

JINGXI WUJI HUAGONG

精细无机化工

主编 周建国 牛新书



河南大学出版社

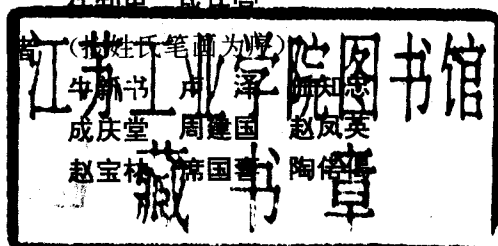
精细无机化工

主 编 周建国 牛新书

副主编 陶佑偈 席国喜 赵凤英

任知忠 成庆堂

编



河南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

精细无机化工/周建国主编. —开封:河南大学出版社, 1999. 3

ISBN 7-81041-599-9

I. 精… II. 周… III. 无机化工: 精细化工
IV. TQ11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 34877 号

河南大学出版社出版

(开封市明伦街 85 号)

河南大学出版社电脑照排

中国科学院开封印刷厂印刷 河南省新华书店发行

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 17.5 插页: 3

字数: 440 千字 印数: 0—2500 册

定价: 17.50 元

前 言

当前,精细化工发展迅速,日新月异。工业发达国家都把化学工业的发展重点转向精细化工,不断提高其精细化率,且已获得巨大的经济效益。我国精细化工起步较晚,但发展迅速。为适应这一发展趋势,培养更多的精细化工的专门技术人才,许多高校相继增设了扩大化工类专业学生知识面的精细化工课程,它为培养我国精细化工专门人才发挥着重要作用。

鉴于目前所出版的精细化工类教材中,涉及精细无机化工方面的内容甚少,我们在使用多年讲义的基础上,结合近年来的教学实践、科研成果及精细无机化工的发展趋势,参阅了国内外大量最新科技文献,对讲义内容进行了补充和修订,组织编写了这本教材。

由于精细无机化工产品品种多,技术进步快,产品更新频繁,又由于教学时数及教材篇幅所限,本教材结合精细无机化工发展的重点,选编了超细粉体材料、阻燃材料、电子信息材料、涂料和颜料、水处理材料、无机纤维材料、高性能结构材料以及新兴稀土材料等九大系列产品,对各系列主要产品的基本概况、性质、用途、生产工艺及发展趋势等作了比较全面的介绍。同时,对精细无机化工产品的高功能化技术及工艺设计技术也进行了讨论。今后,随着精细化工工业的发展,可以根据需要对本教材的内容进行增减。

本教材编写的指导思想是:在进行每一专题介绍时,先讲授基本概况、基本原理,然后对重要产品的性能、应用及生产工艺进行讨论,使学生对所学知识有一个全面系统的掌握,以达到学以致用的目的,为今后从事精细无机化工产品,的生产和新产品的开发奠

定必要的理论及技术基础。同时,也希望能为从事化工企业生产和产品开发的科研人员以及企业工程技术人员的工作提供方便。

全书共分十三章,由周建国、牛新书担任主编。具体分工为:周建国(第一、十一章)、任知忠(第二、九章)、陶偌偈(第三、七章)、牛新书(第四、五章)、赵凤英(第六、八章)、成庆堂(第十章)、赵宝林(第十二章)、席国喜(第十三章)、卢泽(第三章第一节、第四章第九节、第六章第七节、附录、中文索引)。全书最后由周建国统编定稿。

本书在编写过程中参阅了大量的专著和文献资料。由于数量较多,仅将主要书目列于书后,期刊及其他文献从略,敬请原著者原谅。

本书的出版得到了河南省教委以及河南大学出版社的大力帮助,在此一并表示致谢。

由于作者水平和能力所限,加上本书涉及领域较多,书中缺点和错误在所难免,敬请专家和广大读者予以批评指正。

编 者

1998年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 精细化工的概念	(1)
第二节 精细化工的范畴与分类	(4)
第三节 精细化工的特点	(8)
第四节 精细无机化工在国民经济中的作用	(12)
第五节 精细无机化工的发展趋势	(17)
第六节 精细无机化工的研究方向	(20)
第二章 超细粉体材料	(30)
第一节 概述	(30)
第二节 纳米粒子	(33)
第三节 白炭黑	(38)
第四节 超细碳酸钙	(56)
第三章 颜料	(67)
第一节 概述	(67)
第二节 颜料的重要性质及用途	(73)
第三节 钛白	(77)
第四节 三聚磷酸二氢铝	(89)
第五节 云母钛珠光颜料	(94)
第六节 钼酸锌 硼酸锌	(105)
第四章 阻燃材料	(110)
第一节 概述	(110)
第二节 阻燃剂概述	(112)
第三节 无机阻燃剂	(115)
第四节 锑系阻燃剂	(116)
第五节 铝系阻燃剂	(126)

