

无机合成清洁生产工艺

杨 春 胡林娜 主编



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机合成清洁生产工艺/杨春, 胡林娜主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 6

ISBN 7-5025-5707-5

I. 无… II. ①杨… ②胡… III. 无机化工-无污
染工艺 IV. TQ110. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 073856 号

无机合成清洁生产工艺

杨 春 胡林娜 主编
责任编辑: 王秀鸾 刘俊之
文字编辑: 咎景岩
责任校对: 吴桂萍
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(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

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11¼ 字数 297 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5707-5/TQ·2029

定 价: 28.00 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

前 言

随着化学工业的发展，人们对各种化学品的需求大增，同时，化工生产过程中以及化学品使用中与使用后产生的废物，对人类生存环境产生了巨大的污染，直接威胁到人类社会的可持续发展。当今全球十大环境问题中有八大环境问题（大气污染、臭氧层破坏、全球变暖、海洋污染、淡水资源短缺和污染、生物多样性减少、环境公害、有毒化学品和危险废物）与化学化工生产有关。面对危机，在 20 世纪，国际化学化工界兴起了绿色化学和绿色化工技术的革命。绿色化学指设计没有或只有尽可能小的环境副作用且在技术上和经济上可行的化学品和化学过程，其最大特点是在始端就采用实现污染预防的科学手段，因而过程和终端均为零排放或零污染。绿色化学概念自 20 世纪 90 年代初诞生以来，引起各国政府、企业家和研究机构的广泛重视，取得了举世瞩目的经济和环境效益，迅速成为化学发展的前沿学科和人类实施可持续发展战略的重要手段。1995 年，美国政府设立了“总统绿色化学挑战奖”。日本绿色和可持续发展化学网（GSCN）从 2002 年开始每年评选一次“日本绿色和可持续发展化学奖”。中国改革开放 20 多年，经历了一个先破坏后保护、先污染后治理、先消耗后节约的过程，这使 21 世纪的中国面临着人口、土地、环境和粮食 4 个并存的危机。中国的环境难以支撑当前这种高污染、高消耗、低效益生产方式的持续扩张。幸运的是，中国已经认识到环境对经济增长和社会发展的制约作用，不失时机地选择了绿色发展道路。2004 年 3 月 5 日，国务院总理温家宝在第十届全国人民代表大会第二次会议上所作的政府工作报告中指出，“积极实施可持续发展战略，按照统筹人与自然和谐发展的要求，做好人口、资源、环境工作……加大执法力

度，强化生态环境监管，严格控制主要污染物排放，抓紧解决严重威胁人民群众健康安全的环境污染问题。大力发展循环经济，推行清洁生产”。

21 世纪是知识经济时代，人类发展经济主要靠自己不断创新的知识和智慧。化学工业首先要靠开发新工艺来生产出技术含量高、附加值高的产品，这些产品不仅数量大、品种多，而且逐步“精细化”，不论是大宗产品还是精细化工产品，都能为不同用户提供优异的性能或功能，而本身消耗的原材料和能源并不比普通产品多，生产工艺对环境友好。中国的化学工业已成为世界化学工业的重要组成部分，但中国的化学工业发展水平与发达国家相比，还存在不小的差距，其中环境污染严重和能耗较高是重要方面。无机合成在整个化学工业中占有重要位置。无机合成的原料主要来源于不可再生的矿产资源，通过无机合成，产生相当一部分基础化工原料（如硫酸、盐酸、硝酸、氢氧化钠、碳酸钠、氨等）和一般化工原料（如各种无机盐和无机化学肥料等），它们不仅产量大（如世界年产亿吨以上的产品就有硫酸和化肥），而且除了直接作为商品出售外，更多地用来继续参与化学反应，衍生出成千上万种无机或有机化工产品、高分子化工产品和精细化工产品。在无机合成中开发和推广清洁生产工艺，应该成为人类在化学工业中合理利用资源、能源，并保护好生态环境的良好而重要的开端。

知识经济时代，创新是一个民族的灵魂，迎接挑战需要创新的思想。为增强我国化学工业的国际竞争力，实现我国由“化工大国”迈向“化工强国”的宏伟目标，我们应以化工创新作为发展动力，用高新技术对传统化工进行技术改造，克服制约我国化工发展的新产品、新技术不足的瓶颈。用“绿色的合成工艺”代替传统的化工工艺，本身就是创新。在鼓励自主创新的社会大背景下，绿色化学与技术的研究和开发必将蓬勃发展并永葆生机和活力。和其他所有的科学技术一样，崇尚和鼓励科学创新的良好社会氛围是绿色化学与技术发展的必要条件。

