



面向21世纪课程教材

无机精细化工 工艺学

PROCESS CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
FOR FINE INORGANIC CHEMICALS

张 昭 彭少方 刘栋昌 编著



化学工业出版社
教材出版中心

面向 21 世纪课程教材

无机精细化工工艺学

Process Chemistry and Technology
for Fine Inorganic Chemicals

张 昭 彭少方 刘栋昌 编著

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机精细化工工艺学/张昭,彭少方,刘栋昌编著.
北京:化学工业出版社,2002.6
面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-5025-3628-0

I. 无… II. ①张…②彭…③刘… III. 无机化
工:精细化工-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 013084 号

面向 21 世纪课程教材

无机精细化工工艺学

Process Chemistry and Technology for Fine Inorganic Chemicals

张 昭 彭少方 刘栋昌 编著

责任编辑:陈志良

责任校对:陈 静

封面设计:蒋艳君

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 29½ 字数 554 千字

2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3628-0/G·969

定 价:45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

——制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；

——组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；

——建设化工专业实验、设计、实习样板基地；

——开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师

在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等)、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力的培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授
余国琮
2000 年 4 月于天津

前 言

精细化工是国民经济的重要领域之一。21 世纪是信息科学、生命科学和材料科学蓬勃发展的世纪，作为精细化工的重要组成部分，无机精细化工已不再局限于无机盐工业，其发展将为三大前沿科学提供更多的新型无机化合物和功能材料。本书是面向 21 世纪化工类课程教材，书中以 21 世纪热点问题纳米材料为切入点，针对无机化工产品的精细化、功能化的要求，从化学原理到化工过程加以阐述，并重点介绍一些新兴无机化工产品的精细化制备工艺和应用，特别是国内外科技工作者倍加关注的超细颗粒的制备工艺。

从传统的无机盐工艺演变到无机精细化工工艺，是一大的转变。在新的领域里，无机工艺中不仅涉及到表面化学原理，还要利用表面活性剂进行表面改性处理，作分散剂或作模板剂进行仿生合成等，无机物与有机物相结合的工艺大大扩展了无机合成工艺的路线和范围。基于这种情况，我们编写了一章界面化学与表面活性剂基础知识，以便于读者在阅读本书和其他期刊文献时能深入了解问题的本质。针对超细粉体制备工艺的实验研究成果较多，但因工程放大困难，使批量生产实现的少这一特点而编写了微粉制备的化工问题，从比较全面地介绍制备粉末的原理到化工基础知识，为读者深入学习和从事工程放大时指引方向，有利于读者综合应用基础知识并能有所创新。

书中所列的精细无机化工产品是近年来在现代科技领域得到越来越广泛应用的重要材料和化学品。阐述较多的纳米材料是面向 21 世纪的新材料。本教材详细介绍了典型材料的制备实例，同时反映了纳米材料在当今高科技中的应用，有关研究预测，今后 10 年内，纳米技术的开发和纳米材料制造将成为重要的材料制造业。因此，该教材内容具有新颖性。对于化学工程与工艺的本科生和研究生来说，学习本教材内容，能扩展在无机超细粉、纳米材料制备工艺和工程方面的眼界和思路。

本书的编写，参考了有关国内外专著、期刊和会议论文集，统列在各章的参考文献部分，并致谢意。

本书编写过程中，得到陈家镛院士和汪家鼎院士的鼓励，参加“化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践”项目的天津大学、华东理工大学、浙江大学等校的专家们对本书的立项和大纲进行认真的审查并提出了宝贵的意见，电子科技大学博士生导师恽正中教授审查了大纲及磁记

录介质和氧化铁磁粉、精细陶瓷两章书稿，天津化工研究设计院乐志强研究员、成都宏明电子股份有限公司朱盈权研究员、四川大学博士生导师王建华教授、郑昌琼教授、梁斌教授、张允湘研究员审阅了大纲，我们特在此向以上专家一一致谢。我们特别要感谢教育部高等学校化工类及相关专业教学指导委员会主任戴猷元教授在百忙中审查了全书并提出了详细的修改意见，使我们得以进一步提炼本书的内容。感谢四川大学给予了本书重点教材资助。

