

贾荣宝 袁光成 编著

精细 化工产品 生产工艺 精选

(无机部分)

JINGXI
HUAGONG CHANPIN
SHENGCHAN GONGYI
JINGXUAN

安徽科学技术出版社

精细化工产品生产工艺精选

(无机部分)

贾荣宝 袁光成 编著

安徽科学技术出版社

责任编辑:何宗华

封面设计:王国亮

精细化工产品生产工艺精选

(无机部分)

贾荣宝 袁光成 编著

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号新闻出版大厦)

邮政编码:230063

新华书店经销 合肥晓星印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/32 印张:23.75 字数:510千

1998年6月第1版 1998年6月第1次印刷

印数:2500

ISBN 7-5337-1395-8/TQ·9 定价:27.00元

(本书如有倒装、缺页等问题向本社发行科调换)

前 言

人们的衣食住行以及国民经济的各个方面都离不开化工产品。随着科学技术的飞速发展和人民生活水平的不断提高,对化工产品的品种、数量和质量的要求越来越高。很多中、小化工企业和乡镇企业寻求发展化工产品,由于没有技术门路而到处奔波。不少小型化工厂经营多年,只有少数几个产品,想发展新品种而又深感缺乏技术支持。为了适应国民经济的发展需要,我们结合多年来从事化工产品的生产和科研实践,收集和总结整理,编著了《精细化工产品生产工艺精选(无机部分)》一书。

本书为无机化工产品专集,共收集无机化工产品 110 个品种,223 种生产方法,以及相关的化工三废处理 12 例。书中提供每个品种的分子式、分子量、物理化学性质、主要用途、生产或提纯方法、基本原理、工艺流程、操作控制条件和主要工艺参数、主要原材料的消耗定额、目前执行的产品质量标准、产品的包装和储运、重要物理化学数据等,内容十分丰富,多数材料来源于生产实践和科研新成果。本书所提供的生产控制条件和工艺参数真实可靠,对生产实践有指导意义。本书的出版发行,对我国无机化工产品的发展将会产生积极的影响。

本书可供从事化工产品生产的工程技术人员、经营管理人员、生产技术人员以及化工院校的师生和从事化工科研的科技人员参阅。

在编著本书的过程中,得到了有关单位和很多专家、教授

的关心和支持,在此一并表示感谢。

由于作者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,恳请读者提出宝贵意见。

作 者

1997年6月

目 录

无机化工产品生产工艺精选

1. 氨水	1	21. 无水亚硫酸钠	148
2. 钼酸铵	6	22. 连二亚硫酸钠	157
3. 磷酸氢二铵	32	23. 氰化钠	165
4. 硝酸铵	35	24. 铈酸钠	179
5. 硫酸铵	38	25. 硝酸钠	186
6. 过硫酸铵	41	26. 硫代硫酸钠	202
7. 硝酸钾	44	27. 氯酸钠	212
8. 硫酸钾	60	28. 一水碳酸钠	216
9. 磷酸二氢钾	70	29. 重铬酸钠	218
10. 氰化钾	83	30. 焦磷酸钠	221
11. 氰化亚金钾	91	31. 三聚磷酸钠(五钠)	224
12. 亚铁氰化钾	94	32. 次磷酸二氢钠	227
13. 高锰酸钾	102	33. 氟硅酸钠	230
14. 过硫酸钾	108	34. 氟化钠	233
15. 焦磷酸钾	112	35. 小苏打	237
16. 钼酸钠	115	36. 人造冰晶石	240
17. 钼酸钡	126	37. 分子筛	244
18. 亚硫酸氢钠	136	38. 硼镁矿制硼砂	247
19. 焦亚硫酸钠	139	39. 晶体氯化镁	251
20. 七水亚硫酸钠	143	40. 轻质碳酸钙	253