本书的编写初衷正是从无机合成的角度归纳清洁生产的素材，

传播绿色化学的科学思想，帮助从事无机合成的工作人员、化学教师、化学化工专业的大学生以及其他化学化工的爱好者便捷地了解某些无机化学产品生产中的清洁工艺，理解其工艺原理，提高创新能力，为直接借鉴应用或开展无机合成清洁工艺的研究开发打下基础。

本书内容分为单质，氧化物和过氧化物，卤化物、卤酸盐及拟卤化物，碳、氮、磷、硫的化合物，硼、镁、钡、铬、锰、铁的化合物，钛、锆、钒、钼、钨、稀土的化合物，精细陶瓷原料粉，非金属矿物产品，无机晶须、无机材料和其他无机盐类产品共 9 章，每章后附参考文献。全书共涉及 130 多种产品，每种产品包括物理化学性质、主要用途、生产工艺三大部分。考虑到在一条合成路线中，清洁可能只是局部的，本书突出与原有工艺的对比，详述工艺中的“清洁”部分。若某产品有两种以上的清洁工艺，则分别介绍。综观全书，可以概括出无机合成清洁工艺的特点：以追求最大的生态环境效益、经济效益和社会效益为目的，在原料选择和利用上，注重原料来源容易，价格便宜，充分合理利用自然资源，实现原料循环利用和综合利用；节约用水；用环境友好有机溶剂代替传统工艺中有毒、有害的有机溶剂，合理减少有机溶剂用量；尽量避免处理和使用高危险性的原料。在合成方法上，结合产品自身特点，采用微波诱导合成、光化学合成、电化学合成、生物合成技术、绿色催化技术、湿法冶金、离子交换法合成、水热法合成、溶胶-凝胶合成等新方法和新技术。在工艺条件的选择上，尽量做到设计闭路循环新工艺，实现全封闭式管道化生产；工艺简单，反应条件易于控制，设备简单，适合工业生产，生产周期短，生产效率高；降低反应温度和能耗，合理利用能源；反应选择性好，副反应尽量少；工作环境好，最大限度地减轻对人的伤害和对设备的腐蚀。在产品质量上，追求收率高、纯度高、附加值高；性能优良；副产品用途广泛，有市场。在“三废”治理上，基本无“三废”产生，如果有“三废”产生，应易于回收利用，以废治废、变废为宝，回收过程中不产生二次污染。

由于绿色化学工艺是新生的、正在发展中的科学，各方面的科技文献层出不穷，而无机合成所涉及的领域又相当广泛，所以本书的编写没有现成的体系可供借鉴，在对纷繁复杂的无机合成文献资料的梳理过程中，难免有疏漏和错误之处，故本书应是抛砖引玉之作，如果本书能使读者更具体、更深刻地理解绿色化学化工技术的全新理念，对开阅读者在化工生产尤其是无机化工清洁生产中的工作思路和视野有所帮助，那将是编者的最大心愿。由于编者学识所限，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者在编写本书过程中，参阅和引用了大量相关的文献资料和学术著作，在这里向所有原文作者表示诚挚的谢意。

编 者

2004 年 4 月

目 录

第 1 章 单质	1
1001 氢气	1
1002 石墨	16
1003 多晶硅	18
1004 氮气	20
1005 铅	24
1006 铜	29
1007 银	32
1008 金	41
1009 锌	44
参考文献	46
第 2 章 氧化物和过氧化物	48
2001 氧化铝	48
2002 五氧化二锑	53
2003 三氧化二铁	55
2004 氧化铜	59
2005 氧化亚铜	61
2006 活性氧化锌	62
2007 过碳酸钠	70
2008 过氧化钙	73
参考文献	75
第 3 章 卤化物、卤酸盐及拟卤化物	76
第 1 节 氟化物	76
3101 氟化石墨	76
3102 三氟化氮	78
3103 氟化钠	79

