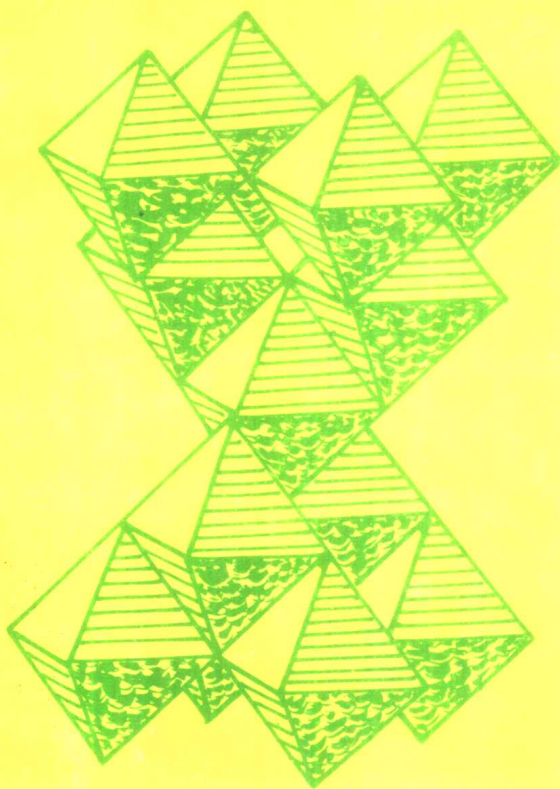


精细无机化工工艺学

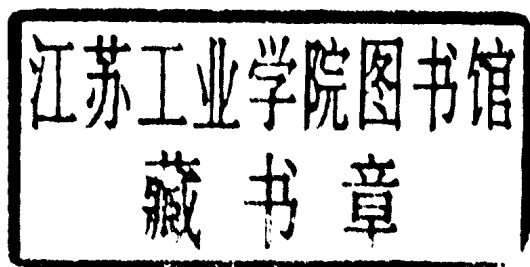
孙来九 编著



西北工业大学出版社

精细无机化工工艺学

孙来九 编著



西北工业大学出版社

1993年12月 西安

(陕) 新登字009号

[内容简介] 本书介绍了典型精细无机化工产品的生产过程、基本原理、主要设备及其物料衡算,并对80年代兴起的利用离子交换法生产高纯度的精细无机化工产品作了深入的阐述和评价,书中还对精细无机化工生产的环境保护作了较系统的介绍。

本书可供从事精细化工、无机化工的科技人员阅读,也可作为大专院校精细化工、无机化工专业课教材。

精细无机化工工艺学

孙来九 编著

责任编辑 胡梦莹

*

© 1993 西北工业大学出版社出版发行
(西安市友谊西路127号 邮编710072)

全国各地新华书店经销

陕西省富平县印刷厂印装

ISBN 7-5612-0649-6/TQ·8

*

开本 850×1168 毫米 1/32 15.8125 印张 420千字

1993年12月第1版

1993年12月第1次印刷

印数: 1—1 500册 定价: 14.00元

前 言

当今世界诸多的著名经济学家、化工专家以及观察家对80~90年代发达国家化学工业的发展动态进行了全面的、深刻的分析,研究之后总结归纳成这样一段话:“Overcapacity and shrinking margins panic major firms into a stampede toward specialty Chemicals.”它的意思是,由于科学研究开发的超前发展,不得不使世界上大的化工公司蜂拥地走向专用化学品(精细化学品)的开发、研究与生产。结合我国的具体情况,这种发展战略是一项既适应潮流又符合我国国情的战略措施。

我国要加快发展化学工业,就急需解决技术更新、资金不足、能源紧张、资源人均占有量少的问题。为了解决上述问题,必须提高投资效率,提高资源的利用率,降低能耗,而精细化工可以助一臂之力。因此将精细化工产品作为化学工业发展的战略重点之一是一项战略决策。

我国关于无机盐化工产品的发展战略,也十分明确,即要逐步向功能材料、精细化方向发展,重点抓好电子化学品、食品和饲料添加剂、复合功能材料和水处理剂等产品的开发与生产。初步预计,到2000年我国精细化工产品的产值在全国化工产品总产值的比重中可以超过40%。

