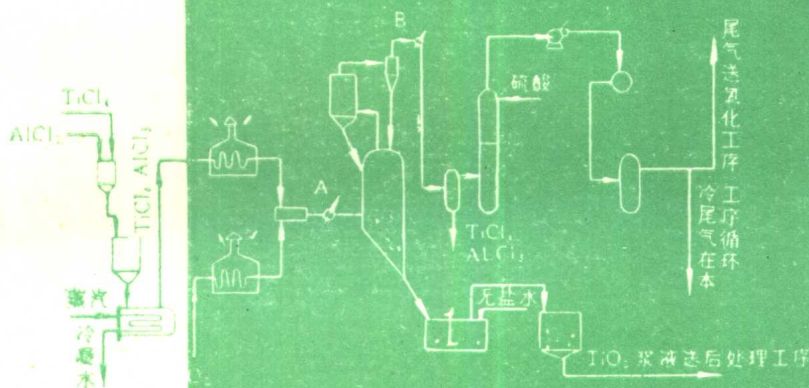




高等学校教材

无机盐工艺学

周有英 主编



化学工业出版社

高等学校教材

无机盐工艺学

周有英 主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机盐工艺学/周有英主编. -北京: 化学工业出版社,
1995.5

高等学校教材

ISBN7-5025-1456-2

I. 无… II. 周… III. 无机盐生产-工艺学-高等学校-
教材 IV. TQ115

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 00316 号

出版发行: 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里 3 号)

社 长: 俸培宗 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所

印 刷: 三河市科教印刷包装集团

装 订: 三河市东柳装订厂

版 次: 1995 年 6 月第 1 版

印 次: 1995 年 10 月第 2 次印刷

开 本: 850×1168¹/₃₂

印 张: 11¹/₂

字 数: 307 千字

印 数: 4 701—10 700

定 价: 12.50 元

前 言

本书是根据化工部化工工艺专业指导委员会 1992 年武汉会议所制定的《无机盐工艺学》教学基本要求和编写大纲编写的。

本书由华南理工大学周有英主编，成都科技大学苏裕光主审。

本书总论和第一、六、七、八章由周有英编写，第二、三、四、十章由陶亚秋编写，第五、九章由蔡敬辉编写。在本书编写过程中，得到大连理工大学陈五平的关心和指导。

按编写大纲和教学基本要求，本书讲授 30 学时，但无机盐产品品种多，加工方法各异，内容丰富，本书篇幅即使成倍地加大，也无法包容。本书编写过程中，力求把握基本概念、基础理论、生产工艺和发展动向等基本内容，使质量达到应有水准。但限于编者水平，书中错误和不妥之处在所难免，欢迎师生和读者批评指正。

目 录

第一篇 无机盐工业总论

一、无机盐工业在国民经济中的地位和作用	1
二、无机盐工业的历史、现状和发展	2
三、无机盐工业原料	5
四、无机盐工业的特点	6
五、无机盐工业生产方法及典型流程	7
六、高功能化无机盐产品的开发与应用	8
参考文献	11

第二篇 无机盐工业生产中的若干单元过程

第一章 结晶	12
第一节 基本概念	12
一、晶体的构造	12
二、晶体的基本性质	13
第二节 溶液	14
一、溶液的组成与溶解度曲线	14
二、溶液的过饱和	18
三、过饱和溶液的稳定性	20
第三节 成核	21
一、均相成核	22
二、非均相成核	24
三、成核速率及其影响因素	26
第四节 晶体生长	27
一、晶体生长的途径——微观动力学	27
二、晶体生长速度的宏观表达式	28
三、晶体生长速度的影响因素	30