3104	无水氟化铝	81
3105	氟化钾	83
3106	冰晶石	84
3107	氟硅酸钠	89
第 2 节	氯化物和氯酸盐	91
3201	盐酸	91
3202	聚合氯化铝	93
3203	工业氯化铵	94
3204	氯化亚铜	96
3205	氯化锌	102
3206	高氯酸	104
3207	高氯酸钾	105
3208	氯酸镁	107
3209	氯酸钾	108
3210	氯酸钙	111
3211	亚氯酸钠	112
3212	氯磺酸	114
第 3 节	溴化物	116
3301	氢溴酸	116
3302	溴化锂	118
3303	溴化钠	121
3304	溴化钾	122
3305	溴化钙	124
第 4 节	拟卤化物	125
3401	氢氰酸	125
3402	氰化钠	127
3403	氰化亚金钾	129
参考文献	131
第 4 章	碳、氮、磷、硫的化合物	133
第 1 节	碳酸盐	133
4101	碳酸钾	133
4102	轻质碳酸镁	136
4103	碳酸钙	138

4104	碳酸铋	144
4105	碱式碳酸铜	146
4106	碱式碳酸锌	147
4107	碳酸镉	149
第 2 节	氮的化合物	150
4201	硝酸铵	150
4202	硝酸钾	154
4203	亚硝酸钙	156
4204	硝酸铅	158
4205	硝酸铜	160
4206	叠氮化钠	161
4207	水合肼	163
第 3 节	磷的化合物	167
4301	磷酸	167
4302	饲料级磷酸钙	169
4303	饲料级磷酸氢钙	171
4304	磷酸二氢钾	174
4305	磷酸二氢钙	176
4306	焦磷酸钠	179
4307	三聚磷酸二氢铝	181
4308	次磷酸	182
4309	次磷酸镍	184
4310	三氯氧磷	186
第 4 节	硫的含氧酸盐	188
4401	连二亚硫酸钠	188
4402	硫代硫酸钠	190
4403	硫酸钾	192
4404	聚合硫酸铁	197
参考文献	199
第 5 章	硼、镁、钡、铬、锰、铁的化合物	201
第 1 节	硼的化合物	201
5101	过硼酸钠	201
5102	氟硼酸	202

5103	硼氢化钠	204
5104	硼酸锌	205
第 2 节	镁的化合物	207
5201	氢氧化镁	207
5202	三硅酸镁	209
第 3 节	钡的化合物	211
5301	氯化钡	211
5302	氢氧化钡	213
5303	碳酸钡	215
5304	硫酸钡	216
第 4 节	铬的化合物	218
5401	三氧化二铬	218
5402	铬酸酐	221
5403	碱式硫酸铬	223
5404	铬酸钠	226
5405	重铬酸钠	230
5406	铬酸钾	232
5407	重铬酸钾	232
5408	铬酸铅	234
第 5 节	锰的化合物	235
5501	二氧化锰	235
5502	碳酸锰	238
5503	硫酸锰	241
第 6 节	铁的化合物	245
5601	高铁酸钾	245
5602	聚硅硫酸铁	247
5603	铁酸锌	248
参考文献	249
第 6 章	钛、锆、钒、钼、钨、稀土的化合物	252
第 1 节	钛、锆、钒的化合物	252
6101	二氧化钛	252
6102	二氧化锆	255
6103	碱式碳酸锆	262

6104	五氧化二钒	263
第 2 节	钼、钨、稀土的化合物	268
6201	三氧化钼	268
6202	二硫化钼	270
6203	三氧化钨	273
6204	二硫化钨	275
6205	偏钨酸铵	277
6206	仲钨酸铵	279
6207	钨酸钠	282
6208	钨酸钙	284
6209	氧化钨	285
6210	氯化稀土	287
参考文献	288	
第 7 章	精细陶瓷原料粉	290
7001	硼化钛	290
7002	碳化硼	292
7003	碳化硅	294
7004	碳化钨	295
7005	氮化铝	296
7006	氮化钛	300
7007	莫来石	301
7008	碳酸钡	303
7009	钛酸锶	305
7010	钛酸钡	308
参考文献	310	
第 8 章	非金属矿物产品	311
8001	高岭土	311
8002	硅灰石	312
8003	滑石粉	313
8004	活性白土	314
8005	膨润土	318
参考文献	319	
第 9 章	无机晶须、无机材料和其他无机盐类产品	320