根据精细无机化工产品的属性和特点,在发展中还有一些重要问题需要解决。例如,产品的品种及档次、生态环境、毒性评价以及产品售后的技术服务等等。但可以相信,在人们不断地向精细化工、精细化学品这一新领域的科学高峰攀登的过程中,道路将是广阔而又曲折的,前景则一定是美好的。

由于精细化工门类众多，专用性强，需求变化多且快，要在有限的篇幅内将精细无机化工的内容包括无遗那是不可能的。有的产品则已形成独立体系。

在本书的编写和出版过程中，得到了许多同志的热情帮助，在此向他们表示衷心的感谢。陕西省石油化工厅副厅长、科学技术委员会主任、高级工程师朱瑛为该书作序。西北轻工业学院应用化学所田家乐教授、西安石油学院应用化学所所长马宝岐教授对该书部分章节提出许多宝贵意见，不吝指教，悉心审阅，笔者深表谢忱。陈家珍同志对全书认真编辑和修改，在此一并致以真挚的谢意。

由于作者理论水平有限，实践经验不足，虽几易其稿，书中缺点及不尽如人意之处，仍在所难免，恳请广大读者对本书予以批评指正，使其更臻完善。

编 者

1991.8

序

近年来，加快发展精细化工为近代高科技产业配套，已成为世界性的趋势。精细化工是个新兴的产业，我国空白很多，这方面的书籍、资料显得极为缺乏，远远跟不上形势发展的需要。

作者经历了多年的教学，特别是从事精细无机化工的科研和生产实践，积累了丰富的经验和理论资料，所著《精细无机化工工艺学》一书，介绍了典型精细无机化工产品的基本原理、生产过程和工艺条件、生产装置和主要设备、质量标准及其物料衡算等等。并对80年代兴起的利用离子交换法生产高纯度精细无机化工产品，作了深入的阐述和评价。而且对生产过程中的环境保护也作了系统的介绍。

本书是一本具有理论知识和实用技术的著作，由于篇幅所限，本书不可能把所有精细无机化工产品统统收入进来而成为大全，但所选入的产品都是典型的产品，不仅可以指导生产而且能系统地积累知识。这本书既可以作为大专院校精细无机化工专业课的教材，而且对于从事精细化工、无机化工的科技人员来说，更是不可多得的参考书，为此推荐给各位一读。

在这里我向付出辛勤劳动的作者孙来九副教授表示衷心的祝贺，并希望继续努力，把没有包括进去的又是市场急需的精细化工产品再作进一步的介绍，力求早日问世。这将对我国无机化学工业，特别是精细无机化工产业的发展，有着重要的意义。

中国化工学会理事、陕西化工学会理事长、教授、高级工程师

朱 瑛

1992.11.27

目 录

1. 绪论	1
1.1 精细无机化工在国民经济中的地位与作用	1
1.2 精细无机化工生产的特点	4
1.3 精细化工分类及目前我国精细无机化工概况	7
1.4 精细无机化工发展远景与展望	8
2. 饲料添加剂的生产	14
2.1 概述	14
2.2 矿物类饲料添加剂的生产	14
2.2.1 矿物类饲料添加剂的作用及品种	14
2.2.2 沉淀磷酸钙的生产	19
3. 磁粉的生产	46
3.1 概述	46
3.2 γ - Fe_2O_3 磁粉的酸法生产	49
3.2.1 γ - Fe_2O_3 磁粉的物化特性	49
3.2.2 酸法生产 γ - Fe_2O_3 基本工艺过程	50
3.2.3 α - FeOOH 制备的物化原理	51
3.2.4 α - FeOOH 的还原氧化	54
3.2.5 γ - Fe_2O_3 生产工艺流程及气液搅拌槽式 反应器	55
3.3 碱法生产 γ - Fe_2O_3	61

3.3.1	α -FeOOH的制取	61
3.3.2	铁黄热处理工艺	62
3.3.3	工艺条件分析	62
3.4	γ -FeOOH铁黄的生产	67
3.4.1	γ -FeOOH铁黄的性质	67
3.4.2	γ -FeOOH生产过程	68
3.4.3	工艺条件的选择	68
3.5	铁磁性CrO ₂ 的生产	69
3.5.1	概况	69
3.5.2	CrO ₂ 的性质	71
3.5.3	CrO ₂ 的合成	72
3.5.4	影响铁磁性CrO ₂ 生成的因素	73
3.6	含稀土元素的 γ -Fe ₂ O ₃ 磁粉	73
3.6.1	概况	73
3.6.2	工艺条件的选择	74
4.	精细氧化铝的生产	76
4.1	概述	76
4.2	精细氧化铝化工	80
4.2.1	精细氧化铝生产原理	80
4.2.2	精细氧化铝在吸附、催化上的特性	89
5.	食品添加剂的生产	93
5.1	食品添加剂生产概况	93
5.2	磷酸盐食品添加剂的应用	94
5.2.1	磷酸盐在食品中的功能与应用	94
5.2.2	磷酸盐在食品中应用的主要配方	106
5.3	正磷酸钠盐的生产	112