第六节	硼系阻燃剂	(133)
第七节	无机磷系阻燃剂	(139)
第八节	镁系阻燃剂	(145)
第九节	消烟剂	(148)
第五章	水处理材料	(155)
第一节	概述	(155)
第二节	絮凝剂	(156)
第三节	无机絮凝剂的性质	(161)
第四节	无机絮凝剂的生产工艺	(168)
第五章	无机缓蚀剂	(184)
第六章	电子信息材料	(190)
第一节	概述	(190)
第二节	敏感材料	(192)
第三节	压电材料	(199)
第四节	磁记录材料	(202)
第五节	光导纤维	(209)
第六节	钛酸钡	(213)
第七节	碳酸锶	(221)
第七章	涂料	(230)
第一节	概述	(230)
第二节	涂料的分类、组成与作用	(234)
第三节	重要无机涂料	(240)
第四节	重要无机基料	(250)
第八章	无机纤维材料	(269)
第一节	概述	(269)
第二节	复合材料	(272)
第三节	碳纤维	(276)
第四节	氧化铝纤维	(281)
第五节	硼纤维和碳化硅纤维	(286)
第九章	高性能结构材料	(290)

第一节	概述	(290)
第二节	粉体的制备与烧结	(293)
第三节	氮化硅和碳化硅	(299)
第四节	氧化铝及其他高性能结构材料	(312)
第十章	新兴稀土材料	(325)
第一节	概述	(325)
第二节	稀土化合物	(333)
第三节	稀土工业	(336)
第四节	稀土的分离与制备	(340)
第五节	稀土的磁性质	(359)
第六节	稀土的特殊用途	(366)
第七节	稀土在工业中的应用	(381)
第十一章	微细化技术与应用	(387)
第一节	概述	(387)
第二节	超细粉末制备过程的特殊性	(389)
第三节	机械粉碎法	(391)
第四节	物理-化学法	(396)
第五节	超微细粉体的分级	(406)
第六节	超微细粉体的粒度及其测定	(412)
第七节	超微细粉体的应用	(417)
第十二章	表面处理技术与应用	(422)
第一节	概述	(422)
第二节	表面化学基本理论	(424)
第三节	固体表面的特征	(429)
第四节	表面处理剂	(431)
第五节	表面处理方法	(447)
第六节	表面处理效果的评价	(453)
第七节	固体表面处理的应用	(456)
第十三章	化工设计简介	(460)
第一节	概述	(460)

第二节	生产工艺流程设计	(479)
第三节	典型设备设计与选型	(491)
第四节	车间布置设计	(507)
第五节	化工管道设计	(517)
附录		(535)
中文索引		(545)
参考文献		(551)

第一章 绪 论

精细化学工业是化学工业的一个重要组成部分,也是化学工业家族中的一个新成员,在国民经济中占有极其重要的地位。特别是近 20 多年来,世界范围内发生的石油危机,大宗性的基本化工产品的利润下降,社会生产力水平及人们生活水平的提高,化学工业产品结构的变化以及开发新技术的要求,都促使人们去考虑基本化学品的精细加工问题。通常所称的精细化学品,就是指基本化学品进行精细加工后的产品,国外称为 Fine Chemicals.