第五节 结晶过程的物料及热量衡算	31
第六节 结晶器的分类和选择	32
一、结晶器的分类	32
二、控制的结晶法	33
三、结晶器的选择	34
四、工业结晶器的操作方式	38
五、按比例放大问题	39
第七节 晶体的粒度分布及 ΔL 定律	41
第八节 晶体的结块性	46
一、结块的原因及其影响因素	46
二、防止结块的方法	51
参考文献	52
第二章 造粒	53
第一节 造粒和分类	53
一、造粒的目的	53
二、造粒的分类和应用	54
第二节 粉粒体的性质	55
一、粉粒体简介	55
二、粉粒体的粒度及分布、测定	55
三、比表面	58
四、粉粒体的密度及孔隙率	58
五、粉粒体的流动性	59
第三节 造粒操作	59
一、粉粒体的凝集状态	59
二、自给式造粒原理	61
三、强制式造粒机理	64
第四节 几种常用造粒法介绍	66
一、挤出成型造粒法	66
二、喷雾造粒法	71
三、转动造粒法	73
四、流化床造粒法	76
五、其它造粒方法	78
第五节 微细化技术发展	78

一、概述	78
二、粉体的超细微化加工	78
三、超细微粉体的分级与测定	83
四、超细微粉体表面的改性	84
参考文献	84
第三章 表面处理	86
第一节 表面处理的目的、作用	86
第二节 表面处理剂	87
一、表面张力、界面的吸附和润湿作用	87
二、表面活性剂	91
三、偶联剂	99
四、表面改性剂	104
第三节 表面处理方法	105
一、包覆法	105
二、气相沉积法	107
三、沉淀法	107
四、胶囊化处理法	108
五、局部化学反应法	109
六、机械化学表面处理法	109
七、高能量法	110
参考文献	110

第三篇 几种典型无机盐的生产工艺

第四章 二氧化钛	112
第一节 二氧化钛的性质、用途和原料	112
一、二氧化钛的物理化学性质	112
二、二氧化钛的用途	114
三、制造二氧化钛的原料	115
第二节 硫酸法生产二氧化钛	115
一、概述	115
二、二氧化钛生产的基本原理及工艺条件	115
三、硫酸法生产二氧化钛的流程	132
第三节 氯化法生产二氧化钛	132

一、原料矿石	132
二、原料氯化	133
三、四氯化钛的精制	135
四、四氯化钛气相氧化	136
五、氯化法生产二氧化钛的工艺流程	143
六、硫酸法生产二氧化钛与氯化法生产二氧化钛的比较	143
参考文献	145
第五章 碳酸钙	146
第一节 碳酸钙的性质、产品的分类、用途和原料	146
一、碳酸钙的化学、物理性质	146
二、碳酸钙产品的分类	146
三、碳酸钙在国民经济中的地位及应用	147
四、生产碳酸钙的原料	148
第二节 轻质碳酸钙	149
一、轻质碳酸钙的生产过程及原理	149
二、碳化法生产轻质碳酸钙的工艺流程	167
三、轻质碳酸钙产品的发展前景	170
四、轻质碳酸钙的标准	171
第三节 重质碳酸钙	171
一、概述	171
二、重质微细碳酸钙的制造	172
三、重质碳酸钙的发展前景	174
第四节 轻质活性碳酸钙及轻质微细碳酸钙	175
一、轻质活性碳酸钙	175
二、轻质微细碳酸钙	177
参考文献	179
第六章 硼酸与硼砂	181
第一节 硼与硼化合物 硼资源	181
第二节 硼矿的加工方法	182
第三节 硼酸	183
一、硼酸的物理化学性质及主要用途	183
二、硼酸生产方法综述	184
三、碳铵法制硼酸	186

四、硫酸硼砂法制硼酸	188
第四节 硼砂	190
一、硼砂的物理化学性质及主要用途	190
二、硼砂生产方法综述	190
三、加压碱解法加工硼镁矿制硼砂	191
四、碳碱法加工硼镁矿制硼砂	193
参考文献	195
第七章 铬盐	197
第一节 铬盐的性质和用途	197
第二节 铬资源及铬铁矿加工方法	199
第三节 铬铁矿的氧化焙烧	200
一、铬铁矿氧化焙烧的物理化学原理	200
二、铬铁矿氧化动力学及反应机理	203
三、炉料中的填充剂	204
第四节 铬酸盐烧成料浸取的物理化学原理	206
第五节 铬酸钠转变为重铬酸钠的物理化学原理	207
一、硫酸法	207
二、碳化法	210
三、硫酸氢钠法	212
四、其他方法	212
第六节 重铬酸钠的生产	213
一、硫酸法	213
二、碳化法	218
第七节 重铬酸钾的生产	219
第八节 铬酸酐	223
第九节 铬盐生产中的三废污染及其对策	227
一、铬渣的处理	227
二、关于无钙焙烧	229
三、铬盐生产的工艺革新	231
四、含铬废水的处理	231
参考文献	233
第八章 钼盐	234
第一节 钼盐的性质、用途与钼资源	234