41. 沉淀磷酸钙	256	70. 硼酸	475
42. 重过磷酸钙	260	71. 钼酸	481
43. 普通过磷酸钙	263	72. 磷钼酸	485
44. 漂白粉	266	73. 三氧化钼	488
45. 漂粉精	269	74. 五氧化二钒	495
46. 石灰氮	272	75. 二氧化钨	515
47. 碳酸铈	275	76. 活性氧化铝	527
48. 碳酸钡	285	77. 三氧化二铋	539
49. 钼酸钡	293	78. 五氧化二铋	548
50. 氯化钡	296	79. 二氧化锰	552
51. 沉淀硫酸钡	300	80. 氧化锌	563
52. 无水氯化铝	305	81. 活性氧化锌	570
53. 硫酸铝	313	82. 氧化铜	583
54. 氯化铝	326	83. 氧化亚铜	596
55. 氯化锌	329	84. 轻质氧化镁	603
56. 七水硫酸锌	337	85. 钛白	612
57. 磷酸二氢锌	348	86. 氧化铁红	616
58. 硫酸铜	350	87. 氧化铁黄	619
59. 碱式碳酸铜	381	88. 氧化铁黑	623
60. 氯化亚铜	389	89. 脲酸肝	626
61. 碳酸锰	399	90. 硅胶	629
62. 硫酸锰	418	91. 变色硅胶	632
63. 酸式磷酸锰	443	92. 二氧化氯	635
64. 硝酸银	446	93. 过氧化氢	638
65. 硫酸亚锡	458	94. 氢氧化镁	644
66. 废镍触媒制取硫酸镍 ...	462	95. 氢氧化铝	647
67. 中铬黄	464	96. 金色颜料——二硫化锡...	658
68. 铁蓝	467		
69. 磷酸	471		

97. 二硫化钼	661
98. 二硫化碳	668
99. 二氧化硫脲	671
100. 海水提取溴	674
101. 锗	677
102. 废定影液中银的提取·····	680
103. 含氰镀金废液提金	683
104. 水处理剂	687
I. 聚合铝	688
II. 硫酸铁渣制净水剂	692
III. 用硫酸亚铁生产聚合铁·····	694
IV. 聚合氯化铝铁	696
V. 高铁酸钾	701
105. 4A 沸石	706

环境保护与化工三废处理

1. 粉尘脱除	723
2. 臭气脱除	725
3. 二氧化硫气体脱除	726
4. 氧化氮气体脱除	728
5. 废水活性炭吸附处理	730
6. 废水生物处理	732
7. 高蛋白质有机废水处理·····	734
8. 高浓度废水处理	736
9. 含酚、氰废水处理	737
10. 医药、印染工业废水处理	738
11. 电镀废水处理	740
12. 固体废弃物焚烧处理	742

附 录

危险品注意事项	744
---------------	-----

1. 氨 水

分子式： $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子量：35

1) 性 质

氨水是无色液体，比水轻，具有氨的独特气味和强碱性反应。 NH_4OH 的离解常数 $k = 1.8 \times 10^{-5}$ 。当热至沸腾时，所有的氨均化为气态逸去。

2) 用 途

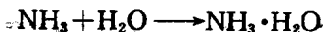
由氨溶于水所得的水溶液为氨水。氨水是常用的精细化工产品，广泛应用于国民经济的各个部门。如用于制药工业、造纸工业、印染工业、防水布的生产、冶金工业以及熏晒图纸，也广泛用于化工生产等。

3) 生产方法

自冷法生产氨水可分为湿法和干法两种。

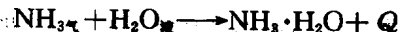
1. 湿 法

氨溶于水形成氨水的反应式为：



氨很容易溶解于水，在 20°C 时，1 体积的水可溶解 700 体积的氨。若近似地把这 700 体积的氨看作是标准状态下的氨，700 升的氨约为 31.25 摩尔，每摩尔的氨是 17 克，31.25 摩尔的氨就是 531.25 克，1 升水为 1000 克，这样所形成的氨水就是 1531.25 克，其中氨的含量是 34.69%。