本书第 1、2 和第 4 篇由彭少方、张昭编写，第 3 篇由刘栋昌编写。陈新钊老师和张琨研究生完成了部分插图的绘制。由于无机精细化工工艺内容丰富，本书重点在介绍湿法制微粉工艺，以适应当前无机化工的精细化和功能化的需要。限于我们的水平，出现错误在所难免，恳切希望使用本书的读者批评指正，我们将不胜感激。

编者
2001 年 10 月

内 容 提 要

全书共4篇23章。第1篇介绍21世纪新材料与新技术。包括纳米材料的性能及应用；单分散颗粒制备原理；溶胶-凝胶技术及仿生合成和微乳化技术等。第2篇介绍微粉制备工艺。包括气相法、固相法和液相法。第3篇介绍湿法制备微粉的化工问题。包括沉淀反应过程的动力学及反应器，超细粉末的脱水及湿粉末和湿凝胶的干燥方法与设备。第4篇介绍新兴无机精细化学品的制备工艺及研究进展。包括磁信息存储材料，精细陶瓷，铝、硅、钛系列产品及新工艺，无机抗菌剂，无机膜，新型多孔材料，纳米颗粒催化材料。

本书可作为各类高等院校化学、化工类专业，及相关学科材料专业和冶金专业等学生的教材，也可作研究生的选修课教材；并可供从事该领域的研究和生产的工程技术人员参考。

目 录

绪论	1
1 精细化工简介	1
1.1 精细化工产品的定义	1
1.2 精细化工产品的分类	2
1.3 精细化工的发展	3
2 无机精细化工	4
2.1 无机精细化学品	4
2.2 无机精细化工的发展趋势和重点	6
参考文献	7

第 1 篇 21 世纪的新材料与技术

第 1 章 纳米材料	8
1.1 纳米材料的基本概念	8
1.2 纳米微粒的基本概念及性能	9
1.3 纳米材料的应用	12
参考文献	14
第 2 章 单分散颗粒制备原理	15
2.1 沉淀的形成	15
2.2 成核和生长的分离	15
2.3 抑制凝聚的方法	16
2.4 胶粒生长的动力学模型	17
2.5 单体的储备	19
2.6 典型的单分散体系	19
参考文献	20
第 3 章 界面化学与表面活性剂基础知识	21
3.1 界面化学概述	21
3.2 界面现象与吸附	21
3.2.1 表面张力和表面能	21
3.2.2 弯曲界面现象	23
3.2.3 润湿作用	25

3.2.4	固体表面的吸附作用	29
3.3	表面活性剂概述	31
3.3.1	表面活性剂的定义	31
3.3.2	表面活性剂的结构特征	32
3.3.3	表面活性剂的分类	32
3.4	表面活性剂在界面上的吸附	35
3.4.1	溶液表面的吸附	35
3.4.2	Gibbs 吸附等温式及物理意义	36
3.4.3	吸附层的结构	37
3.4.4	表面吸附层的状态方程式	37
3.4.5	Langmuir-Blodgett (L-B) 膜的特点及应用	38
3.5	表面活性剂体相性质	41
3.6	胶束理论	42
3.6.1	胶束与临界胶束浓度	42
3.6.2	胶束的结构、形态和大小	43
3.7	液晶	45
3.8	表面活性剂的亲水亲油性	46
3.8.1	表面活性剂的溶度	46
3.8.2	表面活性剂的亲水亲油平衡	47
3.9	界(表)面电化学	49
3.9.1	胶团结构和界面电荷的来源	49
3.9.2	Gouy-Chapman 双电层模型	50
3.9.3	Stern 的双电层模型	53
3.9.4	溶胶的聚沉	54
3.9.5	胶体稳定性的 DLVO 理论	55
3.9.6	高聚物吸附层的稳定作用	58
3.9.7	ζ 电位与电泳淌度	60
3.9.8	溶液 pH 值对氧化物 ζ 电位的影响	61
3.10	表面活性剂的絮凝作用	62
3.10.1	微粒在重力作用下的沉降	62
3.10.2	絮凝的基本原理	63
3.10.3	高分子絮凝剂及其特点	65
3.11	分散体系流变性简介	66
3.11.1	切变速度与切应力	66
3.11.2	牛顿公式和牛顿流体	66

