。

1. 小批量、多品种生产

与大型石油化工、大化肥和冶金工业等大生产装置生产的产品相比,稀土精细化学品的批量要小得多,而相似的品种却较多。原因:一是其特定的应用行业的用量不多,效果却很大。故其生产批量不会太大,也不能太大。二是为达到最佳使用效果,每一特定的使用条件下都有一种类型的产品与之配合。这一特点很适合于中小型乡镇企业生产。

2. 以添加剂的形式出现,大量采用复配技术

由于稀土及其化合物在一些材料、工业过程甚至动植物生长过程中,添加少许即起着独特的作用,被人们誉为“工农业的味精”。故在稀土精细化工行业大量采用配方技术,通过添加一定量的稀土及其化合物来改善一些精细化学品的性能。

3. 采用多用途、多功能特别是间断式生产装置较多

稀土精细化工在生产上表现为经常更换和更新品种,并往往是在一套设备上、不同时间内生产不同类型的产品。因此,通常采用间断式的生产装置,广泛采用多品种综合生产流程和多用途、多功能生产装置,使其发挥最大的经济效益。

4. 高技术密集度

稀土精细化学品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选不同的稀土元素、不同的化合物和结构类型,在制剂生产中充分考虑产品的自身功能与其他配合物质的协同效应,如在橡胶、塑料制品加工中就需要各种

助剂的相互配合与协同作用。

就新技术密集度而言,化学工业是高新技术密集指数工业,而稀土精细化工又是化学工业中要求更高技术密集指数的工业。这是因为稀土化合物的许多理论及合成技术都是在近几十年才建立和发展起来的,对于生产工艺、设备和操作人员的要求比较高。

5. 商品性强,市场竞争激烈

稀土精细化工企业极其重视产品的生产技术、产品的应用技术和售后服务这些环节间的协调。科学技术的日新月异、产品的不断更新换代,使得用户对商品的选择性提高,市场竞争十分激烈。这就要求不断地更新产品,提供优质的技术服务,紧跟各应用领域的发展步伐。

6. 新品种开发成功率低、时间长、费用高

这一特点与这一行业技术密集度高且为一新兴的工业门类、相应的理论发展还不够完善是相一致的。

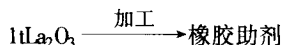
7. 技术垄断性强、销售利润高、附加价值率高

一旦产品开发成功,其技术垄断性是很强的。一般来说,化学工业属于资本型工业,资本密集度高,但稀土精细化工投资少,投资回报率高,资本密集度仅为整个化学工业平均指数的0.3~0.5,稀土精细化工原材料费率(原材料费占产值的百分比)低,附加价值率(附加价值占产值的百分比)高。高科技含量同时也决定着其附加价值率高。

四、稀土精细化工的经济效益与社会效益

“精细化工”一词,首先由日本提出。20世纪60年代是日本化学工业发展的鼎盛时期,进入70年代以后,由于主要以石油化工为主的化学工业产业结构的不合理性,化学工业面临着一系列现实的或潜在的不稳定因素,开始进入不景气时期,在此情况下,迫使日本政府不得不重新考虑其发展政策,于是提出了发展精细化工的问题。1972~1973年“精细化工”呼声达到高潮。以后进入普遍实施阶段,1974~1979年日本精细化学品销售额增长72.8%,各类精细化学品的出口量和出口额都有较大增长。其他西方发达国家都有类似于上述发展精细化工的过程。这就说明,精细化工已影响到一些国家的技术经济政

价值 3 万元 价值 18 万元



上述比较表明,从稀土原料矿提取、分离出单一稀土氧化物,增值幅度在 9 倍以上,是比较大的,当然,这一冶炼加工过程的投资与生产费用也是较高的。从稀土氧化物加工成各类精细化学品增值幅度为 2~6 倍,但其加工过程的投资与生产费用较低,利润较高。

五、稀土精细化学品生产的历史与现状

稀土诸元素的发现及分离提取经历了一段漫长的过程。从 1794 年钇的发现到 1947 年从核裂变产物中发现并分离出最后一种稀土元素,前后经历了 150 年。前 90 年,主要依靠实验和理论相继发现新的稀土元素,后 60 年,转为研究室规模试验和工业应用,稀土工业可以说最早是从稀土精细化学工业开始的。

最早的稀土精细化工产品应首推用于制造汽灯纱罩的铈盐(也是当时稀土的主要用途)。19 世纪末,奥地利和德国首先生产出这一产品并形成企业化规模。生产汽灯纱罩的主要原料铈和钍是从独居石矿中取得,然而,汽灯纱罩所用的铈与钍相比用量很少,独居石中钍与稀土的比例是 1:10,造成稀土过剩,这就必须致力于研究稀土的开发利用。这期间相继有一些稀土应用企业出现。但是,直至第二次世界大战前,稀土工业未能有大的发展。战后,美国政府对原子能用钍,施行收买储备政策,极大地刺激了独居石工业,导致稀土生产过剩。为使剩余的稀土得到有效应用,美国原子能委员会和矿务局大力支持科研机构 and 民间企业开展对稀土元素的特性研究,开辟稀土的新用途,从而为稀土精细化工的发展奠定了基础。同时,稀土精细化工的发展和稀土应用领域的不断扩大,反过来又促进了稀土分离提取和冶金工业的形成与发展。20 世纪 40 年代,在欧洲稀土精细化学品不断进入市场。氧化铈被广泛用作玻璃抛光粉、脱色剂、着色剂,氧化镧用作光学玻璃的添加剂。20 世纪 60 年代末,用氧化铈作红色荧光粉的新型彩色电视机在美国的问世,标志着稀土精细化工工业的发展进入了一个全新时期。过去只是以铈、镧等轻稀土为代表的稀土精细化学品,因重稀土在彩色电视机荧光粉中的应用而转变为名副其实稀土精细化工工业。20 世纪从 60 年代到 80 年代,是稀土精细化工发展较快的时期。一是随着稀土应用领域的拓展,精细化工产品的品种产量大大