第二节 重晶石的还原	235
第三节 沉淀硫酸钡	238
第四节 氯化钡	240
第五节 沉淀碳酸钡	244
第六节 锌钡白	246
参考文献	249
第九章 磷酸盐	250
第一节 磷酸盐的分类、性质、用途及原料	250
一、磷酸盐的分类	250
二、磷酸盐的性质	252
三、磷酸盐的用途	253
四、生产磷酸盐的原料	254
第二节 正磷酸盐	258
一、正磷酸钠盐	258
二、正磷酸钾盐	267
三、正磷酸钙盐	277
第三节 焦磷酸盐	286
一、焦磷酸钠盐	286
二、焦磷酸钾盐	291
第四节 聚磷酸盐	294
一、聚磷酸钠盐	294
二、聚磷酸钾盐	305
参考文献	308
第十章 钠盐	309
第一节 氯酸钠	309
一、氯酸钠的物理化学性质	309
二、氯酸钠的用途和规格	309
三、电解法生产氯酸钠的基本原理	309
四、工艺条件及工艺流程	313
第二节 氯酸钾	324
一、氯酸钾的物理化学性质	324
二、氯酸钾的用途和规格	325
三、氯酸钾生产基本原理及工艺条件	325

四、氯酸盐生产的发展趋势与三废处理	332
第三节 硅酸钠	333
一、硅酸钠的物理化学性质	333
二、硅酸钠的用途和规格	334
三、硅酸钠的生产方法和基本原理	334
四、目前状况和发展趋势	341
第四节 无水硫酸钠	341
一、无水硫酸钠的物理化学性质	341
二、硫酸钠的用途和规格	342
三、无水硫酸钠的生产方法	343
参考文献	347
附录 若干化学矿加工方法衍生图	348

第一篇 无机盐工业总论

无机盐工业是化学工业的一个重要组成部门,也是历史最悠久的化学工业部门之一,在国民经济中占有重要地位。它具有品种多、用途广、原料来源丰富、生产方法多样等特点。典型的无机盐是由无机酸根与金属离子组成的化合物。有些无机盐产品由于生产规模较大,已发展成为独立的工业部门,如制碱工业、化肥工业、原盐工业、颜料工业等;另有些无机类物质如单质(包括金属钠、碘、硫、磷等)、某些元素化合物(如 As_2O_3 、 Na_2O_2 、 H_2O_2 、BN 等)的生产规模较小。在我国,无机盐工业包括(除化肥、制碱、原盐)所有典型的无机盐、单质、各种元素的化合物、无机合成产品、无机高分子化合物和其他无机化合物,范围非常广泛。

一、无机盐工业在国民经济中的地位和作用

无机盐产品的用途极其广泛,已渗透到国民经济的各个领域和人民生活的各个方面。人类社会的任何一个角落和部门都离不开无机盐,从上天的人造卫星到入海的潜艇,从农业到工业,从人们的衣食住行到文化娱乐,到处都能找到它们的踪迹。