5.3.1 磷酸一钠、磷酸二钠及磷酸三钠的 物理化学性质·····	112
5.3.2 磷酸一钠、磷酸二钠的生产·····	115
5.3.3 磷酸三钠的生产及正磷酸钠盐生产的主要设备	123
5.4 聚磷酸钠盐和钾盐的生产·····	133
5.4.1 概述·····	133
5.4.2 三聚磷酸钠的结构及性质·····	135
5.4.3 三聚磷酸钠的生产原理·····	140
5.4.4 三聚磷酸钠生产工艺流程及主要设备·····	144
5.4.5 三聚磷酸钠的质量标准·····	149
5.4.6 三聚磷酸钾的生产·····	151
5.5 偏磷酸盐的生产·····	154
5.5.1 概述·····	154
5.5.2 六偏磷酸钠的生产·····	157
5.5.3 偏磷酸钾的生产·····	167
5.6 焦磷酸盐的生产·····	169
6. 无机颜料的生产 ·····	174
6.1 概述·····	174
6.2 氧化铁红的生产·····	175
6.2.1 氧化铁红的物理化学性质·····	175
6.2.2 氧化铁红的生产·····	177
6.3 氧化铁黄的生产·····	194
6.3.1 氧化铁黄的物理化学性质·····	194
6.3.2 氧化铁黄的生产原理·····	195
6.3.3 主要操作条件及工艺流程·····	198
6.4 氧化铁黑的生产·····	206
6.4.1 氧化铁黑的物理化学性质·····	206

6.4.2 氧化铁黑的生产.....	207
6.5 铁蓝及群青的生产.....	212
6.5.1 铁蓝的生产.....	212
6.5.2 群青的生产.....	214
6.6 铬黄、镉黄及钛黄的生产.....	215
6.6.1 铬黄的生产.....	215
6.6.2 镉黄的生产.....	217
6.6.3 钛黄的生产.....	219
6.7 锌白的生产.....	220
6.7.1 锌白的生产方法.....	221
6.7.2 锌白的质量标准.....	225
6.8 钛白的生产.....	225
6.8.1 钛白的性质和用途.....	227
6.8.2 钛白的生产工艺及工艺条件的分析.....	235
6.8.3 钛白的质量标准.....	268
6.9 其他无机颜料的生.....	271
6.9.1 镉红的生产.....	271
6.9.2 钼红的生产.....	276
6.10 无机颜料分类、命名和型号.....	281
7. 无机材料的生产.....	283
7.1 概述.....	283
7.2 高强度陶瓷的生产.....	284
7.2.1 氧化铝陶瓷.....	284
7.2.2 氧化锆陶瓷的生产.....	287
7.2.3 纤维增强复合材料.....	288
7.3 陶瓷工具.....	290
7.3.1 陶瓷切削工具.....	290

7.3.2	金属陶瓷工具	294
7.3.3	金刚石切削工具、立方晶氮化硼工具	296
7.4	耐化学腐蚀陶瓷的生产	298
7.4.1	概述	298
7.4.2	耐酸类陶瓷	301
7.4.3	耐碱陶瓷	304
7.5	聚磷腈材料的合成	305
7.5.1	聚磷腈的性质及用途	305
7.5.2	聚磷腈合成原理	311
8.	无机粘合剂的生产	318
8.1	概述	318
8.2	磷酸盐类粘合剂	323
8.2.1	概述	323
8.2.2	磷酸盐粘合剂的生成机理	324
8.2.3	磷酸-氧化物粘合剂的配方及制备	328
8.2.4	磷酸盐类粘合剂的制备及配方	330
8.2.5	影响磷酸盐粘合剂质量的因素	333
8.2.6	无机粘合剂生产工艺	334
8.3	硅酸盐类粘合剂	336
8.3.1	概述	336
8.3.2	硅酸盐类粘合剂生产及配方	342
8.3.3	无机含硼粘合剂	348
9.	离子交换法生产无机化学专用品	351
9.1	概述	351
9.2	离子交换的基本原理	354
9.2.1	离子交换平衡	354