3.11.3 非牛顿流体的流型	67
3.11.4 溶胶的粘度	69
参考文献	71
第4章 粉体表面处理技术	73
4.1 粉体表面处理的目的	73
4.2 粉体表面改性的方法	74
4.2.1 包覆处理改性	75
4.2.2 表面化学改性	75
4.2.3 机械力化学改性	75
4.2.4 胶囊化改性	76
4.2.5 用表面活性剂覆盖改性	77
4.2.6 等离子体处理	79
参考文献	79
第5章 溶胶-凝胶技术 (Sol-Gel 技术)	81
5.1 引言	81
5.2 Sol-Gel 法的基本原理	81
5.2.1 Sol-Gel 法的过程	81
5.2.2 水解反应	82
5.2.3 凝胶的干燥	90
5.2.4 干凝胶的热处理	95
5.3 Sol-Gel 技术的应用及工艺类型	96
5.3.1 传统胶体工艺	96
5.3.2 配合物型 Sol-Gel 法	99
5.3.3 硬脂酸凝胶法	100
5.3.4 无机工艺路线	100
参考文献	102
第6章 无机材料仿生合成技术	103
6.1 无机材料的仿生合成	103
6.2 仿生合成的实例	104
6.2.1 多孔材料的合成	104
6.2.2 纳米微粒的合成	106
6.2.3 薄膜和涂层的合成	108
6.3 小结	111
参考文献	111
第7章 微乳化技术	113

7.1 概述	113
7.2 微乳化技术制备纳米材料	115
7.2.1 反相胶束模型和内核水的特性	115
7.2.2 水核内超细颗粒的形成机理	115
7.2.3 影响超细颗粒制备的因素	116
7.3 微乳化法应用实例	117
7.3.1 超细镍酸镧制备研究	117
7.3.2 铈催化剂的制备	120
7.3.3 纳米级 $ZnCO_3$ 的制备	121
7.3.4 $Y_2O_3-ZrO_2$ 微粉的制备	122
7.3.5 微乳法与醇盐水解相结合制备 $PbTiO_3$ 超细粒子	122
参考文献	124

第 2 篇 微粉制备工艺

第 8 章 微粉制备及其表征	126
8.1 微粉制备技术简介	126
8.2 粉料性能表征	128
参考文献	134
第 9 章 气相法	135
9.1 低压气体中蒸发法 (气体冷凝法)	135
9.2 流动液面上真空蒸发法 (VEROS)	136
9.3 溅射法	137
9.4 化学气相淀 (沉) 积法	137
9.4.1 化学气相淀积简介	137
9.4.2 化学气相沉积 TiO_2	138
9.5 激光诱导化学气相沉积 (LICVD)	140
9.6 等离子体化学及其在微粉制备中的应用	142
9.6.1 物质的第四态——等离子态	142
9.6.2 产生等离子体的常用方法和原理	142
9.6.3 直流电弧等离子体法制备超微镍金属粉	143
9.7 低温等离子体化学法	144
9.7.1 实验装置	144
9.7.2 实验结果分析	144
9.8 混合等离子体法	145
9.8.1 实验装置和特点	145