在农业部门中它被用作微量元素肥料、饲料添加剂、杀虫剂、除草剂、人工造雨等;在石油、化学工业中大量用作生产原料、催化剂、载体、泥浆增重剂、干燥剂、漂白剂、添加剂、稳定剂、着色剂、补强剂、填充剂等;在轻纺工业中用作漂白剂、印染剂、洗涤剂以及应用于造纸、制革、摄影材料、日用化工等工业部门;在食品工业中用作食品防腐剂、添加剂、发酵剂、灭菌剂;在水处理中用作软水剂、缓蚀剂、除垢剂、絮凝剂等;在冶金工业中用作冶金原料、助熔剂、脱氧剂、防锈剂、添加剂;在机械工业中用作表面处理剂、缓蚀剂、润滑剂、渗析剂;在建材工业中用作着色剂、起泡剂、助熔剂、氧化剂、填充剂、缓凝剂、粘结剂;在军事工业中

用作炸药、信号弹、烟幕弹、防辐射材料以及一些器材的制作原料；在航天航海工业中用作推进剂、产氧剂和烧蚀材料；在电子工业中则需要各种高纯度的无机盐产品。近期出现的化学贮热方法，主要是利用某些无机盐的相变化达到贮存热量的目的。美国已有六水氯化钙贮热管商品出售，可协助解决住宅取暖，其造价便宜，使用简便，可与煤气炉、电热器媲美。

可见，无机盐工业在国民经济中占有非常重要的地位。

二、无机盐工业的历史、现状和发展

早在远古时期，人类就发现并开始利用天然盐类。据历史记载，在春秋战国时期，我国劳动人民就从海水和地下盐卤中提取了食盐；东汉时期芒硝已经入药；唐代已将火硝制成火药；在明朝，有些无机盐的生产已经达到了较大的手工业规模。我国开发和应用无机盐产品具有悠久的历史。然而，由于我国长期处于封建统治之下，劳动人民的许多发明与创造被埋没和得不到重视，致使我国的无机盐生产长期停留在手工作坊阶段。

解放前我国无机盐工业十分落后，仅能生产三十来个品种，产量只有几万吨，远远不能满足需要，大多依靠进口。新中国成立四十年来，我国的无机盐工业在党和政府的关怀与重视下得到迅速发展，已经形成了门类齐全的无机盐工业体系，产品不仅基本上满足了我国国民经济发展的需要，而且有越来越多的产品打入国际市场。迄今，我国的无机盐产品有 600 多个品种，年产量达 600 多万吨，产量与品种均占世界第三位，仅次于美国 and 原苏联。与国内化工系统中的十几个行业相比，产量仅次于化肥和硫酸，居第三位；而产值仅次于化肥，名列第二。

但同时必须看到，目前我国无机盐工业的技术水平与发达国家相比还存在不小的差距：大部分无机盐产品采用的生产技术和设备陈旧落后，多数相当于发达国家四、五十年代的水平，一部分只有二、三十年代水平，少数甚至仍是 19 世纪作坊式的生产，主要表现在生产工艺和技术装备落后；品种单一，质量差，消耗高；生产规模小，布局分散，劳动生产率低，经济效益差；三废污染严重，资

源综合利用水平低。正视目前存在的差距，能使我们保持清醒的头脑，不满足于现状，不甘落后，从而积极行动，迎头赶上世界先进水平。

在西方国家，无机盐生产至今已有近两百年历史，其中发展最早的是法国和荷兰。1791年法国人路布兰提出的制碱法获得专利权，为近代化学工业的发展奠定了基础，带动了无机盐工业的发展，至19世纪末，已能生产的无机盐约有40~50种；进入20世纪，由于新兴工业和新技术的不断出现，如汽车、电影、人造纤维、炼油、炼铝、连续印染、湿法冶金等对无机盐的品种提出了日益增多的要求，到了本世纪三十年代，已基本上形成一个无机盐工业体系，产品达200多种；二次世界大战后，无机盐工业的发展更是突飞猛进，迄今，世界上无机盐产品已达1300多种，总产量超过4000万吨。美国起步虽晚，但发展迅速，它从欧洲引入一些先进技术来发展自己的无机盐工业，后来居上，超过了其他国家，它二十年代发展了海水提溴和氧化镁；五十年代引进德国发明专利，发展了蒽醌法制双氧水等。迄今，它的无机盐有900多个品种，产量达1740万吨以上，居世界第一位。