从化学平衡的观点看：



这个反应是可逆放热反应。在绝热过程中，随反应过程

的进行，溶液的温度随之升高，逆向反应速率加大，平衡氨的含量下降。当溶液温度上升到 35°C 时，在 101.325kPa 下，溶液稳定氨含量是 25%。因此，在氨水生产过程中，必须及时移走氨溶于水时反应所放出的热量。

一般氨水生产都是用水进行冷却，氨由液氨钢瓶供给，液氨气化时需要吸收热量。自冷法生产氨水，就是利用液氨气化时要吸热，来平衡气氨溶于水时所放出的热量。

根据热量平衡计算结果，一定量的液氨气化所要吸收的热量，基本上接近这部分气氨溶于水时所放出的热量，多年来的生产实践也进一步证实了这个问题。

工艺流程：湿法生产氨水的工艺流程见图 1 所示。

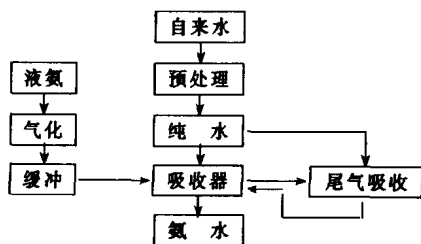


图 1 湿法生产氨水的工艺流程

湿法的生产设备有：水处理设备、吸收器（搪瓷反应釜）、液氨钢瓶、气化罐、缓冲罐、尾气吸收器和清水泵等。先在吸收器和尾气吸收器内各放入适量的纯水，打开液氨钢瓶阀门，因吸收器内装有气氨分散管，气氨在吸收器中得到很好的吸收，尾气中的少量气氨，在尾气吸收器中得到进一步吸收。吸收器中的氨水浓度达到要求后，停止通氨，放出成品氨水后，再将尾气吸收器中的稀氨水放入吸收器内，不足量

时可适当补加纯水，接着向尾气吸收器内放入适量的纯水。

液氨钢瓶放在循环水池中，液氨气化时要吸热，使循环水池中的冷却水得到降温，低温的水用清水泵送入吸收器夹套和吸收器内的不锈钢蛇形换热管，将气氨溶于水时所放出的热量不断带出，夹套和不锈钢蛇形管的出水喷淋液氨钢瓶，加速液氨的气化，从而达到吸热和放热相平衡的作用。

2. 干 法

干法生产氨水的设备更加简单，由液氨钢瓶和两只带夹套的半圆哈夫以及气化器、缓冲罐组成，不锈钢夹套哈夫内装有氨气分散管，底下装有放料阀，顶部装有进氨气管和尾气出口。两只不锈钢夹套中，一只用作吸收器，另一只用作尾气吸收器。管路连接好后，先在两只夹套中各装入一定量的纯水，两只不锈钢夹套紧围在液氨钢瓶外边，当打开液氨钢瓶阀门时，液氨经气化器变成气氨，再经缓冲罐缓冲后进入吸收器，经过氨气分散管使气氨和水充分接触吸收后，由尾气排出口进入尾气吸收器再次吸收。当吸收器内氨水浓度达到规定要求后，停止通气，由底部放料阀放出成品氨水后，关好阀门，装入新的纯水，调整好管路，把原来的尾气吸收器改为吸收器，新装入纯水的作为尾气吸收器，再重复原来的操作。

从热量平衡的情况看，液氨钢瓶里的液氨气化时要吸热，首先吸收液氨钢瓶外围附近的热量，而不锈钢夹套是紧贴在液氨钢瓶的外围，首先受到冷却。气氨在夹套水中溶解吸收时所放出的热量，正好被气化吸热所平衡，从而达到自冷的效果。自冷法的这种形式，在热量传递过程中，不需用水来作媒介，因此，把这种形式的自冷法称之为干法。

自冷法生产氨水，是氨水生产中的一种合理可行的新方法。由于在整个操作过程中能做到热量的自我平衡，因而生产不受外界环境所控制，一年四季均可生产。在生产过程中，由于溶液温度便于控制，大大提高了氨的利用率和氨的回收率，使散发在大气中的氨大大减少，对改善操作环境，减少环境污染，具有显著的效果。