第一节 精细化工的概念

一、精细化工与精细化学品的概念

生产精细化学品的工业,通称精细化学工业,简称精细化工。换句话说,精细化学工业就是选用精细的原料、经过深度加工、制成附加价值高的化学产品的工业。

精细化学品这个词在国外沿用已久,其本来含义是指加工度高、质量要求高、产量小的化工产品,如医药、染料和香料等。这一释义只是从产品的数量和质量加以描述,不能阐明精细化学品最本质的功能属性。

回顾精细化工的发展过程,首先开始于资源、能源比较缺乏的国家。如瑞士因缺少化学工业的基本原料,更没有足以吸收一般或大宗化工商品的市场,故只生产少量大宗性的化工产品,转而大力发展精细化工产品的生产;日本进入 70 年代以后,由于国际形势

的动荡及其本身产业结构的不合理,特别是石油危机的出现,对以石油化工为支柱的日本化学工业带来了灾难性的打击,迫使日本政府不得不重新考虑其化学工业的发展政策,于是提出了精细化工的问题。

特别是近十多年来,一些工业发达国家,由于能源危机的影响,迫使其更致力于发展精细化工产品,这样一来,不仅使精细化工的内容繁多,形成了庞大的工业部门,而且使精细化工产品的产值占化工总产值中的百分数越来越大,日益成为世界各国重视的化工新兴领域。

60年代以来,发达国家即开始了对精细化学品涵义的讨论,然而迄今为止,仍是众说纷纭,尚无一简明、确切而又得到公认的科学定义。但归纳起来,主要有两种代表性的基本意见:日本把凡是具有专门功能,研究开发、制造及应用技术密集度高,配方技术左右产品性能,附加价值高、收益大、批量小、品种多的商品称为精细化学品;另一种意见是美国克林(Kline)分类法,即采用专用化学品这一术语来代替精细化学品。他将不同的化学品先分为大吨位与小吨位,然后再分为差别性与非差别性共4类:

(1) 大吨位、非差别性化学品 一般可称为通用化学品,如硫酸、尿素等。这些产品都有统一的产品质量标准,即同一种产品,各厂生产的都有统一的规格。

(2) 大吨位、差别性化学品 即通用化学品,如聚氯乙烯、聚氨酯泡沫塑料等。这些产品,同一类中,各厂生产的品种可以有不同的规格、性能和用途。

(3) 小吨位、非差别性化学品 称为精细化学品,如阿斯匹林、醋酸苄酯香料等。产品生产量少,但有统一的商品标准。

(4) 小吨位、差别性化学品 又称专用化学品,如洗发香波、催化剂等。这类产品都有专一性用途,多数是复配方产品。

我国各界对精细化学品的理解和释义也不尽一致,但归纳起

来包含两个方面,即从产品制造方面和技术经济方面。认为精细化学品是指对基本化学工业生产的初级或次级化学品进行深度加工的、具有功能性或最终使用性的、品种多、产量小、附加价值高的一大类化工产品。所谓功能,就是作用或能力,是指化学品通过物理作用、化学作用、生物作用而产生某种作用或效果。如热导率小的物质用作绝热材料,即利用材料的导热率小的功能。所谓最终使用性,是指不需再加工即可供用户使用。

二、精细化学品与专用化学品的区别

从上面的分类法中可以看出,欧美各国大多将我国和日本所称的精细化学品又分为精细化学品(Fine Chemicals)和专用化学品(Specialty Chemicals)。其依据更侧重于从产品的功能性来区分。销售量小的化学型产品称为“精细化学品”,销售量小的功能型产品称为“专用化学品”。也就是说,精细化学品是按其分子组成(即作为化合物)来销售的小量产品,强调的是产品的规格和纯度;专用化学品也是小量产品,而是根据其功能来销售的,强调的是功能。具体区别精细化学品和专用化学品,可归纳为以下几点:

(1) 组成 精细化学品多为单一化合物,具有固定的分子组成;而专用化学品则多为复合物或配方物,其组成可完全不同。

(2) 使用性能 精细化学品一般为非最终使用性产品,产品的用途较广;而专用化学品则为最终使用性产品,用途较窄。

(3) 制备方法 精细化学品制法相同或类似;而专用化学品制法可相同,也可完全不同。

(4) 销售方式 精细化学品是按其所含的化学成分来销售的;而专用化学品则是按其功能来销售的。

(5) 更新周期 精细化学品的生命期相对较长,更新较慢;而专用化学品的生命力较短,产品更新快。

(6) 附加值 专用化学品的附加价值率和利润率更高、技术

秘密性更强、更需依靠专利保护或对技术诀窍严加保密。

实际上,欧美国家广泛使用的是专用化学品一词,而很少使用精细化学品。因为精细化学品是通往专用化学品的“阶梯”,且随着新技术革命的不断深入,有独特功能的专用化学品,将保持较高的发展速度。