当代世界无机盐工业的发展趋向有如下特点：

1. 生产规模大型化。大型化便于采用先进技术，实现生产的连续化、自动化，从而提高企业的经济效益。如日本的248间无机盐生产厂，总生产能力为581.3万吨，平均每个厂生产能力为2.34万吨；世界最大的硫酸钠厂在原苏联，年生产能力为60万吨；最大的硫酸铝厂在瑞典，年生产能力为275万吨；最大的双氧水厂和硼酸厂在美国，年生产能力分别为6万吨和20万吨。

2. 布局合理，使生产厂接近用户，如日本的氯酸钠厂多数建在造纸厂内；为了降低能耗，逐步扩大液体产品的生产，如日本的液体硫酸铝占总产量的92%。

3. 向精细化、微细化、专用化方向发展。发展的关键是产品粒子特性的改进，根据要求生产不同比表面积、油吸附性、分散性、流动性、触变性和不同粒度分布、超微细的产品和多规格专用品。据

称, 21 世纪将是“粉体时代”, 目前各国都非常重视粉体技术。

4. 重视科研工作, 搞好产品更新换代, 开拓新用途。随着科学的发展, 无机盐产品将打入材料工业领域, 出现更多的精细陶瓷、无机纤维、无机复合材料新品种, 并将打破化工、建筑等行业界线, 联合开发新用途, 研制新产品。

5. 加强三废治理和综合利用。

6. 争夺国际市场。

在生产技术水平方面, 则表现为:

1. 不断提高工艺过程连续化、自动化水平, 尽量节省劳动力, 改善劳动条件, 降低生产成本。如美国的第一套连续化自动化生产硫酸铝装置, 年生产能力 45 万吨, 每班仅需 2 人操作; 美国对芒硝三效蒸发器的有关参数, 如液位、蒸汽压、流速、沉降液位以及温度等参数采用微机控制, 实现过程的自动调节, 不仅节约了时间, 而且有助于迅速达到最优化操作。

2. 尽量采用新技术。如五十年代的沸腾技术、离子交换技术; 六十年代的溶剂萃取技术、等离子技术; 七十年代的电渗析技术、反渗透技术、造粒技术和表面处理技术。

3. 无公害工艺、专用合成法相继产生。如用电解法取代化学法制氯酸钠; 用丙烯腈副产法代替氨钠法制氰化钠; 用甲烷法取代铁氰法制二硫化碳; 用蒽醌法代替电解法制双氧水等。为满足对某些产品的特殊要求, 发展了合成法, 如有机醇铝化合物生产高纯氢氧化铝(99.99%); 乙二醇氧化法制钛酸钡; 水热法合成硅酸钙、超细氧化铝、氧化铁等磁性材料和绝缘材料; 用化学气相沉积法和物理气相沉积法生产卤化硅等光通讯纤维材料、半导体材料以及碳化物、氮化物、硼化物、氧化物涂层等。

4. 开发节能工艺和设备。无机盐生产过程能耗较大的是焙烧、蒸发、电解等工序。焙烧工序节能在于尽量利用反射炉烟道气余热; 蒸发工序普遍采用三效蒸发器充分利用二次蒸汽; 电解工序正在不断研制各种不同类型的新型高效电极材料和改进电解槽结构。

5. 单元设备不断更新, 新设备不断涌现。以结晶操作单元为例,

30 年代是奥斯陆型结晶器, 50 年代发展了 DTB 型结晶器, 70 年代又在 DTB 型基础上开发了双螺旋桨 DP 型结晶器。

6. 设备材料新型化。为了增强设备的防腐蚀能力、延长使用寿命, 新型材料不断更新换代。在金属材料中, 五十年代应用不锈钢、铜、铅、镍等合金材料; 六十年代开始使用钛、锆、钽等。在非金属材料中, 五十年代应用玻璃、搪瓷、衬铅材料; 六十年代采用普通塑料、聚四氟乙烯塑料、增强塑料、不透性石墨、橡胶等; 七十年代开始采用新型特种材料 PVDF(聚偏二氟乙烯), 解决了无机盐生产中氯化钠、溴、铬酸等的严重腐蚀问题。