9.8.2 混合等离子法的应用	146
9.9 辉光放电法	146
9.10 MOPCVD 硬膜技术及应用	148
9.10.1 MOPCVD 的试验装置	149
9.10.2 MOPCVD-Ti (CN) 膜的沉积工艺	149
9.11 化学气相输运 (转移) 反应法	150
9.11.1 化学气相输运反应法简介	150
9.11.2 化学气相输运法制备 GaAs 薄膜	151
参考文献	152
第 10 章 固相法	154
10.1 固相反应的特征	154
10.1.1 固相反应的一般原理	154
10.1.2 高温固-固相反应的特征	155
10.2 固相法合成单相 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 粉体	155
10.3 自蔓延燃烧合成法	158
10.3.1 自蔓延高温合成技术	158
10.3.2 自蔓延燃烧合成氮化铝	159
10.4 低温燃烧合成法	160
10.5 机械合金化技术及应用	161
10.5.1 机械化学和机械化学反应	161
10.5.2 机械合金化技术的应用	162
10.6 冲击波化学合成法及应用	164
10.6.1 冲击波化学合成的特点	164
10.6.2 冲击波合成法制备纳米铁酸锌	165
参考文献	166
第 11 章 液相法	168
11.1 沉淀法	168
11.1.1 沉淀反应的加料方式	168
11.1.2 均相沉淀法	169
11.1.3 草酸盐热分解法	172
11.1.4 配合物分解法	173
11.1.5 化合物沉淀法	173
11.1.6 从熔盐中沉淀	177
11.2 水热法	179
11.2.1 引言	179

11.2.2	水热沉淀	180
11.2.3	水热合成	180
11.2.4	水热力化学反应	182
11.3	胶体法	183
11.3.1	胶溶法 (相转移法)	183
11.3.2	相转变法	185
11.3.3	气溶胶法 (气相水解法)	188
11.4	喷雾热解法	191
11.5	包裹沉淀法	193
11.5.1	α - Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) 粉末的制备	193
11.5.2	液相包裹法制备 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 机理的研究	194
11.6	醇-水盐溶液加热法	198
11.6.1	醇-水盐溶液加热法的基本原理	198
11.6.2	醇-水盐溶液加热法制备纳米 ZrO_2 (3Y) 粉体	201
	本篇结束语	202
	参考文献	203

第 3 篇 微粉制备的化工问题

第 12 章	沉淀反应过程	204
12.1	结晶动力学	204
12.1.1	成核动力学	205
12.1.2	增长动力学	207
12.1.3	晶形与动力学	211
12.2	沉淀反应器的类型及停留时间分布	214
12.3	沉淀过程中的粒群平衡	216
12.3.1	粒群平衡式的一般形式	216
12.3.2	连续搅拌槽反应器的粒群平衡	217
12.3.3	间歇搅拌槽反应器的粒群平衡	219
12.3.4	同时发生增长和聚并的连续搅拌槽反应器	221
12.4	混合的重要性及基本概念	223
12.5	单进料口的半间歇反应器	226
12.6	双进料口的半间歇反应器	237
12.7	半间歇反应器放大实例	242
12.7.1	铁黄制备的工业化放大	242
12.7.2	溶胶-凝胶法制纳米二氧化钛小试的放大	244

12.8 连续管式反应器的应用·····	245
附录：粒度和粒度分布的表示方法·····	250
符号说明·····	252
参考文献·····	253
第 13 章 微粉悬浮液的浓缩脱水（溶剂） ·····	254
13.1 脱水（溶剂）的必要性和可能采用的方法·····	254
13.2 滤膜·····	255
13.3 膜组件·····	257
13.4 错流过滤·····	259
13.5 影响膜微滤的因素·····	261
13.6 膜滤过程的强化·····	266
13.7 错流电渗·····	268
13.8 错流膜滤的应用·····	270
13.9 电渗、电泳脱水浓缩·····	273
13.9.1 原理·····	273
13.9.2 电渗脱水的影响因素·····	274
13.9.3 电渗、电泳脱水实例·····	278
13.10 膜滤脱水过程的设计要求和工艺流程设计简介·····	280
符号说明·····	282
参考文献·····	282
第 14 章 超细微粉及湿凝胶的干燥 ·····	284
14.1 一般原理·····	284
14.1.1 干燥过程中的收缩·····	284
14.1.2 超细微粉的团聚问题·····	285
14.2 有机溶剂置换法·····	288
14.3 共沸蒸馏脱水·····	289
14.3.1 研究概况·····	289
14.3.2 共沸蒸馏脱水的优越性·····	290
14.3.3 共沸蒸馏脱水流程·····	292
14.4 冷冻干燥·····	294
14.4.1 冷冻干燥超细微粉的研究概况·····	294
14.4.2 冷冻干燥原理及过程·····	295
14.4.3 冷冻过程的三个阶段·····	295
14.4.4 冻干过程中真空的获得·····	298
14.4.5 冻干过程的供热·····	300