9.2.2	离子交换动力学	359
9.2.3	离子交换的设计原理	362
9.3	离子交换树脂的应用技术	365
9.3.1	离子交换树脂的性质及种类	365
9.3.2	离子交换树脂类型的选择	371
9.4	离子交换法生产碳酸钾	374
9.4.1	碳酸钾性质及用途	374
9.4.2	离子交换法生产碳酸钾的原理	375
9.4.3	工艺条件的选择	377
9.4.4	工艺流程及主要设备	381
9.4.5	碳酸钾的质量标准	382
9.5	离子交换法生产硝酸钠	385
9.5.1	概述	385
9.5.2	离子交换法的基本原理及操作	386
9.5.3	工艺流程及主要工艺条件	389
9.5.4	硝酸钠生产的工艺计算	392
9.5.5	硝酸钠的质量标准	395
9.6	离子交换法生产磷酸二氢钾	397
9.6.1	磷酸二氢钾的物化性质及用途	397
9.6.2	生产方法及基本原理	398
9.6.3	磷酸二氢钾的质量标准	409
10.	锂盐的生产	411
10.1	概述	411
10.2	以固体矿物为原料生产锂盐	414
10.2.1	硫酸盐法	414
10.2.2	氯化物法	416
10.2.3	硫酸法	418

10.3 以液体矿物为原料生产锂盐	418
10.3.1 溶剂萃取法提取氯化锂	419
10.3.2 磷酸盐沉淀——离子交换法生产氯化锂	427
10.3.3 煅烧法制取碳酸锂	431
10.4 Li_2CO_3 的质量标准	434
10.5 金属锂的制备	434
10.5.1 金属锂的物理化学性质	434
10.5.2 金属锂的制取	436
11. 精细无机化工生产的环境保护	439
11.1 概述	439
11.2 废水的处理技术	440
11.2.1 废水来源及分类	440
11.2.2 废水处理的基本方法	444
11.3 废气的处理	449
11.3.1 概述	449
11.3.2 废气处理的基本原理和方法	450
11.4 废渣的处理	453
附表	455
附表一、固态无机物在水中的溶解度 (g无水盐/100 g水)	455
附表二、固态有机物在水中的溶解度 (g无水物/100g水)	466
附表三、离子交换树脂的种类、牌号和特性	470
附表四、水的硬度单位换算	489
参考文献	490

1. 绪 论

1.1 精细无机化工在国民经济中的地位与作用

精细化工产品早在18世纪就已出现，但直到19世纪60年代以后才把精细化工列为化学工业的一个产业部门。

所谓精细化工产品，通常是指深度加工的、附加价值率和技术密集度高的具有特定功能的化学专用品。它的范围较广，随着科学技术的进步、工农业生产和人民生活水平的不断提高，其应用领域不断扩大，技术要求也越来越高，产品品种不断更新，产量不断增加。

由于精细化工产品的特定功能和专用性质，它可使主产品优质高产，成为工农业生产和国防建设中不可缺少的组成部分，其作用如下：

一、产生较高的经济效益

精细化工产品，可以使原来较低的经济效益转变为显著的经济效益，因而对国民经济产生重大影响。它已经影响到一些国家的技术经济政策，而且在不断地改变着化学工业的内部产业结构。因此加快精细化工的发展是当今世界化学工业发展的趋势。发达国家相继将化学工业的发展重点转向精细化工。表 1-1 列出

美国、日本和西德的化学工业精细化率增长情况。

表1-1 美国、日本、西德、化工精细化率的增长情况(%)

年份 国家	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1980~1985
日本	44.1	44.4	45.3	47.9	51.5	49.9	50.8	预计55~58
美国	—	37.2	37.8	38.8	36.9	36.8	~40	~50
西德	35.5	—	—	40.5	44.0	—	—	~53