第 1 节	无机晶须	320
9101	氮化铝晶须	320
9102	硼酸铝晶须	321
9103	碳化硅晶须	323
9104	氧化锌晶须	327
9105	TiO ₂ 晶须	328
9106	钛酸钾晶须	329
第 2 节	无机材料	331
9201	MCM-41 分子筛	331
9202	锅炉清灰剂	333
9203	混凝土膨胀剂	334
第 3 节	其他无机盐类产品	335
9301	铈酸钠	335
9302	锡酸钠	338
9303	硬脂酸铅	339
9304	环戊二烯钠	340
参考文献	341

第 1 章 简单物质

1001 氢气 (hydrogen)

物理化学性质 氢是自然界中最轻的元素。常温下氢气是无色、无臭、无味的易燃气体，在邻近地面的大气中氢含量极少，还不足 1%。自然界中氢主要以化合物的形式存在于水、动植物体及其他碳氢化合物中。氢是太阳大气的主要组成部分，以原子分数计，它占 10%。氢的摩尔质量为 2g/mol，在所有分子中最小，是所有气体中最轻的，其质量仅为空气的 1/14，在标准状况下的密度为 0.0899g/L。氢具有最大的扩散速度，容易通过各种细小的空隙。氢在一般的液体溶剂中溶解甚微，几乎不溶于水，但一些金属却可吸收氢（例如钯可吸收千倍于自身体积的氢）。有时钢中吸收氢会损坏设备，造成所谓的“氢脆”现象。氢在常温下较不活泼，除非有催化剂存在才会与其他元素发生反应，在高温下则变得高度活跃。氢能燃烧，并能与许多金属和非金属直接化合。氢气的临界温度为 33.3K，很难液化。液态氢无色透明，在减压下，液态氢迅速蒸发使周围的温度显著降低，以至使一部分氢变成雪白的固体。

主要用途 氢主要用于合成氨、石油提炼（加氢、脱硫）、植物油固化、合成盐酸、合成甲醇，以及由芳烃制环烷等。航天工业中液氢可用做火箭发射的高能燃料，也可用来获得低温，还可用于核工业领域。氢也是制取各种金属氢化物的原料，冶金工业中常用做还原剂或还原气氛。金属焊接和切割中，氢氧焰可提供高温。

氢作为一种高能燃料，用于航天飞机、火箭等航天行业及城市公共汽车中。近几年来，氢气又有新的用途，用做燃料电池的燃料，与其他燃料相比具有无可比拟的优越性，如氢气热值高，燃烧

产物是水，不会造成空气污染等。所以氢能的应用一方面解决了能源短缺问题，另一方面又不造成环境污染。氢气用做保护气应用于电子工业中；在炼油工业中用氢气对石脑油、燃料油、粗柴油、重油等进行加氢精制；在食品工业中，食用的色拉油就是对植物油进行加氢处理的产物。氢气在冶金工业中可以作为还原剂将金属氧化物还原为金属；在精细有机合成工业和合成氨工业中氢气也是重要的合成原料之一。

生产工艺

氢气的生产工艺概述

氢气除了可用来直接合成工业原料（如氨气和盐酸），用做还原剂制取单质，用做有机化合物的合成和加工之外，还可以作为理想的二级能源。在所有燃料中，单位质量燃料中所含能量以氢气为最高，1kg氢气完全燃烧时放出的热量是1kg碳的3倍多，并且燃烧效率也最高（比汽油高20%）。氢气燃烧的产物为水，不像石油、煤等燃烧那样给环境带来污染。

氢能作为清洁高效可再生的二次能源，最具开发潜力，在未来可持续能源系统中，可望成为主要载能体，成为与电力并重而又互补的主要终端能源。随着产氢技术的不断发展，氢将成为取之不尽、用之不竭的燃料，并将受到人们的普遍重视。

在一般条件下，氢气和氧气并不反应，但是一经点燃或有催化剂存在，反应即可迅速进行。人们据此设计了氢氧燃料电池，反应（ $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ）在燃料电池中平稳地进行，把释放出的能量转化为电能，且发电效率比蒸汽发电高。

目前全世界10亿车辆中有90%使用汽油、柴油等化石燃料，传统汽车不仅消耗了大量的石油资源，而且汽车尾气中所含的氮氧化物、碳氢化物、一氧化碳等造成了大气的严重污染，同时约20%的温室气体也来自于汽车。面对化石燃料日益短缺和环境问题日益突出的现实，人们正研究开发“零排放”的电动车来取代目前的内燃机发动机汽车。质子交换膜燃料电池是公认的未来电动车首选动力电源，所用燃料氢气以由甲醇转化而来最具优越性。