14.5 喷雾干燥	301
14.5.1 概述	301
14.5.2 陶瓷粉料浆液的组成和配制	302
14.5.3 浆液的雾化	303
14.5.4 空气和雾滴在喷雾干燥塔中的运动	306
14.5.5 雾滴的干燥过程及影响干粉性质的因素	307
14.5.6 喷雾热解过程	310
14.5.7 超声雾化	312
参考文献	316

第 4 篇 新兴无机化学品制备工艺和研究进展

第 15 章 磁记录介质与氧化铁磁粉	318
15.1 概述	318
15.1.1 磁记录过程简介	318
15.1.2 磁记录的基本知识	319
15.1.3 磁记录介质用磁粉	320
15.2 制备 γ - Fe_2O_3 磁粉的传统工艺	321
15.3 α - FeOOH 微晶的合成	323
15.3.1 α - FeOOH 的酸法合成	323
15.3.2 α - FeOOH 的碱法合成	325
15.3.3 掺杂金属离子提高 α - FeOOH 的轴比	325
15.4 纺锤形 α - Fe_2O_3 微粒的合成	326
15.5 钴改性氧化铁磁粉的制备	327
15.5.1 掺 Co 的 γ - Fe_2O_3 磁粉	327
15.5.2 包 Co 氧化铁磁粉	328
15.6 均分散氧化铁纳米微粒	330
15.7 四氧化三铁制备的研究进展	331
15.7.1 生产 Fe_3O_4 的传统工艺	331
15.7.2 表面包覆 SiO_2 的 Fe_3O_4 的工艺研究	333
参考文献	334
第 16 章 精细陶瓷	336
16.1 概述	336
16.1.1 精细陶瓷的分类	336
16.1.2 研究精细陶瓷的意义及方法	337
16.2 功能陶瓷	340

16.2.1	电介质陶瓷	340
16.2.2	铁电陶瓷	346
16.2.3	压电陶瓷	351
16.2.4	热释电陶瓷	352
16.2.5	热敏半导体陶瓷	353
16.2.6	半导体气敏陶瓷	356
16.2.7	半导体湿敏陶瓷	359
16.2.8	压敏半导体陶瓷	361
16.3	结构陶瓷	365
16.3.1	概述	365
16.3.2	氧化锆陶瓷	366
16.3.3	碳化硅陶瓷	368
16.3.4	氮化硅陶瓷和 Sialon 陶瓷	370
16.3.5	耐高温可加工的延性 Ti_3SiC_2 陶瓷	372
	参考文献	373
第 17 章	氧化铝系列产品及新工艺	374
17.1	概述	374
17.2	湿化学法合成 $\alpha-Al_2O_3$ 超微粉	375
17.3	从碱式碳酸氢铝铵制烧结 $\alpha-Al_2O_3$	376
17.4	乙醇铝水解制备超细球形 $\gamma-Al_2O_3$ 粉末	378
17.5	活性铝粉水解反应制备 Al_2O_3 超细颗粒	379
	参考文献	380
第 18 章	硅系列产品及新工艺	381
18.1	电子工业用 SiO_2 粉料生产工艺	381
18.2	硅酸钠法合成高比表面多孔二氧化硅	382
18.3	二氧化硅气凝胶	383
18.3.1	气凝胶的制备	383
18.3.2	改进的 Sol-Gel 过程	385
18.3.3	SiO_2 气凝胶的应用前景	386
18.4	金属复合气凝胶的制备	386
	参考文献	387
第 19 章	钛系列产品及新工艺	388
19.1	概述	388
19.2	Sol-Gel 法合成人造金红石超细颗粒	389
19.3	相转移法制备高纯超细 TiO_2 粉体	391