自冷法生产的氨水，产品质量稳定，便于控制，大大减轻了劳动强度。

4) 消耗定额 (吨/吨)

液氨 (NH_3 , 98%)

0.265 3

5) 产品质量标准

产品质量标准见下表。

表 1 氨水生产的质量标准

GB631—77

指 标 名 称	分析纯	化学纯
NH_3 含量 (%)	25.0~28.0	25.0~28.0
灼烧残渣 (% , $\leq$)	0.002	0.003
氯化物 (Cl) (% , $\leq$)	0.000 05	0.000 1
硫化合物 (以 SO_4 计) (% , $\leq$)	0.000 1	0.000 2
磷酸盐 (PO_4) (% , $\leq$)	0.000 1	0.000 2
碳酸盐 (CO_3) (% , $\leq$)	0.001	0.002
镁 (Mg) (% , $\leq$)	0.000 1	0.000 2
钙 (Ca) (% , $\leq$)	0.000 1	0.000 1
铁 (Fe) (% , $\leq$)	0.000 01	0.000 02
重金属 (以 Pb 计) (% , $\leq$)	0.000 05	0.000 1
还原高锰酸钾物质	合格	合格

6) 产品的包装与储运

本产品用玻璃瓶或塑料桶包装，玻璃瓶每瓶 500 毫升或 2 500 毫升，塑料桶包装的有 5 000 毫升、10 000 毫升和 100 升。

本产品应密封储存于阴凉、通风的库房中。运输时，玻璃瓶应外有木箱，装卸时应轻拿轻放，防止包装破损，还应严防烈日曝晒。

2. 钼 酸 铵

分子式： $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量：664

1) 性 质

工业四钼酸铵是无色或浅黄绿色棱形结晶，微溶于水，不溶于醇、丙酮。加热至 90°C 时失去一个结晶水，继续加热即分解成 NH_3 、水和三氧化钼。

2) 用 途

钼酸铵的用途很广，主要用于制造钼化合物、钼合金和金属钼。冶金工业用于制取三氧化钼、钼合金、金属钼，制成钼粉、钼丝、钼条、钼片，用于机械加工、粉末冶金和电子工业；由钼酸铵制成各种含钼催化剂，广泛用于化肥生产，有机合成和炼油工业；钼酸铵是制造陶瓷色料、颜料（钼红和助染剂）和耐晒染料的原料；农业上用作微量元素化肥，对大豆、花生等作物有明显的增产效果，钼酸铵是制造阻燃剂的原料，用作织物防火剂，是生产人造羊毛的催化剂，也用作金属容器的缓蚀剂，也是出口创汇的好产品。

3) 生产方法

钼酸铵的生产工艺是将钼精矿氧化焙烧，使二硫化钼生成三氧化钼（钼焙砂），经酸盐预处理，氨浸制得钼酸铵溶液，然后用酸中和使钼酸铵从溶液中结晶析出，经分离、洗涤、烘干后即得钼酸铵成品。