在人类生存的地球上，很少有集中的自然氢存在。含氢元素的主要资源有水、化石燃料和生物质。当前全世界氢产量中，~~70%~~用石油和天然气制取，~~15%~~来自于煤，~~10%~~来自于电解水，~~5%~~来自其他原料。从化石燃料制氢，即以煤、石油及天然气为原料制取氢气是当今制氢的主要方法。

① 利用煤、石油、天然气等化石燃料制取氢气，不是可持续发展之路。

② 以水为原料制氢，容易实现 ~~氢-水-氢~~ 循环，实现氢气的再生。

水电解制氢技术已经成熟，但能耗较高。目前生产每立方米 ~~氢~~ 的电耗为 ~~3~5~~ \cdot 度左右。电作为另一种高品质的二次能源，由一次能源的转化效率本来就很低，因而除了在具有廉价的大规模水力发电和电力过剩的情况以外，电解水制氢的成本相当高。

热化学制氢，将水或水蒸气加热到一定温度加以各种助剂或中间循环物质，使水分子发生分解而制取氢气。

③ 利用太阳能制氢。太阳能是取之不尽、用之不竭的一次性能源，以地球上最为丰富、廉价易得的水作主要原料，利用太阳光直接分解水制氢是最具吸引力的制氢方案。

光化学制氢，以太阳光为能源通过光化学或光电化学反应直接分解水制取氢气。

生物制氢，利用生理代谢过程中能够产生分子氢的微生物，吸收太阳能分解水制氢，目前已发现一些藻类和细菌在阳光照射下可从水中分解出氢气来。

利用速生生物质的光合作用接收和储存太阳能，再以生物质为原料，用热化学汽化方法，将生物质置于一定温度下，经热解、水解、氧化、还原等一系列热化学反应，制成富氢混合气体，之后可直接用于燃烧、发电，或经过蒸汽重整、水汽转化和变压吸附（~~变压~~）氢气的分离和压缩等工业上成熟的化工过程生成高纯氢气。

④ 以甲醇为原料制氢。

⑤ 通过资源综合利用制氢。

用效率高。几乎所有的原料都转化为氢气和炭黑，没有其他副反应。除原料带入的杂质外，过程不但没有二氧化碳生成，其他非烃杂质也很少。三是原料的适应性强。几乎所有的烃类，从天然气到重质油都可作为制氢原料。原料的改变仅仅会影响产品中的氢气和炭黑的比例。四是装置的生产规模可大可小。运搬的选取则称公司称，利用该技术建成的装置规模最小每年为员皂，最大每年为猿远用皂。

(圆) 煤制氢迄今最廉价的制氢方式是利用化石燃料转化制氢，但该方法不能避免温室气体的排放。

化石燃料制氢及水电解制氢技术均已成熟，但能量转换效率低(缘豫左右)。目前氢主要用做化工原料而非能源，要发挥出氢对各种一次能源有效利用的重要作用，必须在大规模高效制氢方面获得突破。日本工业科技厅资源与环境研究所与煤应用中心合作，取得了重要的实验研究结果，利用煤炭汽化集成反应工艺，建立了从煤中制氢的技术。将煤和水加入密封的高压釜中，经反应、分离，得到纯度愿豫以上的氢气，其余圆豫为甲烷。员早煤可产生圆-猿蕴气体，与煤中碳与水的理论反应量几乎相等。该工艺制得的氢气量是传统煤分解制氢过程的员园倍。制得的氢气可用做燃料电池的燃料。产生的二氧化碳可完全分离，并高浓度回收，因此该技术可抑制温室气体的总排放量。从物料循环看，该过程由两个循环构成。第一个循环为匀韵—匀韵—匀韵，水与煤反应产生匀韵和悦韵，匀韵韵反应生成匀韵，并发电。第二个循环是钙的循环(悦韵—悦韵—悦韵)。悦韵吸收悦韵形成悦韵，提供水与煤反应需要的热，然后悦韵的再生，生成悦韵和悦韵。为完成该过程，需要一主反应器和一个再生反应器，在主反应器中，汽化反应和悦韵与匀韵的分离同时完成。再生反应器的热可由主反应器中未反应的炭、外部燃烧、发电的废热等提供。依据要求，悦韵可以完全纯态，便于最终处置，避免了温室气体排放。有关反应如下