第二节 精细化工的范畴与分类

精细化工的产生和发展,从来都是与人们的生活和生产活动紧密联系在一起。早在 100 多年前,德国人利用煤焦油加工制成各种染料、医药、农药等,实际上就是精细化学品。本世纪 60 年代,日本首先把精细化工作为一个独立的问题提出来,并加以研究探讨,先后独立出版期刊和年鉴,且建立了精细化学品产业协会。但由于精细化工产品的范围非常广泛,加上各国对精细化工产品的规定不尽相同,且同一国家在发展的不同阶段,对其认识也不尽相同。因此,对精细化工行业的统计分类,目前仍无统一的标准,主要是按性能与用途来划分。

1981 年列入日本《精细化工产品年鉴》的有 34 个行业。到 1984 年变为 35 个行业类别,而到 1985 年又发展为:医药、农药、合成染料、有机染料、涂料、粘合剂、香料、化妆品、表面活性剂、合成洗涤剂、肥皂、印刷用油墨、塑料增塑剂、塑料稳定剂、其他塑料添加剂、橡胶添加剂、成像材料、电机与电子材料、饲料添加剂与兽药、催化剂、合成沸石、试剂、燃料油添加剂、润滑剂、润滑油添加剂、保健食品、金属表面处理剂、食品添加剂、混凝土外加剂、水处理剂、高分子絮凝剂、工业杀菌防霉剂、芳香除臭剂、造纸用化学品、纤维用化学品、溶剂与中间体、皮革用化学品、油田用化学品、汽车用化学品、炭黑、脂肪酸及其衍生物、稀有气体、稀有金属、精细陶瓷、无机纤维、贮氢合金、非晶态合金、火药与推进剂、酶、生物

技术、功能高分子等 51 个行业。日本的这一分类方法是按日本精细化工生产的具体条件归类的,显然不是一项通用准则。各个国家精细化工的实际分类,应视本国的经济体制、生产和生活水平而有所不同。

我国的精细化工范围,较长时期也尚无明确而统一的说法。1983 年曾有权威人士提出分 38 类。1986 年为了统一精细化工产品的口径,加快调整产品结构,发展精细化工,化工部提出了一种暂行分类方法,将精细化工产品分成 11 个大类。即:农药、染料、涂料(包括油漆及油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等能接受电磁波的化学品)、食品和饲料添加剂、粘合剂、催化剂和各种助剂、化工系统生产的化学药品(原料药)和日用化学品、高分子聚合剂中的功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。而其中的催化剂和各种助剂一项,又包括以下内容:

(1) 催化剂 包括应用于炼油、石油化工、有机化工、合成氨、硫酸、环保及其他等方向的各种催化剂。

(2) 印染助剂 柔软剂、匀染剂、分散剂、抗静电剂、纤维用阻燃剂等。

(3) 塑料助剂 增塑剂、稳定剂、发泡剂、塑料用阻燃剂等。

(4) 橡胶助剂 促进剂、防老剂、塑解剂、再生胶活化剂等。

(5) 水处理剂 水质稳定剂、缓蚀剂、软水剂、杀菌灭藻剂、絮凝剂等。

(6) 纤维抽丝用油剂 包括应用于涤纶长丝、涤纶短丝、锦纶、腈纶、丙纶、维纶、玻璃丝等的各种油剂。

(7) 有机抽提剂 吡咯烷酮系列、脂肪烃系列、乙腈系列、糠醛系列。

(8) 高分子聚合物添加剂 引发剂、阻聚剂、终止剂、调节剂、活化剂等。

(9) 表面活性剂 除家用洗涤剂以外的阳性、阴性、两性和非

离子型表面活性剂。

(10) 皮革助剂 合成鞣剂、涂饰剂、加脂剂、光亮剂、软皮油等。

(11) 农药用助剂 乳化剂、增效剂等。

(12) 油田用化学品 钻井防塌剂、泥浆用助剂、防蜡降粘剂、油田用破乳剂等。

(13) 机械、冶金用助剂 防锈剂、清洗剂、电镀用助剂、各种焊接用助剂、渗碳剂、汽车等机动车用防冻剂等。

(14) 混凝土用添加剂 减水剂、防水剂、脱模剂、泡沫剂(加气混凝土用)、嵌缝油膏等。

(15) 油田添加剂 防水、增粘、耐高温等、汽油抗震、液力传动、液压传动、变压器油、刹车油等。

(16) 炭黑(橡胶制品的补强剂) 高耐磨、半补强、色素炭黑、乙炔炭黑等。

(17) 吸附剂 稀土分子筛系列、天然沸石系列、二氧化硅系列、活性白土系列等。

(18) 电子工业专用化学品(不包括光刻胶、掺杂物、MOS试剂等高纯物和高纯气体) 显像管用碳酸钾、氟化物、助焊剂、石墨乳等。

(19) 纸张用添加剂 增白剂、补强剂、防水剂、填充剂等。

(20) 其他助剂 玻璃防霉(发花)剂、乳胶凝固剂等。

以上分类仅是主要从化工部所辖范围来考虑的,并未包含我国精细化工的全部内容,例如医药制剂、化妆品、精细陶瓷等。若按大类属性区分,精细化工可分为精细无机、精细有机及精细生物化学产品三大类。本书讨论的范围仅限于精细无机化工产品。

精细无机化工是精细化工中的无机部分,它包括精细无机化学品和精细无机材料两大类。精细无机化工在整个精细化工大家族中,起步较晚,产品较少。然而随着近代科学技术的飞速发展,精

细无机化工已越来越为人们所重视,它的许多具有独特和优异性能的产品,是其他物质和材料所无法替代的。

1. 精细无机化学品

从化学结构来看,精细无机化学品包括单质和化合物两大类。其中单质包括金属、非金属和稀有气体等,如高纯金属锂、活性炭等。化合物包括氧化物、卤化物、硫化物、氮化物、碳化物、氢化物和无机盐等。许多精细无机化学品,已渗透到国民经济的各个领域和人民生活的各个方面,起着越来越重要的作用。本书将选择重要的和有代表性的精细无机化学品,对其性质、用途和制法作概要介绍。

2. 精细无机材料

无机材料,一般是指作为材料使用的无机化工产品。精细无机材料则是指最近发展起来的或正在发展中的、具有比传统材料性能更为优异的一类材料。它包括金属材料 and 无机非金属材料两大类。其中无机非金属材料(亦称精细陶瓷)已被广泛用于高温材料、光学材料、电子材料、光电子材料、生物材料和能源材料等方面。是继金属、塑料之后的“第三类材料”,是一种具有极大发展潜力的新型材料。

关于无机非金属材料的定义,目前尚无较科学的、统一的说法。但一般认为:采用高度精选的原料,具有能精确控制的化学组成,按照便于进行结构设计及控制的制造方法进行制造、加工的,具有优异特性的材料,即无机非金属材料。换句话说,就是用人工合成的高纯物质,再添加必要的组分,使其具有光、电、声、磁、热、力学等性质的功能材料,或称精细陶瓷。它是近年来科技发展中展现的一个新领域,从其应用角度,可以概括为工程材料(也叫结构材料)和功能材料两大类。工程材料是利用材料的力学性质(强度性质),如 SiC 、 Si_3N_4 等;功能材料则是利用材料的物理效应,即材料所具有的电、光、声、磁、热等效应。有了这种功能材料,人们就能

把电、光、声、磁、热等效应互相转换,制造出各种各样的电子器件来。

第三节 精细化工的特点

批量小、品种多、特定功能和专用性质构成了精细化学品的量与质的两个基本特性。精细化学品的生产全过程,不同于一般的化学品,它是由化学合成、剂型(制剂)、商品化(标准化)三个部分组成的。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、经济的要求和考虑,这就导致精细化工必然是高技术密集度的产业。精细化工的综合生产特性主要表现在以下几个方面:

一、多品种 小批量

从精细化工的范畴和分类中,可以看出精细化学品必然具有多品种的特点。一方面是精细化学品的应用面窄、专用性强,特别是专用性品种和特制配方的产品,往往是一种类型的产品可以有多种的牌号。另外,同一化学组成的产品,通过不同的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。如活性碳酸钙是轻质、重质碳酸钙经活化剂表面处理后的产物。在处理过程中,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。且产品的更新速度快,用量又不是很大,必然导致精细化学品具有多品种、小批量的特点。这就要求生产厂家要不断地开发新品种、新剂型,提高开发新品种的创新能力和在国际上的竞争能力。因此,多品种不仅是化工生产的一个特征,也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。

例如,表面活性剂,国外有 5000 多个品种,日本三洋化成工业