工艺流程：钼酸铵的生产工艺流程如图 2 所示。

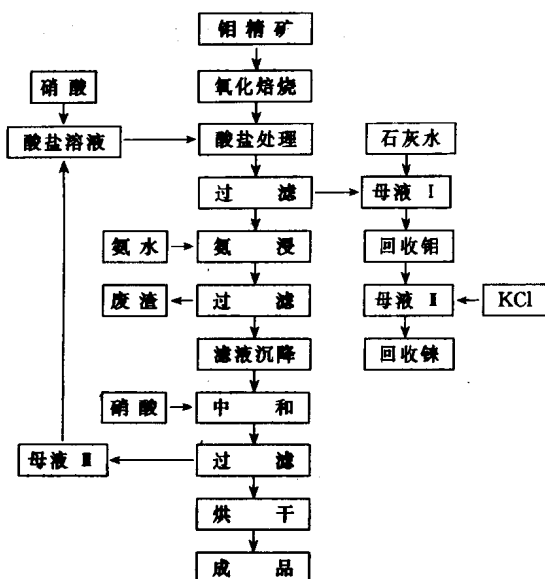


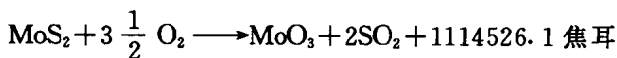
图 2 钼酸铈的生产工艺流程

1. 钼精矿的氧化焙烧

钼精矿中的钼是以二硫化钼形式存在。钼精矿氧化焙烧的目的是使钼精矿中的二硫化钼氧化生成三氧化钼。钼精矿中除含有二硫化钼外，还含有铜、铁、砷、锌等的硫化物，有的矿还含有铈、方解石、二氧化硅及其他矿物。因此，在氧化焙烧过程中，除了二硫化钼被氧化外，其他硫化物也发生氧化反应，同时也产生硫化物和氧化物相互作用的副反应。

(1) 基本原理

①二硫化钼的氧化反应：二硫化钼在 $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ 以上与空气中的氧发生强烈氧化生成三氧化钼，其反应式为：



该反应的自由能的变化与温度的关系可用方程式表示：

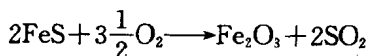
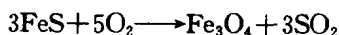
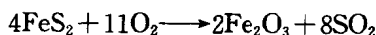
$$\Delta F_T^* = -256870 + 14.67T \lg T - 5.4 \times 10^{-3} T^2 \\ + 0.62 \times 10^{-6} T^3 + 13.80T$$

由上述方程式可算出在500~700℃时的平衡常数值是：

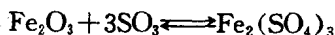
温度 (°C)	$-\Delta F_T$ (焦耳/摩尔)	$k = \frac{P_{\text{SO}_2}^3}{P_{\text{O}_2}}$
500	946 216.8	3×10^{61}
600	879 228	6.3×10^{52}
700	862 480.8	2.5×10^{46}

可见该反应实际上是不可逆的，气相中氧的浓度无论如何低，氧化反应还是可以进行到底的。

②伴生元素硫化物的氧化反应：铁的硫化物（黄铁矿、磁黄铁矿）在500℃以上时按下列反应式氧化：

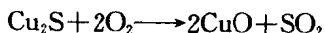
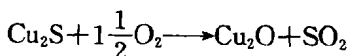
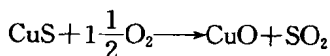


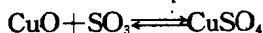
此外，在某种程度上还生成硫酸盐：



当温度高于500℃时，铁的硫酸盐在颇大程度上要发生离解。

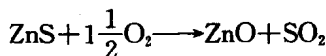
铜的硫化物氧化生成氧化物和硫酸盐，其反应式为：





温度高于650℃时，硫酸铜要发生分解。

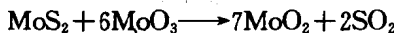
硫化锌在焙烧时主要生成氧化物，部分生成硫酸盐，其反应式为：



温度在700℃以上时，硫酸锌要发生分解。

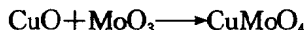
在焙烧过程中，如钼精矿中含方解石，还可生成硫酸钙。

③二硫化钼与三氧化钼的反应：在缺乏空气时（如在焙烧钼精矿时经常生成的烧结块的内部），三氧化钼与二硫化钼反应生成二氧化钼，其反应式为



由于二氧化钼不溶于苏打溶液和氨溶液， MoO_2 的生成将会降低浸出过程中钼的回收率。

④三氧化钼与氧化铜的反应：温度在300~800℃时三氧化钼与氧化铜相互作用生成钼酸铜，其反应式为：



钼酸铜在820℃下发生包晶反应分解，840℃时全部熔化。 CuMoO_4 与 MoO_3 在550℃下生成熔化的共晶体，所以铜含量高的钼焙砂的熔化温度较低。钼酸铜易溶于氨水和苏打溶液。

⑤三氧化钼与氧化钙或碳酸钙的反应：在温度高于400℃时，三氧化钼与氧化钙或碳酸钙相互作用生成钼酸钙，其反应式为：