三、无机盐工业原料

无机盐工业的原料来源非常丰富, 大致可分为五大类:

1. 化学矿物 在自然界里, 固体矿物有 3000 多种, 可供工业利用的约有 200 多种, 如硫铁矿、石灰岩矿、磷矿、锰矿、铝矿、硼矿、钾矿、镁矿、砷矿、钡矿、铬矿、钛矿、硅酸盐矿、钼矿、钨矿、铌钽矿等, 占无机盐生产原料的 90%。

2. 各种天然含盐水 包括海水、盐湖水、地下卤水和油、气井水等。

海水中平均含盐量为 35 克总盐量/1000 克海水, 其中 NaCl 含量约为 27.2 克/1000 克海水, 含 $MgCl_2$ 约 3.80 克/1000 克海水, 含 $MgSO_4$ 约 1.66 克/1000 克海水, 含 $CaSO_4$ 约 1.27 克/1000 克海水以及 K_2SO_4 、 $MgBr_2$ 和多种微量元素。

盐湖水主要含有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 等离子组成的各种化合物。

地下卤水主要含 NaCl, 除生产食盐外, 还可提取硼砂、氯化锂、氯化钡和碘等无机化工产品。

石油气井和天然气井含有硼、碘、锂、溴、钠等各种无机盐。

3. 工业废料 工业中排出的废气、废液、废渣统称三废, 也是制取无机盐的原料。

废气包括炼铝厂含氟烟气、磷肥厂含氟废气、炼焦厂含 HCN 焦炉煤气、硝酸厂含氧化氮尾气、硫酸厂含 SO_2 尾气、冶炼厂含 SO_2 烟

道气、丙烯腈厂含氰化氢废气等等。

废液有钛白粉厂含铁氨废液、纯碱厂蒸发废液、铬酸厂含铬废水、电镀厂含铬废液、对苯二酚厂含锰废水、土霉素厂含溴废水、农药厂含亚磷酸废液、造纸厂含亚硫酸钠废液等。

废渣有铸铝厂铝灰、冶炼铅锌厂含铅锌废渣、硼砂厂硼泥、烧碱厂苛化泥、铬盐厂铬矿渣、立德粉厂含铅镉废渣、磷肥厂磷石膏、钡盐厂含钡废渣等。

4. 化工原料 很多无机盐是用酸、碱、盐或元素为原料来制造的，如黄磷和磷酸是制造磷酸盐的原料；硼砂、硼酸是制造硼化物的原料；硫化钡、氯化钡是制造钡盐的原料等。

5. 农副产品及其他 从某些农副产品中，也可以提取无机盐类，虽然它们所占的比重很小，但可因地制宜、综合利用。如从向日葵秆、棉籽壳、桐壳、甜菜制酒的酒糟、羊毛洗涤液中提取钾盐，由海带中提取碘、由动物骨骼和贝壳提取钙盐等。

四、无机盐工业的特点

无机盐工业与其他化学工业相比，具有以下特点：

1. 品种多 世界无机盐产品逾 1300 种，而同一化学组成的无机盐通过不同功能化处理赋予的各种特性，使其具有明显的专用性，逐渐形成产品的多规格、系列化，更使产品品种日益俱增。例如，活性碳酸钙是轻质、重质碳酸钙经活性剂表面处理后的产物。可应用的表面活性剂有十几种，经处理后形成的系列化产品，分别专用于橡胶、塑料、造纸、涂料、油墨等行业，形成数量众多的钙盐系列化产品。

2. 应用面广 在国民经济各部门中，一种无机盐产品可应用于多种行业，例如，铬盐可用于电镀、鞣革、纺织印染、油漆颜料以及用作金属缓蚀剂、氧化剂、催化剂、杀菌剂、固化剂等，与上千种商品有关。仅上海市应用铬盐的工厂就达 600 多家；又如碳酸钡可用于电视显像管、电容器、油漆、橡胶、陶瓷、磁性材料、电子元件等。

而生产一种工业产品往往需要多种无机盐。如一台彩色电视机