由表1-1可知, 3个发达的资本主义国家10年间精细化工总产值占整个化学工业总产值的比率(称之为精细化率)由40%左右增长到55%, 增长率十分显著。

我国精细化工生产起步较晚, 精细化率较低, 1980年前仅为25%左右, 但近几年来发展很快, 不仅有大批精细化学品投放市场, 而且精细化率逐年上升, 1980年约为32% (以农药、染料、涂料、试剂、材料、医药和日用化工产值统计)。预计在10年左右时间内逐步可提高到35%~40%, 1989年达到40%左右。

二、它与国民经济其他部门紧密相关

精细化工与国民经济各行各业相辅相成, 合成材料、轻工纺织、交通运输、机械冶金、建材、能源……产品质量无一不受精细化工产品的影响。国内外工业产品品种、特定功能以及产品的质量差异, 除了生产管理、工人操作等因素外, 很多是由于辅助的专用精细化工产品质量的原因而引起的。

例如我国碳酸钙品种只有3~4种, 主要是轻质碳酸钙(年产量30万吨), 用于橡胶、塑料、造纸和涂料工业的填充剂。以用于橡胶为例, 不同规格的碳酸钙对橡胶制品的影响见表1-2。

通过以上事例可以看出同样是碳酸钙, 由于规格、质量不同, 使产品的物化性能产生很大的差异。

表1-2 不同规格的碳酸钙对橡胶制品的影响*

填充剂种类	抗张力	伸长率 (%)	摩擦减量 (%)	撕裂抵抗 (N/cm)	弯曲回数 10 ⁴ 次
轻质碳酸钙	1,559	60.5	13.5	395.2	22
重质碳酸钙	1,373	64.0	17.1	179.4	15
白艳华CC	2,118	69.0	7.5	848.2	135
白艳华DD	2,108	70.0	7.6	776.3	130

* 试验条件相同。

三、改善和增强各种结构材料、功能的特性

精细化工专用化学品能起到对特殊环境下使用的结构材料的不可缺少的辅助作用。如原子能反应堆、海洋构筑物、高温气体、宇宙火箭、高压透平、特殊化工装置等。

精细化工专用化学品对一些功能性材料的特殊性能也起到良好促进作用，如机械加工方面的硬度、耐磨性、尺寸稳定性等；电、磁制品方面的绝缘性、超导电性、半导性、光导性、光电变换性、离子导电性、电子放射性、强磁和弱磁性等；光学器具方面的集光性、荧光性、透光性、偏光性、导光性等；化学上的催化性、选择性、表面活性、耐蚀性、物质沉降性等；与放射线有关的放射遮蔽性、中子反射性、中子吸收性、中止减速性等；生物化学上的生体同化性、渗透性、转化性等。

四、促进科学技术的进步

物质生产是科学技术进步的结果，但一些新的物质诞生后，又反作用于科学技术，促进其进一步发展。如电子化学品、磁性材料、功能树脂、精密陶瓷以及化学促进性物质等，客观上都起到推动科技进步的作用。

五、丰富了人民生活，保护了环境

精细化工产品目前初步统计有30多类，几万个品种，其中一部分直接为人们的生活提供了丰富多彩的衣、食、住、行、用等享受性的产品。例如赖氨酸在食物中添加0.2%~0.4%，就可将营养提高2倍，并可改善食品质量；又如蔬菜、水果保鲜剂——硫酸钾-硬脂酸钙防腐保鲜剂，可使葡萄在0~1°C下、相对湿度87%~93%条件下贮存7个月基本完好新鲜。

精细无机化工产品对保证和增进人类的健康、保护环境清洁卫生等越来越发挥其特有的作用。例如，无机盐类中的钙盐和铁盐可作为强化食品的强化剂，以补充食品中的营养成分。

六、促进农、林、牧、渔业的发展

精细化工产品对农业选种、浸种、育秧、防止病虫害、土壤化学、改进水质等方面均能起到很好的功效，用途越来越广泛。如亚硫酰氯(SOCl_2)，1985年世界产量超过2500吨。主要用于杀虫剂、杀菌剂、除草剂。

又如磷酸二氢钾对防止小麦的干热风的影响效果十分显著，每亩地仅用10~20g，使用后，可增产小麦10%~30%。

1.2 精细无机化工生产的特点

精细化工产品生产全过程，不同于一般化工产品，它是由化学合成、剂型、商品化(标准化)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、生物的、技术的、经济的要求和考虑，这就导致精细化工必然是高技术密集度的产业。综合其生产特点如下：